



UFZ-Umweltforschungszentrum
Leipzig-Halle GmbH
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Dissertation 09/2006

**Qualitative und quantitative Charakterisierung des
Nitrat-Abbaus im oberflächennahen Grundwasser des
Einzugsgebietes Schaugraben anhand von Feld- und
Laborversuchen**

Benjamin Blank

ISSN 1860-0387

**Qualitative und quantitative Charakterisierung
des Nitratabbaus im oberflächennahen Grundwasser
des Einzugsgebietes Schaugraben
anhand von Feld- und Laborversuchen**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr.rer.nat.)
im Fach Geographie

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät II
der Humboldt-Universität zu Berlin
von Diplom-Geoökologe Benjamin Blank
geb. am 23.01.1973 in Hamburg

Prof. Dr. Hans Jürgen Prömel
Präsident in Vertretung
der Humboldt-Universität zu Berlin

Prof. Dr. Uwe Küchler
Dekan der Mathematisch-
Naturwissenschaftlichen Fakultät II

Gutachter

1. Prof. Dr. G.Nützmann
2. Prof. Dr. W.Endlicher
3. Prof. Dr. R.Meißner

Tag der Verteidigung: 19.04.2006

INHALTSVERZEICHNIS

INHALTSVERZEICHNIS	3
ZUSAMMENFASSUNG	5
SUMMARY	7
1 EINLEITUNG	9
1.1 PROBLEMSTELLUNG	9
1.2 STAND DER FORSCHUNG	9
1.2.1 STICKSTOFF IM GRUNDWASSER	10
1.2.2 PROZESSE DES NITRATABBAUS IM GRUNDWASSER	11
1.2.3 FELD- UND LABORVERSUCHE ZUR BESTIMMUNG DES NITRATABBAUS	16
1.2.4 MODELLE	19
1.3 ZIELSTELLUNG	21
2 METHODEN	23
2.1 FELDVERSUCHE	23
2.1.1 VERSUCHSFLÄCHE UND MESSFELDAUFBAU	23
2.1.2 HYDROLOGISCHE CHARAKTERISIERUNG DES MESSFELDES	27
2.1.3 TRACERAPPLIKATION	28
2.1.3.1 Tracerlösung	28
2.1.3.2 Isotopische Markierung des Tracers	28
2.1.3.3 Tracereingabe	29
2.1.3.4 Probenahme	30
2.1.4 TRANSPORTMODELLIERUNG	31
2.1.4.1 Stofftransport	31
2.1.4.2 Modellierung	33
2.1.4.3 Massenbestimmung mit Visual CXTFIT	34
2.1.4.4 Massenbestimmung durch Integration der Durchbruchkurven	35
2.2 LABORVERSUCHE	35
2.2.1 VERSUCHSAUFBAU	35
2.2.2 CHEMISCHE ANALYSEN	38
2.2.3 MODELLIERUNG DER LABORVERSUCHE	38
3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	43
3.1 FELDVERSUCHE	43
3.1.1 TRACERVERSUCH 1	43
3.1.1.1 Ergebnisse	43
3.1.1.2 Modellierung	48
3.1.1.3 Massenbestimmung	50
3.1.1.4 Nitratabbauraten	51
3.1.2 TRACERVERSUCH 2	52
3.1.2.1 Ergebnisse	52
3.1.2.2 Modellierung	56
3.1.2.3 Massenbestimmung	56

3.1.2.4	Nitratabbauraten	57
3.1.3	DISKUSSION DER TRACERVERSUCHE	58
3.1.3.1	Einfluss von Dichteeffekten	58
3.1.3.2	Temperatureinfluss auf den Nitratabbau	61
3.1.3.3	Reaktionsprodukte des Nitratabbaus und Denitrifikationsvariante	61
3.2	LABORVERSUCHE	63
3.2.1	EINFÜHRUNG	63
3.2.2	ERGEBNISSE	63
3.2.2.1	Zusammenfassung	68
3.2.3	MODELLIERUNG	71
3.2.3.1	Zusammenfassung	82
3.2.3.2	Umrechnung der Abbauraten auf ein Temperaturniveau	82
3.2.4	DISKUSSION LABORVERSUCHE	83
3.2.4.1	Einfluss der organischen Substanz auf den Nitratabbau	83
3.2.4.2	Einfluss der Temperatur auf den Nitratabbau	85
3.3	DISKUSSION DER FELD- UND LABORVERSUCHE	87
3.3.1	ABLAUF DER DENITRIFIKATION	87
3.3.2	VERGLEICH DER HÖHE DER ABBAURATEN	87

4 SYNOPSIS **91**

5 AUSBLICK **95**

LITERATURVERZEICHNIS **97**

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS **105**

ABBILDUNGSVERZEICHNIS **106**

TABELLENVERZEICHNIS **108**

ANHANG **110**

ANHANG A	SONDIERUNG DER VERSUCHSFLÄCHE	110
ANHANG B	GRUNDWASSERDATEN	114
ANHANG C	FELDVERSUCHE	118
ANHANG D	LABORVERSUCHE	124
ANHANG E	PHREEQC EINGABEDATEI	134
ANHANG F	IM ZUSAMMENHANG MIT DER DISSERTATION ENTSTANDENE PUBLIKATIONEN	139

DANKSAGUNG **140**

ERKLÄRUNG

ZUSAMMENFASSUNG

Die Gewässer innerhalb der Europäischen Union müssen nach der Wasserrahmenrichtlinie (EU WRRL) bis zum Jahr 2015 in einen guten ökologischen Zustand gebracht werden. Ausgehend vom jetzigen Zustand (2004) der Gewässer in der Bundesrepublik Deutschland können die Vorgaben der EU WRRL in 60% der Oberflächengewässer und 53% des Grundwassers nicht erreicht werden. Daran haben die Belastungen durch Stickstoff in Form von Nitrat einen entscheidenden Anteil.

Das UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH untersucht seit 1992 den Zusammenhang zwischen Nährstoffeinträgen aus der Landwirtschaft und Nährstoffbelastungen im Fließgewässer. Diese Untersuchungen finden im Schaugrabeneinzugsgebiet im nördlichen Sachsen-Anhalt, Landkreis Stendal statt. Der Transportpfad der Stickstofffrachten in diesem Gebiet verläuft von der landwirtschaftlichen Fläche durch Boden und Grundwasser in das Oberflächengewässer, den Schaugraben. Untersuchungen nach dem Emissions- und Immissionsansatz zeigten, dass zwischen Einträgen von landwirtschaftlichen Flächen und den Frachten, die am Gebietsauslass des Schaugrabens ausgetragen wurden, Bilanzdifferenzen von durchschnittlich 50% bestehen. Es wird angenommen, dass die Ursachen dieser Differenzen im Stickstoffabbau entlang des Transportpfades begründet sind.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, herauszufinden, in welchem Ausmaß im oberflächennahen Grundwasser ein Stickstoffabbau stattfindet und wie dieser abläuft. Um diese Fragestellung zu beantworten, wurden Feld- und Laborversuche durchgeführt. Für die Feldversuche wurde eine pleistozäne Talsandfläche im Schaugrabeneinzugsgebiet ausgewählt. Mit Grundwasserbeobachtungsrohren wurde auf dieser Fläche ein Messfeld zur Durchführung von Tracerversuchen eingerichtet. In dem Messfeld fanden zwei Tracerversuche statt, der erste im Sommer 2001, der zweite im Winter 2002/03. Als Tracer kamen isotopisch markiertes Kaliumnitrat und Kaliumbromid zum Einsatz. Über das Massenverhältnis von Nitrat und Bromid wurde der Stickstoffabbau summarisch bestimmt. Zur Bestimmung von Transportparametern und für eine Massenbilanz wurden die Feldversuche mit dem Programm Visual CXTFIT modelliert.

Ziel der Laborversuche war es, den chemischen Prozess des Stickstoffabbaus detaillierter zu untersuchen als es in den Feldversuchen möglich war. Diese wurden als Reaktorversuche mit Sedimenten aus dem Bereich des Messfeldes konzipiert. Um zu überprüfen, inwieweit der Stickstoffabbau mit den modellhaften Vorstellungen von diesem Prozess übereinstimmt, wurden die Laborversuche mit dem geochemischen Modell PHREEQC modelliert.

Die Feldversuche ergaben, dass im oberflächennahen Grundwasser ein Nitratabbau stattfindet. Für die mittlere Jahrestemperatur von 9,9 °C liegt die Abbaurate für Nitrat-Stickstoff bei $0,004 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ bzw. $0,056 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Die Temperaturunterschiede im Grundwasser bei den Feldversuchen zeigten, dass der Nitratabbau deutlich von der Temperatur abhängt. Bei dem Tracerversuch im Sommer war die Nitratabbaurate 4,4-fach höher ($0,011 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$; Durchschnittstemperatur im Grundwasser 12,1°C) als bei dem Tracerversuch im Winter ($0,0025 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$; Durchschnittstemperatur im Grundwasser 8,9°C). Die Temperaturfunktion, die eine solche Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit beschreibt, hat eine Arrheniussche Aktivierungsenergie von $310 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Die fünf Reaktorversuche führten zu dem Ergebnis, dass der Nitratabbau im Messfeld über den Prozess der heterotrophen Denitrifikation abläuft. Die Temperaturabhängigkeit des Nitratabbaus ist ähnlich wie bei den Feldversuchen. Die Laborversuche ergaben eine mittlere Arrheniussche Aktivierungsenergie für den Nitratabbau von $333 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Die Höhe der Abbauraten bei den Laborversuchen ist stark unterschiedlich. Sie geht von $0,00001 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ bis $0,01286 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Der Variationskoeffizient für die fünf Versuche beträgt 125%. Dies führte zu der Annahme, dass Mikroheterogenitäten im Sediment einen deutlichen Einfluss auf den Nitratabbau haben.

Bei allen fünf Laborversuchen konnte der Nitratabbau im Modell gut an den Nitratabbau in den Versuchen angepasst werden. Der verwendete Modellansatz ist geeignet, den Nitratabbau in den Laborversuchen zu beschreiben.

Die anhand der Feldversuche ermittelte Abbaurate von $0,056 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ bedeutet für das oberflächennahe Grundwasser im untersuchten Bereich, dass unter einer Fläche von einem Hektar bei einer Aquifermächtigkeit von 5 m pro Jahr bis zu 4900 kg Nitrat-Stickstoff abgebaut werden können. Dies führt zu dem Ergebnis, dass die Stickstofffrachten im Fliessgewässer zu einem Großteil aus anderen Quellen als dem oberflächennahen Grundwasser stammen müssen.

SUMMARY

According to the Water Framework Directive of the European Union (EU WFD), the water bodies in the European Union must be brought to a good ecological condition by 2015. Starting out from the present state (2004) of the water bodies in the Federal Republic of Germany, the targets set by the EU WFD cannot be reached for 60% of the surface water bodies and 53% of the groundwater. This is largely due to heavy loads with nitrate nitrogen.

The relationships between nutrients entered from farming and nutrient loads in running waters have been investigated at UFZ (Centre for Environmental Research) Leipzig-Halle since 1992. These investigations are carried out in the Schaugraben catchment area in the northern part of Land Saxony-Anhalt (Stendal district). The transport pathway of the nitrogen loads in the area under review runs from the farmland through soil and groundwater into the surface water (the Schaugraben). Investigations following the emission and immission approach revealed balance differences of 50% on an average between the amounts of nitrogen from farmland and the nitrogen load in the running waters, with excess on the emission side. It has been the purpose of the work for this thesis to determine the extent and process of nitrogen degradation in groundwater close to the surface.

To answer this question, experiments were carried out both in the field and in the laboratory. A Pleistocene valley sand area in the Schaugraben catchment area was chosen for the field experiments. Groundwater observation tubes were installed to provide a measuring field for tracer analysis. Altogether two tracer experiments were carried out in the measuring field: one in summer 2001 and one in winter 2002/03. Isotope-labelled potassium nitrate and potassium bromide were used as tracers. Nitrogen degradation was determined summarily via the mass ratio of nitrate and bromide. The field experiments were modelled with the program Visual CXTFIT to determine transport parameters and to prepare a mass balance.

In addition to the field experiments, reactor experiments were carried out in the laboratory, using sediments from the measuring field. These laboratory experiments allowed more precise analysis of the chemical process of nitrogen degradation than had been possible in the field experiments. The reactor experiments were modelled with the geochemical model PHREEQC to verify the agreement of nitrogen degradation with the model expectations.

According to the field experiments, nitrate degradation takes place in the groundwater close to surface. With an annual mean temperature of 9.9°C, the rate of nitrate nitrogen degradation is $0.004 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ and $0.056 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, respectively. The differences in groundwater temperatures found in the field experiments have shown that nitrate degradation depends strongly on the temperature. In field experiment 1 – which was carried out in the summer at 12.1°C mean temperature in the groundwater – the intensity of nitrate degradation was 4.4 times higher ($0.011 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) than in tracer experiment 2 ($0.025 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) that was made in winter at 8.9°C mean temperature in the groundwater.

In the five reactor experiments nitrate degradation in the measuring field was found to proceed by way of heterotrophic denitrification. Two reactor experiments in which temperature was changed in

the course of the experiment revealed the dependence of nitrate degradation on temperature to be similar to that in the field experiments. The mean Arrhenius activation energy for nitrate degradation was $333 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ in the laboratory experiments and $310 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ in the field trials.

Degradation rates in the laboratory experiments differed widely: from $0.00001 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ to $0.01286 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. The variation coefficient for the five experiments is 125%. This gave rise to the assumption that the rate of nitrate degradation is strongly dependent on micro-heterogeneities in the sediment.

In all five reactor experiments the model nitrate degradation was well adjustable to the one found in the experiments. Therefore the model approach is suitable for describing the nitrate degradation in the reactor experiments.

Regarding groundwater close to the surface in the measuring field, the degradation rate of $0.056 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ determined in the field experiments is proof of the fact that under an area of one hectare up to 4900 kg nitrate nitrogen per annum can be degraded if the aquifer is 5m thick. Hence, a large amount of nitrogen loads in running waters must come from sources other than groundwater close to the surface.

1 EINLEITUNG

1.1 Problemstellung

Im Dezember 2000 ist die Wasserrahmenrichtlinie der Europäischen Union in Kraft getreten. Sie sieht einen ganzheitlichen und ökologisch orientierten Umgang mit der Ressource Wasser vor. Flüsse, Seen, Küstengewässer und Grundwasser sollen möglichst wenig mit Schadstoffen belastet werden und darüber hinaus in einen „guten ökologischen Zustand“ bzw. „guten chemischen Zustand“ gebracht und gehalten werden. Die Vorgaben der Wasserrahmenrichtlinie sollen in allen EU-Mitgliedsstaaten durch Maßnahmenprogramme bis zum Dezember 2015 umgesetzt werden (BMU 2005). Die Wasserrahmenrichtlinie soll die ganzheitliche Betrachtung von Gewässern als neue Sichtweise verankern: „Gewässer bilden mit ihrem Einzugsgebiet eine ökologische Einheit, außerdem stehen Grundwasser, Oberflächenwasser und Auen in Wechselwirkung miteinander.“

Für 60% der Oberflächengewässer der Bundesrepublik Deutschland ist bei ihrem derzeitigen Zustand das Erreichen dieser Zielvorgaben der Wasserrahmenrichtlinie unwahrscheinlich (BMU 2005). Hauptursachen dafür sind Beeinträchtigungen der natürlichen Gewässerstruktur und Belastungen durch Nähr- und Schadstoffe. Beim Grundwasser ist für 53% der Wasserkörper das Erreichen der Vorgaben unwahrscheinlich. In diesem Fall ist der Hauptgrund dafür eine zu hohe stoffliche Belastung durch Nährstoffeinträge aus diffusen Quellen (größtenteils von landwirtschaftlichen Flächen), wobei Stickstoff in Form von Nitrat den Hauptanteil einnimmt. Nitrat, eigentlich ein Nährstoff, wird als der am weitesten verbreitete Schadstoff im Grundwasser betrachtet (Korom 1992, Tesoriero *et al.* 2000).

Wissensdefizite bestehen hinsichtlich der Quantifizierung der diffusen Stickstoffbelastungen. Dies wird vor allem durch die erheblichen Differenzen zwischen den geschätzten Emissionen aus dem Bereich der Landwirtschaft und den gemessenen Immissionen (Frachten in den Fließgewässern) verdeutlicht. Bei der Stickstoffverlagerung im Boden- und Grundwasser in Lockergesteinen kommt dem Weg-Zeit-Verhalten des Stickstoffs eine besondere Rolle zu. Von der landwirtschaftlichen Fläche bis zum Austritt aus dem Einzugsgebiet durchläuft er auf seinem Transportweg die Kompartimente Boden, Grundwasser, hyporheische Zone und Fließgewässer. Bei diesem Transport unterliegt der Stickstoff biogeochemischen Umsetzungen und kann abgebaut werden. Jedes der Kompartimente kann so zu den genannten Bilanzdifferenzen beitragen. Eine einfache Input-Output-Bilanzierung berücksichtigt den Anteil der einzelnen Kompartimente am Stickstoffabbau nicht. Durch die vorliegende Arbeit sollte ein experimenteller Nachweis über den Transport von Stickstoff und dessen Umsetzung im Grundwasser erbracht werden, um eine verbesserte Prognose über den Verbleib des Stickstoffs bei der Emissions- und Immissionsbetrachtung diffuser Stoffeinträge zu ermöglichen.

1.2 Stand der Forschung

Im Folgenden werden verschiedene Untersuchungsansätze zum Verhalten von Stickstoff in Boden und Grundwasser vorgestellt. Zunächst geht es um Arbeiten, die sich allgemeiner mit Stickstoff im Grundwasser und der Stickstoffdynamik beschäftigen. Danach folgt eine Übersicht zu Prozessen

des Stickstoffabbaus im Grundwasser. Im Anschluss daran werden Feld- und Laborversuche beschrieben, die geeignet sind, detailliert den Chemismus des Nitratabbaus zu erfassen. Abschließend werden Modelle dargestellt, die sich auf unterschiedlichen Skalen mit der Stickstoffdynamik und dem Stickstofftransport befassen. Speziell geht es dabei um den Chemismus des Nitratabbaus, der aufgrund der beiden verschiedenen Denitrifikationsvarianten unterschiedlich ausgeprägt sein kann und um die Abbauraten der Denitrifikation, die standortspezifisch in ihrer Höhe variieren können.

1.2.1 Stickstoff im Grundwasser

In den letzten Jahren wurden verstärkt Anstrengungen zur quantitativen Abschätzung diffuser Stoffeinträge in die Gewässer vorgenommen. Dazu fanden Untersuchungen auf der Einzugsgebietsskala statt, um den Zusammenhang zwischen Bewirtschaftungspraxis und Gewässerbelastungen durch Stickstoff aufzuzeigen. Es zeigte sich, dass erhebliche Diskrepanzen zwischen den Emissionen von den landwirtschaftlichen Flächen und den gemessenen Immissionen (Frachten in den Fließgewässern) bestanden (Meißner *et al.* 2000). Als Ursachen dafür wurden Umwandlungsprozesse, denen der Stickstoff entlang seines Transportpfades unterliegt, angenommen.

Wendland *et al.* (1992, 1999) ermittelten für große Teile der „alten“ Bundesrepublik und für das Elbeinzugsgebiet Denitrifikationsbedingungen in Boden und Grundwasser. Die Berechnungen entstanden auf Grundlage der Steuerparameter der Denitrifikation (Nährsubstrat, Sauerstoffverhältnisse, pH-Wert, Temperatur, Nitratkonzentration) und anhand von geologischen Eigenschaften, die gebietsspezifisch generalisiert wurden. Auf diese Weise konnte das Denitrifikationspotential der untersuchten Gebiete ausgewiesen werden. Zudem konnte prognostiziert werden, welche Nitratmenge auf längere Sicht abgebaut werden kann.

Arheimer und Brandt (2000) modellierten für die südliche Hälfte Schwedens die Stickstoffemissionen aus diffusen Quellen und ihren Beitrag zur Nährstoffbelastung der Ostsee unter Berücksichtigung der Stickstoffreduktion in Fließgewässern. Es wurde festgestellt, dass im Mittel 52% der Austräge von landwirtschaftlichen Flächen ins Meer gelangen. Dabei gab es Flächen, von denen kein Stickstoff ausgetragen wurde, wohingegen andere Flächen allen Stickstoff in die Vorfluter abgaben. Die Gründe dafür lagen in der unterschiedlichen Verweildauer entlang des Transportpfades. Bei einer längeren Transportdauer konnten Prozesse wie die Denitrifikation oder die Pflanzenaufnahme von Nitrat stärker zur Wirkung kommen. In diesem Punkt kam die Studie von Haag und Kaupenjohann (2001) zu vergleichbaren Ergebnissen. Landschaftskompartimente wurden dabei in nitratabbauend und nitratleitend unterteilt. Diese Unterteilung wurde nach ähnlichen Gesichtspunkten vorgenommen wie bei der Untersuchung von Arheimer und Brandt. Spalding und Exner (1993) erstellten einen Überblick zur Nitratbelastung von Gewässern in landwirtschaftlich genutzten Regionen der USA. Dabei wurden bodentypabhängig Regionen ausgewiesen, in denen günstige bzw. ungünstige Verhältnisse für den Ablauf der Denitrifikation herrschten. Entsprechend kann eine Gefährdung dieser Regionen in Bezug auf die Nitratkontamination ihrer Gewässer vorhergesagt werden. Bei dieser Untersuchung zeigte sich, dass in gut durchlüfteten Böden aufgrund des hohen Sauerstoffgehalts ungünstige Bedingungen für den Nitratabbau herrschten. In Böden feucht-warmer Regionen war der

Nitratabbau sehr viel stärker. McMahon und Böhlke (1996) betrachteten den Austausch zwischen Flusswasser und den angrenzenden Aquiferen und den Einfluss der Durchmischungsvorgänge auf den Nitratgehalt in den verschiedenen Wasserkörpern und zeigten, dass der Nitratgehalt von Flusswasser bei Durchmischung mit angrenzenden Aquiferen durch dort stattfindende Denitrifikation deutlich reduziert werden kann.

Die Stickstoffbilanzen auf der Einzugsgebietsebene ergaben für einige Gebiete erhebliche Bilanzdifferenzen zwischen Einträgen und Austrägen. Als Auslöser der Differenzen wurden der Stickstoffabbau durch die Denitrifikation in Boden und Grundwasser oder die Pflanzenaufnahme von Stickstoff angeführt. Einflussnehmend auf die Denitrifikation sind gebietspezifische Eigenschaften wie die Wassersättigung der Böden, die Grundwasserverweilzeit oder das Angebot an Nährsubstraten, die in den betrachteten Gebieten unterschiedlich sein können. Eine detaillierte Prozessaufklärung des Nitratabbaus im Grundwasser und der genaue Anteil dieses Kompartimentes bei der Stickstoffbilanzierung findet bei diesen Betrachtungsansätzen aber nicht statt. Dazu müssen die Untersuchungen auf Einzugsgebietsebene durch detailliertere Experimente ergänzt werden.

1.2.2 Prozesse des Nitratabbaus im Grundwasser

Im Boden- und Grundwasserbereich finden vielfältige Umsatzprozesse reaktiver Stickstoffverbindungen statt (Abb.1). Durch die Immobilisierung können in den Boden eingetragene Stickstoffverbindungen (mineralische und wirtschaftseigene Dünger, atmosphärische N-Einträge und Einträge durch symbiotische und asymbiotische N_2 -Fixierung) in den organischen N-Pool des Bodens überführt werden. Durch die Mineralisierung werden organische Stickstoffverbindungen in anorganische (NH_4 , NO_2 , NO_3) umgewandelt. Bei der Mineralisation entsteht durch mikrobielle Aktivität Ammonium (NH_4), das durch nitrifizierende Bakterien über das Zwischenprodukt Nitrit (NO_2) zu Nitrat (NO_3) oxidiert wird. Ammonium und Nitrat können durch Pflanzenaufnahme erneut immobilisiert werden. Ammonium kann auch über die Ausgasung dem System entzogen werden (Wendland 1992). Als Ergebnis der Umwandlungsprozesse im Rahmen des Stickstoffkreislaufs liegt Stickstoff im Grundwasser vorwiegend als Nitrat vor (Scheffer & Schachtschabel 1992). Nitrat bildet im Grundwasser keine unlöslichen Minerale und wird nicht adsorbiert. Die Nitratreduktion, die Denitrifikation, ist daher der einzige Weg, auf dem Nitrat aus dem Grundwasser entfernt werden kann (Appelo 1999). Erste Erwähnung findet die Denitrifikation bei Gayon und Dupetit (1886). Sie stellten fest, dass es Mikroorganismen gibt, die in der Lage sind, Nitrat abzubauen. Als Produkte der Denitrifikation entstehen Lachgas (N_2O) oder elementarer Stickstoff (N_2), die durch Entgasung dem System entzogen werden können.

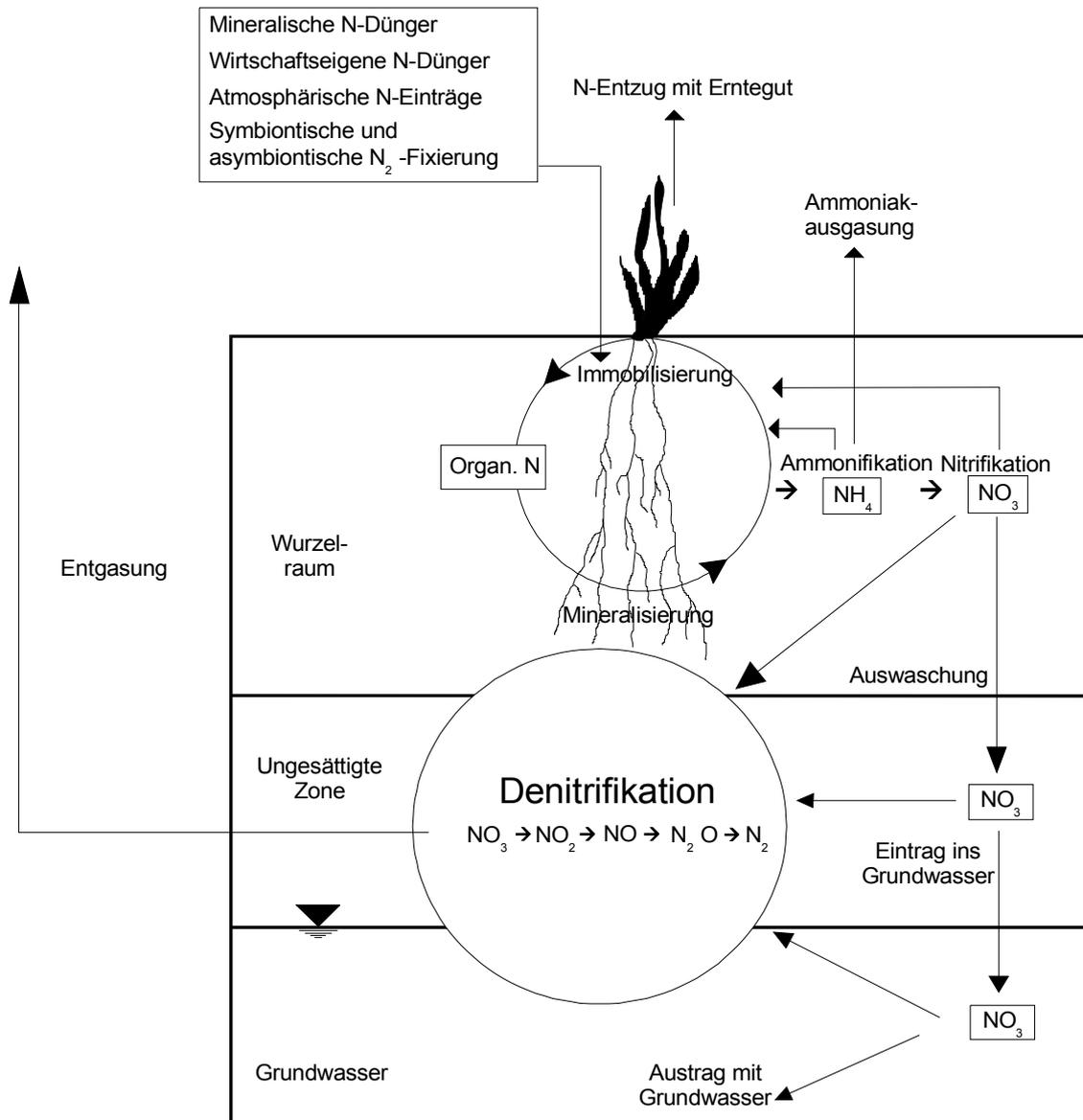
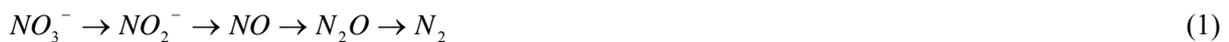


Abb. 1: Schema des Umsatzes von reaktiven Stickstoffverbindungen im Boden und Grundwasserbereich (nach Obermann 1982 verändert)

Die Umwandlung von Nitrat zu elementarem Stickstoff findet über die folgenden Zwischenprodukte statt (Gl.1 ; Firestone 1982):



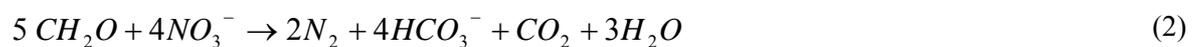
Für den Ablauf der Denitrifikation sind vier Grundvoraussetzungen gefordert (Firestone 1982):

- Anaerobe Verhältnisse bzw. eine begrenzte Sauerstoffverfügbarkeit
- Geeignete Elektronendonatoren
- Bakterien, die die Denitrifikation katalysieren können (Denitrifikanten)

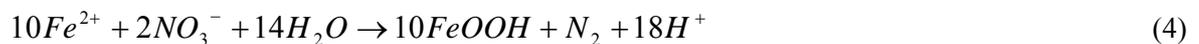
- Vorhandensein von Oxiden des Stickstoffs als terminale Elektronenakzeptoren (NO_3^- , NO_2^- , N_2O , NO)

Entscheidende Kontrollfaktoren für die Denitrifikation sind darüberhinaus der pH-Wert, die Nitratkonzentration, die Temperatur, die Konzentration der Elektronendonatoren und die Beschaffenheit des organischen Kohlenstoffs, wenn dieser als Elektronendonator dient (Knowles 1981, Wendland 1992). Die Verfügbarkeit der Elektronendonatoren als Nährsubstrat spielt bei der Denitrifikation eine besondere Rolle, da sie einen starken Einfluss auf den Nitratabbau nehmen (Knowles 1981).

In der Literatur werden zwei Varianten beschrieben, in denen die Denitrifikation ablaufen kann (Appelo 1999). Dies sind die heterotrophe Denitrifikation (Gl.2) unter der Beteiligung von organischem Kohlenstoff als Elektronendonator:



und die autotrophe Denitrifikation unter der Beteiligung des Minerals Pyrit (Gl.3) bzw. von Eisen (Gl.4) :



Die beiden Denitrifikationsvarianten haben verschiedene Reaktionspartner und verändern so in unterschiedlicher Weise das umgebende Milieu. Die heterotrophe Denitrifikation wird auch als chemo-organotrophe Denitrifikation bezeichnet, die autotrophe als chemo-lithotrophe. In dieser Arbeit werden die Bezeichnungen heterotroph und autotroph verwendet.

Die Art der Denitrifikation fand bei verschiedenen Untersuchungsansätzen Beachtung. Böttcher et al. (1989) ermittelten den Nitratabbau in einem 20-30 m mächtigen Lockergesteinsaquifer aufgrund des Zusammenhanges von Nitratkonzentration im Grundwasser und dem Grundwasseralter. Der Nitratabbau fand dort über die autotrophe Denitrifikation statt. Bei dieser Untersuchung wurde der Vorrat an für den Nitratabbau erforderlichem Pyrit mitberücksichtigt. Anhand der Gesamtmasse von Pyrit im Aquifer wurde gefolgert, dass die Denitrifikation nicht für unbegrenzte Nitratmassen möglich ist. Der Pyritvorrat wird durch den Nitratabbau sukzessive verbraucht. Aus diesem Grund steht nach dem Abbau einer bestimmten Nitratmasse kein weiteres Nährsubstrat zur Verfügung.

Ebenfalls Nitratabbau im Rahmen der autotrophen Denitrifikation stellten Postma et al. (1991) in einem quartären Sandaquifer fest, obwohl partikulärer organischer Kohlenstoff in hoher Konzentration vorhanden war. Als Grund für den Nitratabbau unter Beteiligung von Pyrit gaben sie die geringe Reaktivität des organischen Kohlenstoffs an, der in kohleartiger Form vorlag. Zu dem

gleichen Schluss kam Kölle (1990, 1999), bei dessen Untersuchungen der Kohlenstoff auch in wenig reaktiver, braunkohleartiger Form vorlag.

Aravena und Robertson (1998) stellten über die Untersuchung von Isotopensignaturen der Reaktionspartner des Nitrats den parallelen Ablauf autotropher und heterotropher Denitrifikation fest. Eppinger und Walraevens (1998) fanden ebenfalls verschiedene Denitrifikationsreaktionen in einem Aquifersystem, allerdings in unterschiedlichen Tiefenstufen. Sie gingen davon aus, dass die heterotrophe Denitrifikation gegenüber der autotrophen thermodynamisch begünstigt ist. Läuft trotz Vorhandensein von organischem Kohlenstoff die autotrophe Denitrifikation ab, wird sie wie bei Kölle und Postma mit der geringen Reaktivität des Kohlenstoffs begründet. Zu der Annahme passend, dass die Reaktivität des Kohlenstoffs für den Ablauf einer Denitrifikationsvariante von Bedeutung ist, läuft der Nitratabbau bei den Untersuchungen von Starr und Gillham (1989) über die heterotrophe Denitrifikation ab. Der Kohlenstoff lag bei ihren Versuchen in einer sehr reaktiven Form vor. Es wurde eine Abbaurrate für Nitrat von $0,58 \text{ mg N} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ bestimmt. Auch Seitzinger (1994) kam zu dem Ergebnis, dass die Reaktivität des Kohlenstoffes Einfluss auf die Art und Weise des Nitratabbaus Einfluss hat.

Den Einfluss der Bodenpassage bzw. der Aquiferpassage und des reduzierten sedimentären Schwefels auf den Nitratabbau bei Uferfiltrationsprozessen zur Gewinnung von Trinkwasser aus Flusswasser untersuchten Grischek et al. (1998), Trettin et al. (2002) und Knöller et al. (2005) an Trinkwassereinzugsgebieten bei Torgau an der Elbe. Denitrifikationsprozesse unter Beteiligung reaktiver Elektronendonatoren wurden über N- und teilweise auch O-Isotopenanalysen am Nitrat und S-Isotopenanalysen am Sulfat in Labor- und Feldversuchen verfolgt. Dabei zeigte sich, dass in diesem Bereich die heterotrophe und die autotrophe Denitrifikation zum Nitratabbau beitragen. Die autotrophe Denitrifikation fand vor allem bei längeren Verweilzeiten im Aquifer statt.

Pätsch et al. (2003) bestimmten die Heterogenität der Denitrifikation in einem pleistozänen Aquifer der norddeutschen Tiefebene anhand der Parameter Glühverlust und Gesamtschwefelgehalt als Nährsubstrate für die Denitrifikation. Der Glühverlust diente dabei als Maß für den Gehalt organischer Substanz. Bei dieser Untersuchung korrelierte die Höhe der Pyritkonzentration in vielen Proben mit der Denitrifikationskapazität und zeigte den Zusammenhang zwischen dem Angebot an diesem Nährsubstrat und der Höhe des Nitratabbaus.

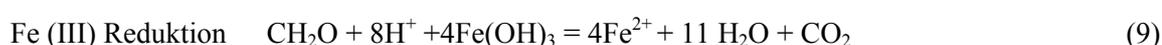
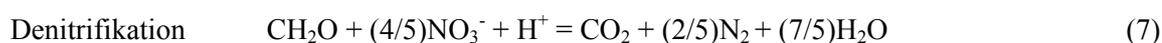
Die Arbeiten, die sich mit den Gründen für das Ablufen einer Denitrifikationsvariante beschäftigen, führen zu dem Ergebnis, dass die Art des Nitratabbaus eng an die Reaktivität der organischen Substanz gebunden ist. Falls organische Substanz und Pyrit als Nährsubstrat parallel zur Verfügung stehen, kann die Reaktivität der organischen Substanz dafür ausschlaggebend sein, in welcher Weise denitrifiziert wird. Je leichter die organische Substanz für die Mikroben verwertbar ist, desto wahrscheinlicher ist der Nitratabbau über die heterotrophe Denitrifikation. Die chemische Zusammensetzung der organischen Substanz kann also den Chemismus des Nitratabbaus beeinflussen. Insgesamt gibt es relativ wenig Literatur zur Reaktivität der organischen Substanz in Aquiferen (Appelo 1999). Es ist nicht möglich, die organische Substanz so zu charakterisieren, dass sich die Denitrifikationsvariante daraufhin prognostizieren lässt.

Neben der Denitrifikation mit N_2 als Reaktionsprodukt ist es möglich, dass Nitrat zu Ammonium reduziert wird (Tiedje *et al.* 1982, 1988). Dieser Prozess wird als dissimilatorische Nitratreduktion

zu Ammonium (DNRA) bezeichnet. Welcher Weg des Nitratabbaus stattfindet, kann davon abhängen, ob der Vorrat an Nährsubstrat oder die Nitratkonzentration für den Nitratabbau limitierend ist (Korom 1992). Im ersten Fall wird die Denitrifikation favorisiert, im zweiten die DNRA.

Die Denitrifikation ist eine mikrobiell katalysierte Reaktion (Korom 1992). Dazu sind verschiedene Mikroorganismen befähigt (Knowles 1981). Tiedje (1988) stellte detailliert dar, welche Mikroorganismen in der Lage sind zu denitrifizieren und welche Teilschritte bei der Denitrifikation von welchen Mikroorganismen vollzogen werden. Die meisten Denitrifikanten können den gesamten Prozess vollziehen, einige katalysieren aber auch nur Teilstücke. Eine vergleichbare Charakterisierung wird für die Nitratreduktion zu Ammonium vorgenommen. Die heterotrophe Denitrifikation wird z.B. durch das Bakterium *Pseudomonas denitrificans* katalysiert. Bei der autotrophen Denitrifikation kann die Oxidation von Pyrit, z.B. von Mikroorganismen der Spezies *Thiobacillus denitrificans* katalysiert werden, die von Fe^{2+} durch *Gallionella ferruginea* (Appelo 1999). Bengtsson und Bergwall (1995) charakterisierten das Denitrifikationspotential verschiedener Grundwasser-Mikroorganismen. Dabei stellten sie fest, dass Mikroorganismen in Aquiferen mit einer hohen Nitratbelastung ein höheres Denitrifikationspotential als solche in gering belasteten Aquiferen besitzen und möglicherweise eine Anpassung der Organismen an die Nitratkonzentrationen stattgefunden hat. Kornaros und Lyberatos (1998) betrachteten den Einfluss von gelöstem Sauerstoff auf die Aktivität von *Pseudomonas Denitrificans* und stellten fest, dass eine erhöhte Sauerstoffkonzentration einzelne Teilschritte der Denitrifikation weniger beeinträchtigt als andere. Die Mikrobenpopulation eines Standortes stellt also einen weiteren Einflussfaktor auf die Denitrifikation dar und kann Höhe und Geschwindigkeit des Nitratabbaus mitbestimmen.

Der Nitratabbau durch die Denitrifikation ist eine Redoxreaktion. Dabei findet ein Elektronenübergang statt, bei dem Nitrat der Elektronenakzeptor ist (siehe Gl. 2, 3, 4, 7). Der Nitratabbau durch die Denitrifikation gehört zu einer Reihe charakteristischer Redoxreaktionen mit unterschiedlichen Redoxpotentialen. Entsprechend den Redoxverhältnissen im Grundwasser, die von stark oxisch bis stark anoxisch gehen, laufen diese Redoxreaktionen in einer Sequenz ab. Gleichung 5 (Champ *et al.* 1979) zeigt die Reihenfolge, in der die Elektronenakzeptoren reduziert werden:



Anhand der Gleichungen 6-10 (Champ *et al.* 1979) ist zu erkennen, wie die einzelnen Redoxreaktionen der Redoxsequenz im Grundwasser ablaufen. Bei allen Reaktionen dient organischer Kohlenstoff als Elektronendonator. O_2 , NO_3^- , $Mn(IV)$, $Fe(III)$ und SO_4^{2-} sind die Elektronenakzeptoren.

Abhängig davon, welche Redoxreaktion stattfindet, können im Grundwasser verschiedene Redoxzonen ausgewiesen werden. Diese Zonen werden durch die Anwesenheit indikativer Spezies charakterisiert (O_2 , NO_3^- , SO_4^{2-} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , H_2S ; Appelo 1999). Die Reaktionen werden kinetisch kontrolliert. Es findet ein irreversibler Elektronenübergang von der organischen Substanz zu den Oxidationsmitteln statt. Man bezeichnet diese Reaktionen daher als Terminale Elektronen Akzeptor Prozesse (TEAP; Chapelle *et al.* 1995).

Mit den ablaufenden Redoxreaktionen können folgende Prozesse einhergehen (Champ *et al.* 1979):

- das Redoxpotential (E_h) verringert sich
- TIC (Total Inorganic Carbon) steigt an
- der pH-Wert steigt an
- DOC kann sinken, soweit während der Reaktion kein DOC aus der partikulären Substanz gelöst wird

Die Reaktionen im Rahmen dieser Redoxsequenzierung werden wie die Denitrifikation mikrobiell katalysiert. Dies kann durch eine Vielzahl fakultativer Aerobier und Anaerobier geschehen (Appelo 1999). In Bezug auf die Verfügbarkeit der Oxidationsmittel werden zwei Typen geochemischer Systeme unterschieden: offene und geschlossene Systeme. Bei geschlossenen Systemen können nach Eintritt des Grundwassers in den Grundwasserleiter keine weiteren Oxidationsmittel in das System eindringen. In offenen Systemen kann im Gegensatz dazu gelöster Sauerstoff auch nach Eintritt des Wassers in den Grundwasserleiter in das System gelangen. Die oben beschriebene Redoxsequenz (Gl. 5) ist charakteristisch für ein geschlossenes System (Champ *et al.* 1979).

1.2.3 Feld- und Laborversuche zur Bestimmung des Nitratabbaus

Eine vielfach angewandte Methode zur Bestimmung des Nitratabbaus im Grundwasser sind Tracerversuche. Bei Tracerversuchen (Markierungsversuchen) werden Substanzen ins Grundwasser eingegeben, die sich analytisch oder auf andere Weise, z.B. anhand ihrer Farbe, von der Umgebung im Grundwasser unterscheiden lassen, so dass es möglich ist, ihren Transportpfad nach der Eingabe in den Aquifer zu verfolgen (Käss 1992). Auf diese Weise lässt sich nachvollziehen, wie sich die eingegebene Substanz im Grundwasser bewegt und welchen chemischen Umwandlungsprozessen sie unterliegt.

Der Nitratabbau in Boden und Grundwasser kann über den kombinierten Einsatz von Nitrat und Bromid untersucht werden. Es wird davon ausgegangen, dass sich der Transport von Nitrat und Bromid im Grundwasser nur dadurch unterscheidet, dass Nitrat einem Abbau durch die Denitrifikation ausgesetzt ist (Smith & Davis 1974, Tesoriero *et al.* 2000, Burns & Nguyen 2002).

Durch Differenzen im Verhältnis der Bromid- und Nitratkonzentration kann auf einen Nitratabbau geschlossen werden. Unter nicht-denitrifizierenden (aeroben) Verhältnissen kann auch Nitrat als konservativer Tracer angesehen werden (Kinzelbach 1992).

Das konservative Verhalten von Bromid gilt für gemäßigte klimatische Zonen, in denen die Oberfläche des Sedimentkörpers eine permanente negative Ladung hat. In tropischen und subtropischen Zonen, in denen andere Verwitterungsprozesse eine Bedeutung haben und die Ladung der Sedimentoberfläche beeinflussen, kann es zu einer Adsorption von Bromid kommen (Korom 2000). Liegen sorbierende Verhältnisse für Bromid und für Nitrat vor, wird Nitrat stärker als Bromid adsorbiert (Clay *et al.* 2004). Bei Tracerversuchen mit Nitrat und Bromid in gemäßigten Klimazonen kann also davon ausgegangen werden, dass Änderungen im Verhältnis von Bromid und Nitrat auf einen Abbau von Nitrat zurückzuführen sind.

Trudell *et al.* (1986) führten einen Tracerversuch mit Bromid und Nitrat durch. Dabei wurde Bromid als konservativer Tracer verwendet, der im Grundwasser keinen Abbau- oder Anlagerungsprozessen unterliegt. Dieser Versuch wurde an einer Messstelle durchgeführt und berücksichtigte keine Transportprozesse. Sie stellten einen Nitratabbau unter Beteiligung von organischem Kohlenstoff fest. Dieser Versuch ergab Abbauraten von $0,19 - 3,1 \text{ mg N} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$.

Ebenfalls mit einem kombinierten Einsatz von Nitrat- und Bromidtracern im Grundwasser arbeiteten Starr *et al.* (1996), Tesoriero *et al.* (2000), Tobias *et al.* (2001) und Burns und Nguyen (2002). Schuh *et al.* (1997) und Paramasivam *et al.* (2002) verwendeten diese Tracer im Boden, wobei die Arbeiten von Schuh *et al.* auch das Grundwasser einschließen. Alle Autoren konnten über den Einsatz von Nitrat- und Bromidtracern einen Nitratabbau in Boden bzw. Grundwasser nachweisen.

Starr *et al.* (1996) führten ihren Tracerversuch mit einem für das Experiment künstlich erhöhten Grundwasserspiegel durch, um den Zufluss von Wasser aus anderen Aquiferbereichen in den Versuchsbereich zu verhindern. Es wurden Versuche ohne und mit Kohlenstoffzugaben durchgeführt. Die mittleren Abbauraten lagen bei $0,33$ bzw. $1,06 \text{ g N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$. Die Versuche zeigten eine Erhöhung des Nitratabbaus durch die Kohlenstoffzugabe. Tesoriero *et al.* (2000) stellten durch einen Tracerversuch fest, dass der Nitratabbau ohne Beteiligung reduzierter Schwefelverbindungen abläuft. In dem untersuchten Aquifer wurde die Denitrifikation in vielen Bereichen durch einen Mangel an geeigneten Elektronendonatoren eingeschränkt, wobei in dem Aquifer bei geeigneten Redoxverhältnissen ein Nitratabbau stattfand. Es wurde eine Abbaurate in der Höhe von $0,38 \text{ mg N} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ermittelt. Tobias *et al.* (2001) verwendeten isotopisch markiertes Nitrat, das es ermöglichte, das Tracernitrat von anderem im System vorhandenen Nitrat zu unterscheiden. Die Abbauraten der Denitrifikation liegen zwischen $0,16$ und $0,50 \text{ g N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$. Neben der heterotrophen Denitrifikation beobachteten Tobias *et al.* ausserdem Nitratabbau über die dissimilatorische Nitratreduktion zu Ammonium. Paramasivam *et al.* (2002) wiesen als Ergebnis ihrer Tracerversuche stellen dar, wie durch eine gezielte Bewässerungspraxis die Nitratauswaschung minimiert werden kann. Hedin *et al.* (1998) untersuchten Uferrandstreifen und bestimmten für diesen Bereich eine Abbaurate von $1,8 \text{ g N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$.

Die NO_3/Br -Methode kann nur in Bereichen angewendet werden, in denen keine Nitrataufnahme durch Pflanzen erfolgt. Die Methode repräsentiert den Nitratabbau unter natürlichen Bedingungen

(Tiedje 1988). Ausserdem lässt die Methode neben Aussagen über den Nitratabbau Rückschlüsse auf die Transportvorgänge im Grundwasser bzw. der gesättigten Zone zu.

Eine weitere Methode zur Bestimmung des Nitratabbaus ist die Acetyleninhibierungstechnik (Yoshinari & Knowles 1976, 1977). Hierbei wird der Denitrifikationsschritt von N_2O zu N_2 bei der Denitrifikation durch die Zugabe von Acetylen unterbunden und die Konzentration von N_2O , das im Gegensatz zu N_2 nur aus der Denitrifikation stammen kann, gemessen. Die Acetyleninhibierungstechnik bietet quantitativ eine sehr hohe Präzision (Well 1999). Da Acetylen auch die Nitrifikation hemmt, kann es durch dessen Zugabe allerdings zu einer Senkung der Denitrifikationsraten kommen (Tiedje 1988). Dies ist vor allem in Proben mit sehr geringen Nitratkonzentrationen von Bedeutung.

Well et al. (1997, 1998, 1999, 2000) ermittelten die Denitrifikationsrate im Grundwasser ebenfalls anhand der Betrachtung gasförmiger Denitrifikationsprodukte nach der Eingabe von mit ^{15}N isotopisch markiertem NO_3 . Sie beschrieben eine positive Korrelation der Konzentrationszunahme der gasförmigen Denitrifikationsprodukte und der Abnahme von Pyrit bzw. C_{org} . Eine beständige Nitratzufuhr in die denitrifizierenden Milieus führe zu einem Verbrauch der Reduktionsmittel Pyrit und C_{org} . Es werden Abbauraten von $2,47 - 492,52 \text{ mg N}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ m bestimmt (Well et al. 2000). Für diese Methode wurde eine Versuchsanordnung für die In-Situ Anwendung entworfen (Nielsen et al. 1997).

Eine weitere Alternative bei der Untersuchung gasförmiger Denitrifikationsprodukte als Maß für die Denitrifikationsaktivität stellt die N_2/Ar -Methode dar (Blicher-Mathiesen et al. 1998). N_2 Verluste werden bei diesem Verfahren über entgastes Ar und das Verhältnis der Partialdrücke von N_2 und Ar im Grundwasser bestimmt. Well et al. (2003, 2005) setzten die N_2/Ar -Methode zur Denitrifikationsmessung im Grundwasserschutz ein.

Die Fraktionierung natürlicher Isotope ermöglicht es, auf die Denitrifikation zu schließen. Bei Nitratabbau kommt es im verbleibenden Nitrat zu einer Anreicherung der schwereren Isotope ^{15}N und ^{18}O (Böttcher et al. 1990). Bei dieser Methode müssen die Isotopengehalte der beteiligten Stickstoffpools hinreichend bekannt sein, um Gradienten bei den ^{15}N - und ^{18}O -Anteilen bestimmen zu können (Well 1999).

Neben Tracerversuchen bieten Laborversuche eine weitere Möglichkeit zur Untersuchung des Nitratabbaus. Sie unterscheiden sich abhängig von der Zielstellung in ihren konzeptionellen Ansätzen. Bei herkömmlichen Batchversuchen (Gläser 1994, Eisenträger 1995) wird Boden- oder Sedimentmaterial bzw. ein künstlicher Matrixkörper wie z.B. Glaskugeln in einem Gefäß mit wässriger Versuchslösung untersucht. Diese Versuche dienen zur Untersuchung chemischer bzw. biochemischer Prozesse, ohne dabei Transportvorgänge zu berücksichtigen. Lind (1983) untersuchte anhand von Batchversuchen ohne Kohlenstoffzugabe die Denitrifikation an verschiedenen Standorten in unterschiedlichen Tiefenstufen. Die Versuche ergaben Abbauraten von $0,05 - 0,44 \text{ mg N}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ Trockensediment}\cdot\text{d}^{-1}$. Slater und Capone (1987) verwendeten zur Untersuchung der Denitrifikation in Batchversuchen die Acetyleninhibierungstechnik und ermittelten damit Abbauraten von $0,008 - 0,24 \text{ mg N}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ Trockensediment}\cdot\text{d}^{-1}$. Die Abbauraten aus den Versuchen von Rolland (1995) von $0,005 - 0,4 \text{ mg N}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ Trockensediment}\cdot\text{d}^{-1}$ und Francis et al. (1989) von $0,015 - 0,73 \text{ mg N}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ Trockensediment}\cdot\text{d}^{-1}$ liegen in ähnlichen

Größenordnungen. Deutlich höhere Abbauraten in der Höhe von 0,44 - 3,33 mg N*kg⁻¹ Trockensediment*d⁻¹ ermittelten Martin et al. (1999).

Bei Reaktorversuchen wird der fixierte Feststoff von der Flüssigkeit durchflossen. Gläser (1994) verwendete eine solche Versuchsanordnung zur Untersuchung der heterotrophen Denitrifikation in Ufersedimenten der Elbe. Soares und Abeliovich (1998, 2002) setzten Reaktorversuche ein, um die Wirkung von elementarem Schwefel bzw. von Weizenstroh als Elektronendonatoren für die Denitrifikation im Rahmen der Trinkwasseraufbereitung zu prüfen. Mohseni-Bandpi und Elliot (1998) untersuchten in einem Reaktorversuch das optimale Kohlentoff/Nitrat-Verhältnis für den Nitratabbau. Dazu wurden unterschiedliche Kohlenstoffquellen getestet und für jede das optimale Verhältnis bestimmt. Obenhuber und Lowrance (1991) betrachteten in Reaktorversuchen die Auswirkung unterschiedlich hoher Kohlenstoffzugaben auf die Denitrifikation. Durch Erhöhung der Kohlenstoffzugabe konnte der Nitratabbau deutlich gesteigert werden.

Von Gunten und Zobrist (1993) führten einen Säulenversuch durch, bei dem sich ähnlich der Redoxsequenzierung im Grundwasser verschiedene Redoxzonen ausweisen ließen. Dementsprechend existiert ein Bereich, in dem das im Versuchswasser befindliche Nitrat natürlichen Systemen entsprechend abgebaut wird. Furrer et al. (1996) entwickelten ein Modell, das durch die Berücksichtigung von Gleichgewichts- und kinetischen Prozessen diese Vorgänge abbildet.

Neben der Untersuchung der Denitrifikation in Boden und Grundwasser wurden diese Versuche bei der Nitratenfernung im Rahmen der Wasseraufbereitung eingesetzt. Koenig und Liu (2004) untersuchten mit Batchversuchen das Denitrifikationspotential in Abwässern mit elementarem Schwefel als Elektronendonator. Sie bestimmten ein Denitrifikationsoptimum für eine Temperatur von 30°C und einen pH-Wert zwischen 7,0 und 8,0.

Die Denitrifikation kann außerdem bei der Sanierung dazu eingesetzt werden, organische Schadstoffe im Grundwasser abzubauen (Schreiber & Bahr 2002). Dabei dienen die Schadstoffe als Elektronendonatoren und werden durch die Denitrifikation zersetzt. Ähnliches ist in aeroben Bereichen möglich (Schirmer *et al.* 1999).

Die dargestellten Feld- und Laborversuche zeigen, dass der Nitratabbau bei den einzelnen Untersuchungen teilweise mit sehr unterschiedlichen Abbauraten stattfindet. Die großen Unterschiede zwischen den Denitrifikationsraten können durch deren Einflussfaktoren (Nährsubstrat, Reaktivität des Nährsubstrats Kohlenstoff, Temperatur, Mikroorganismen) bedingt sein, die standortabhängig variieren. Ausserdem ist eine Vielzahl von Kombinationsmöglichkeiten beim Zusammenwirken dieser Einflussfaktoren denkbar. Dies führt zu der Schlussfolgerung, dass eine genaue Denitrifikationsrate für ein Gebiet sich nur auf der Grundlage von in situ-Untersuchungen bestimmen lässt.

1.2.4 Modelle

Die meisten Modelle zur Beschreibung des Stickstofftransportes und -umsatzes im Grundwasser setzen sich aus verschiedenen Einzelmodellen zusammen. Diese übernehmen zum einen die Modellierung der Grundwasserströmung und zum anderen die Modellierung des Stofftransportes

und der biogeochemischen Umsetzungen, insbesondere des Stickstoffumsatzes. Abhängig von der Fragestellung müssen unterschiedliche Modellansätze gewählt werden.

Analysen des Nährstoffhaushalts und -transports in Flusseinzugsgebieten wurden mit dem Modell WEKU (Kunkel & Wendland 1997) durchgeführt. Grundlage des Modells sind Grundwassergleichenpläne und Durchlässigkeitsbeiwerte des oberen Aquifers, anhand derer Grundwasserverweilzeiten berechnet werden können (Wendland & Kunkel 2004). Auf Grundlage von geologischen und hydrogeologischen Karten wurde eine Charakterisierung der grundwasserführenden Gesteinseinheiten des Einzugsgebietes der Elbe vorgenommen. Die Klassifizierung des Nitratabbauverhaltens erfolgte auf der Grundlage der statistischen Auswertung von 8100 Grundwasseranalysen. Anhand der Konzentration von Nitrat, Sauerstoff, Eisen (II) und Mangan (II) wurde das Nitratabbauvermögen des Aquifers eingeschätzt. Die Konzentration dieser Stoffe erlaubt Rückschlüsse auf das Nitratabbauverhalten. Aus der Summe der Stickstoffzufuhren und Stickstoffentzüge wurde für den Erhebungszeitraum 1991-95 eine Bilanzierung der Stickstoffüberschüsse von der landwirtschaftlichen Fläche vorgenommen (Bach *et al.* 2000). Für das Flusseinzugsgebiet der Elbe ergibt sich ein mittlerer Stickstoffaustrag aus der durchwurzelten Bodenzone von $27 \text{ kg*ha}^{-1}\text{*a}^{-1}$. Durch Verknüpfung der flächendifferenziert berechneten Stickstoffeinträge in das Grundwasser mit den spezifizierten Basisabfluss-Anteilen und den Verweilzeiten des Grundwassers wurde eine Quantifizierung der Stickstoffeinträge in die Oberflächengewässer vorgenommen. In Festgesteinsregionen sind vielerorts Stickstoffeinträge in die Oberflächengewässer von mehr als $5\text{-}10 \text{ kg*ha}^{-1}\text{*a}^{-1}$ zu verzeichnen. In den Lockergesteinsregionen liegen diese überwiegend unter $1 \text{ kg*ha}^{-1}\text{*a}^{-1}$, da dort die Grundwasserverweilzeiten sehr viel höher liegen. Diese Modellrechnungen sind für großräumige Betrachtungen geeignet, können aber nicht uneingeschränkt auf kleinräumige Anwendungen übertragen werden, da sie die Prozesse nicht beschreiben, sondern auf regressiven Zusammenhängen beruhen.

Mit dem Modell Moneris (Behrendt & Schmoll 2004) können Szenarioanalysen über die Wirkung von Eintragsänderungen auf Stofffrachten in Gewässern berechnet werden. Das Modell unterscheidet die Haupteintragspfade der Nährstoffe (punktförmig/diffus). Anhand der Berechnungen wurde darauf geschlossen, dass die Zielvorgaben für die Nährstofffrachten in der Elbe erreichbar sind. Im Fall von Stickstoff muss dafür die Zahl der Überschüsse, die bei der Bewirtschaftung landwirtschaftlicher Flächen entstehen, reduziert werden. Die beiden beschriebenen Modelle sind für größere Gebiete bzw. Einzugsgebiete wie z.B. das Einzugsgebiet der Elbe konzipiert.

Für detailliertere Fragestellungen kommen Modelle zur Anwendung, mit denen genauer die Reaktionssysteme und Transportverhältnisse im Untergrund beschrieben werden können. Das Programm PHREEQC-2 (Parkhurst & Appelo 1999) berechnet über das Gleichgewichtskonstantenverfahren den thermodynamisch stabilsten Zustand im System. Auch kinetische Reaktionen wie der Nitratabbau über die Denitrifikation können mit PHREEQC modelliert werden. Transportprozesse können eindimensional abgebildet werden. Mit dem Modell RT3D (Clement 1997) kann der reaktive Transport in einem dreidimensionalen Aquifer beschrieben werden. Dies ist auch mit dem Modell TBC (Schäfer *et al.* 1998) möglich. Stofftransport im Aquifer wird in diesem Modell an den Abbau von organischem Kohlenstoff

durch Mikroorganismen gekoppelt, der über eine Monod-Kinetik beschrieben wird. Dabei kann auch die mikrobielle Aktivität im System berücksichtigt werden.

PHT3D (Prommer 2002) ist ein weiteres Modell für die Beschreibung des dreidimensionalen reaktiven Transportes im Grundwasser. Es verbindet PHREEQC-2 mit dem Transportmodell MTD3DMS (Zheng & Wang 1998).

Wriedt (2004) entwickelte einen Modellansatz zur Simulation von N-Transport und -umsatz in Boden und Grundwasser auf verschiedenen Skalenbereichen. Dieser Modellansatz beruhte auf der Kombination verschiedener Teilmodelle zur Beschreibung von Wasserfluss und Stofftransport. Grundwasserneubildung und Stickstoffauswaschung wurden mit dem Bodenwasser- und -stickstoffmodell mRISK-N (Gusman & Marino 1999) berechnet. Diese Berechnungen dienen als Eingangsdaten für die nachfolgenden Grundwassersimulationen. Der Grundwasserfluss wurde mit MODFLOW (McDonald & Harbaugh 1988) berechnet, die Stofftransportsimulation erfolgte mit dem Programm RT3D.

1.3 Zielstellung

Folgende Wissensdefizite bestehen im Zusammenhang mit der Betrachtung des Nitratabbaus:

- Untersuchungen auf der Einzugsgebietsebene zeigen Bilanzdifferenzen zwischen Einträgen und Austrägen auf. Die Prozesse, die diese Differenzen verursachen, werden auf dieser Ebene nicht detailliert betrachtet. Für detailliertere Fragestellungen müssen diese Untersuchungen durch eine genaue Prozessaufklärung ergänzt werden.
- Die Übertragung von Abbauraten aus der Literatur auf ein anderes Gebiet ermöglicht nur eine näherungsweise Abschätzung der Denitrifikationsrate. Der Zusammenhang zwischen Standorteigenschaften (z.B. Nährsubstrate, Umgebungstemperatur und Mikroorganismenpopulationen) und Höhe der Abbaurate ist für eine genaue Prognose nicht hinreichend bekannt. Eine genaue Abbaurate lässt sich nur anhand experimenteller in-situ Untersuchungen bestimmen.
- Im pleistozänen Tiefland findet die Denitrifikation häufig in der autotrophen Variante statt. Es ist aber ebenfalls möglich, dass die heterotrophe Denitrifikation abläuft, z.B. wenn die organische Substanz über eine hohe Reaktivität verfügt. Bei gemeinsamer Anwesenheit von organischer Substanz und Pyrit wird vielfach angenommen, dass die Denitrifikationsvariante von der Reaktivität der organischen Substanz abhängt. Es ist nicht möglich, die Reaktivität der organischen Substanz so zu charakterisieren, dass daran die Art des Nitratabbaus in so einem Fall prognostiziert werden kann. Um den Chemismus des Nitratabbaus ermitteln zu können, sind daher ebenfalls experimentelle Untersuchungen notwendig.

Aus den bestehenden Defiziten lassen sich für die vorliegende Arbeit folgende Zielstellungen ableiten:

- Nachweis der Denitrifikation in einem Grundwassermessfeld im oberflächennahen Grundwasser des Untersuchungsgebietes Schaugraben

- Bestimmung der Geschwindigkeit des Nitratabbaus
- Ermittlung der Denitrifikationsvariante, in der der Nitratabbau stattfindet
- Bestimmung des Einflusses der Temperatur auf den Nitratabbau
- Bestimmung des Langzeitdenitrifikationspotentials anhand der Höhe des Vorrats an Nährsubstrat für die Denitrifikation
- Modellierung der Denitrifikation mit PHREEQC zur geochemischen Prozessbeschreibung
- Überprüfung der Stickstoffbilanz des Einzugsgebietes Schaugraben anhand der Ergebnisse aus dieser Arbeit

In der vorliegenden Arbeit wird erstmalig ein kombinierter Ansatz aus Feld- und Laborversuchen zur Untersuchung der Denitrifikation im oberflächennahen Grundwasser des pleistozänen Tieflandes vorgenommen. Die Feldversuche fanden als Tracerversuche mit isotopisch markiertem Nitrat im oberflächennahen Grundwasser statt. Die Laborversuche wurden als Reaktorversuche durchgeführt. Einen besonderen Aspekt spielen dabei die Denitrifikationsvariante und der Einfluss der Temperatur auf die Abbaugeschwindigkeit. Für die Laborversuche wurde eine geochemische Modellierung mit dem Modell PHREEQC vorgenommen, um zu bestimmen, inwieweit der Nitratabbau in den Laborversuchen den bestehenden Modellvorstellungen von diesen Prozessen entspricht.

Folgende Hypothesen wurden postuliert:

- Im oberflächennahen Grundwasser findet ein Nitratabbau statt. Ein Teil der Stickstoffverluste, die bei der Gebietsbilanzierung aufgetreten sind, können auf den Nitratabbau in diesem Kompartiment zurückgeführt werden.
- Der Stickstoffabbau im Grundwasser ist temperaturabhängig und variiert mit dem Jahresgang der Temperatur im Grundwasser. Für höhere Temperaturen wird ein schnellerer Stickstoffabbau angenommen.
- Der Nitratabbau steht im Zusammenhang mit der Länge des Fließweges im Grundwasser bzw. mit der Verweilzeit.
- Entsprechend der Denitrifikationsvariante, in der der Nitratabbau stattfindet, erhöht sich die Konzentration der zugehörigen Reaktionsprodukte im Grundwasser.

2 METHODEN

2.1 Feldversuche

2.1.1 Versuchsfläche und Messfeldaufbau

Das Einzugsgebiet des Schaugrabens liegt im nördlichen Teil des Landkreises Stendal in Sachsen-Anhalt (Meißner *et al.* 2000). Abb. 2 zeigt die Lage des Schaugrabeneinzugsgebietes und die naturräumlichen Einheiten der Umgebung.

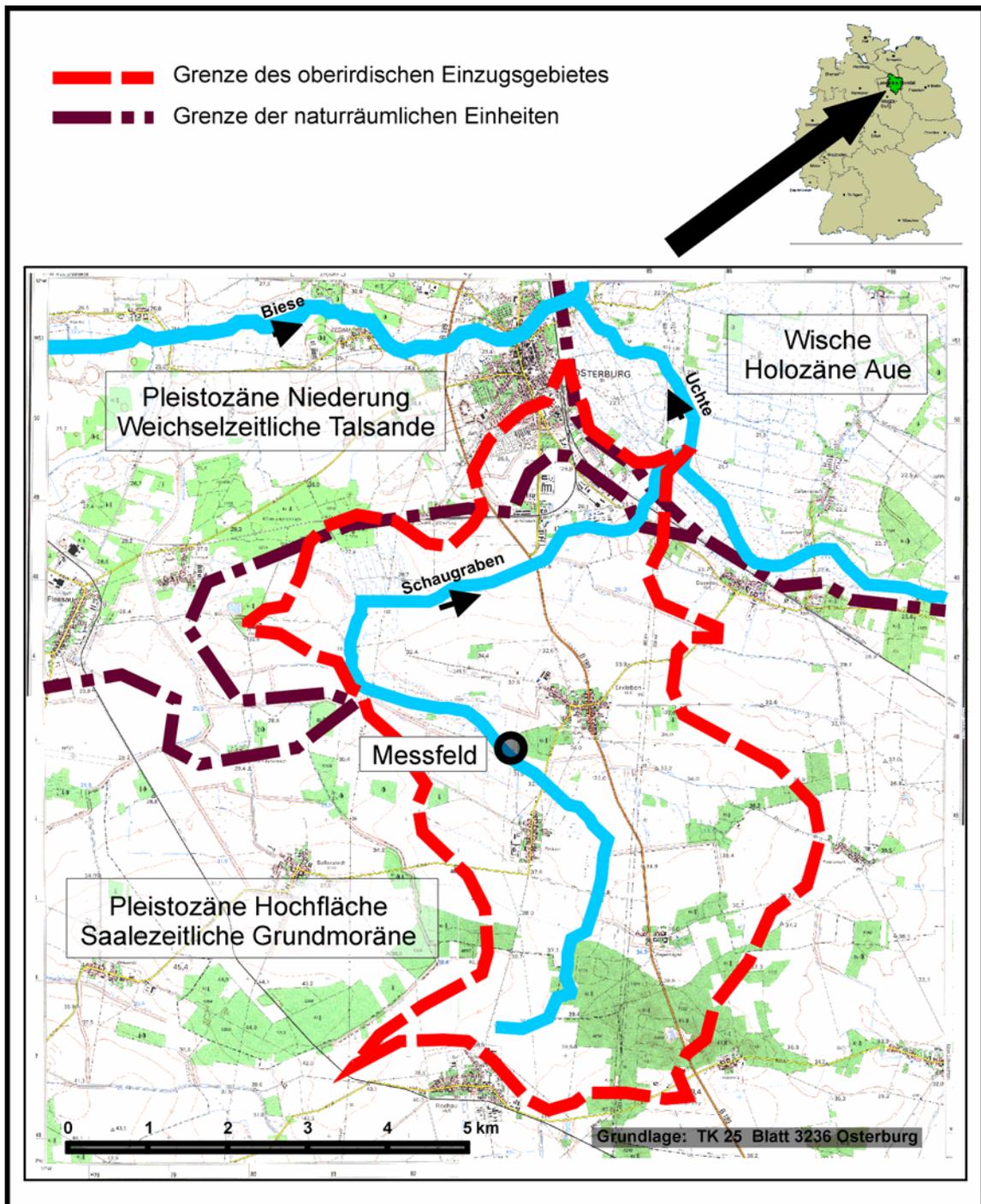


Abb. 2: Lagekarte des Messfeldes im Einzugsgebiet des Schaugrabens

Der größte Teil des Schaugrabeneinzugsgebietes befindet sich innerhalb einer saalezeitlichen Grundmoräne, an die sich im Nordwesten weichselzeitlich Talsande und im Nordosten holozäne Auengebiete anschließen. Auf einer Grünlandfläche wurde ein Grundwassermessfeld zur Durchführung von Tracereperimenten angelegt (Abb. 3). Die geologische Karte weist für diesen Bereich ein sandiges Sediment aus, das sich aufgrund homogenerer Fließeigenschaften im Grundwasser gegenüber den sonst weit verbreiteten schluffigen Sedimenten in diesem Gebiet für die Durchführung von Tracerversuchen eignet. Es handelt sich dabei um eine Talsandfüllung innerhalb einer saalezeitlichen Grundmoräne.

Vor der Einrichtung des Messfeldes wurde das Versuchsgelände mit Rammkernsondierungen untersucht. Anhand von 35 Sondierungen wurde die räumliche Ausbreitung des sandigen Sediments bestimmt. Bei den Sondierungen wurde bis zu einer Tiefe von 3 bzw. 4 m unter Flur gebohrt. Dabei konnte ein sandiger Bereich mit einer Fläche von ca. 11000 m² ausgewiesen werden. Auf dieser sandigen Fläche wurde das Messfeld errichtet. Die Fläche wird von schluffigen Sedimenten und dem Schaugraben begrenzt (vgl. Abb.3). Eine Sondierung weist den Sand bis in eine Tiefe von 6,2 m unter Geländeoberkante aus (Abb.4). Darunter folgt ein Geschiebemergel. Die Mächtigkeit des obersten Grundwasserleiters in diesem Bereich beträgt ungefähr 5 m und entspricht der vertikalen Ausdehnung des sandigen Sediments im gesättigten Bereich. Für das Sediment in der Tiefe von 1,5 m bis 1,8 m unter Geländeoberkante wird ein Mittelsand ausgewiesen (Möller *et al.* 2003). Die Ergebnisse der Sondierung sind in Anhang A, Abbildung A1 und Tabelle A1, dargestellt.

Vor Aufbau des Messfeldes wurden drei Grundwassermessstellen eingerichtet, um für die Ausrichtung des Messfeldes die Grundwasserfließrichtung zu bestimmen (vgl. Abb.3, Tab.1). Das Messfeld erstreckt sich über eine Länge von ca. 25 m. Die seitliche Ausdehnung der Messreihen liegt bei maximal 6 m. Die Grundwassermessstellen sind bis auf eine Tiefe von ca. 2,5 – 3,0 m unter Flur ausgebaut, wobei sich zusätzlich in den Messstellenreihen 1, 3 und 4 Messstellen befinden, die bis ca. 3,8 m bzw. 4,7 m (T4-1) unter Flur ausgebaut sind (vgl. Tab.1). Sie bestehen aus 1-Zoll PE-Rohren, deren unterster Meter verfiltert ist. Das Messfeld wurde in der gefächerten Anordnung angelegt, um die transversale Dispersion seitlich zur Fließbahn des Tracers zu erfassen. Die transversale Dispersion in vertikaler Richtung sollte stichprobenartig durch die tiefer ausgebauten Messstellen erfasst werden können. Der Ausbau der Messstellenreihen begann immer mit der Messstelle Nummer 1. Die folgenden Messstellen wurden fortlaufend nummeriert. Zum Teil wurden Messstellen noch nachträglich eingesetzt. Dies hatte zur Folge, dass die fortlaufende Nummerierung in Reihe T1 von der Messstelle T1-5 unterbrochen wurde. Die Messstellen T1-0 und T3-0 wurden ebenfalls nachträglich eingesetzt. Es sind nicht alle Messstellenreihen mit der gleichen Anzahl von Messstellen bestückt. In den näher zur Eingabestelle gelegenen Messstellen ist die Messstellendichte höher. Für die hinteren Messstellenreihen wurde eine größere Ausbreitung der Tracerwolke angenommen, so dass dort eine geringere Dichte als ausreichend angenommen wurde.

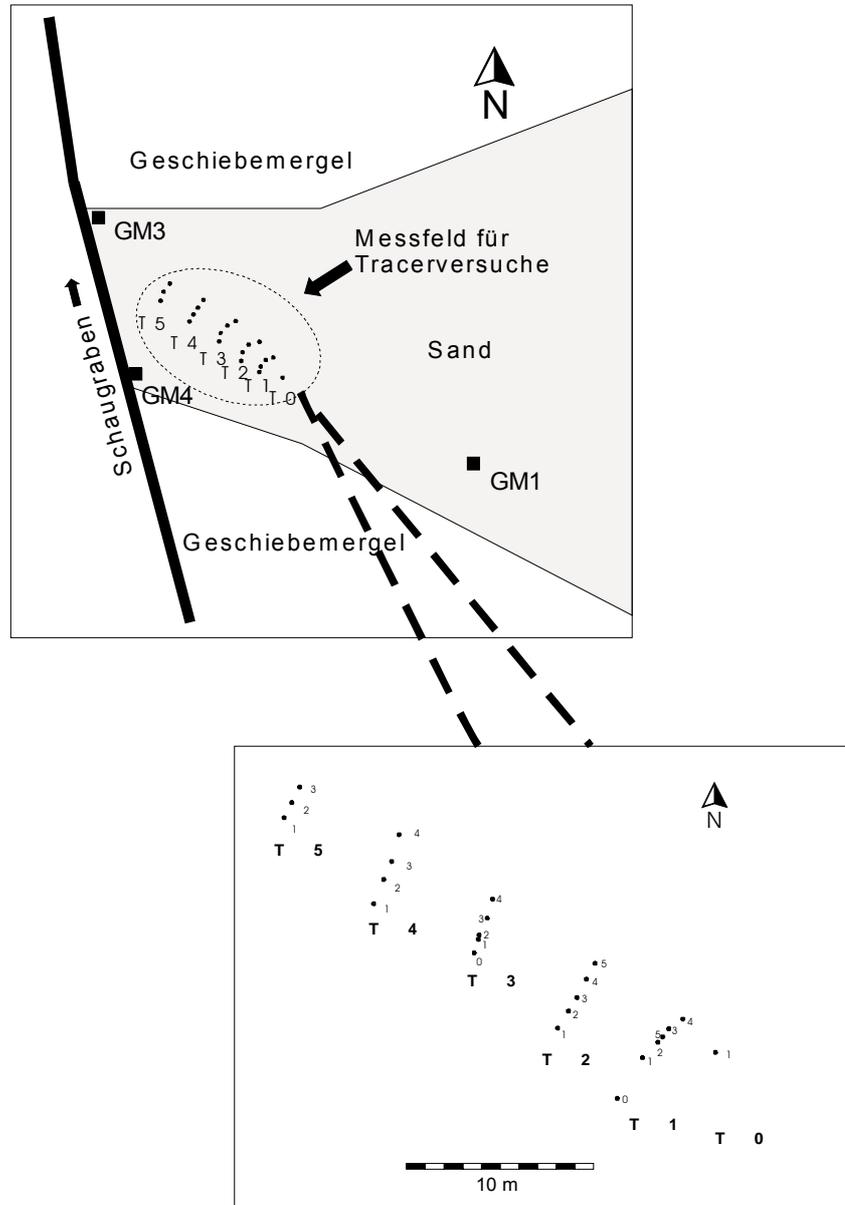


Abb. 3: Messfeld Schaugraben, T0-T5 Messstellenreihen (eingekreist) für die Durchführung von Tracerversuchen, GM1-GM4 Messstellen zur Bestimmung der Grundwasserfließrichtung

Tab. 1: Räumliche Anordnung und Höhe (N.N.) der Grundwassermessstellen

Messstelle	Distanz zu T0-1 [m]	Höhe Messstellenkappe (N.N.) [m]	Filterstrecke [m u. Geländeoberkante]
GM1	-	31,53	1,70 - 2,70
GM3	-	31,45	1,70 - 2,70
GM4	-	31,48	1,70 - 2,70
T0-1	-	31,52	1,55 - 2,55
T1-0	4,11	31,55	1,47 - 2,47
T1-1	3,59	31,52	1,47 - 2,47
T1-2	3,09	31,50	1,74 - 2,74
T1-5	2,95	31,52	2,81 - 3,81
T1-3	2,77	31,55	1,61 - 2,61
T1-4	2,25	31,54	1,87 - 2,87
T2-1	8,42	31,52	1,83 - 2,83
T2-2	8,25	31,52	1,82 - 2,82
T2-3	8,01	31,52	1,78 - 2,78
T2-4	7,89	31,53	1,80 - 2,80
T2-5	7,70	31,52	1,78 - 2,78
T3-0	13,99	31,50	1,30 - 2,30
T3-1	14,02	31,52	2,68 - 3,68
T3-2	14,05	31,51	0,94 - 1,94
T3-5	14,18	31,52	2,78 - 3,78
T3-3	13,95	31,49	1,65 - 2,65
T3-4	14,03	31,48	1,90 - 2,90
T4-1	19,93	31,45	3,72 - 4,72
T4-2	19,85	31,48	2,20 - 3,20
T4-3	19,82	31,48	1,75 - 2,75
T4-4	19,95	31,46	1,89 - 2,89
T5-1	25,98	31,51	1,67 - 2,67
T5-2	25,87	31,45	1,88 - 2,88
T5-3	25,80	31,48	1,87 - 2,87

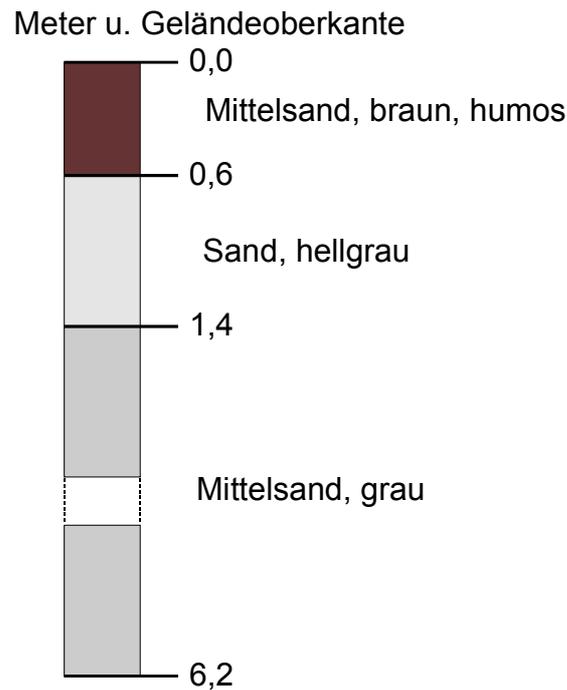


Abb. 4: Geologisches Profil an der Messstelle T3-3

2.1.2 Hydrologische Charakterisierung des Messfeldes

Die Grundwasserfließrichtung wurde mit einem hydrologischen Dreieck bestimmt. Dieses wurde von den Grundwassermessstellen GM1, GM3 und GM4 gebildet (vgl. Abb.3). Die Wasserstände dieser Messstellen sind im Anhang B, Tab. B1 verzeichnet. Eine Veränderung des Grundwasserstandes an einzelnen Messstellen kann zu einer Veränderung der Grundwasserfließrichtung führen. Der Grundwasserstand an den Messstellen hängt von der Höhe der Niederschläge oder dem Wasserstand im Schaugraben ab.

Die Grundwassertemperatur während der Versuche wurde mit einer Durchflussmesszelle der Firma UIT, Dresden, bestimmt. Diese war mit Sonden der Firma WTW und einer peristaltischen Pumpe (Eijkelkamp) ausgestattet.

Die hydraulische Leitfähigkeit wurde anhand eines Pumpversuchs (Hölting 1996) an der Messstelle T3-3 bestimmt. Der Pumpversuch wurde mit einer peristaltischen Pumpe durchgeführt. Anhand der Aquifermächtigkeit, der maximalen Absenkung bei dem Pumpversuch und der Durchflussmenge beim Pumpen lässt sich näherungsweise die gesättigte hydraulische Leitfähigkeit bestimmen (Gl.11, Gl.12).

$$hm = h + \frac{s}{2} \quad (11)$$

$$kf = \frac{Q}{s \times hm} \quad (12)$$

h	Aquifermächtigkeit [m]
s	maximale Absenkung [m]
Q	Durchflussmenge [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$]
kf	gesättigte hydraulische Leitfähigkeit [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]

In Tab. 2 sind die Parameter angeführt, die beim Pumpversuch bestimmt wurden und anhand derer die hydraulische Leitfähigkeit berechnet wurde. Als kf-Wert wurde $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ errechnet. Dies entspricht einer mittleren Leitfähigkeit für den Grundwasserleiter (AG Boden 1996).

Tab. 2: Parameter für den Pumpversuch zur Beschreibung der gesättigten hydraulischen Leitfähigkeit

h [m]	s [m]	hm [m]	Q [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$]	kf [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]
5	0,15	5,075	0,00011	$1,4 \cdot 10^{-4}$

2.1.3 Tracerapplikation

2.1.3.1 Tracerlösung

Als Tracerlösung wurde Kaliumnitrat (KNO_3) und Kaliumbromid (KBr), gelöst in destilliertem Wasser, verwendet. Dabei wurden die Mengen der beiden Substanzen so bemessen, dass Nitrat-Stickstoff ($\text{NO}_3^- \text{-N}$) und Bromid (Br^-) in gleicher Konzentration in der Lösung vorhanden waren, um später die Auswertung zu vereinfachen. Dazu wurden 800 g Kaliumnitrat und 165 g Kaliumbromid in 4 l destilliertem Wasser gelöst. Die Eingabelösung hatte damit eine Konzentration von $27,75 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ Nitrat-Stickstoff bzw. Bromid. Bei dieser Konzentration war die Dichte der Tracerlösung sehr viel höher als die des Grundwassers im Aquifer. Aus diesem Grund war zu erwarten, dass die Tracerlösung nach ihrer Eingabe einer Sinkbewegung ausgesetzt ist. Darauf wird genauer im Kapitel 3.1.3.1. eingegangen. Die eingegebene Masse an Nitrat-Stickstoff bzw. an Bromid betrug 110 g. Die Eingabemasse war so bemessen, dass bei gleichmäßiger Verteilung der Masse auf ein geschätztes Wasservolumen im Bereich der Messstellen von 250.000 l die Nitratkonzentration im Wasser ausreichend hoch für eine isotopische Untersuchung blieb. Das Volumen von 250.000 l ergibt sich aus einer Messfeldbreite von ca. 10 m, einer Aquifermächtigkeit von ca. 5 m, einer Messfeldlänge von 25 m und einer Porosität von 0,2. Eine vollständige Ausbreitung der Tracermasse in diesem Volumen führt zu einer Nitrat-N Konzentration von $0,44 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ und ist damit ca. zehnmal so hoch wie der Mindestgehalt für eine isotopische Analyse von $0,046 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$.

2.1.3.2 Isotopische Markierung des Tracers

Bei Tracerversuchen muss gewährleistet sein, dass die Tracerstoffe in dem zu untersuchenden System nach der Eingabe eindeutig identifiziert werden können. Bromid ist in den meisten natürlichen Systemen nicht oder nur in geringer Konzentration vorhanden (Smith & Davis 1974). Dies konnte im Bereich des Messfeldes im Rahmen von Voruntersuchungen bestätigt werden – es wurde kein Bromid im Grundwasser gefunden. Um das bei den Tracerversuchen eingesetzte Nitrat

eindeutig von im System vorhandenem Nitrat unterscheiden zu können, wurde es isotopisch markiert. Dieses Nitrat war mit 10 at-% ^{15}N angereichert. Das natürliche Verhältnis von ^{15}N zu ^{14}N liegt im atmosphärischen Stickstoff bei 1:272 bzw. $3,677 \cdot 10^{-3}:1$ (Clark & Fritz 1997, Kendall & McDonell 1998). Durch die Anreicherung des Tracernitrats betrug das Verhältnis von ^{15}N zu ^{14}N 1:9. Es war also dadurch von anderem Nitrat im Grundwasser zu unterscheiden. Der ^{15}N Gehalt im Nitrat in den Proben wurde massenspektrometrisch im Isotopenlabor des UFZ, Department Hydrogeologie, in Halle bestimmt.

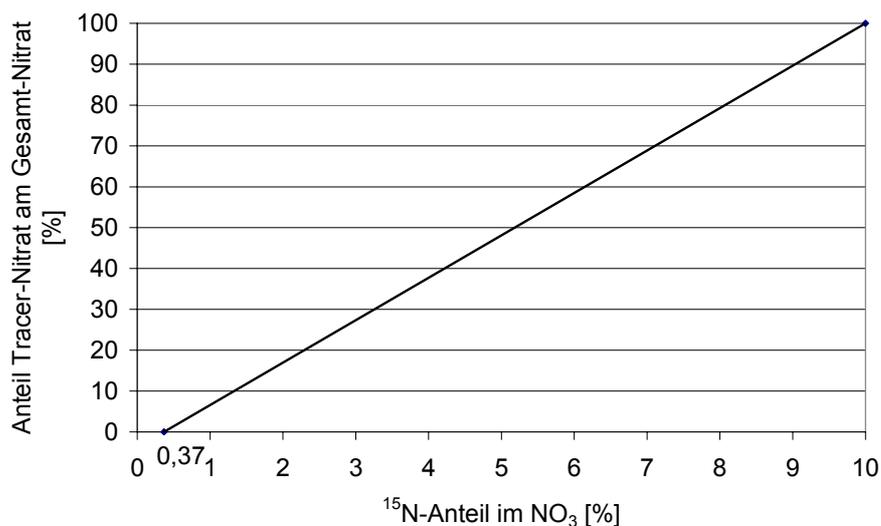


Abb. 5: Traceranteil im Nitrat; die X-Achse gibt den ^{15}N -Anteil im Nitrat-Stickstoff an, die Y-Achse gibt an, wie hoch der Traceranteil des Nitrats bei dem gemessenen ^{15}N -Anteil ist

Abbildung 5 stellt den Zusammenhang zwischen ^{15}N -Gehalt des Nitrats und dem Anteil an Tracernitrat dar. Enthält das Nitrat den natürlichen Gehalt von 0,3677 % ^{15}N , ist darin kein Nitrat aus der Tracereingabe vorhanden. Bei einem ^{15}N -Gehalt von 10% stammt alles Nitrat aus der Tracereingabe. Anhand von Gleichung 13 lässt sich der Traceranteil über den ^{15}N -Anteil im Nitrat berechnen.

$$Y = 10,38 X - 3,82 \quad (13)$$

Y Anteil des Tracernitrats im gesamten Nitrat [%]

X ^{15}N -Anteil im Nitrat [%]

2.1.3.3 Tracereingabe

Die Tracereingabe erfolgte als Diracscher Stoß, das heisst, die gesamte Tracerlösung wird mit einem Mal ins Grundwasser eingegeben (Toride *et al.* 1995). Die Eingabe auf diese Weise wird durch die Gleichung 14 beschrieben. Die Verteilung des Tracers im Aquifer nach der Eingabe

hängt entscheidend von der zeitlichen Dauer der Tracereingabe ab (Brouyère *et al.* 2005). Im Gegensatz zu einer Pulseingabe, bei der der Tracer über einen bestimmten Zeitraum eingespeist wird, ist bei der Dirac-Eingabe der Peak der Durchbruchkurven an den Entnahmestellen stärker ausgeprägt und hat eine höhere Konzentration.

$$C(x = 0, t) = \frac{M}{A} \delta(t) \quad (14)$$

- C Tracerkonzentration [$\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$]
 M Tracermasse [g]
 A Grösse der Aufgabefläche [m^2]
 $\delta(t)$ Dirac delta Funktion

2.1.3.4 Probenahme

Die Probenahmen (DIN 1986) wurden nach der Tracereingabe zwei- bis dreimal in der Woche durchgeführt. Sie erfolgten in den Messstellenreihen, in denen der Tracer anhand der Abstandsgeschwindigkeit und der Grundwasserfließrichtung angenommen wurde. Hierbei wurde von einer durchschnittlichen Abstandsgeschwindigkeit von $0,10 \text{ m} \cdot \text{d}^{-1}$ ausgegangen. Sie wurde über den hydraulischen Gradienten zwischen den Grundwassermessstellen GM1 und GM3 berechnet (Gl. 15, 16 ; Tab.3). Im Bereich, in dem der Tracer vermutet wurde, wurden mehrere Messstellenreihen parallel beprobt. Die Entnahme erfolgte mit einer peristaltischen Pumpe. Nach der Entnahme wurden die Proben bis zur Analyse im Kühlschrank bei $4 \text{ }^\circ\text{C}$ gelagert.

$$v_f = -k_f \times \frac{dh}{dx} \quad (15)$$

$$v_a = \frac{v_f}{\varepsilon} \quad (16)$$

- v_f Filtergeschwindigkeit [$\text{m} \cdot \text{d}^{-1}$]
 k_f gesättigte hydraulische Leitfähigkeit [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]
 dh hydraulischer Gradient [m]
 dx Entfernung zwischen den Messstellen [m]
 v_a Abstandsgeschwindigkeit [$\text{m} \cdot \text{d}^{-1}$]
 ε Porosität

Tab. 3: Berechnung der Abstandsgeschwindigkeit anhand des hydraulischen Gradienten

k_f [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]	dh [m]	dx [m]	v_f [$\text{m} \cdot \text{d}^{-1}$]	ε	v_a [$\text{m} \cdot \text{d}^{-1}$]
$1,4 \cdot 10^{-4}$	0,27	107	0,02	0,2	0,10

2.1.4 Transportmodellierung

2.1.4.1 Stofftransport

Der Stofftransport im Grundwasser wird von den folgenden Prozessen bestimmt (Kinzelbach & Rausch 1995) :

- Advektion
- Molekulare Diffusion
- Dispersion
- Adsorption
- Chemische und biochemische Reaktionen

Advektiver Transport ist die Bewegung des gelösten Stoffes mit der Abstandsgeschwindigkeit der Grundwasserströmung.

Die molekulare Diffusion wird durch die Brown'sche Molekularbewegung verursacht und bewirkt eine Stoffbewegung zwischen Bereichen unterschiedlicher Konzentration. Die molekulare Diffusion ist von der Strömungsgeschwindigkeit unabhängig.

Die korngerüstbedingte Dispersion entsteht in einem Aquifer durch Unterschiede in der Porengröße, Ausbildung unterschiedlicher Strömungsgeschwindigkeiten innerhalb einer Pore und Umlenkung der Strömung durch das feste Korngerüst. Korngerüstbedingte Dispersion ist bei Entfernungen im Meterbereich der wesentliche Prozess, der neben der Advektion Einfluss auf die Bewegung der gelösten Stoffteilchen hat. Bei der Ausbreitung von Stoffen über größere Entfernungen kommt die Makrodispersion hinzu, die durch makroskopische Inhomogenitäten, wie z.B. Tonlinsen und Schichtungen verursacht wird.

Die Adsorption ist die chemische oder physikalische Bindung von im Wasser gelösten Stoffen an der Oberfläche der Gesteinsmatrix des Aquifers. Die Adsorption führt zu einer Verringerung der Abstandsgeschwindigkeit des betreffenden Stoffes gegenüber der des Wassers um einen Retardierungsfaktor.

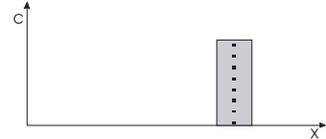
Bei den bisher beschriebenen Prozessen bleibt die Stoffmasse insgesamt unverändert. Bei chemischen oder biochemischen Reaktionen kommt es zu einem Abbau der Masse des betrachteten Stoffes und gegebenenfalls zu einem Anstieg der betreffenden Reaktionsprodukte.

Anfangsverteilung der Stoffkonzentration zur Zeit $t = 0$

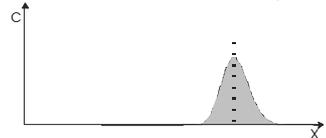


Verteilung der Stoffkonzentration zur Zeit $t = t > 0$

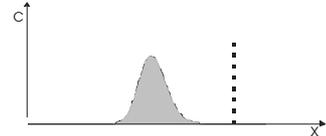
Einfluss der Advektion



Einfluss von Advektion und Dispersion



Einfluss von Advektion, Dispersion und Adsorption



Einfluss von Advektion, Dispersion, Adsorption und Abbau

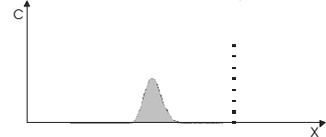


Abb. 6: Auswirkung von Advektion, Dispersion, Adsorption und Abbau auf den Stofftransport im Grundwasser (Kinzelbach & Rausch 1995)

Abbildung 6 verdeutlicht den Einfluss der oben genannten Prozesse auf den Stofftransport. Wirkt allein die Advektion, wird die eingegebene Tracermenge in einer bestimmten Zeit ohne Konzentrationsveränderung transportiert und kann mit dem gleichen Konzentrationsverlauf am Ort der Probenahme gemessen werden wie an der Eingabestelle. Haben zusätzlich Dispersion und Diffusion Einfluss, wird an der Probenahmestelle die Durchbruchskurve die Form einer den Zufall beschreibenden Gauss-Verteilung annehmen. Der Einfluss der Adsorption führt dazu, dass sich die Abstandsgeschwindigkeit der Stoffteilchen verlangsamt. Die Durchbruchskurve wird daher nach der gleichen Zeit an einer Stelle gemessen, die weniger weit von der Eingabestelle entfernt ist. Kommt zu diesen Prozessen noch der Stoffabbau hinzu, wird eine Durchbruchskurve mit geringeren Konzentrationen gemessen.

Der Stofftransport im Grundwasser lässt sich anhand der Konvektions-Dispersions-Gleichung beschreiben. Diese Gleichung definiert, wie sich die Konzentration von Stoffen im Grundwasser in Abhängigkeit von der Zeit und den oben genannten Phänomenen verändert.

Bei stationärem Fluss in einem homogenen Untergrund kann die Konvektions-Dispersions-Gleichung in der folgenden Form für eindimensionale Anwendungen dargestellt werden (Gl.17):

$$R \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} - \mu c + \gamma(x) \quad (17)$$

R	Retardationsfaktor
c	Konzentration [M*L ⁻³]
t	Zeit [T]
D	Dispersionskoeffizient [L ² *T ⁻¹]
x	Distanz [L]
v	Abstandsgeschwindigkeit [L*T ⁻¹]
μc	Abbaukoeffizient [T ⁻¹]
γ	Produktionsterm [M*L ⁻³ *T ⁻¹]

Es wird eine homogene stationäre Parallelströmung angenommen, das heisst, eine Strömung mit räumlich und zeitlich konstanter Geschwindigkeit. Als Anfangsbedingung wird angenommen, dass die Stoffmasse in einen unbelasteten Aquifer instantan injiziert wird. Für andere Anfangsbedingungen liegen entsprechende analytische Lösungen vor. Als Randbedingung werden verschwindende Konzentrationen im Unendlichen gefordert (Kinzelbach 1992).

Die Transportgleichung im Grundwasser kann für verschiedene räumliche Dimensionen erstellt werden. Die Dimension hängt von der Situation ab, die über die Transportgleichung beschrieben werden soll (Kinzelbach 1992). Ein realer Aquifer ist räumlich dreidimensional, bei bestimmten Transportfällen ist eine Reduktion der Dimensionalität möglich. Das häufigste Modell ist das horizontal zweidimensionale. Es kann angewendet werden, wenn die Aquifermächtigkeit sehr viel geringer ist als die horizontale Ausdehnung des Aquifers. Es setzt eine ebene Strömung voraus. Eindimensionale Modelle werden auf Säulenversuche im Labor und den vertikalen Transport in der ungesättigten Zone angewandt. Eine genäherte Beschreibung des Transports entlang von Stromröhren ist ebenfalls im eindimensionalen Modell möglich.

2.1.4.2 Modellierung

Zur Modellierung des Stofftransports wurde das Modell Visual CXTFIT benutzt (Nützmann *et al.* 2005). Visual CXTFIT ist ein Modell für eindimensionale Anwendungen. In einem Aquifer muss grundsätzlich davon ausgegangen werden, dass der Stofftransport in drei Richtungen stattfinden kann. Ein- oder zweidimensionale Betrachtungen können nur in besonderen Fällen vorgenommen werden. In der vorliegenden Arbeit stellt der Chemismus des Nitratabaus den Schwerpunkt der Betrachtungen dar. Visual CXTFIT wird als Instrument zur Bestimmung von Tracermassen eingesetzt, die für die Ermittlung von Abbauraten benötigt werden. Für diese Fragestellung kann Visual CXTFIT auch vor dem Hintergrund einer dreidimensionalen Situation eingesetzt werden.

Als mathematische Grundlage von Visual CXTFIT dient die eindimensionale Konvektions-Dispersions-Differentialgleichung (Convection-Dispersion-Equation; CDE). Visual CXTFIT arbeitet auf Grundlage einer analytischen Lösung der CDE. Eine dimensionslose Lösung der Transportgleichung (Gl.18) hat für die Dirac-Eingabe (instantane Eingabe eines Tracers) die folgende Form:

$$C(Z,T) = M_B \exp\left(-\frac{\mu_E T}{R}\right) \left\{ \sqrt{\frac{P}{\pi R T}} \exp\left[-\frac{P(RZ-T)^2}{4RT}\right] - \frac{P}{2R} \exp(PZ) \operatorname{erfc}\left(\frac{RZ+T}{\sqrt{4RT/P}}\right) \right\} \quad (18)$$

C	Konzentration
Z	Distanz
T	Zeit
M _B	eingeegebene Stoffmasse
μ _E	Abbaukoeffizient
R	Retardationsfaktor
P	Pecletzahl

erfc (t) complementary error function; $\operatorname{erfc}(t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^t e^{-u^2} du$

Abbaukoeffizient und Retardationsfaktor gehen in die folgende Transportmodellierung von Bromid nicht ein, da Bromid als konservativer Tracer betrachtet wird. Bei der inversen Modellierung, wie sie im Folgenden zur Parameterbestimmung der gemessenen Bromiddurchbruchskurven angewendet wird, passt das Modell eine Kurve anhand der CDE an die Messwerte der Durchbruchskurven an. Für die Parameterbestimmung verwendet das Modell die Messwerte der Versuche, um die analytische Lösung der Transportgleichung nach den zu bestimmenden Unbekannten v und D (vgl. Gl.17) zu lösen (Korom 2000).

2.1.4.3 Massenbestimmung mit Visual CXTFIT

Mit Visual CXTFIT kann die Tracermasse bestimmt werden, die einer Durchbruchskurve entspricht. Bei der Massenbestimmung wird die Größe P (Gl. 19) ermittelt. P hat für die Dirac-Eingabe die Einheit [Masse*Volumen⁻¹*Zeit] und ist als zeitabhängige Konzentration definiert (Toride *et al.* 1995). P entspricht damit der über die Zeit integrierten Konzentration einer Durchbruchskurve. In der Gleichung 20 wird die Größe m_B, die pro Fläche eingeegebene Tracermasse, definiert. Gleichung 21 ist eine Umformung der Gleichungen 19 und 20. Anhand von Gleichung 21 lässt sich die Masse des Tracers oder Stoffs rückrechnen.

$$P = \frac{m_B}{v_a} [\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}] \quad (19)$$

$$m_B = \frac{M}{A \times n_f} [\text{g} \cdot \text{m}^{-2}] \quad (20)$$

$$M = P \times v_a \times A \times n_f [\text{g}] \quad (21)$$

P	zeitabhängige Konzentration [g*m ⁻³ *d]
m _B	eingeegebene Tracermasse pro Fläche [g*m ⁻²]
M	Tracermasse [g]
A	durchströmte Fläche [m ²]
n _f	effektive Porosität
v _a	Abstandsgeschwindigkeit [m*d ⁻¹]

2.1.4.4 Massenbestimmung durch Integration der Durchbruchskurven

Um die Unregelmäßigkeiten der Durchbruchskurven, die das Modell Visual CXTFIT nicht abbilden kann, bei der Massenbestimmung miterfassen zu können, wird ein weiteres Verfahren zur Massenbestimmung angewendet. Der Wert P ist in Visual CXTFIT als zeitabhängige Konzentration definiert (vgl. 2.1.4.3). Er entspricht dem Flächeninhalt unter einer Durchbruchskurve. Der Flächeninhalt unter den Durchbruchskurven der Tracerversuche kann auch näherungsweise mit der Trapezformel berechnet werden. Dabei wird die Fläche unter der Durchbruchskurve durch Trapeze integriert (Gl.22) (Lin *et al.* 2003). Die Integration der Durchbruchskurven ergibt den Wert P-integriert. Die entsprechende Tracermasse kann analog zu Kapitel 2.1.4.3. über die Gleichung 21 berechnet werden.

$$\text{P-integriert} = \frac{C_i + C_{i+1}}{2} T \quad (i= 0, 1, \dots, (n-1)) \quad (22)$$

C	Konzentration bei den Probenahmen
T	Zeit zwischen den Probenahmen
P-integriert	integrierte Fläche [g*m ⁻³ *d]

2.2 Laborversuche

2.2.1 Versuchsaufbau

Ziel der Laborversuche war die Untersuchung des Nitratabbaus im oberflächennahen Grundwasser; Transportprozesse bzw. eine räumliche Zonierung des Aquifers wurden nicht untersucht. Für die Laborversuche wurde eine Anlage der Firma UIT (Abb. 7), Dresden, verwendet. In der Anlage sind peristaltische Pumpen installiert, die die Zirkulation der Probenflüssigkeit in den Versuchskreisläufen ermöglichen. Das Sedimentmaterial im Probenbehälter wird permanent von Wasser aus der Vorratsflasche durchflossen. Die Durchflussmenge in den Versuchen war dabei an die Durchflussmenge im Aquifer angepasst. In Tabelle 4 sind die Parameter für die Berechnung der Durchflussmenge in den Laborversuchen angegeben. Bezogen auf die durchströmte Fläche der Probenbehälter in den Laborversuchen von 64 cm² wird eine vergleichbar große Fläche im Aquifer durchschnittlich von einer Wassermenge von 6,9 cm³ h⁻¹ durchströmt (Gl. 23). Die Pumpen in den Versuchskreisläufen sind auf eine Durchflussmenge zwischen 0 – 1000 cm³ stufenlos einstellbar. Um die Durchflussmenge in den Versuchskreisläufen exakt an die Standortverhältnisse anzupassen, war die Steuertechnik der Pumpen nicht fein genug. Es wurde versucht, die Durchflussmengen bestmöglich anzugleichen. Dazu wurde in einem Testlauf ermittelt, bei welcher Einstellung die Pumpgeschwindigkeit den Standortverhältnissen am besten entspricht. Die Versuchstemperatur kann in der Anlage zwischen 0 und 50°C eingestellt werden. Auf diese Weise war es möglich, die Umgebungstemperatur zu kontrollieren und sie während der Versuche zu variieren.

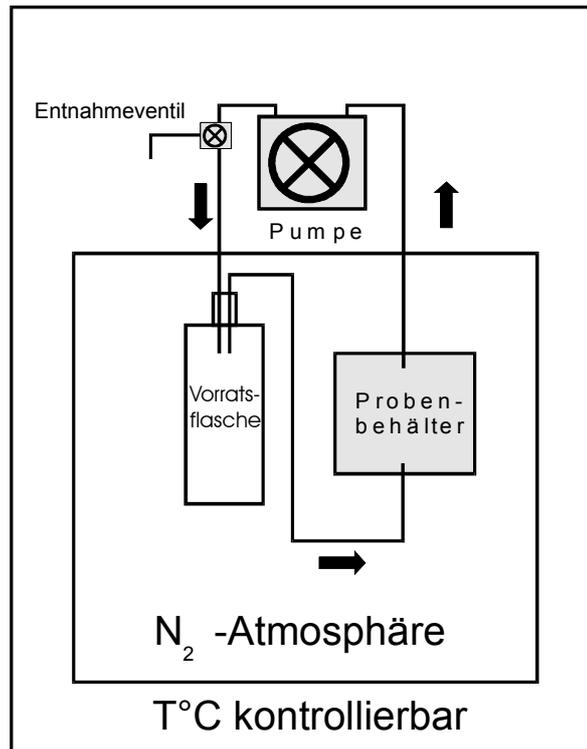


Abb. 7: Versuchsanlage zur Durchführung der Laborversuche

$$Q = v_a \cdot \epsilon \cdot A \tag{23}$$

- Q Durchflussmenge [$\text{cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$]
- v_a Abstandsgeschwindigkeit [$\text{cm} \cdot \text{d}^{-1}$]
- ϵ effektive Porosität
- A durchflossene Fläche [cm^2]

Tab. 4: Ermittlung der Durchflussmenge für die Laborversuche

A [cm^2]	v_a [$\text{cm} \cdot \text{d}^{-1}$]	ϵ	Q [$\text{cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$]
64	13	0,2	6,9

Die Denitrifikation kann nur in einem sauerstofffreien bzw. sauerstoffarmen Milieu ablaufen. Als limitierend für den Nitratabbau gelten dabei Sauerstoffgehalte zwischen 1-5 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (Wendland & Kunkel 1999). Die Versuchsanlage war nicht für Versuche unter Sauerstoffabschluss ausgelegt. Für die Laborversuche musste die Versuchsanlage (Abb.8) deshalb modifiziert werden. Der Sauerstoffabschluss wurde in den Versuchen dadurch gewährleistet, dass der Versuchsaufbau von einem luftdichten Kunststoffbeutel, einem Glove-Bag, umgeben war, der während des Versuchs

von Stickstoff durchflossen wurde (Abb. 9). Probenbehälter und Vorratsflaschen wurden in dem Glove-Bag in der Versuchsanlage untergebracht. Durch den Glove-Bag wurden Schläuche geführt, um die Probenbehälter und Vorratsflaschen mit den Pumpen der Versuchsanlage zu verbinden. Während der Versuche konnte nicht festgestellt werden, dass durch die Teile der Versuchsanlage, die sich ausserhalb der Glove-Bag befanden, Sauerstoff an die Versuchskreisläufe gelangte.

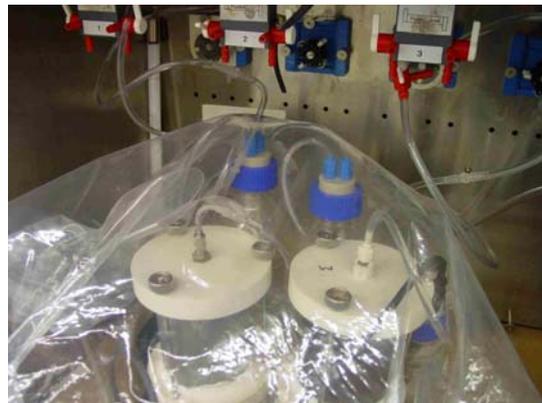


Abb. 8: Versuchseinrichtung für Laborversuche

Abb. 9: Versuchseinrichtung von innen

Die Entnahme von Wasserproben aus den Versuchskreisläufen erfolgte durchschnittlich zwei Mal in der Woche. Da nicht alle Versuche gleich lang dauerten, wurde der Abstand zwischen den Probenahmen nach Bedarf variiert. In den Versuchskreisläufen war nur eine begrenzte Flüssigkeitsmenge enthalten. Um das Verhältnis von Wasser und festem Material möglichst konstant zu halten (Gläser 1994), wurden nicht alle Stoffe bei jeder Probenentnahme analysiert.

Das Probenmaterial für die Laborversuche wurde im Grundwassermessfeld Schaugraben im Bereich der Messstellenreihe T3 (vgl. Abb.3) entnommen. Die Entnahme erfolgte in einer Tiefe von ca. 2,2 m unter Flur. Dieser Bereich befindet sich ganzjährig unterhalb der Grundwasseroberfläche und repräsentiert die Tiefe, über die die meisten Grundwassermessstellen des Messfeldes verfiltert waren (vgl. Tab.1). Zur Probenentnahme wurde eine Grube ausgehoben, in der die Entnahme des Probenmaterials mit Stechzylindern aus Kunststoff erfolgte. Das Volumen der Stechzylinder betrug 800 cm³. Sie wurden später als Gefäße für die Versuche weiterverwendet. Das hatte den Vorteil, dass die Proben nicht in andere Behälter überführt werden mussten und eine weitere Störung des Probenmaterials verhindert werden konnte. Die Probenentnahme wurde so durchgeführt, dass das Probenmaterial möglichst geringen Kontakt mit Sauerstoff hatte, um die anaeroben Verhältnisse in diesem Aquiferbereich wenig zu verändern. Die Stechzylinder waren während der Probenahme einseitig verschlossen und wurden danach luftdicht verpackt. Das Probenmaterial für die Versuche wurde an den in Tabelle 5 genannten Terminen entnommen und wurde bis zum Versuchsbeginn im Kühlschrank gelagert. Das Wasser für die Versuche wurde aus der Messstelle T3-3 entnommen. Vor dem Einfüllen in die Versuchskreisläufe wurde das Wasser mit Stickstoff durchgast, um den bei der Probenahme eingetragenen Sauerstoff zu entfernen.

Tab. 5: Entnahmetermine für die Sedimentproben der Laborversuche

Laborversuch	Probenahmetermin
1	März 2003
2	Juni 2003
3	Juli 2003
4	Juli 2003
5	Januar 2004

2.2.2 Chemische Analysen

Bei der Untersuchung der Wasserproben aus den Feldversuchen und den Laborversuchen wurden die in Tabelle 6 enthaltenen Größen über die angegebenen Verfahren bestimmt. Im Anhang D, Tab. D1 ist die Anfangszusammensetzung der Versuchslösungen bei den Laborversuchen angegeben. Das Wasser wurde jeweils vor den Versuchen aus dem Grundwasser im Messfeld entnommen. Die Anfangslösung variiert entsprechend der Zusammensetzung des Grundwassers. Tabelle D2 im Anhang D enthält die Gehalte von Fe, Mn, POC und Karbonat in der Matrix der Bodenproben für die Laborversuche.

Tab. 6: Chemische Parameter, die bei der Analyse der Wasserproben erfasst wurden und die Bestimmungsmethoden bzw. Geräte

Stoff bzw. Größe	Bestimmungsverfahren
Br ⁻	Ionenchromatographie: IC-DX 120
Cl ⁻	Ionenchromatographie: IC-DX 120
NO ₃ ⁻	Ionenchromatographie: IC-DX 120
SO ₄ ²⁻	Ionenchromatographie: IC-DX 120
NO ₂ ⁻	Photometer Merck SQ 118
NH ₄ ⁺	Photometer Merck SQ 118
DOC	Shimadzu TOC 5050 A
TIC	Shimadzu TOC 5050 A
Na ⁺	Ionenchromatographie: IC-DX 120
K ⁺	Ionenchromatographie: IC-DX 120
Mg ²⁺	Ionenchromatographie: IC-DX 120
Ca ²⁺	Ionenchromatographie: IC-DX 120
Leitfähigkeit	WTW-Sonde 323
pH	WTW-Sonde 323
T[°C]	WTW-Sonde 323

2.2.3 Modellierung der Laborversuche

Für die Modellierung der Laborversuche wurde das Programm PHREEQC (Version 2) (Parkhurst & Appelo 1999) verwendet. Das Programm berechnet über das Gleichgewichtskonstantenverfahren den thermodynamisch stabilsten Zustand im System. Voraussetzung dafür ist die Einstellung eines chemischen Gleichgewichts und die Erfüllung der Massenbilanz (Merkel & Planer-Friedrich 2002).

Für eine Modellierung in PHREEQC muss das zu modellierende System über eine Eingabedatei definiert werden. Diese beinhaltet die Zusammensetzung der Versuchslösung, Temperatur, pH, pe und die Festlegung des Reaktionsgeschehens im System. Die Eingabedatei ist im Anhang E dargestellt. Für eine Gleichgewichtsberechnung wird jedes Mol eines Elementes innerhalb der Phasen eines Systems verteilt und auf diese Weise ein Gleichgewichtszustand berechnet. Neben Gleichgewichtsreaktionen kann PHREEQC auch zur Modellierung von kinetischen Reaktionen, wie im Falle des Nitratabbaus durch die Denitrifikation, verwendet werden. Formulierungen für spezielle Abbauraten können dabei in Form eines Basic Programms in PHREEQC integriert werden. Dies erfolgt über einen BASIC-Interpreter. Mit diesem können Reaktionsraten in der Inputdatei programmiert werden, die die Reaktion optimal abbilden.

Bei Batchreaktionen wird in dem System das Gleichgewicht zwischen der wässrigen Phase und allen beteiligten Reaktionspartnern ermittelt. Vor der Bestimmung des Gleichgewichts laufen die irreversiblen Reaktionen ab, wie z.B. kinetische Reaktionen.

Bei der Denitrifikation unter Beteiligung organischer Substanz wird dem System eine über die Rate gesteuerte Menge an organischer Substanz zugeführt. Nach jeder Zugabe wird in dem System das Gleichgewicht neu berechnet. Solange Nitrat im System enthalten ist und vorhandener Sauerstoff schon abgebaut wurde, führt die Zugabe der organischen Substanz zu einem Nitratabbau.

Der Abbau dieser organischen Substanz mit einhergehender Nitratreduktion kann als Reaktion 1. Ordnung in der folgenden Form beschrieben werden (Gl.24):

$$\frac{ds_c}{dt} = -k_1 s_c \quad (24)$$

s_c organischer Kohlenstoffgehalt [$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$]

k_1 Abbaukonstante [s^{-1}]

Wird eine Abbaurrate auf Grundlage einer Kinetik 1. Ordnung verwendet, hängt der Abbau lediglich von der Konzentration der organischen Substanz bzw. der Reaktionskonstanten ab, nicht aber von der Konzentration des Elektronenakzeptors. Eine differenziertere Steuerung der Abbaureaktionen ist über die Monod-Kinetik möglich. Die Monod-Kinetik (Gl.25) ist die am weitesten verbreitete Formel, um den mikrobiellen Stoffabbau zu beschreiben (Rittmann & VanBriesen 2004).

$$r_k = -r_{\max} \left(\frac{C_d}{K_m + C_d} \right) \quad (25)$$

r_k spezifische Rate [$M \cdot L^{-3} \cdot T^{-1}$]

r_{\max} maximale Rate [T^{-1}]

K_m Konzentration, bei der die Rate die Hälfte der maximalen Rate beträgt [$M \cdot L^{-3}$]

C_d Konzentration des Elektronendonators [$M \cdot L^{-3}$]

Die Formel beschreibt den Abbau für einen Elektronendonator. Die Reaktionen werden sowohl vom Elektronendonator als auch vom Elektronenakzeptor gesteuert. Die beste Methode, um eine mikrobiell katalysierte Redoxreaktion darzustellen, ist daher eine duale Monod-Kinetik (Gl.26). Dabei werden der Einfluss von Elektronendonator und Elektronenakzeptor auf die Reaktion berücksichtigt (Rittmann & VanBriesen 2004). Eine Monod-Kinetik dieser Art wird bei der vorliegenden Modellierung verwendet.

$$r_k = -r_{\max} \left(\frac{C_d}{K_m + C_d} \right) \times \left(\frac{C_a}{K_a + C_a} \right) \quad (26)$$

C_a Konzentration des Elektronenakzeptors [ML^{-3}]

K_a Konzentration, bei der die Rate die Hälfte der maximalen Rate beträgt [ML^{-3}]

Neben der Konzentration von Elektronendonatoren und -akzeptoren kann in die Monod-Kinetik die Konzentration der Mikroorganismen mit einbezogen werden (Salamon 2001, Rittmann & VanBriesen 2004), wie die folgende Gleichung (Gl.27) zeigt.

$$r_k = -r_{\max} \left(\frac{C_d}{K_m + C_d} \right) \times \left(\frac{C_a}{K_a + C_a} \right) \times X \quad (27)$$

X Konzentration der Mikroorganismen [ML^{-3}]

Die Redoxreaktionen in der beschriebenen Redoxsequenz (vgl. Gl.5) werden mikrobiell katalysiert. Bei dem verwendeten Modell wird die Aktivität der Mikroorganismen nicht berücksichtigt, da mikrobielle Untersuchungen nicht Bestandteil der Laborversuche waren.

Im Modell wird jeder Elektronenakzeptorprozess durch einen Ratenausdruck definiert. Diese Ratenausdrücke beschreiben die Abbauraten für den jeweiligen Elektronenakzeptor. Das Modell bildet die Redoxsequenz bis einschliesslich Sulfat als Elektronenakzeptor ab. Die Raten für die einzelnen Elektronenakzeptoren O_2 , NO_3^- , $Mn(IV)$, $Fe(III)$ und SO_4^{2-} (Gl. 6-10) werden durch einen „Abbauratenbegriff“ auf Grundlage der dualen Monod-Kinetik separat abgebildet (Prommer 2002). Diese Ratenausdrücke werden von den Gleichungen 28-32 beschrieben. Auf diese Weise werden die redoxsensitiven Spezies entsprechend der Redoxsequenzierung im

Grundwasser abgebaut. Die duale Monod-Kinetik in den Abbauraten wird durch einen oder mehrere Inhibitorterme ergänzt. Diese steuern, wie weit die Konzentration eines Elektronenakzeptors sinken muss, damit der Abbau des in der Redoxsequenz folgenden Akzeptors beginnt, z.B. ab welcher Sauerstoffkonzentration die Nitratreduktion beginnt. Entsprechend der Redoxsequenzierung im Grundwasser werden die Abbauratenbegriffe für die weniger favorisierten Elektronenakzeptoren am Ende der Redoxsequenz länger, da mehr Elektronenakzeptoren inhibiert werden müssen als am Anfang. Die Modellierung des Nitratabbaus erfolgt durch Anpassung des Nitratabbaus im Modell an den Nitratabbau in den Reaktroversuchen.

$$r_{kO_2} = -r_{\max O_2} \left(\frac{C_{Orgc}}{K_{Orgc} + C_{Orgc}} \right) \times \left(\frac{C_{O_2}}{K_{O_2} + C_{O_2}} \right) \quad (28)$$

$$r_{kNO_3^-} = -r_{\max NO_3^-} \left(\frac{C_{Orgc}}{K_{Orgc} + C_{Orgc}} \right) \times \left(\frac{C_{NO_3^-}}{K_{NO_3^-} + C_{NO_3^-}} \right) \times \left(\frac{K_{inhO_2}}{K_{inhO_2} + C_{O_2}} \right) \quad (29)$$

$$r_{kMn(IV)} = -r_{\max Mn(IV)} \left(\frac{C_{Orgc}}{K_{Orgc} + C_{Orgc}} \right) \times \left(\frac{C_{Mn(IV)}}{K_{Mn(IV)} + C_{Mn(IV)}} \right) \times \left(\frac{K_{inhO_2}}{K_{inhO_2} + C_{O_2}} \right) \times \left(\frac{K_{inhNO_3^-}}{K_{inhNO_3^-} + C_{NO_3^-}} \right) \quad (30)$$

$$r_{kFe(III)} = -r_{\max Fe(III)} \left(\frac{C_{Orgc}}{K_{Orgc} + C_{Orgc}} \right) \times \left(\frac{C_{Fe(III)}}{K_{Fe(III)} + C_{Fe(III)}} \right) \times \left(\frac{K_{inhO_2}}{K_{inhO_2} + C_{O_2}} \right) \times \left(\frac{K_{inhNO_3^-}}{K_{inhNO_3^-} + C_{NO_3^-}} \right) \quad (31)$$

$$\begin{aligned} & \times \left(\frac{K_{inhMn(IV)}}{K_{inhMn(IV)} + C_{Mn(IV)}} \right) \\ r_{kSO_4^{2-}} = & -r_{\max SO_4^{2-}} \left(\frac{C_{Orgc}}{K_{Orgc} + C_{Orgc}} \right) \times \left(\frac{C_{SO_4^{2-}}}{K_{SO_4^{2-}} + C_{SO_4^{2-}}} \right) \times \left(\frac{K_{inhO_2}}{K_{inhO_2} + C_{O_2}} \right) \times \left(\frac{K_{inhNO_3^-}}{K_{inhNO_3^-} + C_{NO_3^-}} \right) \quad (32) \\ & \times \left(\frac{K_{inhMn(IV)}}{K_{inhMn(IV)} + C_{Mn(IV)}} \right) \times \left(\frac{K_{inhFe(III)}}{K_{inhFe(III)} + C_{Fe(III)}} \right) \end{aligned}$$

$$r_{k O_2, NO_3^-, Mn(IV), Fe(III), SO_4^{2-}} = \text{spezifische Rate [M*L}^{-3}\text{*T}^{-1}\text{]}$$

$$C_{Orgc, O_2, NO_3^-, Mn(IV), Fe(III), SO_4^{2-}} = \text{Konzentration [M*L}^{-3}\text{]}$$

$$-r_{\max O_2, NO_3^-, Mn(IV), Fe(III), SO_4^{2-}} = \text{maximale Rate [T}^{-1}\text{]}$$

$$K_{inh O_2, inh NO_3^-, inh Mn(IV), inh Fe(III)} = \text{Inhibitor Konstanten}$$

$$K_{Orgc, O_2, NO_3^-, Mn(IV), Fe(III), SO_4^{2-}} = \text{Konzentration, bei der die Rate die Hälfte der maximalen Rate beträgt [M*L}^{-3}\text{]}$$

Die organische Substanz kann in den Laborversuchen partikulär oder gelöst vorliegen. Für die Modellierung wird davon ausgegangen, dass die gelöste organische Substanz im System durch

Lösung aus der partikulären Substanz hervorgegangen ist. Die Lösung partikulärer organischer Substanz zu gelöster organischer Substanz wird über die folgende Funktion gesteuert (Gl. 33) (Prommer 2002, Wriedt 2004).

$$r_{\text{dis}} = k_{\text{dis}} * (C_{\text{porg}} - C_{\text{org}}) \quad (33)$$

r_{dis} [M*L⁻³*T⁻¹] Transferrate von lösbarer partikulärer zu gelöster organischer Substanz

k_{dis} [T⁻¹] Koeffizient der Transferrate

C_{porg} [M*L⁻³] lösbare partikuläre organische Substanz

C_{org} [M*L⁻³] gelöste organische Substanz

Um die wechselnden Versuchstemperaturen im Modell abbilden zu können, kann mit dem Befehl *Reaction_Temperature* in jedem Reaktionsschritt die Temperatur einzeln festgelegt werden. Dadurch werden im Modell bei Temperaturunterschieden während der Versuche die Gleichgewichtskonstanten angepasst. Um die Geschwindigkeitskonstanten der kinetischen Reaktionen anzupassen, wurde in das Modell die Arrheniusfunktion (Gl.34) implementiert, die definiert, wie sich die Geschwindigkeitskonstante aufgrund von Temperaturunterschieden verändert. Sie berechnet anhand der Temperaturdifferenz und der Aktivierungsenergie eine neue Geschwindigkeitskonstante für die entsprechende Temperatur (Focht 1974, Bechmann & Schmidt 2001).

$$k_{T_2} = k_{T_1} \times e^{-\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} \quad (34)$$

k_{T_1} Geschwindigkeitskonstante bei T1 [T⁻¹]

k_{T_2} Geschwindigkeitskonstante bei T2 [T⁻¹]

T1, T2 Temperaturen [K]

E_A Arrheniussche Aktivierungsenergie [J*mol⁻¹]

R allgemeine Gaskonstante, 8,314 [J*mol⁻¹*K⁻¹]

3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

3.1 Feldversuche

Zur Bestimmung des Nitratabbaus im Messfeld Schaugraben wurden zwei Tracerversuche im oberflächennahen Grundwasser durchgeführt. Als Tracersubstanzen wurden Kaliumnitrat und Kaliumbromid verwendet. Die Bestimmung des Nitratabbaus erfolgte summarisch über das Massenverhältnis von Bromid und Nitrat. Der erste Tracerversuch fand im Sommer 2001 statt, der zweite im Winter 2002/03. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Tracerversuche und die Entwicklung der chemischen Parameter an den Messstellen dargestellt und Abbauraten für Nitrat ermittelt.

3.1.1 Tracerversuch 1

3.1.1.1 Ergebnisse

Bei dem ersten Tracerversuch wurde zu Versuchsbeginn am 06.06.2001 die Tracerlösung in die Messstelle T0-1 eingegeben.

Die Grundwasserfließrichtung lag bei 317°. Abbildung 10 zeigt den Temperaturgang im Grundwasser an der Messstelle GM 1. Die Grundwassertemperaturen sind im Anhang B, Tab. B2 dargestellt. Die Maximaltemperatur im Untersuchungszeitraum lag bei 14,6 °C, die Minimaltemperatur bei 4,5 °C. Im Mittel lag sie bei 12,1 °C. Der Jahresgang der Temperatur an dieser Messstelle zeigte deutliche saisonale Amplituden, die eine starke Abhängigkeit der Temperatur im oberflächennahen Grundwasser von der Lufttemperatur zeigen.

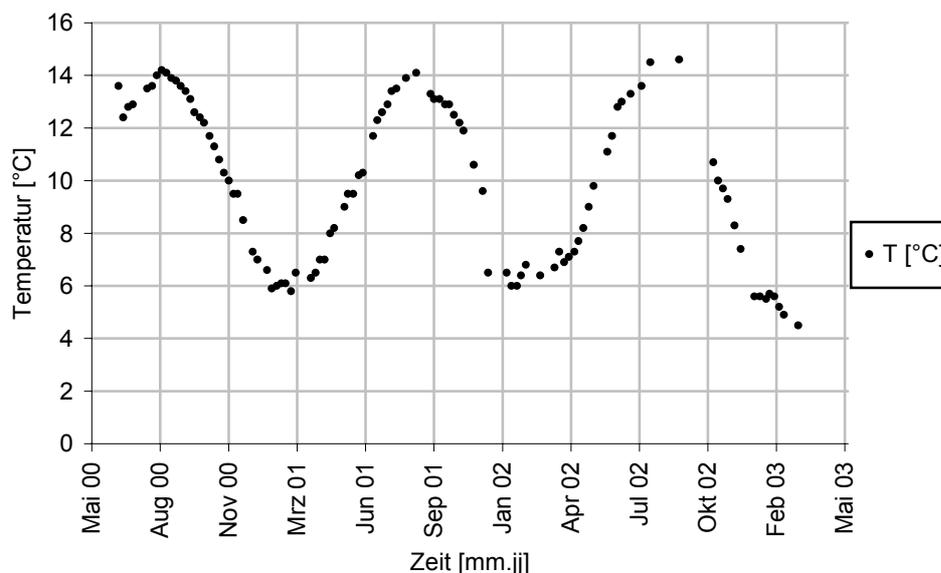


Abb. 10: Gang der Grundwassertemperatur während des Untersuchungszeitraumes gemessen von Mai 2000 bis Mai 2003 an der Messstelle GM 1

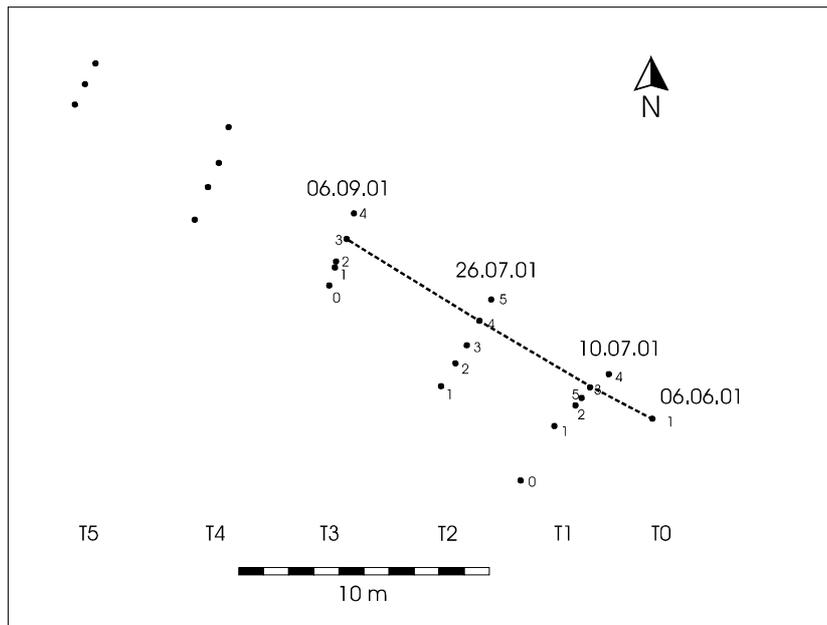


Abb. 11: Tracerversuch 1; die Zeitangaben beschreiben den Zeitpunkt der Tracereingabe an der Messstelle T0-1 bzw. den Zeitpunkt des Bromidpeaks an den Messstellen T1-3, T2-4 und T3-3

Im Messfeld wurden an den Messstellen T1-3, T2-4 und T3-3 Tracerdurchgänge gemessen (Abb.11). An den anderen Messstellen konnten keine Tracerdurchgänge verzeichnet werden, da die seitliche Ausbreitung der Tracerwolke zu gering war, um in angrenzenden Messstellen erfasst werden zu können.

Die Abbildungen 12-14 zeigen die Durchbruchskurven des Bromid- und Nitrattracers an den Messstellen T1-3, T2-4 und T3-3. An allen Messstellen waren in den Durchbruchskurven die Bromidkonzentrationen höher als die Nitratkonzentrationen. Dies entsprach den Erwartungen, da Nitrat im Gegensatz zu Bromid Abbauprozessen unterliegt. Die maximale Konzentration der Ionen in den Durchbruchskurven nahm mit zunehmender Entfernung der Messstellen von der Eingabestelle ab. Die Konzentration des Peak an Messstelle T3-3 war mit $10,7 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ungefähr halb so hoch wie der Peak an Messstelle T1-3 ($21,1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$). Durch den Einfluss der Dispersion auf die Ausbreitung der Tracerwolke im Grundwasser verteilte sich der Tracer auf ein größeres Volumen und die maximalen Konzentrationen verringerten sich. Die Konzentrationen von Bromid, Tracer-Nitrat-N und Gesamt-Nitrat-N sind im Anhang C, Tab. C1, Tab. C3 und Tab. C5 dargestellt. Im Zusammenhang mit den Feldversuchen ist mit Nitrat-N das Nitrat aus der Tracereingabe gemeint. Das Gesamt-Nitrat enthält zusätzlich aus anderen Quellen stammendes Nitrat.

Die Durchbruchskurven des Nitrattracers unterschieden sich deutlich von den Bromiddurchbruchskurven. Die Bromiddurchbruchskurven zeigten an allen Messstellen einen Konzentrationsverlauf, wie er für Durchbruchskurven typisch ist. Die Bromidkurven wichen allerdings von der idealen Gestalt einer Durchbruchskurve ab, die einer Gauss'schen Normalverteilung entspricht. An Messstelle T1-3 waren zu den drei Bestimmungsterminen vor dem Peak die Bromidkonzentrationen ähnlich. Dadurch entstand in der Durchbruchskurve ein

Absatz. Die Bromiddurchbruchskurve an Messstelle T2-4 hatte einen Hauptpeak und einen Nachpeak. An Messstelle T3-3 hatte die Bromiddurchbruchskurve eine eher konvexe Gestalt mit einem weniger ausgeprägten Peak. Für Nitrat konnte nur an der Messstelle T1-3 ein deutlicher Durchgang gemessen werden. Der Peak lag bei einer Konzentration von $14 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. An den anderen beiden Messstellen wurde parallel zu den Bromiddurchbruchskurven auch Nitrattracer gemessen. Allerdings war die Konzentration an diesen Messstellen sehr gering. Die Peaks lagen bei $0,41 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (T2-4) und $0,62 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (T3-3).

Die Dauer der Tracerdurchgänge an den Messstellen war unterschiedlich. An Messstelle T1-3 dauerte der Tracerdurchgang 65 Tage, der Peak lag 34 Tage nach der Eingabe. An Messstelle T2-4 dauerte der Tracerdurchgang 77 Tage mit einem Peak 50 Tage nach Eingabe und an T3-3 dauerte der Tracerdurchgang 50 Tage, d.h. der Peak war dort 92 Tage nach Eingabe des Tracers zu verzeichnen.

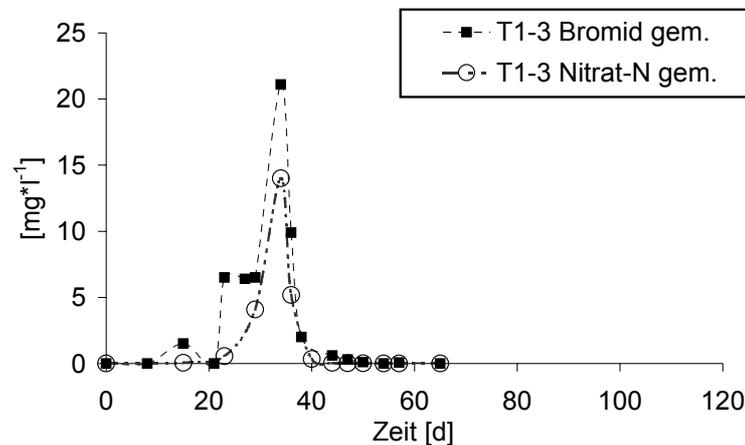


Abb. 12: Tracerdurchbruchskurven an der Messstelle T1-3, Bromid-Konzentration gemessen (gem.), Nitrat-Konzentration gemessen (gem.)

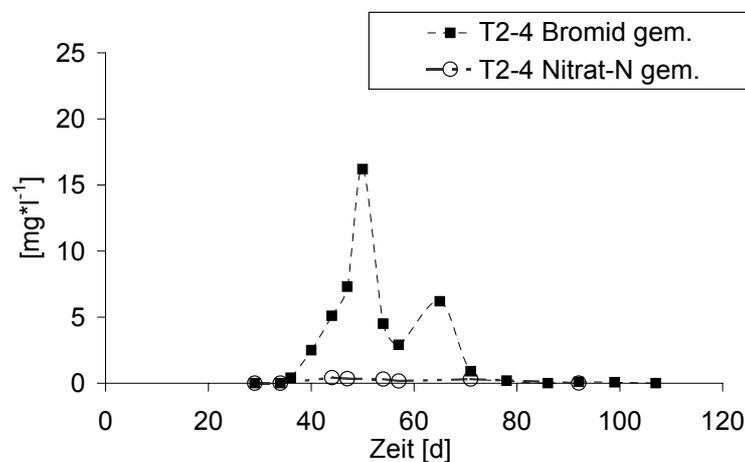


Abb. 13: Tracerdurchbruchskurven an der Messstelle T2-4, Bromid-Konzentration gemessen (gem.), Nitrat-Konzentration gemessen (gem.)

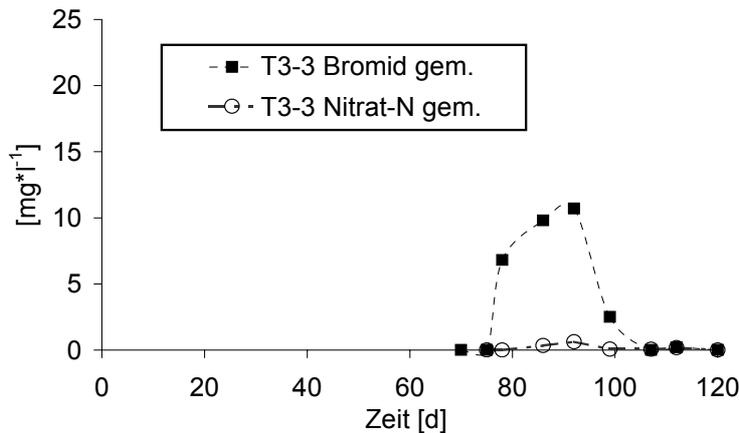


Abb. 14: Tracerdurchbruchskurven an der Messstelle T3-3 Bromid-Konzentration gemessen (gem.), Nitrat-Konzentration gemessen (gem.)

Um eine Aussage darüber zu erhalten, ob der Nitratabbau in Form der heterotrophen oder autotrophen Denitrifikation abläuft, wurden die jeweiligen Reaktionsprodukte HCO_3^- bzw. SO_4^{2-} untersucht. HCO_3^- wurde als TIC (Total Inorganic Carbon) erfasst.

Die TIC Konzentration an der Messstelle T1-3 (Abb.15) stieg von $3,91 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ am 2.Tag bis $5,65 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ am 36. Tag an. Danach blieb sie bis zum Ende des Tracerdurchgangs an Messstelle T1-3 bei einer Konzentration von ca. $5 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$. Die SO_4^{2-} Konzentration lag im Mittel bei $1,7 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$. Am 15. und am 50. Tag lagen höhere Werte von $1,93$ bzw. $1,83 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ vor. Die Ca^{2+} Konzentration variierte während des Tracerdurchgangs an dieser Messstelle sehr stark. Der höchste Wert lag am 23. Tag bei $3,97 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$, der niedrigste am 50. bei $2,38 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$. Der pH-Wert nahm während des Tracerdurchgangs von $6,9$ auf $6,8$ ab. Der Anstieg der TIC-Konzentration an dieser Messstelle ist ein Anzeichen dafür, dass Nitrat über den Prozess der heterotrophen Denitrifikation abgebaut wird. Die Sulfatkonzentration stieg weniger deutlich, und das auch nur an zwei Terminen. Die Anzeichen für die autotrophe Denitrifikation waren also weniger deutlich ausgeprägt. Die dazugehörigen Messwerte sind im Anhang C, Tab. C2 dargestellt.

An der Messstelle T2-4 (Abb.16) lag die SO_4^{2-} Konzentration zwischen dem 29. Tag und dem 54. Tag bei ca. $0,9 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$, nur am 40. Tag lag mit $1,17 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ ein höherer Wert vor. Am 65. Tag stieg die Konzentration auf $1,25 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ an und erhöhte sich am 92. Tag auf $1,38 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$. Danach sank die SO_4^{2-} -Konzentration an dieser Messstelle wieder auf Werte um $0,5 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$. Die Ca^{2+} -Konzentration an dieser Messstelle variierte sehr stark. An 29. Tag betrug sie $2,06 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ und stieg bis zum 44. Tag auf $2,95 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ an. Bis zum 71. Tag sank die Ca^{2+} -Konzentration auf $1,63 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ und verblieb bei einem mittleren Wert von $2,2 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$. Während des Tracerdurchgangs an dieser Messstelle ging der pH-Wert von $6,8$ auf $6,7$ zurück. Die TIC-Konzentration wurde an dieser Messstelle nicht bestimmt. Die Sulfatkonzentration stieg im Versuchsverlauf an, ein Anzeichen für den Nitratabbau über die autotrophe Denitrifikation. Die Werte von dieser Messstelle sind im Anhang C, Tab. C4 dargestellt.

Während des Tracerdurchganges an Messstelle T3-3 (Abb.17) lag der TIC-Wert am 78. Tag bei $3,19 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$. Bis zum 112. Tag stieg die TIC-Konzentration auf $3,43 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ an und sank bis zum 120. Tag wieder auf $3,26 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ab. Die Konzentration von SO_4^{2-} betrug am 78. Tag $1,24 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, sie stieg dann zum 99. Tag auf $1,57 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ und sank bis zum 120. Tag auf $1,04 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ wieder ab. Die Ca^{2+} -Konzentration lag am 78. Tag bei $2,37 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$. Bis zum 99. Tag stieg sie auf $3,16 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ an und sank dann bis zum 120. Tag auf $2,74 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ab. Der pH-Wert sank während des Tracerdurchgangs von 6,8 auf 6,6 ab. Es kam an dieser Messstelle sowohl zu einem Anstieg der TIC-Konzentration als auch zu einer Erhöhung der Sulfatkonzentration. Es liegen daher Anzeichen für das Abflauen beider möglichen Denitrifikationsvarianten vor. Diese Messwerte sind im Anhang C, Tab. C6 verzeichnet.

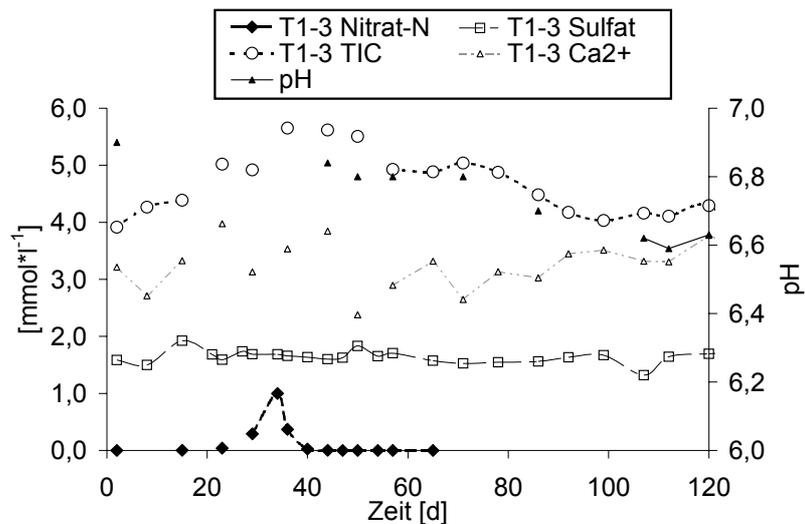


Abb. 15: Tracerversuch 1, Messstelle T1-3, Konzentration von Nitrat-N, Sulfat, TIC, Ca^{2+} und pH-Wert

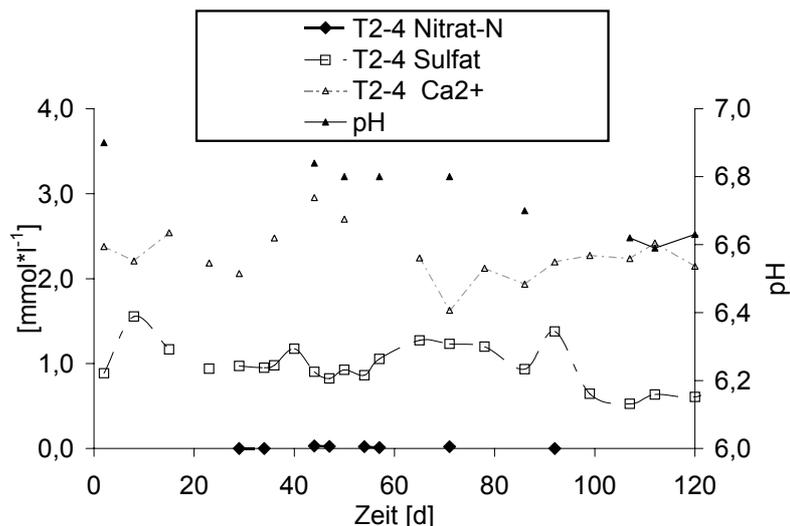


Abb. 16: Tracerversuch 1, Messstelle T2-4, Konzentration von Nitrat-N, Sulfat, TIC, Ca^{2+} und pH-Wert

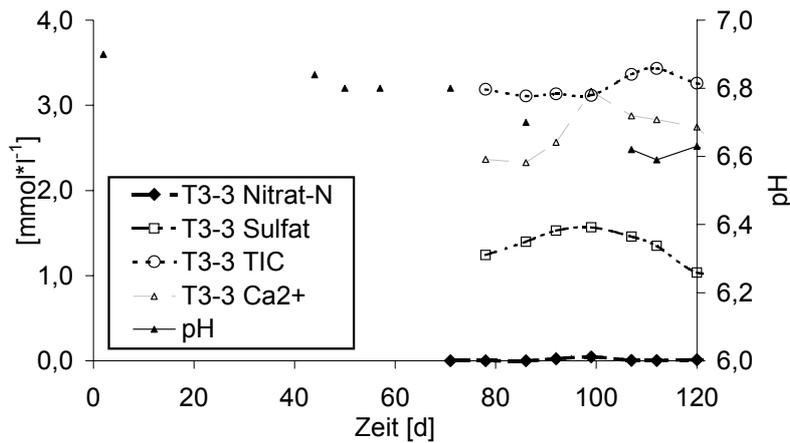


Abb. 17: Tracerversuch 1, Messstelle T3-3, Konzentration von Nitrat-N, Sulfat, TIC, Ca²⁺ und pH-Wert

3.1.1.2 Modellierung

Die Bromiddurchbruchskurven von Tracerversuch 1 wurden mit dem Modell Visual CXTFIT zur Bestimmung von Abstandsgeschwindigkeit, longitudinalem Dispersionskoeffizienten und Tracermasse invers modelliert (Abb.18). Die gemessenen und modellierten Bromidkonzentrationen sind im Anhang C, Tab. C11 zu finden.

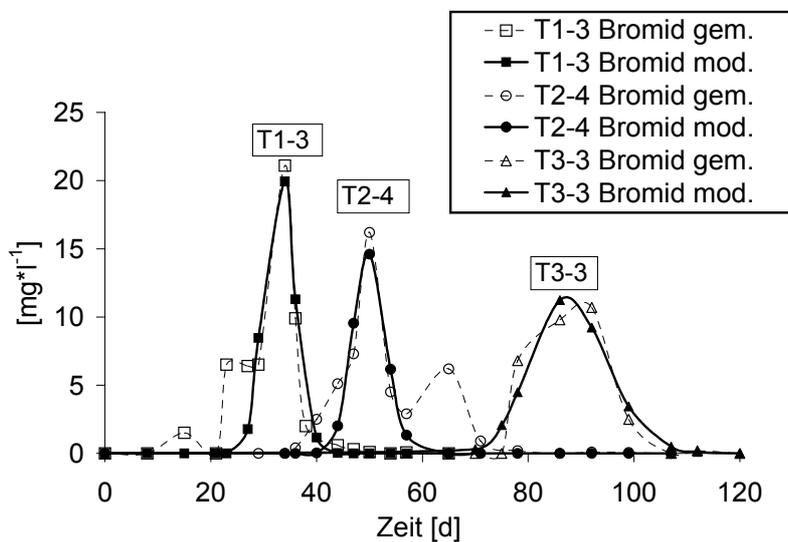


Abb. 18: Durchbruchskurven von Bromid, gemessen und invers modelliert

Bei der inversen Modellierung nähert das Modell eine Durchbruchskurve an die gemessenen Werte aus dem Tracerversuch an. Die Übereinstimmung der gemessenen und modellierten Werte lässt sich anhand des Regressionskoeffizienten r^2 (Gl. 35) (Toride *et al.* 1995) erkennen. Die Ergebnisse der Modellierung sind in Tabelle 7 angeführt.

$$r^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (C_i - f_i)^2}{\sum_{i=1}^N (C_i - \bar{C})^2} \quad (35)$$

C_i	gemessene Werte
f_i	modellierte Werte
\bar{C}	Mittelwert der gemessenen Werte

Tab. 7: Ergebnisse der Modellierung von Tracerversuch 1 (Bromid)

Modellierung	r^2	v_a [m*d ⁻¹]	D_L [m*d ⁻¹]	A [m ²]	ε	P [mg*l ⁻¹ *d]	Bromidmasse [g]
T1-3	0,8478	0,084	0,0008	10	0,2	155	26,04
T2-4	0,7592	0,15	0,0024	10	0,2	113	33,90
T3-3	0,9125	0,16	0,0074	10	0,2	205	65,60

Je näher der Wert von r^2 an 1 liegt, desto besser ist die Anpassung der modellierten an die gemessenen Werte. Die vom Modell berechnete Abstandsgeschwindigkeit, v_a , lag bei T2-4 und T3-3 bei 0,15 bzw. 0,16 m*d⁻¹, bei T1-3 war sie mit 0,84 m*d⁻¹ nur etwa halb so gross. Der berechnete longitudinale Dispersionskoeffizient D_L nahm bei den Durchbruchkurven mit zunehmender Entfernung von der Eingabestelle zu. Die durchströmte Fläche wurde mit $A=10\text{m}^2$ und die effektive Porosität mit $\varepsilon=0,2$ festgelegt. A und n_f sind Schätzgrößen. A ergibt sich aus der Mächtigkeit des oberen Grundwasserleiters von 5 m und dem Abstand zwischen den Messstellen in den Messstellenreihen von 1 m zu jeder Seite. Da der Tracer in jeder Messstellenreihe nur in einer Messstelle festgestellt werden konnte, wurde die Entfernung zwischen den Messstellen als maximale seitliche Ausbreitung angenommen.

Die bei Versuchsbeginn eingegebene Bromidmasse betrug 110 g. Der anhand dieses Verfahrens festgestellte Massenwiederfund an den einzelnen Messstellen für den Bromidtracer war sehr unterschiedlich. An Messstelle T3-3 war der Wiederfund mit 65,6 g am größten, an den Messstellen T2-4 und T1-3 war er mit 33,9 g bzw. 26,04 g deutlich geringer. Die Ursache für die erheblichen Differenzen bei dem Wiederfund war in den Ergebnissen der Parameterbestimmung und in der Gestalt der Durchbruchkurven begründet. Die Parameterbestimmung mit Visual CXTFIT führte bei den einzelnen Messstellen zu unterschiedlichen Abstandsgeschwindigkeiten. Mögliche Ursache dafür ist der Einfluss der räumlichen Heterogenität des Untergrundes auf die hydraulische Durchlässigkeit (Englert *et al.* 2000). Die unterschiedlichen Abstandsgeschwindigkeiten an den Messstellen sind eine Ursache für die Unterschiede bei der ermittelten Tracermasse (Gl.29), da der Betrag der Abstandsgeschwindigkeit in die Gleichung zur Berechnung der Masse einging. Darüber hinaus

waren die Werte für P an den Messstellen sehr unterschiedlich. Beim Vergleich der modellierten mit den gemessenen Durchbruchskurven wurde deutlich, dass an den Messstellen T1-3 und T2-4 die Unregelmäßigkeiten in den gemessenen Durchbruchskurven durch das Modell nur schlecht abgebildet werden konnten. Anhand der Modellierung kam es zu grossen Differenzen bei der Bestimmung des Wertes P. Die von der Gauß-Verteilung abweichende Gestalt der gemessenen Durchbruchskurven kann durch Lagerungsunterschiede bzw. Hindernisse in der Struktur des Sandkörpers des Messfeldes erklärt werden. Bei der hier erfolgten tiefenintegrierten Beprobung nehmen die Auswirkungen von Unterschieden in der Struktur des Sandkörpers auf die Gestalt der Durchbruchskurve zu, da es so zu einer stärkeren Durchmischung von Wasserschichten kommen kann als bei einer punktspezifischen Beprobung (Appelo 1999). Die Ursache für eine Durchbruchskurve mit zwei Peaks, wie bei Messstelle T2-4, könnte auf ein Hindernis, z.B. einen Tonkörper zurückzuführen sein (Appelo 1999). Bei der Sondierung des Geländes wurden im Bereich der Messstellen keine derartigen Sedimente gefunden. Allerdings ist es bei der Anzahl der durchgeführten Sondierungen nicht möglich, das Vorkommen anderer Sedimentbereiche kleineren Ausmaßes im Sandkörper auszuschließen.

3.1.1.3 Massenbestimmung

Um die Unregelmäßigkeiten in den Durchbruchskurven, die das Modell nicht abbilden kann, erfassen zu können, wurde die Massenbestimmung durch Integration der Flächeninhalte unter den Durchbruchskurven vorgenommen. Sollen die Ergebnisse der Massenbestimmung von Gleichung 21 miteinander verglichen werden, ist es notwendig, eine einheitliche Abstandsgeschwindigkeit für alle Messstellen festzulegen. Dies ist eine Voraussetzung für die Anwendung analytischer Lösungen der Transportgleichung. Als Abstandsgeschwindigkeit wurde der Mittelwert aus den Abstandsgeschwindigkeiten der Parameterbestimmung an den Messstellen T1-3, T2-4 und T3-3 mit $0,13 \text{ m}\cdot\text{d}^{-1}$ festgelegt. Für Fläche und Porosität wurden die gleichen Werte wie bei der Modellierung gewählt.

Tab. 8: Tracerversuch 1; Massenbestimmung der Bromiddurchbruchskurven anhand der Flächeninhalte

Messstelle	P-integriert [mg·l ⁻¹ ·d]	A [m ²]	ε	v _a [m·d ⁻¹]	Bromidmasse [g]
T1-3	186,5	10	0,2	0,13	48,49
T2-4	191,2	10	0,2	0,13	49,71
T3-3	209,2	10	0,2	0,13	54,39

Die Werte für P-integriert der verschiedenen Messstellen stimmten bei Verwendung einer einheitlichen Abstandsgeschwindigkeit (Tab.8) untereinander besser überein, als die von Visual CXTFIT berechneten Werte für P. Die Wiederfindungsrate von Bromid an der Messstelle T3-3 (54,39 g), die am weitesten von der Eingabestelle entfernt liegt, war höher als an den beiden

anderen Messstellen T1-3 (48,49 g) und T2-4 (49,71 g). Bromid, als konservativer Tracer, unterliegt im Grundwasser keinen Abbau- oder Anlagerungsprozessen. An den einzelnen Messstellen müssten daher die Durchbruchkurven derselben Bromidmasse entsprechen (Kinzelbach 1992). Möglicherweise ist die Massenbilanz an dem am weitesten entfernten Brunnen am besten, da hier - auf das durchströmte Volumen bezogen - ein integraler Wert vorliegt, wohingegen die näher gelegenen Messstellen nur partiell angeströmt werden. Bei Durchbruchkurven, die von der Gestalt der Gauss-Kurve abweichen, ist die Integration der Konzentrationen der Durchbruchkurve zur Massenbestimmung besser geeignet als die Massenbestimmung anhand der Modellierung.

Tab. 9: Tracerversuch 1; Massenbestimmung der Nitratdurchbruchkurven anhand der Flächeninhalte

Messstelle	P-integriert [mg*l ⁻¹ *d]	A [m ²]	ε	v _a [m*d ⁻¹]	Nitratmasse [g]
T1-3	82,44	10	0,2	0,13	21,44
T2-4	7,63	10	0,2	0,13	1,98
T3-3	8,41	10	0,2	0,13	2,19

Die Integration der Nitratdurchbruchkurven für die Massenbestimmung ergab im Vergleich zu Bromid deutlich geringere Wiederfunde (Tab.9). An der Messstelle T1-3 lag die rückgerechnete Masse für Nitrat bei 21,44 g. An den Messstellen T2-4 und T3-3 wurden entsprechend den sehr niedrigen Nitratkonzentrationen nur sehr geringe Massen von 1,98 g bzw. 2,19 g berechnet. Der Nitratwiederfund war gegenüber Bromid deutlich geringer und nahm zudem innerhalb des Messfeldes mit Entfernung von der Eingabestelle und zunehmender Verweilzeit im Aquifer ab. Das wird deutlich, wenn man den Wert von Messstelle T1-3 (21,44 g) mit den Messstellen T2-4 (1,98 g) und T3-3 (2,19 g) vergleicht.

3.1.1.4 Nitratabbauraten

Der relative Nitratabbau bei Tracerversuch 1 (Tab.10) wurde anhand des Verhältnisses der rückgerechneten Tracermassen für Bromid und Nitrat-N summarisch bestimmt. An Messstelle T1-3 wurden 55,79 % des Nitrats abgebaut. An den beiden anderen Messstellen ist mit 96,01 % bzw. 95,98 % gegenüber Bromid fast das gesamte Nitrat abgebaut worden.

Tab. 10: Relativer Nitratabbau an den Messstellen

Messstelle	Bromidmasse [g]	Nitratmasse [g]	Nitratabbau %
T1-3	48,49	21,44	55,79
T2-4	49,71	1,98	96,01
T3-3	54,39	2,19	95,98

In Tabelle 11 ist eine volumenbezogene Nitratabbaurate für den Tracerversuch 1 dargestellt. Dazu wurde der prozentuale Nitratabbau, der anhand der Messkurven bestimmt wurde, auf die gesamte Eingabemasse an Nitratstickstoff von 110 g bezogen. Da zwischen den Messstellen T2-4 und T3-3 kein weiterer Nitratabbau gemessen werden konnte, wurde die Abbaurate nur bezogen auf die Tracerdurchgänge an den Messstellen T1-3 und T2-4 ermittelt. An den beiden Messstellen wurde die abgebaute Masse an Nitratstickstoff durch die Zeit von der Tracereingabe bis zum Ende des Tracerdurchgangs an der jeweiligen Messstelle dividiert. Der auf diese Weise ermittelte Abbau pro Tag wurde durch die Abflussmenge pro Tag geteilt, die auf die angenommene durchströmte Fläche bezogen war. Auf diese Weise erhält man einen volumenbezogenen Nitratabbau für die Zeiträume der Tracerdurchgänge an den ersten beiden Messstellen. Die für diesen Zeitraum an Messstelle T2-4 ermittelte Rate beträgt $0,158 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ($0,011 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$). Die Rate für den Zeitraum des Tracerdurchgangs an Messstelle T1-3 ist mit $0,151 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ etwas geringer. Das entspricht einem täglichen Abbau von $3,63 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ (T1-3) bzw. $3,80 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ (T2-4).

Tab. 11: Tracerversuch 1; Nitratabbauraten bezogen auf Eingabemasse

Messstelle		T1-3	T2-4
Nitratabbau	%	55,79	96,01
Eingabemasse	[g]	110	110
Nitratabbau	[g]	61,4	105,6
Dauer Tracerdurchgang	[d]	65	107
durchflossene Fläche	[m ²]	10	10
Porosität		0,2	0,2
Abstandsgeschwindigkeit, v_a	[m*d ⁻¹]	0,13	0,13
Abflussmenge	[l*d ⁻¹]	260	260
	[g*d ⁻¹]	0,945	0,987
	[g*l ⁻¹ *d ⁻¹]	0,0036	0,0038
Nitratabbaurate	[mg*l ⁻¹ *d ⁻¹]	3,63	3,80
	[mg*l ⁻¹ *h ⁻¹]	0,151	0,158
	[mmol*l ⁻¹ *h ⁻¹]	0,011	0,011

3.1.2 Tracerversuch 2

3.1.2.1 Ergebnisse

Bei Tracerversuch 2 wurde die Tracerlösung am 13.11.02 in die Messstelle T0-1 eingegeben. An den Messstellen T1-2 und T1-5 wurden Tracerdurchgänge gemessen (Abb.19). Die Grundwasserfließrichtung lag bei diesem Versuch bei 312°. Die mittlere Temperatur im Grundwasser lag in diesem Zeitraum bei 8,9°C.

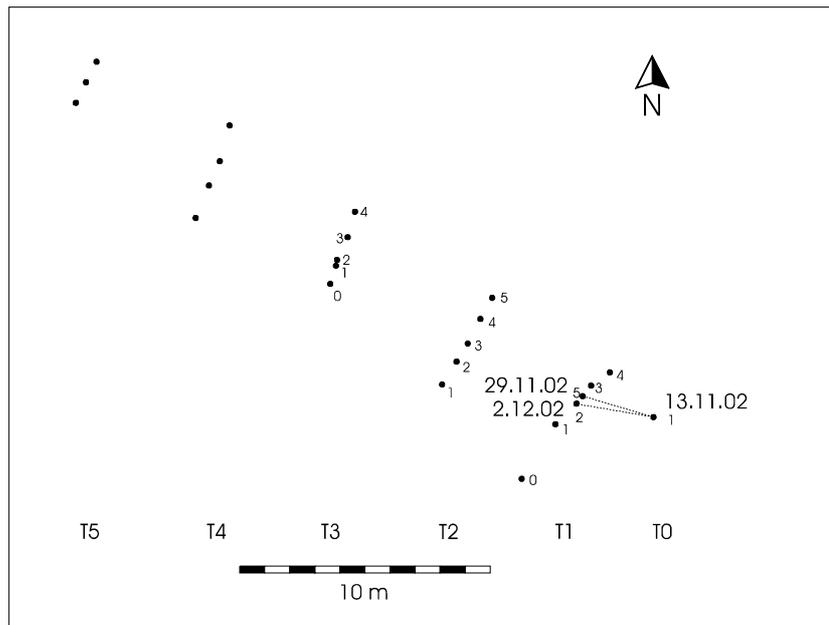


Abb. 19: Tracerversuch 2; die Zeitangaben beschreiben den Zeitpunkt der Tracereingabe (T0-1) bzw. den Zeitpunkt des Bromidpeaks an den Messstellen T1-2 und T1-5

Die Messstellen T1-2 und T1-5 befinden sich im Messfeld in derselben Messstellenreihe, sind aber über unterschiedliche Tiefenstufen verfiltert. Über T1-2 wird die Tiefe von 1,74 – 2,74 m unter Flur beprobt und über T1-5 von 2,81- 3,81 m unter Flur. An der Messstelle T1-2 (Abb.20) lag die maximale Bromidkonzentration bei $19,20 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, an Messstelle T1-5 (Abb.21) lag sie deutlich höher bei $65,02 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Die Nitrat-Peaks betragen $18,8 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (T1-2) und $64,92 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (T1-5). Die Durchbruchkurven des Nitrats hatten an den beiden Messstellen eine ähnliche Gestalt wie die Bromidkurven. Sie hatten aber etwas niedrigere Konzentrationen. Dies entsprach aufgrund des Nitratabbaus den Erwartungen. Der Peak der Durchbruchkurven an Messstelle T1-2 trat 3 Tage später auf als der an Messstelle T1-5. An beiden Messstellen verlief der Konzentrationsanstieg der Tracersubstanzen zur Maximalkonzentration der Durchbruchskurve langsamer als der Konzentrationsrückgang. Der Tracerdurchgang dauerte an beiden Messstellen 35 Tage. Auf die Gründe für den unterschiedlichen Konzentrationsverlauf an den beiden Messstellen wird im Weiteren eingegangen. Die Konzentrationen von Bromid, Tracer-Nitrat-N und Gesamt-Nitrat-N sind im Anhang C, Tab. C7 und Tab. C9 dargestellt.

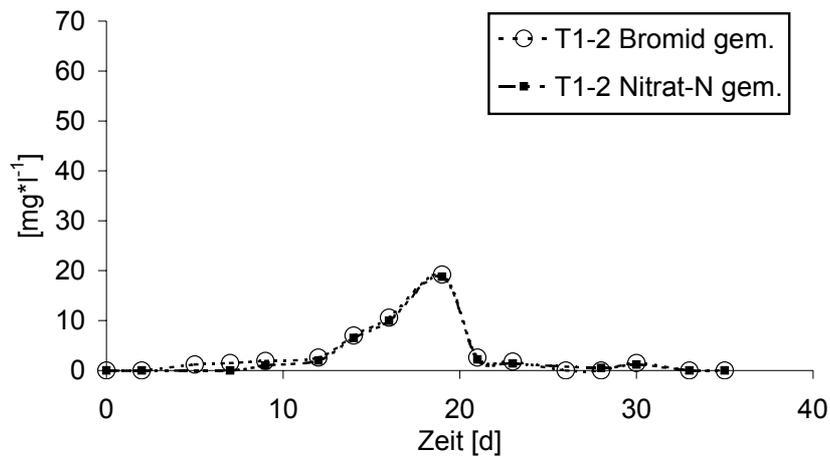


Abb. 20: Tracerdurchbruchkurven an der Messstelle T1-2, Bromid-Konzentration gemessen (gem.), Nitrat-Konzentration gemessen (gem.)

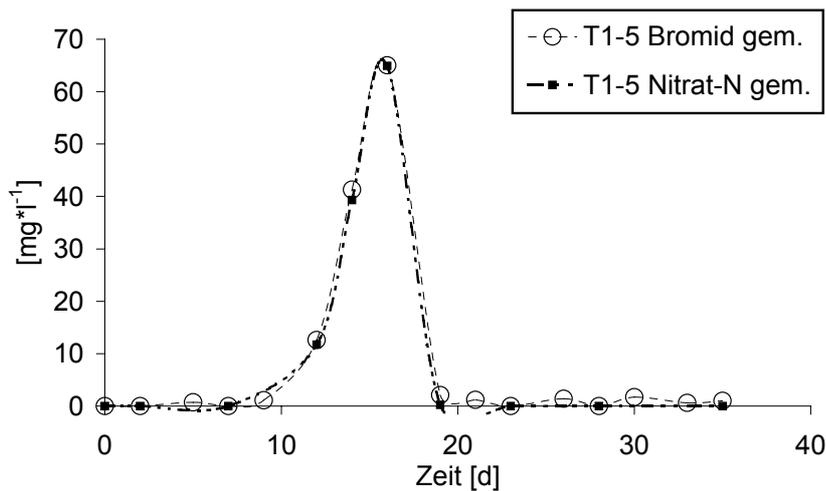


Abb. 21: Tracerdurchbruchkurven an der Messstelle T1-5, Bromid-Konzentration gemessen (gem.), Nitrat-Konzentration gemessen (gem.)

Die TIC-Konzentration an der Messstelle T1-2 (Abb.22) variierte zwischen Werten von 4,78 und 6,46 mmol·l⁻¹. Am 5.Tag lag sie bei 6,46 mmol·l⁻¹ und sank zum 16.Tag auf 5,21 mmol·l⁻¹ ab. Zwischen dem 7. und dem 14.Tag betrug sie um 5,8 mmol·l⁻¹. Zum 23.Tag stieg sie auf 6,42 mmol·l⁻¹ an und ging dann am 35. Tag auf 4,78 mmol·l⁻¹ zurück. Die SO₄²⁻ Konzentration bewegte sich um Werte von 1,1 mmol·l⁻¹, wobei sie am 5.Tag mit 0,9 mmol·l⁻¹ etwas geringer war. Die Ca²⁺ Konzentration variierte sehr stark zwischen Werten von 2,41 mmol·l⁻¹ am 28.Tag und 5,23 mmol·l⁻¹ am 19.Tag. Der pH-Wert lag bei 6,8. Die Sulfatkonzentration variierte kaum, es gab keinen Konzentrationsanstieg, der einen Ablauf der autotrophen Denitrifikation indizieren konnte. Die TIC-Konzentration stieg an, das war möglicherweise eine Folge der heterotrophen Denitrifikation. Die Messwerte von dieser Messstelle sind im Anhang C, Tab. C8 dargestellt.

Bei Messstelle T1-5 (Abb.23) lag die TIC Konzentration zunächst bei Werten um $3,4 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$. Am 16.Tag sank sie auf $2,81 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ab und stieg danach am 23.Tag wieder auf $3,57$ an und ging am 30.Tag wieder etwas zurück auf $3,11 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$. Die SO_4^{2-} Konzentration lag bei Werten um $0,9 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$. Die Ca^{2+} Konzentration stieg von $2,2 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ am 2.Tag auf $3,85 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ am 16.Tag an. Danach ging sie wieder auf $1,62 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ am 28.Tag zurück. Der pH-Wert lag bei $6,8$. Die Konzentrationsentwicklung möglicher Reaktionsprodukte der Denitrifikation war an dieser Messstelle ähnlich wie an Messstelle T1-2. Die Sulfatkonzentration zeigte keine auffällige Entwicklung, die TIC-Konzentration nahm zu und gab Anlass zu der Annahme, dass die Denitrifikation in der heterotrophen Variante ablief. Die beschriebenen Werte sind im Anhang C, Tab. C10 zu finden.

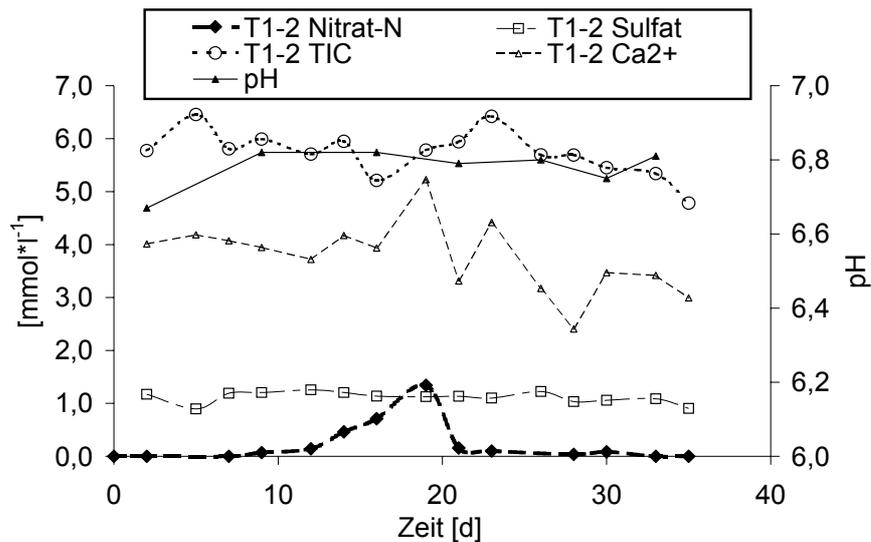


Abb. 22: Tracerversuch 2; Messstelle T1-2, Nitrat-N, TIC Sulfat, Ca^{2+} und pH-Wert

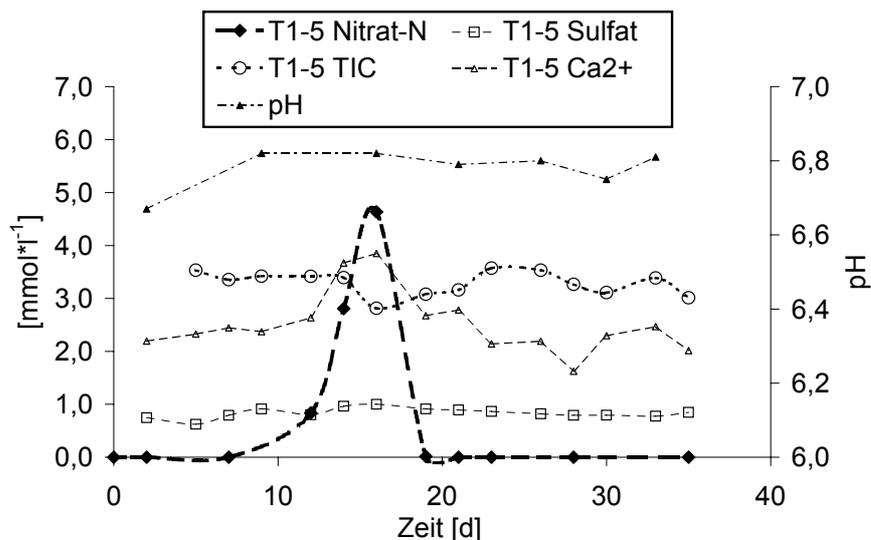


Abb. 23: Tracerversuch 2; Messstelle T1-5, Nitrat-N, TIC Sulfat, Ca^{2+} und pH-Wert

3.1.2.2 Modellierung

Tabelle 12 enthält die Ergebnisse der Modellierung von Tracerversuch 2. Bei der Modellierung konnte für die Bromiddurchbruchskurve von Messstelle T1-5 mit $r^2=0,9739$ eine sehr gute Anpassung erfolgen (Abb.24). Für die Bromiddurchbruchskurve an Messstelle T1-2 stimmten gemessene und modellierte Werte mit $r^2=0,8304$ weniger gut überein. Die Abstandsgeschwindigkeit für die Durchbruchskurve an T1-5 betrug $0,19 \text{ m}\cdot\text{d}^{-1}$. Für T1-2 war sie mit $0,176 \text{ m}\cdot\text{d}^{-1}$ etwas geringer. Ähnlich war es für den longitudinalen Dispersionskoeffizienten. Für T1-5 lag er bei $0,0032$ und bei T1-2 bei $0,0025 \text{ m}^2\cdot\text{d}^{-1}$. Die Massenbestimmung anhand der Modellierung ergab für Messstelle T1-5 einen Wiederfund von $97,66 \text{ g}$. Dieser war ungefähr dreimal so hoch wie der an Messstelle T1-2 ($33,44 \text{ g}$). Die gemessenen und modellierten Konzentrationen von Bromid sind im Anhang C, Tab. C12 dargestellt.

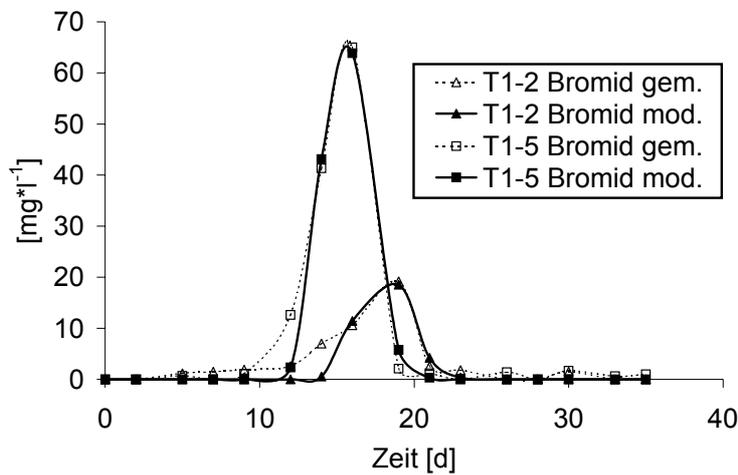


Abb. 24: Durchbruchkurven von Bromid, gemessen und invers modelliert

Tab. 12: Tracerversuch 2, Ergebnisse der Modellierung (Bromid)

Modellierung	r^2	v_a [m·d ⁻¹]	D_L [m ² ·d ⁻¹]	A [m ²]	ϵ	P [mg·l ⁻¹ ·d]	Bromidmasse [g]
T1-2	0,8304	0,176	0,0032	10	0,2	95	33,44
T1-5	0,9739	0,19	0,0025	10	0,2	257	97,66

3.1.2.3 Massenbestimmung

Die Massenbestimmung wurde für die weiteren Berechnungen analog Versuch 1 durch Integration der Durchbruchkurven vorgenommen. Als Abstandsgeschwindigkeit wurde dabei $0,18 \text{ m}\cdot\text{d}^{-1}$ als Mittelwert der Abstandsgeschwindigkeiten aus der Parameterbestimmung für die

Messstellen T1-2 und T1-5 verwendet. Die Massenbestimmung durch Integration führte zu einem höheren Massenwiederfund als die Massenbestimmung durch die Modellierung. Die Unterschiede zwischen den beiden Methoden sind bei Tracerversuch 2 relativ gering. Dies ist in der gleichmäßigeren Gestalt der Durchbruchkurven begründet.

Tab. 13: Tracerversuch 2; Massenbestimmung der Bromiddurchbruchkurven anhand der Flächeninhalte

Messstelle	P-integriert [mg*l ⁻¹ *d]	A [m ²]	ε	v _a [m*d ⁻¹]	Bromidmasse [g]
T1-2	119,2	10	0,2	0,18	42,91
T1-5	299,05	10	0,2	0,18	107,66

Tab. 14: Tracerversuch 2; Massenbestimmung der Nitratdurchbruchkurven anhand der Flächeninhalte

Messstelle	P-integriert [mg*l ⁻¹ *d]	A [m ²]	ε	v _a [m*d ⁻¹]	Nitratmasse [g]
T1-2	104,3	10	0,2	0,18	37,55
T1-5	270,83	10	0,2	0,18	97,50

Die Bestimmung der Massenwiederfunde für Bromid (Tab.13) und Nitrat (Tab.14) ergab, dass an Messstelle T1-2 12,49 % Nitrat gegenüber Bromid abgebaut wurde und an Messstelle T1-5 9,44 % (Tab. 15). Die Gründe dafür werden in Kapitel 3.2 erläutert und diskutiert.

3.1.2.4 Nitratabbauraten

Der anhand der Massenwiederfunde von Bromid und Nitrat ermittelte prozentuale Nitratabbau wurde analog Tracerversuch 1 auf die gesamte Eingabemasse von Nitrat-N von 110 g bezogen (Tab.16). Aufgrund der höheren Abstandsgeschwindigkeit war bei Tracerversuch 2 die tägliche Abflussmenge höher als bei Tracerversuch 1. Die Massenbestimmung lieferte für die beiden Messstellen andere Wiederfunde von Bromid und Nitrat, so dass sich ein unterschiedlicher prozentualer Nitratabbau ergab. Die Abbauraten lagen bei Messstelle T1-2 bei 0,045 mg*l⁻¹*h⁻¹ und bei Messstelle T1-5 bei 0,034 mg*l⁻¹*h⁻¹ und waren deutlich geringer als die Abbauraten bei Tracerversuch 1. Das entspricht einem täglichen Abbau von 1,09 mg*l⁻¹*d⁻¹ (T1-2) bzw. 0,82 mg*l⁻¹*d⁻¹ (T1-5).

Tab. 15: Tracerversuch 2; Relativer Nitratabbau an den Messstellen

Messstelle	Bromidmasse [g]	Nitratmasse [g]	Nitratabbau %
T1-2	42,91	37,55	12,49
T1-5	107,66	97,50	9,44

Tab. 16: Tracerversuch 2; Nitratabbauraten bezogen auf die Eingabemasse

Messstelle		T1-2	T1-2
Nitratabbau	%	12,49	9,44
Eingabemasse	[g]	110	110
Nitratabbau	[g]	13,74	10,38
Dauer Tracerdurchgang	[d]	35	35
durchflossene Fläche	[m ²]	10	10
Porosität		0,2	0,2
Abstandsgeschwindigkeit, v_a	[m*d ⁻¹]	0,18	0,18
Abflussmenge	[l*d ⁻¹]	360	360
	[g*d ⁻¹]	0,393	0,297
	[g*l ⁻¹ *d ⁻¹]	0,0011	0,0008
Nitratabbaurate	[mg*l ⁻¹ *d ⁻¹]	1,09	0,82
	[mg*l ⁻¹ *h ⁻¹]	0,045	0,034
	[mmol*l ⁻¹ *h ⁻¹]	0,003	0,002

3.1.3 Diskussion der Tracerversuche

3.1.3.1 Einfluss von Dichteeffekten

Bei Versuch 2 wurden Tracerdurchgänge in verschiedenen Tiefen gemessen und führten dort zu unterschiedlichen Massenbilanzen. Aus diesem Grund musste überprüft werden, wie stark der Einfluss von Dichteeffekten auf die räumliche Verteilung der Tracerwolke war. Eine vertikalgerichtete Strömung aufgrund der Dichte der Lösung kann ab einer Konzentration von 7,0 g*l⁻¹ auftreten (EPA 1989), wobei der Einfluss auf die Ausbreitung der Tracerwolke von der Höhe der Fließgeschwindigkeit in horizontaler Richtung abhängt.

Im Vergleich zu den anderen Messstellen war der Massenwiederfund von Bromid an Messstelle T1-5 deutlich höher (Tab.17) und entsprach mit 107,66 g fast der gesamten Eingabemasse von 110 g. Die Messstelle T1-5 unterschied sich von den anderen Messstellen, an denen die Wiederfunde zwischen 42,91 g und 54,39 g lagen, dadurch, dass sich die Filterstrecke dieser Messstelle zwischen 2,8 und 3,8 m unter Flur befand und somit ca. 1 m tiefer lag als die Filterstrecken der vier anderen Messstellen. Ein höherer Tracerwiederfund in einem tiefer gelegenen Aquiferbereich könnte die Folge eines dichtebedingten Absinkens der Tracerwolke

gewesen sein. Dadurch könnte sich das Zentrum der Tracerwolke in einer größeren Tiefe bewegt haben als die Randbereiche, die weniger hohe Konzentrationen aufwiesen.

Tab. 17: Bromidwiederfund an den einzelnen Messstellen, Eingabemasse waren 110g

Messstelle	Tracerversuch	Wiederfund Bromid[g]	Wiederfund Bromid %
T1-3	1	48,49	44,08
T2-4	1	49,71	45,19
T3-3	1	54,39	49,45
T1-2	2	42,91	39,01
T1-5	2	107,66	97,87

Die 3-dimensionale Lösung der Transportgleichung (Gl.36 ; Kinzelbach 1992) lieferte die maximale Tracerkonzentration in Abhängigkeit von der Entfernung der Tracerwolke von der Eingabestelle. Anhand der Maximalkonzentration des Tracers ließ sich die entsprechende Dichte der Tracerlösung berechnen (Gl.37 ; Stuyfzand 1989). Die Dichte bedingte die vertikale Geschwindigkeit (Gl. 38 ; Holzbecher 1998) des Tracers, die bestimmt, in welchem Mass der Tracer im Aquifer einer Sinkbewegung ausgesetzt ist. Tabelle 18 enthält die Parameter für die Berechnung der Tracerkonzentration über die Transportgleichung (Gl. 36). In Tabelle 19 ist die vertikale Geschwindigkeit in Abhängigkeit von der Lauflänge dargestellt. Bis zum fünften Meter war die vertikale Geschwindigkeit des Zentrums der Tracerwolke höher als die horizontale Geschwindigkeit ($0,13 \text{ m}\cdot\text{d}^{-1}$). Die Tracerwolke hatte also zusätzlich zu dem Transport in horizontaler Richtung eine deutlich abwärts gerichtete Bewegung.

$$C = \frac{M}{8\phi\sqrt{\pi^3\alpha_L\alpha_T\alpha_Z}(L)^3} \exp\left(-\frac{(x-ut)^2}{4\alpha_Lut} - \frac{y^2}{4\alpha_Tut} - \frac{z^2}{4\alpha_Zut}\right) \quad (36)$$

C	Konzentration [kg m^{-3}]
M	Tracermasse [kg]
ϕ	Porosität
$\alpha_{L,T,Z}$	longitudinale, transversale Dispersivität [m]
L	Lauflänge [m]
u	Betrag des Vektors der Abstandsgeschwindigkeit [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]
t	Zeit [s]

$$\rho_T = 1000 * (1 + 0.805 c_m - 6.5 * 10^{-6} (T - 4 + 220 + c_m)^2) \quad (37)$$

ρ_T Dichte der Tracerlösung [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]
 c_m Tracer [$\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$]
 T Wassertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]

$$v_{\text{vert.}} = \frac{1}{\varphi} * K_f * \frac{\Delta\rho}{\rho} \quad (38)$$

$v_{\text{vert.}}$ vertikale Geschwindigkeit der Tracerlösung [$\text{cm} \cdot \text{d}^{-1}$]
 φ Porosität
 k_f hydraulische Leitfähigkeit [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]
 ρ Dichte des Wasser [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]
 $\Delta\rho$ Dichtegradient zwischen Tracerlösung und Wasser ($\rho_T - \rho$) [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]

Tab. 18: Parameter für die Bestimmung der Tracerkonzentration

φ	0,2
α_L	0,03 m
α_T	0,003 m
α_Z	0,003 m
k_f	$1 * 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
T	13°C
P	$1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Tab. 19: Vertikale Geschwindigkeit der Tracerlösung in Abhängigkeit von ihrer Dichte

Lauflänge [m]	Tracer [$\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$]	ρ_T [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]	V ver. [$\text{m} \cdot \text{d}^{-1}$]
0	0,2410	1169,00	7,30
1	0,0521	1039,19	1,69
2	0,0184	1013,71	0,59
3	0,0100	1007,25	0,31
4	0,0065	1004,53	0,20
5	0,0047	1003,10	0,13
6	0,0035	1002,23	0,10
7	0,0028	1001,66	0,07
8	0,0023	1001,26	0,05
9	0,0019	1000,97	0,04
10	0,0016	1000,76	0,03

Bei Tracerversuch 2 konnte an der tiefer gelegenen Messstelle T1-5 fast die gesamte Masse an Bromidtracer wiedergefunden werden. An den höhergelegenen Messstellen ergab die Massenbestimmung geringere Wiederfunde für Bromid. Das gibt Grund zu der Annahme, dass die Tracerwolke sich mit tiefenzonierten Konzentrationsbereichen im Messfeld bewegte. Dabei gab es einen höhergelegenen Bereich mit geringeren Massenwiederfunden, die an vier verschiedenen Messstellen in unterschiedlicher Entfernung von der Eingabestelle gemessen wurden, und einen tiefergelegenen Bereich mit höheren Massenwiederfunden (T1-5). Da nur an Messstelle T1-5 in der ersten Messstellenreihe ein Massenwiederfund in einem tieferen Bereich des Aquifers beobachtet werden konnte, kann nicht gesagt werden, ob vergleichbare Wiederfunde in dieser Tiefenstufe auch in größerer Entfernung von der Eingabestelle festzustellen gewesen wären, oder ob sich die Tracerwolke zu dem Zeitpunkt der Messung an T1-5 noch in einer anhaltenden Sinkbewegung befand, die zu einer weiteren Verlagerung des Konzentrationszentrums führte.

3.1.3.2 Temperatureinfluss auf den Nitratabbau

Die Nitratabbaurrate war bei Tracerversuch 1 höher als bei Tracerversuch 2. Beim Versuch 1 bei den Messstellen T1-3 und T2-4 lag sie bei $0,011 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ (vgl. Tab. 11), bei Versuch 2 lag sie bei T1-2 bei $0,003 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ und bei T1-5 bei $0,002 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ (vgl. Tab. 16). Die mittlere Abbaurrate von Versuch 2 war also mit $0,0025 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 4,4-fach geringer als die Abbaurrate von Versuch 1. Mikrobiell katalysierte Reaktionen wie die Denitrifikation werden durch eine Temperaturerhöhung beschleunigt (Korom 1992). Der Temperaturunterschied zwischen Versuch 1 und Versuch 2 betrug $3,2 \text{ }^\circ\text{C}$. Mit der Arrheniusfunktion lässt sich der Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit beschreiben. In Tabelle 20 sind die Parameter für die Berechnung der Aktivierungsenergie angegeben. Nach der Arrheniusfunktion findet eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit wie zwischen Versuch 2 und Versuch 1 bei der gegebenen Temperaturdifferenz von $3,2^\circ\text{C}$ statt, wenn die Aktivierungsenergie für die Reaktion $309,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ beträgt.

Tab. 20: Eingabegrößen für die Arrheniusfunktion zur Berechnung der Aktivierungsenergie

K1 [$\text{mmol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$]	0,011
K2 [$\text{mmol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$]	0,0025
Ea [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$]	309,5
R [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]	8,314
T1 [K]	285,1
T2 [K]	281,9
T1 [$^\circ\text{C}$]	12,1
T2 [$^\circ\text{C}$]	8,9
K1 / K2	4,4

3.1.3.3 Reaktionsprodukte des Nitratabbaus und Denitrifikationsvariante

Bei beiden Tracerversuchen wurden Konzentrationszunahmen möglicher Reaktionsprodukte der Denitrifikation, nämlich SO_4^{2-} und TIC, gemessen, die den Ablauf unterschiedlicher

Denitrifikationsvarianten indizierten. Bei Tracerversuch 1 kam es parallel zum Tracerdurchgang an der Messstelle T1-3 zu einem starken Anstieg der TIC-Konzentration. Bei Tracerversuch 2 stieg an den Messstellen T1-2 und T1-5 die TIC-Konzentration zeitlich versetzt nach den Tracerdurchgängen an. Allerdings war der Anstieg der TIC-Konzentration an Messstelle T1-2, an der eine geringere Nitratmasse abgebaut wurde, höher als an Messstelle T1-5. Bei Tracerversuch 1 fand an den Messstellen T2-4 und T3-3 ein Anstieg der Sulfatkonzentration parallel zu den Tracerdurchgängen statt. Der Anstieg der TIC-Konzentration bei beiden Tracerversuchen zeigte an, dass die heterotrophe Denitrifikation ablief. Bei Tracerversuch 1 war der Anstieg der Sulfatkonzentration an zwei Messstellen ein mögliches Indiz für den Nitratabbau über die autotrophe Denitrifikation. Allerdings kamen zu anderen Zeitpunkten vergleichbare Zunahmen vor, die zeitlich nicht mit einem Tracerversuch in Verbindung gebracht werden konnten. Es gab bei den Tracerversuchen Anzeichen für beide Varianten des Nitratabbaus. Die Hinweise auf das Ablaufen von heterotropher Denitrifikation waren bei den Tracerversuchen aber ausgeprägter. Ein paralleles Ablaufen beider Varianten ist unwahrscheinlich (vgl. Kap.1.2.1).

3.2 Laborversuche

Für eine detailliertere Betrachtung der Denitrifikation wurden als Ergänzung zu den Tracerversuchen fünf Laborversuche mit Sedimenten aus dem Messfeld Schaugraben durchgeführt. In diesem Kapitel werden zunächst die Ergebnisse aus den Laborversuchen dargestellt. Danach wird die Modellierung der Laborversuche mit den gemessenen Werten verglichen. Abschließend erfolgt eine Diskussion des Nitratabbaus in den Laborversuchen.

3.2.1 Einführung

Anhand von fünf Laborversuchen (Laborversuche 1, 2, 3, 4 und 5) wurde der Nitratabbau im Labor untersucht. Die Abbildungen mit den Ergebnissen der Laborversuche enthalten NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , Ca^{2+} , TIC, DOC, SO_4^{2-} , die Temperatur und den pH-Wert.

Bei allen Versuchen war die Konzentration an gelöstem Sauerstoff sehr gering und sank kurz nach Versuchsbeginn unter einen Wert von $0,003 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ab. Somit war der Grenzwert für Sauerstoff, unterhalb dessen die Denitrifikation ablaufen kann, unterschritten. Tabelle 21 gibt die Masse Kaliumnitrat an, die bei den Laborversuchen zugegeben wurde. Bei den Versuchen 1 und 2 wurden jeweils 500 mg, bei den Versuchen 3 und 5 waren es 360 mg und bei Versuch 4 wurden 200 mg KNO_3 zugegeben.

Tab. 21: Zugegebene Menge an Kaliumnitrat bei den Laborversuchen

Laborversuch	KNO_3 [mmol]	KNO_3 [mg]
1	4,9	500
2	4,9	500
3	3,5	360
4	1,96	200
5	3,5	360

Die Zusammensetzung der Anfangslösung der verschiedenen Laborversuche und des Sedimentmaterials ist im Anhang D, Tab. D1 und Tab.D2 zu entnehmen.

3.2.2 Ergebnisse

Bei Laborversuch 1 (Abb.25) setzte bei Versuchsbeginn ein deutlicher Nitratabbau ein. Der Versuch fand bei einer konstanten Temperatur von $16 \text{ }^\circ\text{C}$ statt. Sämtliches Nitrat, das sich im Versuchskreislauf befand, war nach einer Zeit von 15 Tagen abgebaut. Im Versuchsverlauf kam es zeitweise zur Entstehung von Nitrit. Bis zum 12. Versuchstag war die Nitritkonzentration auf $1,94 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ gestiegen und nahm zum 14. Versuchstag wieder ab. Dieser Versuch zeigte, dass Nitrit als vorübergehend vorhandenes Zwischenprodukt entstehen konnte, aber im Versuchsverlauf weiter zu N_2 abgebaut wurde. Über den Versuchszeitraum war eine Zunahme der TIC-Konzentration von $2,2 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ auf $3,59 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ zu verzeichnen, die auf die Entstehung von Hydrogencarbonat als Reaktionsprodukt der heterotrophen Denitrifikation

zurückgeführt werden kann. Parallel dazu war ein Rückgang der Ca^{2+} -Konzentration von $3,57 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ auf $2,71 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ zu verzeichnen. Ursache dafür kann die Ausfällung von Calcium mit Hydrogencarbonat (TIC) sein. Die Sulfatkonzentration nahm zu Versuchsbeginn geringfügig ab und veränderte sich danach nicht mehr wesentlich. Sie lag bei Werten um $1,9 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$. Ein Anstieg der Sulfatkonzentration, der ein Anzeichen für den Ablauf der autotrophen Denitrifikation hätte sein können, lag nicht vor. Die Ammoniumkonzentration war über den gesamten Versuchszeitraum sehr niedrig und nahm zum Versuchsende hin geringfügig zu (von $0,004$ auf $0,01 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$). Sollte dieser Anstieg mit dem Abbau von Nitrat im Zusammenhang gestanden haben, spielt er für die Bilanzierung der Denitrifikation nur eine untergeordnete Rolle. Die DOC-Konzentration nahm während des Versuchs von $1,8 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ auf $2,78 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ zu. Mögliche Ursache dafür war wahrscheinlich eine höhere Lösung von Kohlenstoff aus partikulärem Kohlenstoff als durch den Nitratabbau verbraucht wurde. Die Sauerstoffkonzentration lag um $0,003 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ und befand sich damit unter dem Grenzwert für die Denitrifikation. Die pH-Werte lagen im Bereich von 7,7. Die Messwerte dieses Versuchs sind im Anhang D, Tab. D3 dokumentiert.

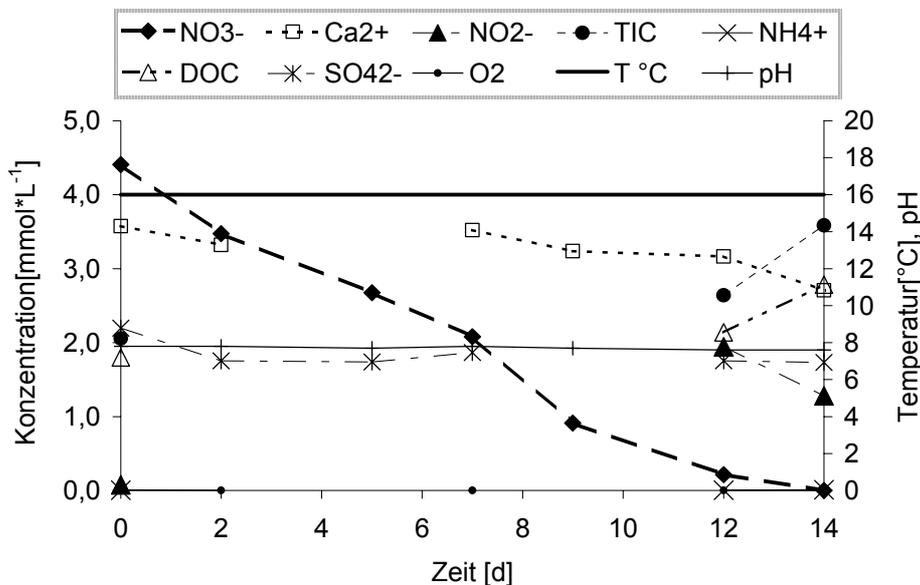


Abb. 25: Laborversuch 1; Versuchsbeginn 26.03.03, Konzentrationen von NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , Ca^{2+} , TIC, DOC, SO_4^{2-} , pH-Wert und Temperatur

Laborversuch 2 (Abb.26) fand unter zweimaliger Temperaturerhöhung von 16 auf 25°C statt. Zu Beginn von Versuch 2 verlief der Nitratabbau verglichen mit Versuch 1 sehr langsam. Nach 13 Tagen wurde die Temperatur für zwei Tage von 16°C auf 25°C erhöht. Daraufhin nahm der Abbau deutlich zu. Nach Rücknahme der Temperatur auf die Ausgangstemperatur verlief der Abbau wieder etwa in gleicher Höhe wie bei Versuchsbeginn. Eine weitere Temperaturerhöhung am 25. Versuchstag führte wieder zu einem stärkeren Nitratabbau, der sich unter Beibehaltung der höheren Temperatur noch weiter steigerte. Die Temperaturerhöhung führte also zu einer deutlichen Steigerung der Abbaugeschwindigkeit des Nitrats, wie für mikrobielle Reaktionen angenommen wird. Auch während dieses Versuchs kam es zu einer Erhöhung der Nitritkonzentration. So lange der Versuch bei 16°C lief, kam es nur zu einer geringen Nitritproduktion von bis zu $0,035 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$. Nach der ersten Temperaturerhöhung

stieg die Nitritkonzentration an und war während des starken Nitratabbaus am Versuchsende mit $1,5 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ am höchsten. Die TIC-Konzentration nahm während des Versuchs von $2,71 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ auf $2,97 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ zu und zeigte einen Nitratabbau über die heterotrophe Denitrifikation an. Parallel dazu kam es zu einer Abnahme der Ca^{2+} -Konzentration, die durch eine Ausfällung von Calcium und Hydrogencarbonat bedingt gewesen sein könnte. Bei der Sulfatkonzentration war ein Anstieg von $2,3 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ auf $2,38 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ zu verzeichnen. Ein Anstieg der Sulfatkonzentration könnte einen Nitratabbau über die autotrophe Denitrifikation anzeigen. Da aber nur der Ablauf einer Variante zur Zeit in den meisten Fällen vorliegt, handelte es sich bei dem entstandenen Sulfat wahrscheinlich um kein Reaktionsprodukt der Denitrifikation. Die Ammoniumkonzentration lag zwischen $0,0003 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ und $0,002 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$. Diese geringfügige Konzentrationsveränderung war kein Indiz für einen Zusammenhang zwischen Nitratabbau und Ammoniumentstehung. Dieser hätte einen deutlicheren Einfluss auf die Bilanzierung besessen. Die DOC-Konzentration lag bei $2,1 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$. Sie variierte während des Versuchs nur geringfügig. Dieser Konzentrationsverlauf entsprach der Annahme, dass ein Gleichgewicht zwischen DOC-Lösung und Verbrauch bestand. Dies führte zu einer konstanten Konzentration von DOC während des Nitratabbaus. Die gemessenen O_2 -Konzentrationen lagen während des Versuchs um $0,002 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ und erfüllten damit die Voraussetzungen für den Nitratabbau in Bezug auf Sauerstoff. Die gemessenen pH-Werte betragen um 7,8. Die Messwerte dieses Versuchs sind im Anhang D, Tab. D4 dargestellt.

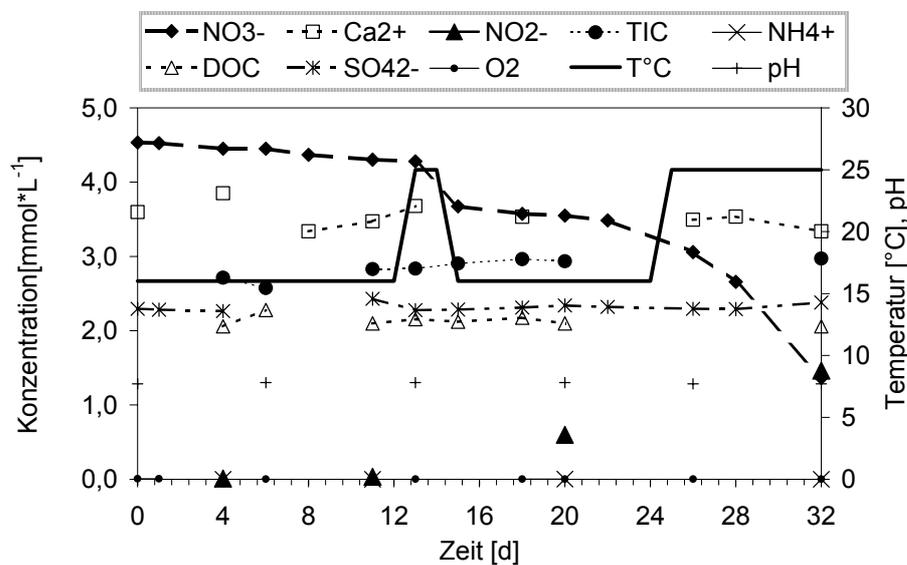


Abb. 26: Laborversuch 2; Versuchsbeginn 26.06.03, Konzentrationen von NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , Ca^{2+} , TIC, DOC, SO_4^{2-} , pH-Wert und Temperatur

Laborversuch 3 (Abb.27) wurde bei einer einheitlichen Temperatur von 16°C durchgeführt. Zu Versuchsbeginn setzte ein deutlicher Nitratabbau ein. Nach 11 Tagen kam es zu einem Defekt an der Versuchsapparatur. Der Kunststoffbeutel, in dem sich der Versuchskreislauf befand, wurde beschädigt und die Stickstoffatmosphäre um die Versuchskreisläufe war nicht mehr intakt. Auf diese Weise konnte Sauerstoff an die Versuchsapparatur gelangen. Eine Messung 14 Tage nach Auftreten des Defekts ergab, dass in dieser Zeit kaum Nitrat abgebaut wurde. Dieser

Versuch zeigt, dass bei aeroben Verhältnissen in der Versuchsanlage die Denitrifikation stark gehemmt wird. Aufgrund des Defekts konnte das zugegebene Nitrat nicht vollständig abgebaut werden. Für die Betrachtung des Nitratabbaus wurde bei diesem Versuch nur der Zeitraum herangezogen, während dem intakte Versuchsbedingungen vorlagen. Die Nitritkonzentration nahm im Versuchsverlauf zu. Sie stieg bis zum 5. Versuchstag auf $0,471 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ und lag bei Versuchsende bei $0,715 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$. Für den 10. Versuchstag lag keine Angabe über die Konzentration von Nitrit vor. Es wurde davon ausgegangen, dass die Konzentration zu diesem Zeitpunkt schon annähernd gleich hoch war wie gegen Versuchsende, da mit Ende des Nitratabbaus auch die Nitritproduktion aufgehört haben muss. Bei der TIC-Konzentration war ein Anstieg von 2,61 auf $2,9 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ zu verzeichnen, der nach dem 11. Versuchstag, an dem die Stickstoffatmosphäre beschädigt wurde, nicht weiter zunahm. Die Zunahme der TIC-Konzentration wurde als Reaktionsprodukt der heterotrophen Denitrifikation betrachtet. Bei der Ca^{2+} -Konzentration war ein Rückgang der Konzentration von $3,32 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ auf $2,44 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ zu verzeichnen. Analog zu den vorher beschriebenen Laborversuchen wird davon ausgegangen, dass Ca^{2+} zusammen mit Hydrogencarbonat ausfiel und der Konzentrationsrückgang dadurch verursacht wurde. Die Sulfatkonzentration lag während des gesamten Zeitraums um $1,98 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$. Sie zeigte keinen Nitratabbau über die autotrophe Denitrifikation an. Die Ammoniumkonzentration betrug maximal $0,0005 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$. Diese sehr geringe Konzentration spielte bei der Bilanzierung des Nitratabbaus keine Rolle. Die DOC-Konzentration nahm während des Versuchs kontinuierlich zu, auch nach dem 11. Versuchstag. Das spricht dafür, dass mehr organischer Kohlenstoff gelöst als verbraucht wurde. Die O_2 -Konzentration lag bis zu dem Defekt an der Versuchsanlage unter dem Grenzwert für die Denitrifikation. Bei einer Messung am 24. Versuchstag lag der Sauerstoffgehalt bei $0,034 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$. Durch den Defekt hatte sich die Sauerstoffkonzentration deutlich erhöht. Die Denitrifikation wurde infolgedessen fast vollständig gestoppt. Die gemessenen pH-Werte bewegten sich im Bereich von 7,8. Die Messwerte dieses Versuchs sind im Anhang D, Tab. D5 angeführt.

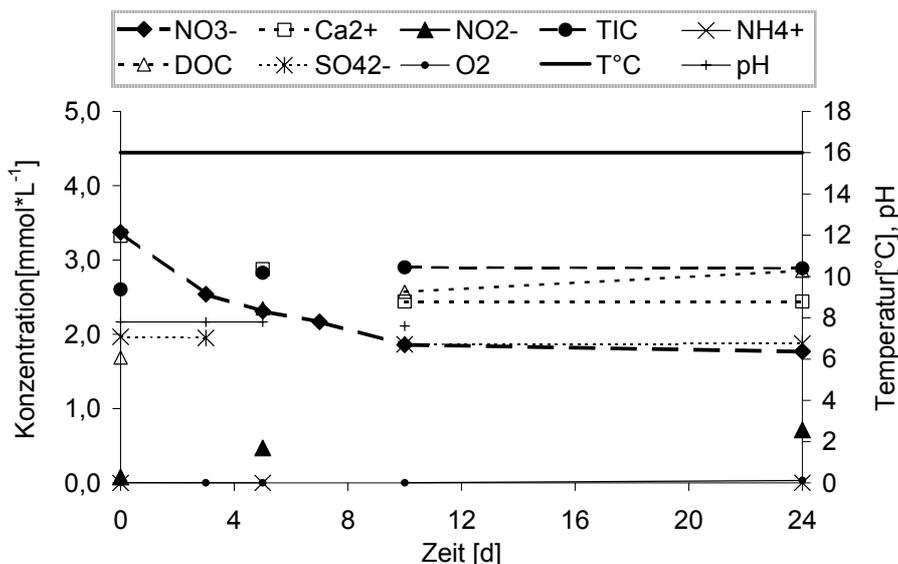


Abb. 27: Laborversuch 3; Versuchsbeginn 1.08.03, Konzentrationen von NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , Ca^{2+} , TIC, DOC, SO_4^{2-} , pH-Wert und Temperatur

Laborversuch 4 (Abb. 28) erfolgte mit einer Nitratzugabe von $1,96 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ bzw. 200 mg KNO_3 . Nach 12 Tagen wurde die Versuchstemperatur von 20°C auf 25°C erhöht. Nach der Temperaturerhöhung kam es zu einem starken Anstieg des Nitratabbaus. Anders als bei den bisher betrachteten Versuchen kam es im Laufe dieses Versuchs zu keiner wesentlichen Erhöhung der Nitritkonzentration. Das kann bedeuten, dass durch die geringe Nitratzugabe der komplette Reaktionsweg von Nitrat zu N_2 ablaufen konnte, ohne dass es zu einer merklichen Erhöhung der Nitrit-Konzentration kam. Die TIC-Konzentration stieg von $2,19$ auf $2,70 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ und zeigte an, dass der Nitratabbau über die heterotrophe Denitrifikation stattfand. Die Ca^{2+} -Konzentration sank im Versuchsverlauf von $3,69$ auf $2,89 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ ab. Dies kann durch die Ausfällung mit Hydrogencarbonat bedingt sein. Zu Versuchsbeginn war ein geringer Anstieg der Sulfatkonzentration von $1,15$ auf $1,43 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ zu verzeichnen. Im Versuchsverlauf kam es zu keiner weiteren Erhöhung der Sulfatkonzentration. Die gemessene Ammoniumkonzentration betrug bis zu $0,008 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$. Zu Versuchsende kam es zu einem geringen Rückgang der DOC-Konzentration von $1,9$ auf $1,75 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$. Es besteht die Möglichkeit, dass bei diesem Versuch die Lösung von DOC geringer als der Verbrauch war. Die gemessenen O_2 Werte lag während des Versuchs um $0,003 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$. Die pH-Werte betragen um $7,7$. Die Messwerte dieses Versuchs sind im Anhang D, Tab. D6 enthalten.

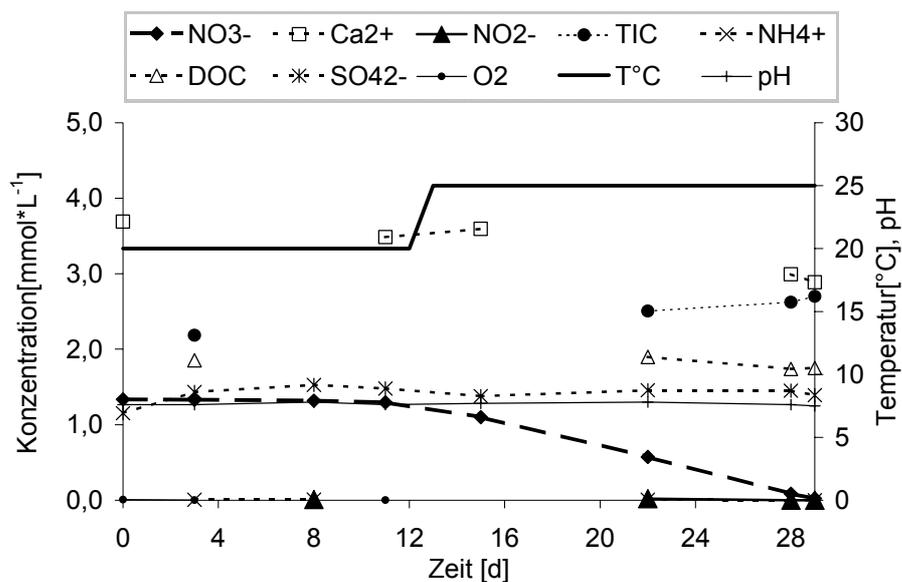


Abb. 28: Laborversuch 4; Versuchsbeginn 24.11.03, Konzentrationen von NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , Ca^{2+} , TIC, DOC, SO_4^{2-} , pH-Wert und Temperatur

Laborversuch 5 (Abb.29) wurde bei einer konstanten Temperatur von 25°C durchgeführt. Kurz nach Versuchsbeginn kam es zu einem relativ starken Nitratabbau. Vom 14. bis zum 27. Versuchstag ging der Nitratabbau deutlich zurück. Die Nitritkonzentration stieg von $0,007 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ bis zum 49. Versuchstag auf $0,82 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ an. Zu Versuchsende wurde keine erhöhte Nitritkonzentration mehr gemessen. TIC-Konzentration stieg von $2,54$ auf $3,51 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ an. Die Ca^{2+} -Konzentration ging von $3,64$ auf $2,67 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ zurück. Der Anstieg der TIC-Konzentration und der Rückgang der Ca^{2+} -Konzentration zeigten einen Nitratabbau

über die heterotrophe Denitrifikation mit Ausfällung von Calciumcarbonat an. Die Sulfatkonzentration variierte während des Versuchs geringfügig, lag aber zu Versuchsende mit fast gleicher Konzentration wie zu Versuchsbeginn vor. Die Ammoniumkonzentration lag maximal bei $0,006 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$. Die DOC-Konzentration nahm während des Versuchs von $1,99$ auf $3,48 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ zu. Eine Erklärung dafür kann sein, dass die Lösung von DOC die höher als der Verbrauch war. Die O_2 Konzentrationen betragen während des Versuchs um $0,003 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$. Die pH-Werte lagen um $7,6$. Die Messwerte dieses Versuchs sind im Anhang D, Tab. D7 verzeichnet.

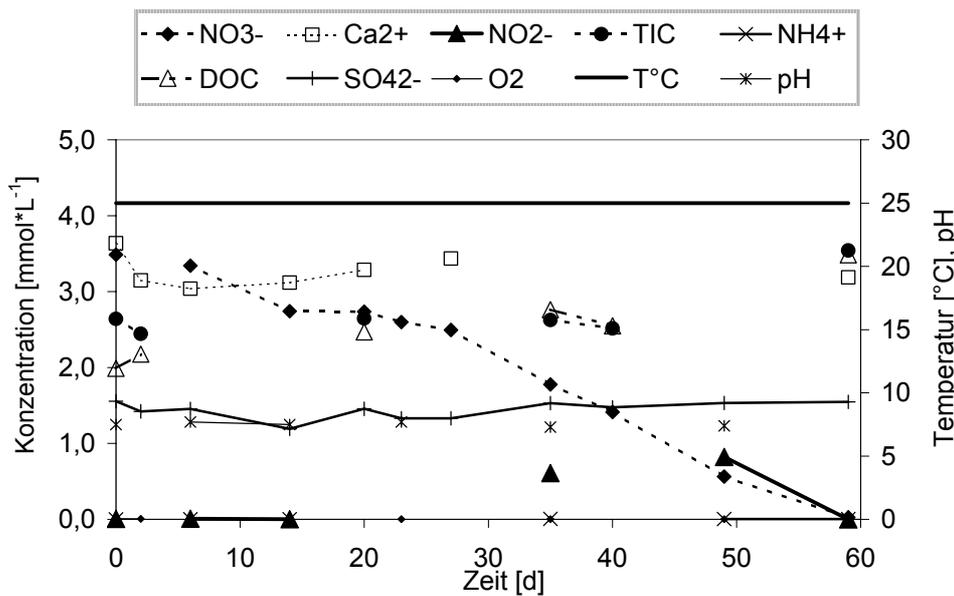


Abb. 29: Laborversuch 5; Versuchsbeginn 7.01.04, Konzentrationen von NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , Ca^{2+} , TIC, DOC, SO_4^{2-} , pH-Wert und Temperatur

3.2.2.1 Zusammenfassung

In Tabelle 22 sind Abbauraten von Nitrat für einen kompletten Versuch bzw. während eines einzelnen Versuchsabschnitts dargestellt. Die Raten geben an, wie schnell in den jeweiligen Laborversuchen das Nitrat abgebaut wurde. Bei den Laborversuchen mit wechselnden Temperaturen wurden für die Temperaturabschnitte zusätzlich separate Abbauraten bestimmt. In Abbildung 30 ist der zeitliche Verlauf des Nitratabbaus von allen fünf Laborversuchen dargestellt.

Tabelle 22 und Abbildung 30 zeigen, dass der Nitratabbau bei den fünf Laborversuchen mit deutlich unterschiedlichen Raten stattfand. Laborversuch 1 hatte von allen Versuchen die höchste Abbaurate. Sie wird für den Vergleich mit den anderen Versuchen als 100% gesetzt. Die Abbaurate bei Laborversuch 4 betrug bei einer Temperatur von 20°C nur 1% der Rate von Versuch 1 ($0,01286 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$). Die Laborversuche 4 und 5 hatten bei 25°C mit $0,00220$ und $0,00239 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ Abbauraten, die in einem ähnlichen Bereich liegen. Sie betrug 17 bzw. 18% der Abbaurate von Versuch 1. Laborversuch 2 hatte in den Abschnitten mit einer

Temperatur von 25°C Abbauraten von 0,0123 und 0,00867 $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. Diese Raten betragen 95 bzw. 67% der Höhe der Abbauraten von Versuch 1. Laborversuch 3 hatte mit 0,00608 $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ eine Abbauraten mittlerer Höhe, die 47% der Abbauraten von Versuch 1 ausmachte.

Tab. 22: Gemittelte Abbauraten für Nitrat bei den Laborversuchen

Laborversuch	Versuchsdauer [d]	Versuchsabschnitt [d]	Temperatur [°C]	Nitratbauraten [$\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$]	%
1	15	0-14	16	0,01286	100
2	33	0-32	16 bzw. 25	0,00407	32
		0-13	16	0,00081	6
		13-15	25	0,01230	95
		15-22	16	0,00109	8
3	25	26-32	25	0,00867	67
		0-11	16	0,00608	47
4	30	0-29	20 bzw. 25	0,00155	12
		0-12	20	0,00015	1
5	60	12-29	25	0,00220	17
		0-59	25	0,00240	18

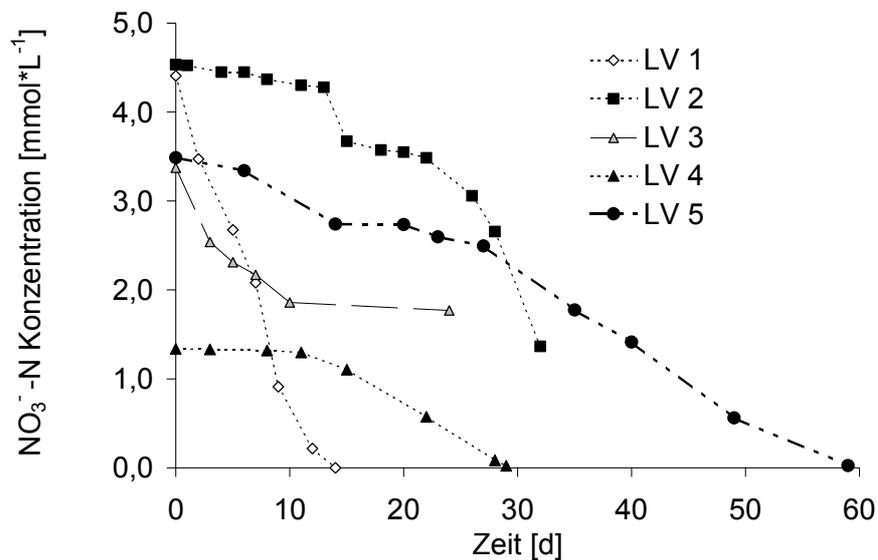


Abb. 30: Entwicklung der Nitratkonzentration in allen fünf Laborversuchen

Bis auf Versuch 4 kam es bei den Laborversuchen zu einer Erhöhung der Nitritkonzentration infolge des Nitratbaus. Bei den Versuchen 1 und 5 war nach einem Anstieg der Nitritkonzentration zum Versuchsende wieder ein Rückgang zu verzeichnen (vgl. Abb. 25;

Abb.29). Die zum Teil sehr hohen (z.B. $1,9 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ bei Versuch 1) und dann wieder zurückgehenden Nitritkonzentrationen sind ein Indiz dafür, dass es sich dabei nur um ein zeitlich begrenzt vorhandenes Zwischenprodukt handelte. Die erhöhten Nitritkonzentrationen können ihre Ursache in einem begrenzten Vorhandensein des für den Nitritabbau erforderlichen Enzyms *nitrit reductase* gehabt haben (von Gunten & Zobrist 1993), wodurch es zu einer zeitweisen Akkumulation des Nitrits kam. Das Verhältnis von organischem Kohlenstoff zu den entstehenden Stickstoffoxiden oder eine mikrobiell bedingte höheren Abbauraten von NO_3^- als von NO_2^- könnten weitere Ursachen dafür sein (Tiedje 1988).

Bei allen Versuchen erhöhte sich im Versuchsverlauf die Konzentration des anorganischen Kohlenstoffs (TIC). Aus diesem Grund kann davon ausgegangen werden, dass der Nitratabbau in der Variante der heterotrophen Denitrifikation stattfand, deren Reaktionsprodukt TIC bzw. Hydrogencarbonat ist. Bei Laborversuch 3 kam es nach Beschädigung der Versuchsanlage und dem damit im Zusammenhang stehenden Erliegen des Nitratabbaus zu keinem weiteren Anstieg der TIC-Konzentration. Dieser Versuch zeigte in besonderer Weise den Zusammenhang zwischen Nitratabbau und der Entstehung von TIC. Bei allen fünf Versuchen sank im Versuchsverlauf die Ca^{2+} -Konzentration. Daraus lässt sich schließen, dass eine Ausfällung von Calcium mit Hydrogencarbonat als Calciumcarbonat stattfand, die zu einem Rückgang der Ca^{2+} -Konzentration führte.

Die Sulfatkonzentration variierte bei den meisten Versuchen nur geringfügig. Bei den Versuchen 2 und 4 kam es zu einer leichten Erhöhung der Sulfatkonzentration. Bei Versuch 2 war sie sehr gering ($0,08 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$) und bei Versuch 4 (von $1,15 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ auf $1,43 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$) fand diese vor dem Einsetzen des Nitratabbaus statt und kann daher nicht als dessen Folge betrachtet werden. Da ein paralleles Abfließen autotropher und heterotropher Denitrifikation unwahrscheinlich ist und nur bei zwei Versuchen Erhöhungen der Sulfatkonzentration im Versuchsverlauf auftraten, wird davon ausgegangen, dass in den Versuchen nur Nitratabbau über die heterotrophe Denitrifikation stattfand.

Die Ammoniumkonzentration war bei allen Versuchen sehr gering. Der höchste Wert liegt mit $0,01 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ bei Versuch 1 vor. Es gibt keine Anzeichen dafür, dass Ammonium als Reaktionsprodukt des Nitratabbaus über DNRA entstand und auf diese Weise eine Rolle beim Nitratabbau spielte.

Eine Abnahme der DOC-Konzentration war nur bei Versuch 4 zu verzeichnen, bei den anderen Versuchen veränderte sich die Konzentration nicht (LV 2) oder nahm sogar zu (LV 1, 3, 5). Die Zunahme der DOC-Konzentration kann dadurch bedingt sein, dass die Lösung aus dem Vorrat des partikulären Kohlenstoffs höher als der Verbrauch an DOC durch den Nitratabbau war.

Bei allen Versuchen (ausser bei Versuch 3 nach dem Defekt) lag die Sauerstoffkonzentration permanent unter dem Grenzwert für die Denitrifikation. Nach Versuchsbeginn kam es bei den Versuchen zu einem weiteren Verbrauch des noch vorhandenen Sauerstoffs.

3.2.3 Modellierung

Die Laborversuche 1, 2, 3, 4 und 5 wurden mit dem geochemischen Modell PHREEQC modelliert (Parkhurst & Appelo 1999). Als Abbaukinetik wurde im Modell eine duale Monod-Kinetik verwendet. Die PHREEQC Eingabedatei des verwendeten Modells ist im Anhang E dargestellt.

Die Modellierung der Laborversuche erfolgte über die Anpassung des Nitratabbaus im Modell an den Nitratabbau in den Versuchen. Über die Veränderung der Geschwindigkeitskonstante wurde der Nitratabbau im Modell bestmöglich an den Abbau in den Versuchen angepasst. In Tabelle 23 sind die Geschwindigkeitskonstanten, die bei den 5 Modellierungen verwendet wurden dargestellt. Wie schon bei den Ergebnissen der Laborversuche beschrieben, erfolgte der Nitratabbau mit deutlich unterschiedlichen Abbauraten. Dies spiegelt sich in den Geschwindigkeitskonstanten wider. Sie sind für die einzelnen Modellierungen stark unterschiedlich. In Tabelle 24 ist der Regressionskoeffizient für die Anpassung des modellierten Nitratabbaus an die Messwerte dargestellt.

Tab. 23: Geschwindigkeitskonstanten bei den Laborversuchen

Laborversuch	Geschwindigkeitskonstante K [d ⁻¹]
1	0,00019
2	0,000011
3	0,00008
4	0,000018
5	0,0000315

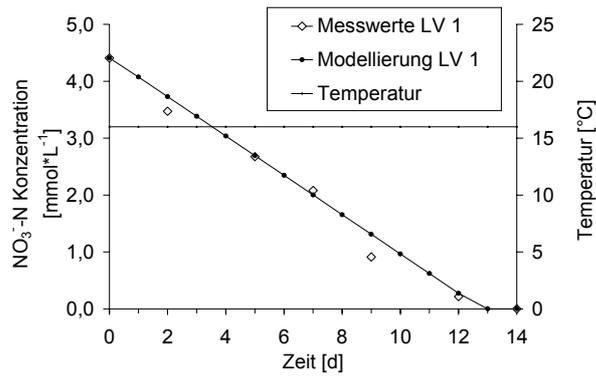
Tab. 24: Regressionskoeffizient für die Anpassung des Nitratabbaus

Laborversuch	r ²
1	0,9980
2	0,9971
3	0,7859
4	0,9993
5	0,9151

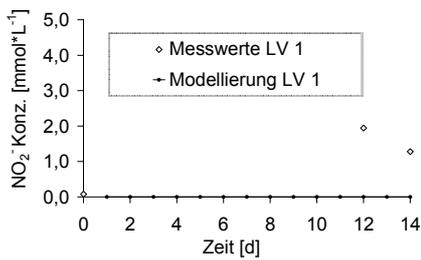
Die Geschwindigkeitskonstante für die Modellierung von Laborversuch 1 (Abb.31a-i) beträgt 0,00019 d⁻¹. Für die Anpassung gemessener und modellierter Nitratkonzentrationen (Abb.31a) beträgt der Regressionskoeffizient r²=0,9980 (Tab.24). Nitrat wurde komplett zu elementarem Stickstoff umgewandelt, wobei das nur zeitweise bestehende Zwischenprodukt Nitrit (Abb.31b) nicht berücksichtigt wurde. Die Entwicklung der TIC-Konzentration (Abb.31c) im Modell war so eingestellt, dass sie der TIC-Konzentration im Versuch entsprach. Parallel dazu kam es bei der Modellierung zu einem Absinken der Ca²⁺-Konzentration (Abb.31d) durch die Ausfällung von Calcium mit Hydrogencarbonat. Die Werte der Modellierung der Sulfatkonzentration

(Abb.31e) lagen bei $1,88 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ und zeigten wie die gemessenen Werte keine Tendenz in der Konzentrationsentwicklung. Die Konzentration von partikulärem organischen Kohlenstoff (Abb.31f) sank im Modell so lange Nitrat abgebaut wurde. Er wurde gelöst und dem Vorrat an gelöstem Kohlenstoff (Abb.31g) zugeführt (vgl. Kap. 3.4). Gelöster organischer Kohlenstoff wurde für den Nitratabbau oxidiert. Ein Gleichgewicht zwischen dem Verbrauch von gelöstem organischen Kohlenstoff und der Lösung von partikulärem Kohlenstoff führte dazu, dass die DOC-Konzentration konstant blieb im Gegensatz zum Versuch, in dem anscheinend mehr Kohlenstoff gelöst als verbraucht wurde, da die DOC-Konzentration zunahm. Bei der Modellierung sank die Sauerstoffkonzentration (Abb.31h) gleich nach Beginn unter eine Konzentration von $3\text{e}^{-7} \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ab. Sie war damit geringer als die gemessenen Konzentrationen ($0,003 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$). Sowohl im Modell als auch im Versuch lag weitgehende Sauerstofffreiheit vor, wobei das Modell für diesen Zustand einen noch geringeren Wert berechnete, der im Versuch nicht erreicht wurde. Der Nitratabbau setzte im Modell und im Versuch gleichzeitig ein. Die unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen hatten darauf also keinen Einfluss. Die modellierten pH-Werte (Abb.31i) lagen im Bereich von 7,5. Damit waren sie etwas geringer als die gemessenen pH-Werte. Die modellierten und gemessenen Werte dieses Versuchs sind im Anhang D, Tab. D3 enthalten.

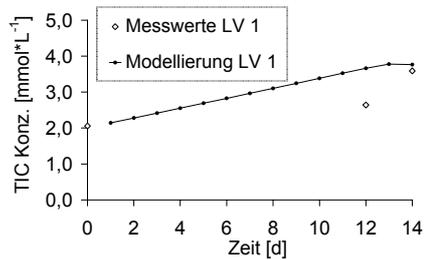
a)



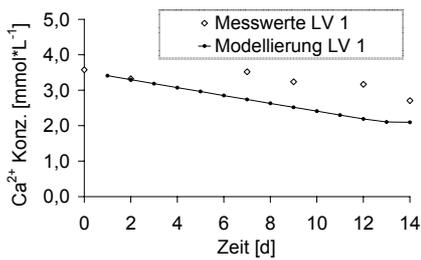
b)



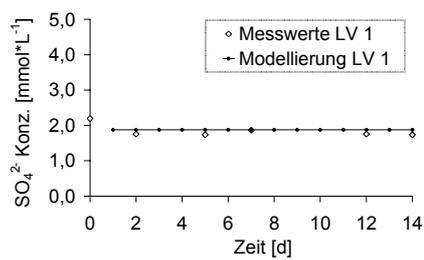
c)



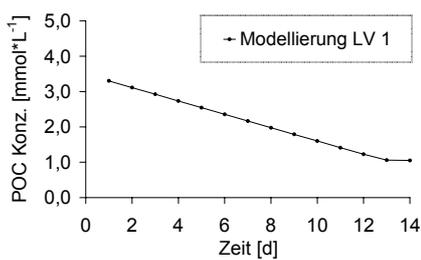
d)



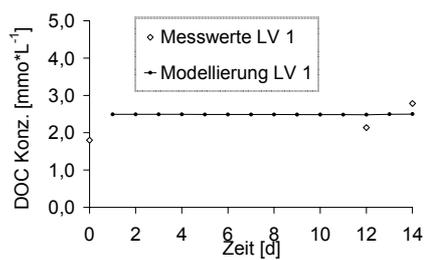
e)



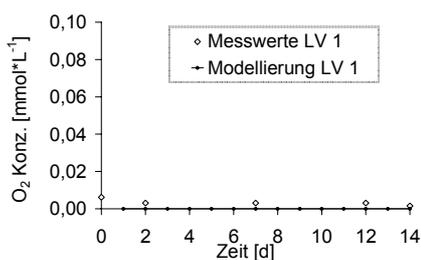
f)



g)



h)



i)

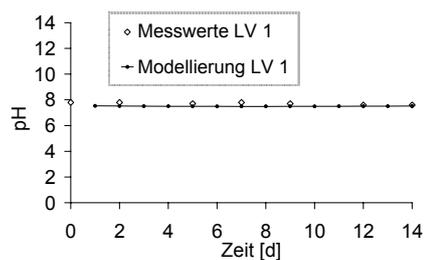
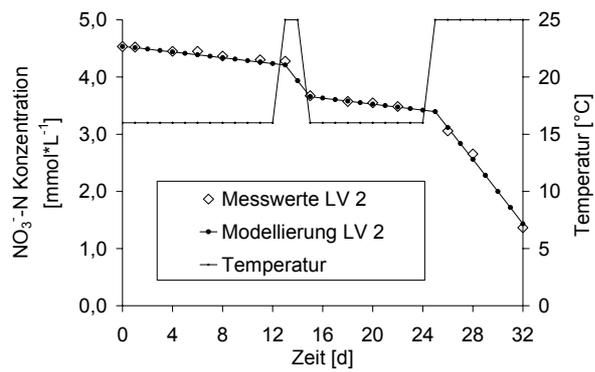


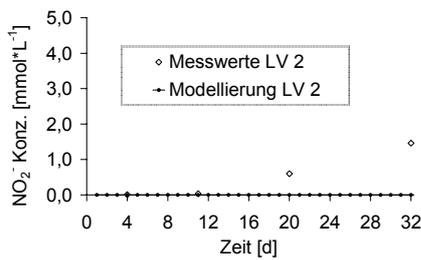
Abb. 31: Laborversuch 1 (LV1); Messwerte und Modellierung des Versuchs a) NO₃/Temperatur b) NO₂⁻ c) POC d) DOC e) TIC f) Ca²⁺ g) SO₄²⁻ h) O₂ i) pH-Wert

Bei Laborversuch 2 (Abb.32a-i) war der Nitratabbau (Abb.32a) zu Versuchsbeginn relativ schwach, dementsprechend beträgt die Geschwindigkeitskonstante nur $0,000011 \text{ d}^{-1}$. Die Anpassung des Nitratabbaus im Modell an den Versuch erfolgte mit $r^2 = 0,9971$. Um die wechselnden Versuchstemperaturen im Modell abbilden zu können, wurde mit dem Befehl *Reaction_Temperature* in jedem Reaktionsschritt die entsprechende Temperatur (16°C bzw. 25°C) einzeln festgelegt. Um die Unterschiede in der Höhe des Nitratabbaus bei LV 2 nachzuvollziehen, musste die Aktivierungsenergie der Arrheniusfunktion $205 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ betragen. Dadurch erhöhte sich die Geschwindigkeitskonstante von $0,000011 \text{ d}^{-1}$ um den Faktor 13,15. Die Bildung von Nitrit (Abb.32b) im Laborversuch wurde bei der Modellierung nicht berücksichtigt, da es sich dabei nur um ein temporär vorhandenes Zwischenprodukt handelte. Die Zunahme der TIC-Konzentration (Abb.32c) in den Messwerten wurde im Modell nachvollzogen. Das Modell zeigte parallel dazu eine Abnahme der Ca^{2+} -Konzentration (Abb.32d) durch die Ausfällung von Calciumcarbonat an. Die Sulfatkonzentration (Abb.32e) bei der Modellierung lag durchgängig bei $2,30 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$. Die gemessenen Werte lagen ebenfalls um diesen Wert. Allerdings gab es bei einigen Messungen geringfügige Abweichungen. POC (Abb.32f) wurde während der gesamten Modellierung verbraucht. Die Ausgangskonzentration von POC war bei diesem Versuch höher als bei LV 1. Die Entwicklung der POC-Konzentration verlief parallel zur Nitratabnahme, d.h. in den Phasen mit einem höheren Nitratabbau nimmt auch die POC-Konzentration schneller ab. Dies entsprach dem Bedarf an Nährsubstrat für die Denitrifikation. Im Versuchsverlauf fand keine Erhöhung der DOC-Konzentration (Abb.32g) statt, so dass der Verlauf der DOC-Konzentration von Laborversuch und Modellierung gut übereinstimmen. Die modellierten O_2 -Konzentrationen (Abb.32h) lagen bei $5\cdot 10^{-7} \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$. Die modellierten pH-Werte (Abb.32i) lagen um 7,5. Die modellierten und gemessenen Werte dieses Versuchs sind im Anhang D, Tab. D4 dargestellt.

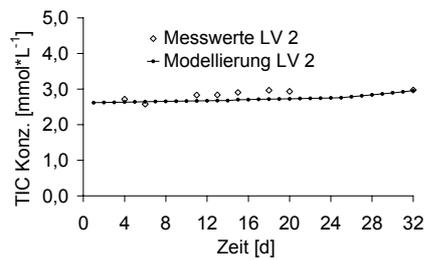
a)



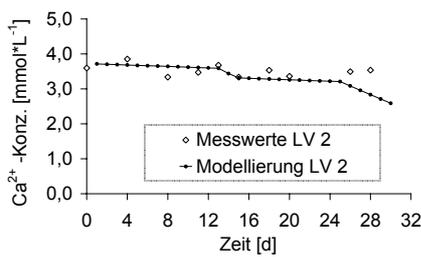
b)



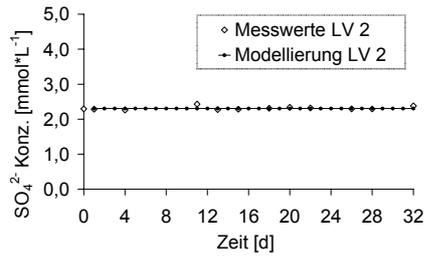
c)



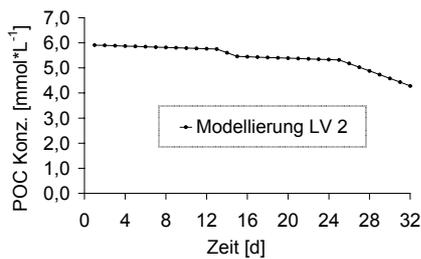
d)



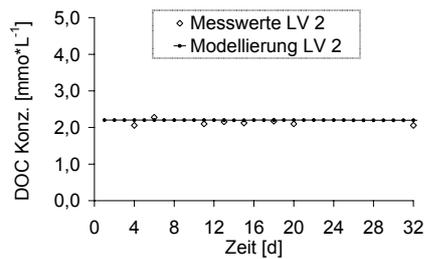
e)



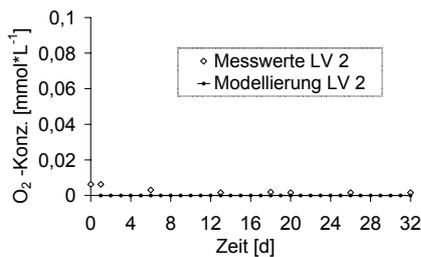
f)



g)



h)



i)

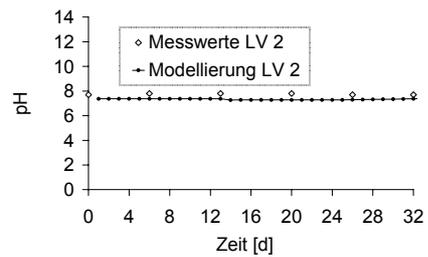
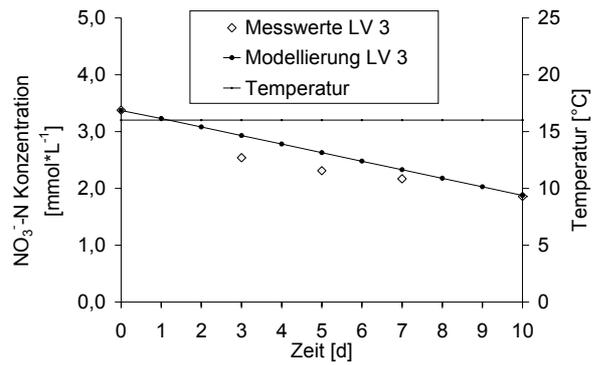


Abb. 32: Laborversuch 2 (LV2); Messwerte und Modellierung des Versuchs a) NO_3^- /Temperatur b) NO_2^- c) POC d) DOC e) TIC f) Ca^{2+} g) SO_4^{2-} h) O_2 i) pH-Wert

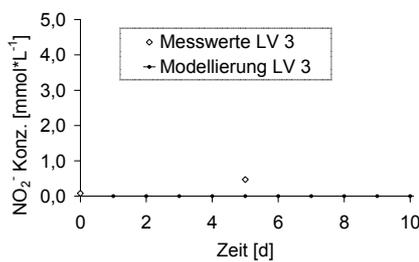
Die Modellierung des Nitratabbaus im Laborversuch 3 (Abb.33a) wurde bis zum 10. Versuchstag vorgenommen, solange die Versuchsapparatur intakt war und ein Nitratabbau stattfinden konnte. Die Anpassung des Nitratabbaus an die gemessenen Werte erfolgte mit $r^2=0,7859$. Die Geschwindigkeitskonstante für die Modellierung des Nitratabbaus betrug $0,00008 \text{ d}^{-1}$. Analog zu den anderen Versuchen kam es bei der Modellierung zu keiner Nitritbildung (Abb.33b), wodurch die Unterschiede in Bezug auf diesen Parameter bei Versuch und Modellierung bedingt wurden. Die TIC-Konzentration (Abb.33c) stieg während der Modellierung auf eine Konzentration von $2,89 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ an; damit stimmten diese Werte mit den gemessenen Werten überein. Bei der Ca^{2+} -Konzentration (Abb.33d) war bei den gemessenen Werten ein Rückgang der Konzentration von 3,32 auf 2,44 zu verzeichnen. Die modellierten Werte gehen während der gesamten Simulation bis auf $2,5 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ zurück und entsprachen den gemessenen Werten weitgehend. Die modellierte Sulfatkonzentration (Abb.33e) betrug während des gesamten Zeitraums um $1,98 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ und stimmten mit den gemessenen Werten überein. Die POC-Konzentrationen (Abb.33f) bei der Modellierung nahmen von 13,0 auf $12,3 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ab, wie es dem Bedarf an Nährsubstrat für den Nitratabbau entsprach.

Die DOC-Konzentration (Abb.33g) der gemessenen Werte nahm von 1,69 auf $2,57 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ zu. Die modellierten DOC-Konzentrationen lagen während des gesamten Versuchs gleichbleibend bei $2,5 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, da im Modell angenommen wurde, dass zwischen der Lösung von organischem Kohlenstoff und dem Verbrauch durch die Denitrifikation ein Gleichgewicht bestand. Die O_2 -Konzentrationen (Abb.33h) lagen während des gesamten Versuchs unter dem Grenzwert für die Denitrifikation analog zu den anderen Versuchen. Die modellierten pH-Werte (Abb.33i) lagen um 7,4 und waren damit etwas niedriger als die gemessenen, die um 7,8 lagen. Die modellierten und gemessenen Werte dieses Versuchs sind Anhang D, Tab. D5 zu entnehmen.

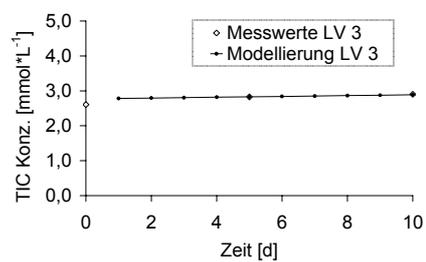
a)



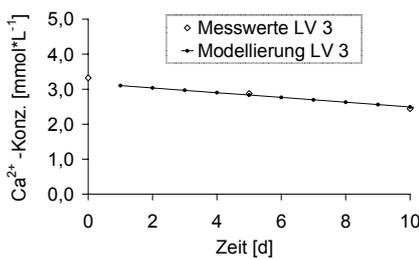
b)



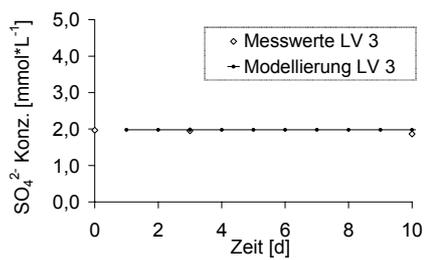
c)



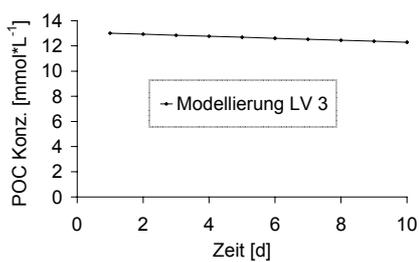
d)



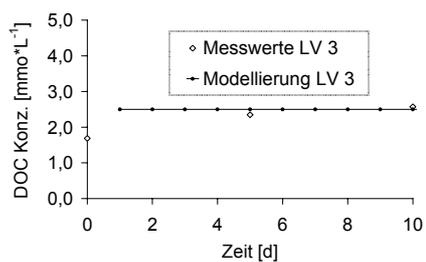
e)



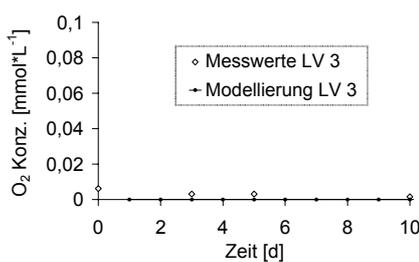
f)



g)



h)



i)

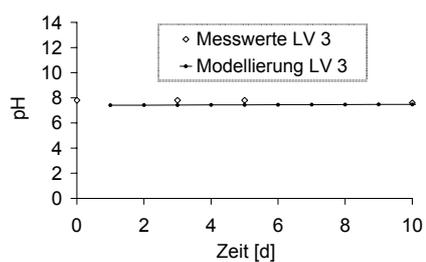
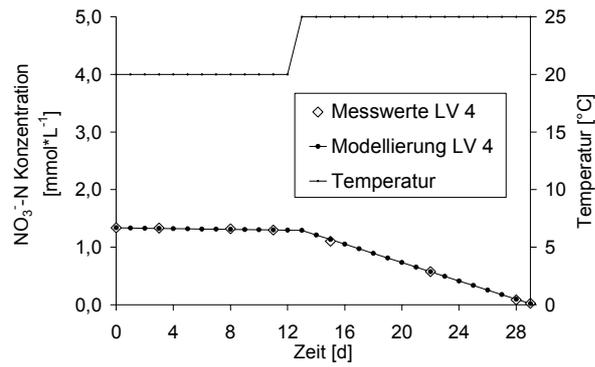


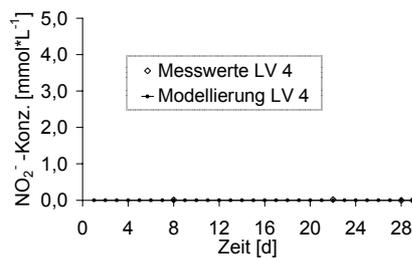
Abb. 33: Laborversuch 3 (LV3); Messwerte und Modellierung des Versuchs a) NO₃⁻/Temperatur b) NO₂⁻ c) POC d) DOC e) TIC f) Ca²⁺ g) SO₄²⁻ h) O₂ i) pH-Wert

Laborversuch 4 (Abb.34a-i) wurde mit zwei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Bei Versuchsbeginn betrug die Temperatur 20°C. Am 13. Versuchstag wurde sie auf 25°C erhöht. Zu Versuchsbeginn betrug die Geschwindigkeitskonstante für den Nitratabbau (Abb.34a) bei 25°C $0,0000018 \text{ d}^{-1}$. Die Anpassung des Nitratabbaus gelang mit $r^2=0,9993$. Nach der Temperaturerhöhung stieg der Nitratabbau an. Um den erhöhten Abbau im Modell nachzuvollziehen, war in der Arrheniusfunktion eine Aktivierungsenergie von $461 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ notwendig. Bei der Modellierung kam es wie beim Versuch zu keiner Entstehung von Nitrit (Abb.34b). Die gemessene TIC-Konzentration (Abb.34c) nahm von 2,19 auf $2,7 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ zu. Die modellierten Werte stiegen etwas geringer auf $2,66 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ an. Die gemessene Calciumkonzentration (Abb.34d) nahm von 3,69 auf $2,89 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ab. Die modellierten Werte lagen bei Versuchsbeginn bei 3,81 und gingen zum Versuchsende auf 3,27 zurück. Bei Rückgang der Calciumkonzentration im Modell lag eine ähnliche Tendenz wie bei den Laborversuchen vor. Die gemessenen und modellierten Sulfatkonzentrationen (Abb.34e) bewegten sich während des Versuchs um $1,5 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$. Der Rückgang der POC-Konzentration (Abb.34f) im Modell entwickelte sich abhängig vom Nitratabbau. Nach der Temperaturerhöhung kam es auch zu einer stärkeren Abnahme der POC-Konzentration, wie es dem erhöhten Nitratabbau entsprach. Die gemessenen DOC-Konzentrationen (Abb.34g) betrugen während des Versuchs um $1,85 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ und nahmen zu Versuchsende etwas ab ($1,75 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$). Die modellierten DOC-Konzentrationen lagen durchgängig bei $1,9 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$. Die gemessenen O_2 -Werte (Abb.34h) lagen während des Versuchs um $0,003 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, die modellierten Werte lagen bei $5\cdot 10^{-7} \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$. Die gemessenen pH-Werte (Abb.34i) betrugen um 7,7, die modellierten um 7,4. Die modellierten und gemessenen Werte dieses Versuchs sind im Anhang D, Tab. D6 enthalten.

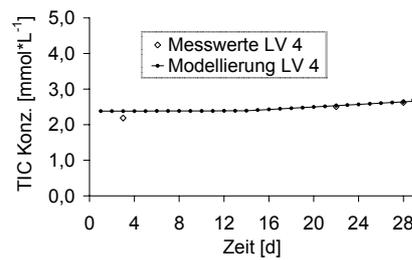
a)



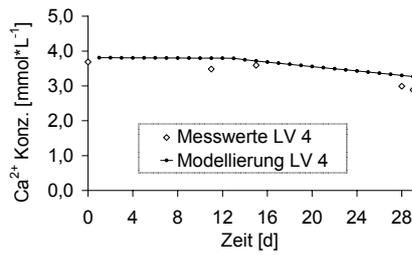
b)



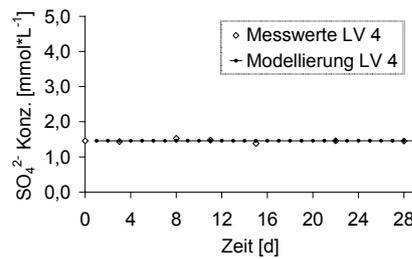
c)



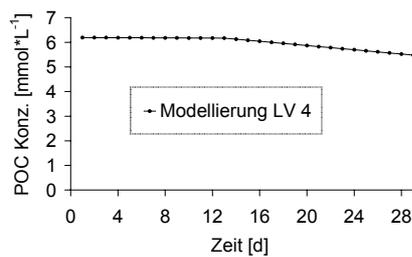
d)



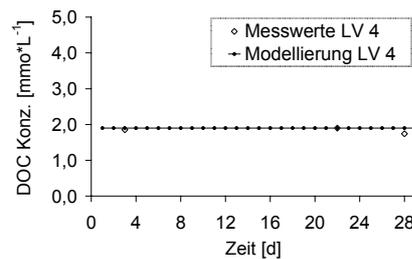
e)



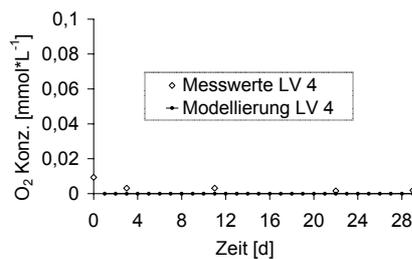
f)



g)



h)



i)

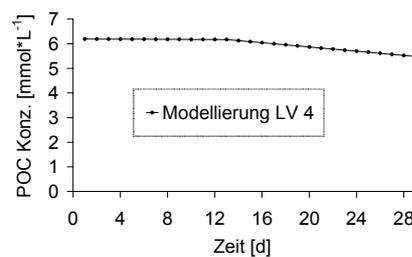
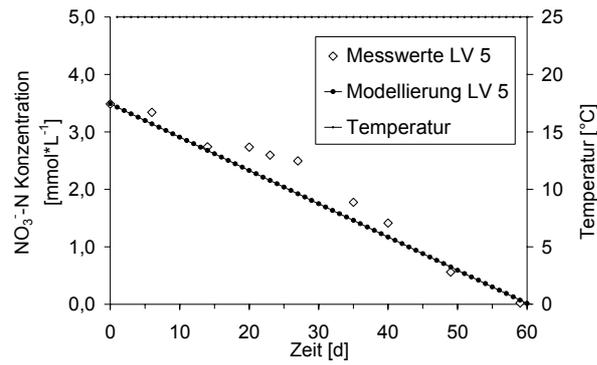


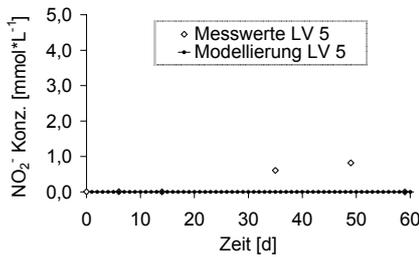
Abb. 34: Laborversuch 4 (LV4); Messwerte und Modellierung des Versuchs a) NO_3^- /Temperatur b) NO_2^- c) POC d) DOC e) TIC f) Ca^{2+} g) SO_4^{2-} h) O_2 i) pH-Wert

Laborversuch 5 (Abb.35a-i) wurde konstant bei einer Temperatur von 25°C durchgeführt. Das r^2 für die Anpassung modellierter und gemessener Nitratkonzentrationen (Abb.35a) beträgt 0,9151. Diese Modellierung wurde mit einer Geschwindigkeitskonstante von $0,0000315 \text{ d}^{-1}$ durchgeführt. Bei der Modellierung wurde die temporär erhöhte Nitritkonzentration (Abb.35b) nicht abgebildet. Die TIC-Konzentrationen (Abb.35c) im Modell stiegen kontinuierlich von 2,54 auf $3,51 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ an. Damit stimmten sie mit dem Anstieg der TIC-Konzentration im Versuch relativ gut überein. Bei der Modellierung ging die Konzentration von Calcium von 3,47 auf $2,26 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ zurück. Bei den gemessenen Wert ging die Ca^{2+} -Konzentration (Abb.35d) von 3,46 auf $2,24 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ zurück. Die Sulfatwerte (Abb.35e) der Modellierung bewegten sich um Konzentrationen von $1,35 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ wie die gemessenen Sulfatkonzentrationen. Die POC-Konzentration (Abb.35f) bei der Modellierung nahm über den gesamten Zeitraum von 5,46 auf $3,61 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ ab. Im Modell lag sie über den gesamten Zeitraum bei $2,59 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$, da sich Lösung und Verbrauch von DOC (Abb.35g) in einem Gleichgewicht befanden. Die modellierten O_2 -Konzentrationen (Abb.35h) betragen $4 \cdot 10^{-7} \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$. Die modellierten pH-Werte (Abb.35i) lagen um 7,2. Die modellierten und gemessenen Werte dieses Versuchs sind im Anhang D, Tab. D7 dargestellt.

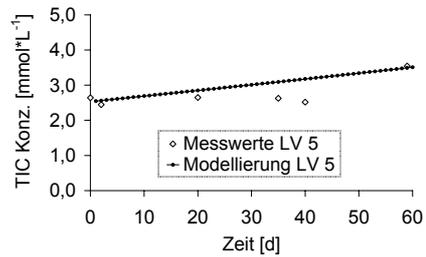
a)



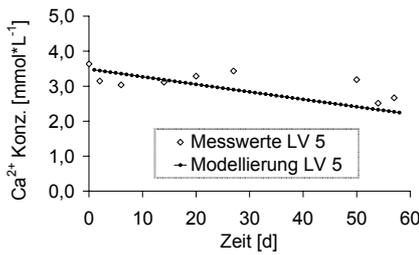
b)



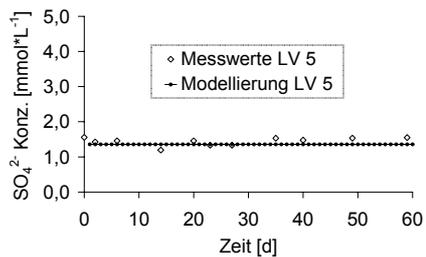
c)



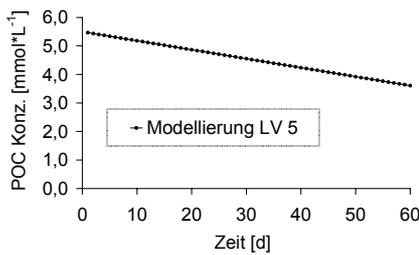
d)



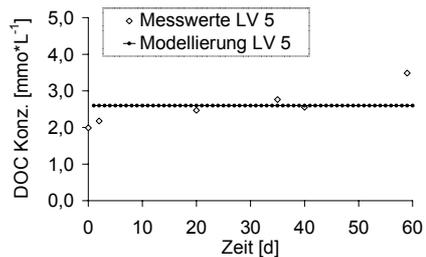
e)



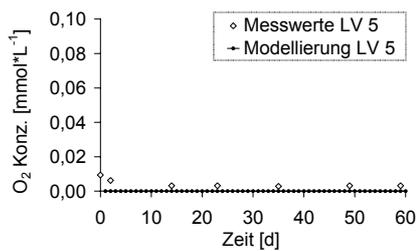
f)



g)



h)



i)

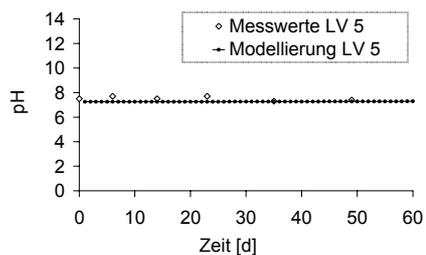


Abb. 35: Laborversuch 5 (LV5); Messwerte und Modellierung des Versuchs a) NO_3^- /Temperatur b) NO_2^- c) POC d) DOC e) TIC f) Ca^{2+} g) SO_4^{2-} h) O_2 i) pH-Wert

3.2.3.1 Zusammenfassung

Bei allen Laborversuchen konnte durch das Modell eine gute Anpassung des Nitratabbaus an die Messwerte vorgenommen werden. Bei den Laborversuchen 1, 2 und 4 betrug der Regressionskoeffizient über 0,99. Bei den Laborversuchen 2 und 4 konnten über die Anpassung der Geschwindigkeitskonstanten mit der Arrheniusfunktion die Temperaturwechsel sehr gut modelliert werden. Die Aktivierungsenergien für die Arrheniusfunktion betrugen $205 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (LV 2) bzw. $461 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (LV 4). Die verwendete Monod-Kinetik war geeignet, den Nitratabbau in den Laborversuchen abzubilden. Aufgrund der Konzentrationsentwicklung von TIC und Calcium wurde angenommen, dass der Nitratabbau durch die heterotrophe Denitrifikation von einer Ausfällung von Calciumcarbonat begleitet wurde. Die in den Laborversuchen entstandene Menge an TIC stimmte gut mit den Ergebnissen der Modellierung überein. Bei Calcium kam es in den Versuchen generell zu Konzentrationsrückgängen, die bei den Versuchen 1, 2 und 5 geringer sind als bei der Modellierung und im Fall von Versuch 4 größer. Die Sulfatkonzentration stimmte bei den Versuchen und der Modellierung weitgehend überein. Bei der Modellierung war die Sulfatkonzentration in allen Versuchen konstant, da nicht davon ausgegangen wurde, dass Sulfat ein Reaktionspartner des Nitratabbaus ist und sich die Konzentration während des Nitratabbaus verändert. Die modellierte Ammoniumkonzentration war generell geringer als die in den Versuchen gemessene. Dabei war die gemessene Konzentration ebenfalls sehr niedrig und es wurde davon ausgegangen, dass es sich nicht um einen Reaktionspartner des Nitratabbaus handelte. Bei den Versuchen 1, 3 und 5 kam es im Versuchsverlauf zu einem Anstieg der DOC-Konzentration. Im Modell wurde davon ausgegangen, dass die DOC-Konzentration konstant bleibt, da Lösung und Verbrauch sich im Gleichgewicht befinden. Hier müsste in den Versuchen die Lösung des DOC anders gesteuert werden, da in der Mehrheit der Fälle mehr DOC gelöst zu werden scheint als verbraucht wird. Im Modell und den Versuchen verliefen die pH-Werte ohne deutliche Entwicklungen. Im Modell liegen die pH-Werte (um 7,5) etwas unter den gemessenen Werten (um 7,7).

3.2.3.2 Umrechnung der Abbauraten auf ein Temperaturniveau

Die Laborversuche fanden bei unterschiedlichen Temperaturen statt. Die Abbauraten mussten auf eine einheitliche Temperatur umgerechnet werden, um sie miteinander vergleichen zu können. Die Laborversuche 1, 2 und 3 fanden vollständig bzw. abschnittsweise (LV 2) bei 16°C statt, die Versuche 4 und 5 bei 20°C bzw. 25°C . Für den Vergleich der Abbauraten wurde die Abbaugeschwindigkeit bei LV5 von einer Temperatur von 25°C auf 16°C umgerechnet (Tab.25) und bei LV 4 von 20°C auf 16°C . Die Umrechnung wurde nach Gleichung 39 vorgenommen. Dazu wurden die über die Modellierung ermittelten Aktivierungsenergien verwendet. In Tabelle 26 sind die Abbauraten für alle Versuche bei einer Temperatur von 16°C angegeben. Dazu sind die Abbauraten für die Temperaturen angeführt, bei denen die Versuche stattfanden.

$$\ln k_2 = \ln k_1 + \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (39)$$

Tab. 25: Umrechnung der Abbauraten aus LV 4 und LV 5 mit der Arrheniusfunktion

Laborversuch	4	5
K1 [mmol*l ⁻¹ *h ⁻¹]	0,00015	0,00240
K2 [mmol*l ⁻¹ *h ⁻¹]	0,00001	0,00004
Ea [J*mol ⁻¹]	461000	333000
R [J*mol ⁻¹ *K ⁻¹]	8,314	8,314
T1 [K]	293	298
T2 [K]	289	289
T1 [°C]	20	25
T2 [°C]	16	16
K1 / K2	15	59,8

Tab. 26: Gemittelte Abbauraten der Laborversuche

Laborversuch	Abbauraten NO ₃ -N [mmol*l ⁻¹ *h ⁻¹]		
	16 [°C]	20 [°C]	25 [°C]
1	0,01286		
2	0,00095		0,01048
3	0,00608		
4	0,00001	0,00015	0,00220
5	0,00004		0,00240

Aus allen Abbauraten bei der Temperatur 16°C wurde eine mittlere Abbauraten berechnet. Dazu wurde der Variationskoeffizient bestimmt (Tab.27). Der Mittelwert der Abbauraten aus den fünf Versuchen betrug 0,00399 mmol*l⁻¹*h⁻¹. Bei einer Standardabweichung von 0,00497 ist der Variationskoeffizient 124,6%. Dieser Wert belegt die hohen Schwankungen der Abbauraten bei den Laborversuchen – die durchschnittliche Abweichung vom Mittelwert ist höher als der Mittelwert selbst.

Tab. 27: Durchschnittliche Abbauraten für alle fünf Laborversuche aus den Abbauraten bei 16°C, Standardabweichung und Variationskoeffizient

gemittelte Abbauraten [mmol*l ⁻¹ *h ⁻¹]	Standardabweichung	Variationskoeffizient %
0,00399	0,00497	124,6

3.2.4 Diskussion Laborversuche

3.2.4.1 Einfluss der organischen Substanz auf den Nitratabbau

Die Abbauraten für Nitrat gingen bei den einzelnen Versuchen weit auseinander (Tab.22; Abb.30). Tabelle 28 zeigt den Gehalt an partikulärer organischer Substanz und die Abbauraten

in den Versuchen. Versuch 3 hatte die höchste POC-Konzentration und dabei die zweithöchste Abbauraten der Versuche. Versuch 1 hatte die höchste Abbauraten bei der geringsten POC-Konzentration. Die Laborversuche 4 und 5 hatten bei einer mittleren POC-Konzentration die geringsten Abbauraten. Bei den Versuchen bedingte eine hohe POC-Konzentration demzufolge keine hohe Abbauraten. Die Höhe der POC-Konzentrationen gibt also keine Erklärung für die unterschiedliche Höhe der Abbauraten.

Tab. 28: POC-Konzentration, gemittelte Abbauraten und Versuchstemperatur bei den Laborversuchen

Laborversuch	POC [mmol*l ⁻¹]	Abbauraten [mmol*l ⁻¹ *h ⁻¹]
1	4,2	0,01286
2	5,9	0,00095
3	12,1	0,00608
4	6,6	0,00001
5	6,6	0,00004

Ein weiterer Grund für die großen Schwankungen der Abbaugeschwindigkeit bei den Laborversuchen ist in der chemischen Zusammensetzung der organischen Substanz zu suchen. Die Geschwindigkeit der Denitrifikation kann von der Qualität der organischen Substanz beeinflusst werden. Ihre Reaktivität kontrolliert das Ausmass der heterotrophen Nitratreduktion (Appelo 1999). Die Kohlenstoffquelle für die Denitrifikation muss in einer metabolisierten Form vorliegen, um von den Mikroorganismen verarbeitet werden zu können (Astorga *et al.* 1994). Unterschiedliche organische Verbindungen als Nährsubstrat bedingen verschiedene Reaktionsgeschwindigkeiten (Smith & Duff 1988). Kurzkettige Verbindungen zeigen insgesamt eine höhere Reaktivität als längerkettige (Baker & Vervier 2004). Eine heterogene chemische Zusammensetzung kann zu Unterschieden bei der Denitrifikationsgeschwindigkeit beitragen (Appelo 1999).

Die organische Substanz kann darüber hinaus im Untergrund sehr heterogen verteilt sein. Parry *et al.* (2000) identifizierten verwesende frische Pflanzenrückstände als „Hot Spots“ der Denitrifikation. In solchen Bereichen kann die Denitrifikation 70mal höher sein als in umgebenden Bereichen. Zu einer ähnlichen Aussage führen die Untersuchungen von Parkin (1987), der eine „fleckige“ Verteilung der Denitrifikationsaktivität im Boden ebenfalls auf denitrifikative Hot Spots zurückführte. Ursache dieser Hot Spots ist die organische Substanz und die variierende Anaerobizität im Boden.

Die Untersuchungen von Martin *et al.* (1999) zeigten eine sehr hohe Variabilität des Denitrifikationspotentials. Der Variationskoeffizient in diesen Versuchen lag bei bis zu 192 % (bei den Versuchen in dieser Arbeit bei 124,6%). Sie betrachten mikrobielle Prozesse generell als sehr heterogen. Diese hängen von pH-Wert, T°C, Redox und POC-Konzentration ab. Die Heterogenität des Nitratabbaus kann so hoch sein wie die Heterogenität dieser Parameter. Ausgeprägte Mikroheterogenitäten im Boden sind daher weit verbreitet.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass es für die stark variierenden Abbauraten bei den Laborversuchen verschiedene Gründe geben kann. Große Heterogenitäten bei der Denitrifikation auf engem Raum sind dabei nichts Ungewöhnliches. Sie können in der räumlichen Verteilung der organischen Substanz und in deren Zusammensetzung begründet sein. Die Konzentration der organischen Substanz bei den Laborversuchen lässt keinen direkten Zusammenhang mit der Höhe der Abbauraten erkennen. Die Ursache der starken Heterogenitäten bei den Abbauraten ist also mit großer Wahrscheinlichkeit in der Zusammensetzung der organischen Substanz begründet.

3.2.4.2 Einfluss der Temperatur auf den Nitratabbau

Von einer Temperaturerhöhung wird angenommen, dass sie zu einer Beschleunigung des Nitratabbaus führt, da sie die Aktivität der Mikroorganismen anregt. Bei den Versuchen 2 und 4 führte die Erhöhung der Temperatur zu einer Steigerung der Abbaurate. Die Temperaturerhöhung von 9 °C innerhalb von Laborversuch 2 hatte eine Erhöhung der gemittelten Abbaurate um den Faktor 15 bei der ersten Temperaturerhöhung und um den Faktor 8 bei der zweiten Erhöhung zur Folge. Bei Versuch 4 steigerte sich nach einer Temperaturerhöhung von 5°C die mittlere Rate um das 15fache. Für die Modellierung der Temperaturunterschiede bei den Versuchen musste bei LV 2 die Geschwindigkeitskonstante um den Faktor 13,15 und bei LV 4 um den Faktor 24 erhöht werden. Dazu waren in der Arrheniusfunktion Aktivierungsenergien von 205 (LV 2) bzw. 461 (LV 4) kJ* mol^{-1} erforderlich.

Nach der van't Hoff'schen Regel kann eine Temperaturerhöhung von 10 °C die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion um den Faktor 1 bis 10 vergrößern (Bechmann & Schmidt 2001). In den meisten Fällen beträgt diese Zunahme das 2-3fache. Für die Denitrifikation führten Rohmann und Sontheimer (1985) an, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Temperaturerhöhung um 10 °C im allgemeinen um den Faktor 2 erhöht. Dies gelte für den Temperaturbereich von 10 – 65 °C.

Koenig und Liu (2004) ermittelten eine Aktivierungsenergie von 53,04 kJ* mol^{-1} in einem Temperaturbereich zwischen 15 und 30 °C. Sheibley et al. (2003) ermittelten für die Denitrifikation eine Aktivierungsenergie von 97,3 kJ* mol^{-1} in einem Temperaturbereich von 7,5 – 22 °C. Die von Maag et al. (1997) berechneten Aktivierungsenergien liegen im Bereich von 47-87 kJ* mol^{-1} . Diese Aktivierungsenergien entsprechen einer Vervielfachung der Geschwindigkeitskonstanten um den Faktor 2-3 bei einer Temperaturerhöhung um 10°C. Die Reaktionsgeschwindigkeit bei diesen Versuchen steigerte sich damit in einem Maße, wie gemäß der van't Hoff'schen Regel für die meisten Fälle angenommen wird. Die Steigerung der Abbauraten bei den Laborversuchen 2 und 4 durch die Temperaturerhöhung ist deutlich größer als es die Ergebnisse der o.g. Autoren erwarten lassen.

Nömmik (1956) führte Experimente zum Einfluss der Temperatur auf den Nitratabbau durch. Diese fanden als Inkubationsversuche mit einer Nitratzugabe von 9,21 mg NO_3^- -N bei unterschiedlichen Temperaturen statt. Der Nitratabbau wurde anhand der entstandenen Menge an gasförmigen Reaktionsprodukten N_2O und N_2 bestimmt. Die größte Zunahme der

Reaktionsgeschwindigkeit war bei seinen Versuchen bei der Temperaturerhöhung von 3 auf 12°C zu verzeichnen. Sie erhöhte sich im Mittel um den Faktor 17,1. Bei der Erhöhung von 12 auf 22°C betrug der mittlere Faktor 10,2. Die danach folgenden Temperaturerhöhungen lieferten nur Erhöhungen der Reaktionsgeschwindigkeit mit Faktoren von 1,3 bzw. 1,4. Das Temperaturoptimum, bei dem der Nitratabbau am schnellsten abläuft, betrug bei den Versuchen von Nömmik 65 °C. Die Versuche von Nömmik führen zu der Aussage, dass unterhalb von 22 °C Temperaturerhöhungen zu einer wesentlich stärkeren Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Denitrifikation führen, als oberhalb dieser Temperatur. Dabei finden im Temperaturbereich von 12 – 22 °C, in dem auch die Laborversuche 2 und 4 stattfanden, Erhöhungen der Reaktionsgeschwindigkeit um Faktoren von 7,6 – 13 statt. Bei den Laborversuchen von Lind (1983) führt eine Erhöhung der Temperatur von 10 °C auf 25 °C zu einer Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor 23.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Versuche von Nömmik und Lind und die Ergebnisse aus der vorliegenden Arbeit bei einer Temperaturerhöhung um 10°C eine deutlich stärkere Erhöhung der Geschwindigkeit des Nitratabbaus als um den Faktor 2-3 zeigen.

3.3 Diskussion der Feld- und Laborversuche

3.3.1 Ablauf der Denitrifikation

Die Feldversuche lieferten keine eindeutige Aussage in Bezug auf eine bevorzugte Denitrifikationsvariante. Anhand der Reaktionsprodukte des Nitratabbaus waren nur Tendenzen zu erkennen. Sie gaben Anlass zu der Annahme, dass die Denitrifikation in der heterotrophen Variante abläuft. Die Tendenzen, die sich in den Feldversuchen zeigten, konnten durch die Laborversuche bestätigt werden.

Findet der Nitratabbau in einem Aquifer in Form der heterotrophen Denitrifikation statt, ist es möglich, dass organische Substanz als Nährsubstrat nachgeliefert werden kann. Starr und Gillham (1989, 1993) sehen im Transport von reaktivem organischem Material aus dem Boden ins Grundwasser eine wichtige Kohlenstoffquelle für die Denitrifikation. Es besteht in so einem Fall eine enge Verbindung von Kohlenstoff- und Stickstoffkreislauf, und der Vorrat an Nährsubstrat für die Denitrifikation ist nicht begrenzt.

Für die Bestimmung des Langzeitdenitrifikationspotentials in einem Gebiet spielt diese Überlegung eine wichtige Rolle. Wird eine Nitratbelastung in einem Aquifer abgebaut, wird der Vorrat an Nährsubstrat dafür angegriffen bzw. - auf eine längere Zeit betrachtet - verbraucht (Obermann 1982). Ist kein Nährsubstrat mehr vorhanden, können Nitratbelastungen in dem Aquifer nicht mehr abgebaut werden und der Aquifer hat sein Denitrifikationspotenzial verloren. Findet eine Nachlieferung des Nährsubstrates statt, kann das Denitrifikationspotenzial erhalten werden. Eine Nachlieferung an Pyrit für die autotrophe Denitrifikation ist in vergleichbarer Form nicht bekannt. Der Vorrat ist in erster Linie durch die Geologie des Aquifers bestimmt, wobei vereinzelt auch eine Neubildung von Pyrit durch Sulfatreduktion möglich ist (Böhlke *et al.* 2002). Nach der Erschöpfung des Pyritvorrats in einem Aquifer wäre es aber möglich, dass die Denitrifikation von der autotrophen in die heterotrophe Variante übergeht, wenn geeignete organische Substanz zur Verfügung steht.

3.3.2 Vergleich der Höhe der Abbauraten

Die Aktivierungsenergie bei den Feldversuchen lag im Bereich des Mittelwerts der anhand der Laborversuche ermittelten Aktivierungsenergien. Für den Nitratabbau in Feld- und Laborversuchen wurde angenommen, dass der Einfluss der Temperatur ähnlich hoch ist. Um die Abbauraten aus den Laborversuchen mit den Feldversuchen vergleichen zu können, wurden die Abbauraten der Laborversuche auf 12,1°C umgerechnet (Tab.29). Das ist die Temperatur, bei der Tracerversuch 1 stattfand. Für LV 2 betrug die Aktivierungsenergie 205 kJ*mol⁻¹, für LV 4 betrug sie 461 kJ*mol⁻¹. Als Aktivierungsenergien bei den anderen Versuche wurde der Mittelwert dieser beiden Energien von 333 kJ*mol⁻¹ angenommen. Alle Abbauraten aus den Laborversuchen liegen bei dieser Temperatur unter der Abbaurate aus Tracerversuch 1. Laborversuch 1, bei dem die Abbaurate von allen Laborversuchen am höchsten ist, hat bei 12,1°C eine Abbaurate von 0,0019 mmol*l⁻¹*h⁻¹. Die Rate aus Tracerversuch 1 für diese Temperatur beträgt 0,011 mmol*l⁻¹*h⁻¹.

Tab. 29: Umrechnung der Abbauraten aus den Laborversuchen von 16,0 °C auf 12,1 °C

Laborversuch	Abbauraten NO ₃ -N [mmol*l ⁻¹ *h ⁻¹]	
	16,0 [°C]	12,1 [°C]
1	0,01286	0,001932
2	0,00095	0,000297
3	0,00608	0,000911
4	0,00001	0,000001
5	0,00004	0,000005

Es ist denkbar, dass die fünf Laborversuche nicht das Spektrum aller vorkommenden Abbauraten repräsentieren, das sich aufgrund der vorhandenen Mikroheterogenitäten im Gelände ergibt. Es ist anzunehmen, dass weitere Laborversuche Abbauraten geliefert hätten, die in der Höhe der Raten aus den Feldversuchen liegen.

Eine andere Erklärung besteht darin, dass die Laborversuche generell ungünstigere Denitrifikationsbedingungen haben als die Feldversuche und aus diesem Grund niedrigere Abbauraten liefern. Von Gunten und Zobrist (1993) weisen auf die Schwierigkeiten bei der Nebeneinanderstellung von Abbauraten aus Feld- und Laboruntersuchungen hin. Für einen direkten Vergleich müssen die Beschaffenheit der organischen Substanz und die Dichte der Mikroorganismen-Population vorhanden sein. Von Gunten und Zobrist bestimmten die Anzahl von Zellen aus einer Proteinbestimmung in ihren Laborversuchen und nahmen diesen Wert als Maß für die Anzahl lebensfähiger Mikroorganismen. Um die Ergebnisse ihrer Laborversuche mit Feldversuchen zu vergleichen, verwenden sie einen Korrekturfaktor, der die mikrobielle Aktivität bei den jeweiligen Versuchen berücksichtigt. In der vorliegenden Arbeit war die mikrobielle Aktivität nicht Bestandteil der Untersuchungen. Es ist denkbar, dass sie zwischen Feld- und Laborversuchen unterschiedlich ist. Ebenso wird nicht die Qualität der organischen Substanz bestimmt, sondern nur der Gesamtgehalt. Die Heterogenität der Abbauraten bei den Laborversuchen macht deutlich, dass der Einfluss dieser beiden Faktoren für einen Vergleich der Abbauraten aus Feld- und Laborversuchen erfasst werden muss.

Bei anderen Untersuchungen führen Feld- und Laborversuche mit Sedimenten vom gleichen Standort ebenfalls zu unterschiedlichen Abbauraten für Nitrat (Griseck *et al.* 1998, Puckett & Cowdery 2002). Bei diesen Untersuchungen lieferten die Laborversuche höhere Abbauraten als die Feldversuche. Griseck führt als Erklärung für die Differenzen bei den Raten an, dass wechselnde physikalische und chemische Verhältnisse im Feld nicht zur Entstehung eines Optimums für die Denitrifikation führen. Puckett betrachtet für die Bestimmung von Abbauraten Feldversuche als geeignetste Methode, da keine Modifikation der natürlichen Verhältnisse vorgenommen wird. Bei den Untersuchungen von Smith *et al.* (1996) liegen die Abbauraten aus Feld- und Laborversuchen in der selben Größenordnung.

Die Rate aus dem Feldversuch wurde auf die durchschnittliche Temperatur im oberflächennahen Grundwasser im Beobachtungszeitraum umgerechnet. Diese betrug 9,9 °C. Für diese Grundwassertemperatur ergibt sich eine Abbauraten von 0,004 mmol*l⁻¹*h⁻¹. Die

maximale Temperatur im oberflächennahen Grundwasser lag im Beobachtungszeitraum bei 14,6 °C, die geringste Temperatur bei 4,5 °C (Tab.30). Die Abbauraten für diese Temperaturen liegen bei 0,034 mmol*l⁻¹*h⁻¹ bzw. 0,0003 mmol*l⁻¹*h⁻¹. Der Unterschied zwischen der Abbaurrate bei der Maximaltemperatur und der Rate bei der Minimaltemperatur ist erheblich, wie es bei einer Aktivierungsenergie von 309,5 kJ*mol⁻¹ zu erwarten ist (Tab. 30).

Tab. 30: Abbaurrate aus dem Feldversuch für verschiedene Temperaturen

Temperatur [°C]	Abbaurrate NO ₃ -N	
	[mmol*l ⁻¹ *h ⁻¹]	[mg*l ⁻¹ *h ⁻¹]
14,6	0,034	0,476
12,1	0,011	0,154
9,9	0,004	0,056
7,5	0,0013	0,018
4,5	0,0003	0,004

Viele Untersuchungen (Trudell *et al.* 1986, Starr & Gillham 1989, Tesoriero *et al.* 2000) erfolgen ohne Berücksichtigung der Umgebungstemperatur. Ihr kommt jedoch eine entscheidende Bedeutung zu, besonders, wenn der Temperaturfunktion eine sehr hohe Arrheniusenergie zugrunde liegt, wie in der vorliegenden Arbeit. Im Vergleich mit Untersuchungen von Sheibley (2003) (0,028 mg*l⁻¹*h⁻¹ bei 7,5°C) und Korom (1991) (0,03 mg*l⁻¹*h⁻¹ bei 6-8°C) befindet sich die Höhe der Rate aus der vorliegenden Arbeit von 0,018 mg*l⁻¹*h⁻¹ für 7,5°C in Übereinstimmung.

4 SYNOPSIS

In diesem Kapitel wird die mittlere Abbaurate für Nitrat im oberflächennahen Grundwasser aus den Feldversuchen im Kontext mit der Stickstoffbilanz für das Schaugrabengebiet (Meißner *et al.* 2000) betrachtet. Es handelt sich hierbei um eine Überschlagsrechnung auf Grundlage eines vereinfachenden Betrachtungsansatzes. Dabei werden für den gesamten Aquifer homogene Denitrifikationsbedingungen angenommen, die dazu dienen, die Größenordnung des Nitratabbaus im Rahmen einer Gebietsbilanz einzuschätzen. Für eine tatsächliche Beschreibung des Denitrifikationspotentials im Einzugsgebiet unter Berücksichtigung der heterogenen Aquiferstruktur ist dieser Ansatz aber zu stark vereinfachend.

In Tabelle 31 ist die Stickstoffbilanz für das Gebiet dargestellt. Für die Jahre 1993-95 und 1997-99 wurde anhand der aktuellen Landnutzung auf der Grundlage von Lysimeterergebnissen berechnet, welche Stickstoffmasse über eine Fläche von einem Hektar in das Gebiet eingetragen wurde (N-Emission). Diese Masse lag zwischen $10 \text{ kg*ha}^{-1}\text{*a}^{-1}$ (1997) und $45 \text{ kg*ha}^{-1}\text{*a}^{-1}$ (1994). Dem gegenüber stand die N-Immission am Auslasspegel des Einzugsgebietes. Dort wurde über die Stickstoffkonzentration und die Durchflussmenge bestimmt, welche Stickstoff-Fracht aus dem Gebiet ausgetragen wurde. Diese lag zwischen $3 \text{ kg*ha}^{-1}\text{*a}^{-1}$ (1997) und $32 \text{ kg*ha}^{-1}\text{*a}^{-1}$ (1994). Aufgrund der Differenzen zwischen N-Emission und N-Immission konnte eine N-Bilanz erstellt und der Betrag der N-Retention ermittelt werden. Die Bilanzierung führte zu dem Ergebnis, dass die N-Emissionen in allen untersuchten Jahren höher als die N-Immissionen waren. Die Differenzen lagen zwischen $7 \text{ kg*ha}^{-1}\text{*a}^{-1}$ (1997) und $13 \text{ kg*ha}^{-1}\text{*a}^{-1}$ (1993-95). Diese erheblichen Bilanzdifferenzen waren der Anlass, die Transportpfade des Stickstoff zu untersuchen, um den Verbleib des Flächenüberschusses zu ermitteln.

Tab. 31: Stickstoffbilanz im Schaugrabengebiet (Meißner *et al.* 2000)

Hydrologisches Jahr		1993	1994	1995	1997	1998	1999
N-Emission*)	$[\text{kg*ha}^{-1}\text{*a}^{-1}]$	24	45	25	10	20	31
N-Immission**)	$[\text{kg*ha}^{-1}\text{*a}^{-1}]$	11	32	12	3	8	20
N-Bilanz	$[\text{kg*ha}^{-1}\text{*a}^{-1}]$	+ 13	+ 13	+ 13	+ 7	+ 12	+ 11
N-Retention	%	54	29	52	70	60	36

*) Eintrag über die Fläche auf der Grundlage von Lysimeterergebnissen unter Berücksichtigung der aktuellen Landnutzung im Gebiet

***) Austrag aus dem Gebiet über das Oberflächenwasser (Fracht = Konzentration x Durchflussmenge am Auslasspegel)

Im Bereich der Messfläche findet in der ungesättigten Bodenzone kein Stickstoffabbau statt (Möller *et al.* 2003). Für die Berechnung der Stickstoff-Masse, die im oberflächennahen Grundwasser abgebaut werden kann, wurde davon ausgegangen, dass sich der Flächenüberschuss an Stickstoff darin vollständig verteilt. Der oberflächennahe Grundwasserleiter hat eine Mächtigkeit von ca. 5 m. Bei einem Porenvolumen von 0,2 ergibt sich daraus unter einer Fläche von einem Hektar ein Wasserkörper mit einem Volumen von

10000 m³ (Tab. 32). Auf dieses Volumen verteilt sich der Nitratüberschuss von der Fläche. In Tab.33 sind die mittleren Nitrat-Konzentrationen dargestellt, die sich aufgrund des Flächenüberschuss an Stickstoff in den Jahren 1993-95 und 1997-99 im Grundwasser ergeben müssten. Dazu ist die Zeit dargestellt, die bei einer Abbaurate von 0,056 mg·l⁻¹·h⁻¹ (der Rate für die Jahresmitteltemperatur im oberflächennahen Grundwasser) benötigt wird, um diese Stickstoffkonzentration abzubauen. Bezogen auf die Fläche von einem Hektar und die gegebene Aquifermächtigkeit beträgt die maximale Stickstoffmasse, die als Eintrag über die Fläche in einem Jahr abgebaut werden kann, 4906 kg.

Tab. 32: Parameter zur Abschätzung des Aquifervolumens

Fläche [m ²]	Aquifermächtigkeit [m]	Porosität	Aquifervolumen [m ³]
10000	5	0,2	10000

Tab. 33: Stickstoffkonzentration, die sich aus Flächenüberschüssen im Grundwasser ergeben kann, und benötigte Zeit für den Stickstoffabbau

Hydrologisches Jahr		1993	1994	1995	1997	1998	1999
N-Emission	[kg·ha ⁻¹ ·a ⁻¹]	24	45	25	10	20	31
N-Emission	[mg·ha ⁻¹ ·a ⁻¹]	2,4·10 ⁷	4,5·10 ⁷	2,5·10 ⁷	1,0·10 ⁷	2,0·10 ⁷	3,1·10 ⁷
N-Konz. Grundwasser	[mg·l ⁻¹]	2,4	4,5	2,5	1,0	2,0	3,1
Abbaurrate	[mg·l ⁻¹ ·h ⁻¹]			0,056			
Abbaurrate	[kg·ha ⁻¹ ·a ⁻¹ ·5m ⁻¹]			4906			
Abbauzeit für N	[h]	43	80	45	18	36	55

Es wird deutlich, dass das oberflächennahe Grundwasser im Bereich der untersuchten Fläche das Denitrifikationspotenzial besitzt, um den Jahresflächenüberschuss an Stickstoff komplett abzubauen. Das Denitrifikationspotenzial ist so hoch, dass auch größere Stickstoffmassen zu keiner Nitratbelastung des Vorfluters führen würden. Diese Überlegungen führen zu der Annahme, dass die Stickstofffrachten, die am Auslasspegel im Schaugrabengebiet gemessen wurden, kein Grundwasser mit den dargestellten Denitrifikationseigenschaften passiert haben. Sie wären sonst im Grundwasser vollständig denitrifiziert wurden und hätten keine Nitratbelastung im Vorfluter erzeugt.

Die oben getroffenen Aussagen gelten für Bedingungen, bei denen eine Passage aller Stickstoffeinträge von der Fläche durch den gesamten Aquifer angenommen werden. Es könnte zu einem Nitratintrag in den Vorfluter kommen, wenn

- die Passage durch das Grundwasser nur sehr kurz ist, möglicherweise ergänzt durch einen geringen Stickstoffabbau im Winter.
- der Stickstoff nicht gleichmässig im Aquifer verteilt wird, so dass es in Teilbereichen zu höheren Belastungen kommt, die nicht vollständig abgebaut werden können.

Wriedt (2004) ermittelte anhand von Tracerversuch 1 bei der Temperatur von 12,1°C eine Abbaurrate von 0,213 mg·l⁻¹·h⁻¹. Diese liegt über der Rate von 0,154 mg·l⁻¹·h⁻¹, mit der in dieser Arbeit gerechnet wurde. Die Aussagen seiner Gebietsmodellierung zur Stickstoffbelastung des Schaugrabens durch Einträge aus dem Grundwasser gehen in die gleiche Richtung. Die Stickstofffrachten im Schaugraben können nicht durch Einträge aus dem Grundwasser erklärt werden. Wriedt begründet die Stickstoffkonzentrationen im Schaugraben mit dem Zusammenwirken folgender Prozesse:

- geringe Nitrateinträge aus dem Grundwasser in den Schaugraben, bedingt durch Denitrifikation im Grundwasser
- periodisch hohe Nitrateinträge durch direkte Zuflüsse und Drainagen
- saisonale Denitrifikation und N-Aufnahme durch Pflanzen im Schaugraben
- direkte Stickstoffeinträge in den Schaugraben

Hieraus lässt sich schließen, dass die Stickstofffrachten im Schaugraben die Ursache direkter Zuflüsse, auch aus Drainagen, sind. Die N-Konzentration wird durch Denitrifikation im Oberflächengewässer und Pflanzenaufnahme zusätzlich gemindert.

5 AUSBLICK

In der vorliegenden Arbeit wurden Abbauraten für Nitrat ermittelt, die es ermöglichen zu berechnen, in welchem Zeitraum eine bestimmte Menge Nitrat abgebaut werden kann. Die Laborversuche zeigten, dass die Denitrifikation in der heterotrophen Variante unter Beteiligung von organischem Kohlenstoff abläuft. Dabei war allerdings kein Zusammenhang zwischen der Konzentration des organischen Kohlenstoffs und der Höhe des Nitratabbaus zu erkennen, der zwischen den verschiedenen Versuchen erheblich variierte. Dies führt zu der Annahme, dass Unterschiede im chemischen Aufbau der organischen Substanz vorliegen und zu den Differenzen zwischen den Abbauraten beitragen (Pfenning & McMahon 1996, Appelo 1999). Um die Ursachen dieser Heterogenitäten besser verstehen zu können, sollten zukünftige Untersuchungen dieser Art die Zusammensetzung der organischen Substanz berücksichtigen.

Dafür sind zunächst grundlegendere Untersuchungen notwendig. Einerseits, um zu ermitteln, aus welchen Verbindungen sich die organische Substanz zusammensetzt, andererseits, um herauszufinden, welchen Einfluss diese auf den Nitratabbau haben (Baker & Vervier 2004). Untersuchungen mit unterschiedlichen Kohlenstoffverbindungen als Nährsubstrat wurden bereits durchgeführt. Allerdings handelte es sich dabei in den meisten Fällen um synthetische organische Verbindungen mit unterschiedlicher Kettenlänge (Paul *et al.* 1989, Oh *et al.* 2002) und nicht um organisches Material aus dem Sediment (Pfenning & McMahon 1996).

In einem folgenden Schritt könnten Laborversuche unter Zugabe der einzelnen Komponenten der organischen Substanz erfolgen, um die Auswirkungen auf den Nitratabbau erfassen zu können. Die Zusammensetzung des Versuchsmaterials muss dafür genau definiert sein. Bei gleichzeitiger Zugabe verschiedener organischer Komponenten in einem Versuch wäre es möglich zu sehen, ob diese in einer bestimmten Reihenfolge als Nährsubstrat für die Denitrifikation dienen. Eine vergleichbare Versuchsanordnung wäre geeignet, um zu bestimmen, welches Nährsubstrat präferiert wird, wenn organische Verbindungen und Pyrit parallel zur Verfügung stehen.

Zusätzlich zur chemischen Zusammensetzung der organischen Substanz ist von Interesse, inwieweit Kohlenstoff- und Stickstoffkreislauf miteinander vernetzt sind. Liegt ein Transport von organischer Substanz aus dem Boden ins Grundwasser vor, ist es denkbar, dass auf diese Weise Nährsubstrat für die heterotrophe Denitrifikation ins Grundwasser verlagert wird (Starr & Gillham 1989, 1993, Ernstsén *et al.* 1998). Um einen solchen Prozess genauer aufklären zu können, muss bekannt sein, in welcher Weise einzelne Fraktionen der organischen Substanz aus dem Boden ins Grundwasser verlagert werden. Liegt ein solcher Transport vor, kann dadurch das Abbauvermögen für Nitrat über die Zeit konstant bleiben, da eine Nachlieferung von Nährsubstrat stattfindet.

Ein weiterer Einflussfaktor auf den Nitratabbau, der im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht berücksichtigt werden konnte, ist die Populationsdichte und Zusammensetzung der Mikroorganismen. Da es eine Vielzahl von Mikroorganismen gibt, die in der Lage sind zu denitrifizieren (Tiedje 1988), ist eine exakte Erfassung aller Denitrifikanten und ihrer Denitrifikationsaktivität sehr komplex. Als Möglichkeit zur Charakterisierung der

Mikroorganismen ist die Populationsdichte einfacher zu erfassen und kann als Maß für die mikrobielle Aktivität dienen (von Gunten & Zobrist 1993, Ernstsens *et al.* 1998). Auf diese Weise kann bestimmt werden, ob Unterschiede zwischen Versuchen vorliegen, die möglicherweise Einfluss auf die Denitrifikationsrate besitzen.

Bei der vorliegenden Arbeit war bei allen Laborversuchen die gleiche Fließgeschwindigkeit eingestellt, so dass dieser Parameter nicht als Ursache für Unterschiede in der Abbaugeschwindigkeit angeführt werden kann. Welchen Einfluss die Fließgeschwindigkeit aber tatsächlich auf die Abbaugeschwindigkeit des Nitrats hat, wäre ein weiterer Punkt, den zukünftige Versuche berücksichtigen könnten. Da die meisten denitrifizierenden Mikroorganismen an die Sedimentoberfläche angelagert sind (Korom 1991), könnten Unterschiede in der Fließgeschwindigkeit einen Einfluss auf diesen Reaktionsraum haben. Um sich dieser Fragestellung zu nähern, wären ebenfalls Reaktorversuche bzw. dynamische Batchversuche geeignet, die es ermöglichen, die Fließgeschwindigkeit im System zu variieren.

Wriedt (2004) führte eine zweidimensionale reaktive Transportmodellierung für Tracerversuch 1 aus dem Messfeld Schaugraben durch. Die experimentellen Daten, die zur Verfügung standen, lieferten nur eine unvollständige Beschreibung des Systems. Aus diesem Grund musste die Modellierung von Wriedt in Bezug auf die Denitrifikationsvariante und den Einfluss der Grundwassertemperatur auf den Nitratabbau auf Annahmen basierend durchgeführt werden. Die vorliegende Arbeit liefert Ergebnisse zu diesen beiden Punkten, die für zukünftige reaktive Transportmodellierungen verwendet werden können, um ihre Aussagekraft bei der Beschreibung des Systems zu erhöhen. Tracerversuch 2 zeigte eine vertikale Ausbreitung der Tracerwolke im Messfeld aufgrund von Dichteeffekten. Weitere Transportmodellierungen in diesem Gebiet sollten daher dreidimensional erfolgen und Dichteströmungen berücksichtigen, um die Transportprozesse vollständig abzubilden.

LITERATURVERZEICHNIS

- AG Boden. 1996. Bodenkundliche Kartieranleitung., E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung edition.
- Appelo C. A. J. 1999. Geochemistry, Groundwater and Pollution., A. A. Balkema edition. Rotterdam.
- Aravena, R., and D. Robertson. 1998. Use of Multiple Isotope Tracers to Evaluate Denitrification in Ground Water: Study of Nitrate from a Large-Flux Septic System Plume. *Ground Water* 975-982.
- Arheimer, B., and M. Brandt. 2000. Watershed modelling of nonpoint nitrogen losses from arable land to the Swedish coast in 1985 and 1994. *Ecological Engineering* 14:389-404.
- Astorga, V. N., E. Novella, and F. A. Comín. 1994. Denitrification related to organic matter in rice field sediments. *Verh.Internat.Verein.Limnol.* 25:1365-1368.
- Bach M., Behrendt H. & Frede H.-G. Agricultural nutrient balances. 30/2000, 25-30. 2000. UBA (Umweltbundesamt).
- Baker, M. A., and Ph. Vervier. 2004. Hydrological variability, organic matter supply and denitrification in the Garonne River ecosystem. *Freshwater Biology* 49:181-190.
- Bechmann W., and J. Schmidt. 2001. Einstieg in die Physikalische Chemie für Nebenfächler., Teubner edition. Stuttgart/ Leipzig/ Wiesbaden.
- Behrendt, H., and O. Schmoll. 2004. Auswirkungen großräumiger Veränderungen von Stoffeinträgen auf die Nährstoffbelastung der Elbe und ihrer Hauptnebenflüsse. in A. Becker, and W. Lahmer editors. *Wasser- und Nährstoffhaushalt im Elbegebiet und Möglichkeiten zur Stoffeintragsminderung.*
- Bengtsson, G., and Ch. Bergwall. 1995. Heterotrophic Denitrification potential as an adaptive response in groundwater bacteria. *FEMS Microbiology Ecology* 1995:307-318.
- Blicher-Mathiesen, G., G. W. McCarty, and L. P. Nielsen. 1998. Denitrification and degassing in groundwater estimated from dissolved dinitrogen and argon. *Journal of Hydrology* 16-24.
- BMU. Die Wasserrahmenrichtlinie - Ergebnisse der Bestandsaufnahme 2004 in Deutschland. 2005. Bundesministerium für Umwelt,Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU).
- Böhlke, J. K., R. Wanty, M. Tuttle, G. Delin, and M. Landon. 2002. Denitrification in the recharge area and discharge area of a transient agricultural nitrate plume in a glacial outwash sand aquifer, Minnesota. *Water Resources Research* 38:1001-1026.
- Böttcher, J., O. Strebel, and W. H. M. Duynisveld. 1989. Kinetik und Modellierung gekoppelter Stoffumsetzungen im Grundwasser eines Lockergesteins-Aquifers. Pages 3-40 in Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe editor. Stuttgart.
- Böttcher, J., O. Strebel, S. Voerkelius, and H.-L. Schmidt. 1990. Using Isotope Fractionation of Nitrate-Nitrogen and Nitrate-Oxygen for Evaluation of Microbial Denitrification in a Sandy Aquifer. *Journal of Hydrology* 1990:413-424.
- Brouyère, S., G. Carabin, and A. Dassargues. 2005. Influence of Injection Conditions on Field Tracer Experiments. *Ground Water* 43:389-400.

- Burns, D. A., and L. Nguyen. 2002. Nitrate movement and removal along a shallow groundwater flow path in a riparian wetland within a sheep-grazed pastoral catchment: results of a tracer study. *New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research* 36:371-385.
- Champ, D. R., J. Gulens, and R. E. Jackson. 1979. Oxidation-reduction sequences in ground water flow systems. *Can.J.Earth Sci.* 16:12-23.
- Chapelle, F. H., P. B. McMahon, N. M. Dubrovsky, R. F. Fujii, E. T. Oaksford, and D. A. Vroblesky. 1995. Deducing the distribution of terminal electron-accepting processes in hydrologically diverse groundwater systems. *Water Resources Research* 31:359-371.
- Clark I. D., and P. Fritz. 1997. *Environmental Isotopes in Hydrogeology.*, Lewis Publishers edition.
- Clay, D. E., Z. Zheng, Z. Liu, S. A. Clay, and T. P. Trooien. 2004. Bromide and nitrate Movement through undisturbed soil columns. *J.Environ.Qual* 33:338-342.
- Clement T.P. RT3D, A Modular Computer Code for Simulating Reactive Multispecies Transport in 3-Dimensional Groundwater Systems. 1997. U.S. Department of Energy.
- DIN. Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Probenahme von Rohwasser und Trinkwasser. 38402. 1986.
- Eisenträger, A. 1995. Batchversuche zur in situ-Denitrifikation von Grundwasser mit Methan als Kohlenstoffquelle. Technische Universität Berlin.
- Englert, A., U. Hashagen, U. Jaekel, O. Nitzsche, H. Schwarze, and H. Vereecken. 2000. Transport von gelösten Stoffen im Grundwasser - Untersuchungen am Testfeld Krauthausen. *Grundwasser - Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie* 115-124.
- EPA. Transport and fate of contaminants in the subsurface. EPA/625/4-89/019. 1989.
- Eppinger, R. and K. Walraevens. 1998. Mobility and removal of nitrate in heterogeneous Eocene Aquifers. Pages 11-18 in Tübingen.
- Ernstsen, V., S. J. Binnerup, and J. Sorensen. 1998. Reduction of Nitrate in Clayey Subsoils Controlled by Geochemical and Microbial Barriers. *Geomicrobiology* 15:195-207.
- Firestone, M. K. 1982. Biological Denitrification. Pages 289-326 in F. J. Stevenson editor. *Nitrogen in Agriculture Soils*. Madison.
- Focht, D. D. 1974. The effect of temperature, pH, and aeration on the production of nitrous oxide and gaseous nitrogen - a zero order kinetic model. *Soil Sci.* 118:173-179.
- Francis, A. J., J. M. Slater, and C. J. Dodge. 1989. Denitrification in Deep Subsurface Sediments. *Geomicrobiology Journal* 7:103-116.
- Furrer, G., U. von Gunten, and J. Zobrist. 1996. Steady-state modelling of biogeochemical processes in columns with aquifer material I. Speciation and mass balances. *Chemical Geology* 133:25-28.
- Gayon, E., and G. Dupetit. 1886. Recherches sur la réduction des nitrates par les infiniments petits. *Soc.Sci.Phys.Nat.Bordeaux* 3:201-307.
- Gläser, K. 1994. Batch- und Reaktortests zur Zustands- und Prozeßbeschreibung des Mehrphasen- und Mehrkomponentensystems Untergrund. Dresden: Fakultät für Forst-, Geo- und Hydrowissenschaften, TU Dresden.

- Grischek, T., K. M. Hiscock, T. Metschies, P. F. Dennis, and W. Nestler. 1998. Factors Affecting Denitrification During Infiltration Of River Water Into A Sand And Gravel Aquifer in Saxony, Germany. *Wat.Res.* 450-460.
- Gusman, A. J., and M. A. Marino. 1999. Analytical Modeling of Nitrogen Dynamics in Soils and Groundwater. *Journal of Irrigation and Drainage Engineering* 11/12:330-337.
- Haag, D., and M. Kaupenjohann. 2001. Landscape fate of nitrate fluxes and emissions in Central Europe A critical review of concepts, data, and models for transport and retention. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 86:1-21.
- Hedin, L. O., J. C. von Fischer, N. E. Ostrom, B. P. Kennedy, M. G. Brown, and G. P. Robertson. 1998. Thermodynamic Constraints on Nitrogen Transformations and Other Biogeochemical Processes at Soil-Stream Interfaces. *Ecology* 79:684-703.
- Hörling B. 1996. Hydrogeologie. Enke edition.
- Holzbecher E. 1998. Modeling Density-Driven Flow in Porous Media. Springer edition.
- Käss W. 1992. Geohydrologische Markierungstechnik., Gebrüder Bornträger edition. Berlin, Stuttgart.
- Kendall C., and J. J. McDonell. 1998. Isotope Tracers In Catchment Hydrology. Elsevier edition.
- Kinzelbach W. 1992. Numerische Methoden zur Modellierung des Transports von Schadstoffen im Grundwasser., Oldenbourg edition. München, Wien.
- Kinzelbach W., and R. Rausch. 1995. Grundwassermodellierung., Gebrüder Borntraeger edition. Stuttgart; Berlin.
- Knöller, K., R. Trettin, and G. Strauch. 2005. Sulfur cycling in the drinking water catchment area of Torgau-Mockritz(Germany): insights from stable isotope investigation. *Hydrological Processes* in Press.
- Knowles, R. 1981. Denitrification. *Soil Biochemistry* 5:323-368.
- Koenig, A., and L. Liu. 2004. Autotrophic Denitrification of High-Salinity Wastewater Using Elemental Sulfur: Batch Tests. *Water Environment Research* 76:37-46.
- Kölle, W. 1990. Nitratelimination im Aquifer; Reaktionspartner und Mechanismen. Pages 129-145 in W. Walther editor. Grundwasserbeschaffeneinheit in Niedersachsen :Diffuser Nitratreintrag, Fallstudien. Institut für Siedlungswasserwirtschaft, Institut für Siedlungswasserwirtschaft, TU Braunschweig, Braunschweig.
- Kölle, W. 1999. Einfluss des Grundwasserleiters auf die Grundwasserbeschaffenheit aus der Sicht des Wasserchemikers, das Stoffdepot-Konzept. Pages 69-83 in Institut für Grundwasserwirtschaft, and TU-Dresden editors. Umsatz von Nährstoffen und Reaktionspartnern unterhalb des Wurzelraumes und im Grundwasser- Bedeutung für die Wasserbeschaffenheit. Walther, W., Dresden.
- Kornaros, M., and G. Lyberatos. 1998. Kinetic modelling of Pseudomonas Denitrificans Growth and Denitrification under Aerobic, Anoxic and Transient Operating Conditions. *Wat.Res.* 32:1912-1922.
- Korom, S. F. 1991. Denitrification in the unconsolidated deposits of the Heber Valley aquifer.
- Korom, S. F. 1992. Natural Denitrification in the saturated Zone: A Review. *Water Resources Research* 1657-1668.

- Korom, S. F. 2000. An adsorption isotherm for bromide. *Water Resources Research* 36:1969-1974.
- Kunkel, R., and F. Wendland. 1997. WEKU - a GIS supported stochastic model of groundwater residence times in upper aquifers for the supraregional groundwater management. *Envir.Geol.* 30:1-9.
- Lin, A. Y. C., J.-F. Debroux, J. A. Cunningham, and M. Reinhard. 2003. Comparison of rhodamine WT and bromide in the determination of hydraulic characteristics of constructed wetlands. *Ecological Engineering* 20:75-88.
- Lind A.-M. Nitrate Reduction in the subsoil. *Denitrification in the Nitrogen Cycle* , 145-156. 1983. New York, Golterman, H.L.
- Maag, M., M. Malinovsky, and S. M. Nielsen. 1997. Kinetics and temperature dependence of potential denitrification in riparian soils. *J.Environ.Qual.* 26:215-223.
- Martin, T. L., J. T. Trevors, and N. K. Kaushik. 1999. Soil microbial diversity, community structure and denitrification in a temperate riparian zone. *Biodiversity and Conservation* 8:1057-1078.
- McDonald M.G. & Harbaugh A.W. MODFLOW, a modular three-dimensional finite difference ground-water flow model. 83-875. 1988. U.S. Geological Survey.
- McMahon, P. B., and J. K. Böhlke. 1996. Denitrification and mixing in a stream-aquifer system: effects on nitrate loading to surface water. *Journal of Hydrology* 186:105-128.
- Meißner R., Balla H., Seeger J., Stratschka M., Muhs K., Quast J., Balla D., Tauschke R., Behrens M., Rainin W., Dobratschev J. & Mashajskij J. Quantifizierung von diffusen Stoffausträgen aus der landwirtschaftlichen Flächennutzung in den Einzugsgebieten von Oka und Elbe. 2000. Leipzig, UFZ-Bericht Nr. 13/2000, Meißner, R. (Hrsg.)
- Merkel B. J., and B. Planer-Friedrich. 2002. *Grundwasserchemie.*, Springer edition. Berlin.
- Mohseni-Bandpi, A., and D. J. Elliott. 1998. Groundwater Denitrification With Alternative Carbon Sources. *Water Science Technology* 237-243.
- Möller D., Blank B., Seeger J., Russow R., Strauch G. & Meißner R. Transport und Umsatz von Stickstoff in der Dränzone pleistozäner Tieflandböden. 2003. Interner Abschlussbericht zum UFZ-geförderten FE-Vorhaben.
- Nielsen, T. H., R. Well, and D. Myrold. 1997. Combination Probe for Nitrogen-15 Soil Labeling and Sampling of Soil Atmosphere to measure Subsurface Denitrification Activity. *Soil Biology and Biochemistry* 802-811.
- Nömmik, H. 1956. Investigations on denitrification. *Soil Acta Agric.Scand.* 6:195-228.
- Nützmann, G., E. Holzbecher, G. Strahl, B. Wiese, E. Licht, and A. Knappe. 2005. Visual CXTFIT a user-friendly simulation tool for modelling one-dimensional transport, sorption and degradation processes during bank filtration. *Proceedings 5th International Symposium on Management of Aquifer Recharge (ISMAR 5)*
- Obenhuber, D. C., and R. Lowrance. 1991. Reduction of Nitrate in Aquifer Microcosms by Carbon Additions. *J.Environ.Qual* 20:255-258.
- Oberman, P. 1982. Hydrochemische/hydromechanische Untersuchungen zum Stoffgehalt von Grundwasser bei landwirtschaftlicher Nutzung. in *Bes. Mitt. z. Dtsch. Gewässerkundlichen Jahrbuch.* Bonn.

- Oh, S. E., M. S. Bum, Y. B. Yoo, A. Zubair, and I. S. Kim. 2002. Nitrate removal by simultaneous sulfur utilizing autotrophic and heterotrophic denitrification under different organics and alkalinity conditions: batch experiments. *Water Science and Technology* 47:237-244.
- Paramasivam, S., A. K. Alva, A. Fares, and K. S. Sajwan. 2002. Vadose Zone Processes and Chemical Transport. *J. Environ. Qual* 31:671-681.
- Parkhurst D.L. & Appelo C.A.J. User's Guide to PHREEQC - A Computer Programm for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport and Inverse Geochemical Calculations. 99-4259. 1999. U.S. Department of the Interior; U.S. Geological Survey. Water-Resources Investigations Report.
- Parkin, T. B. 1987. Soil microsites as a source of denitrification variability. *Soil.Sci.Soc.Am* 51:1194-1199.
- Parry, S., P. Renault, J. Chadoeuf, C. Chenu, and R. Lensi. 2000. Particulate organic matter as a source of variation in denitrification in clods of soil. *European Journal of Soil Science* 51:271-281.
- Pätsch, M., W. Walther, and K. Heblack. 2003. Heterogenität der Denitrifikation in einem pleistozänen Aquifer der norddeutschen Tiefebene. 125-128. 10. Gumpensteiner Lysimetertagung
- Paul, J. W., E. G. Beauchamp, and J. T. Trevors. 1989. Acetate, propionate, butyrate, glucose and fructose as carbon sources for denitrifying bacteria in soil. *Can.J.Microbiol.* 35:754-759.
- Pfenning, K. S., and P. B. McMahon. 1996. Effect of nitrate, organic carbon and temperature on potential denitrification rates in nitrate-rich riverbed sediments. *Journal of Hydrology* 187:283-295.
- Postma, D., C. Boesen, H. Kristiansen, and F. Larsen. 1991. Nitrate Reduction in an unconfined Sandy Aquifer: Water Chemistry, Reduction Processes, and geochemical Modeling. *Water Resources Research* 2027-2045.
- Prommer H. A Reactive Multicomponent Transport Model for Saturated Porous Media. 2002.
- Puckett, L. J., and T. K. Cowdery. 2002. Transport and Fate of Nitrate in a glacial Outwash Aquifer in Relation to Ground Water Age, Land Use Practices, and Redox Processes. *J. Environ. Qual.* 31:782-796.
- Rittmann, B. E., and J. M. VanBriesen. 2004. Microbiological Processes in reactive Modeling. in xx.
- Rohmann U., and H. Sontheimer. 1985. Nitrat im Grundwasser. DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe, Karlsruhe.
- Rolland, W. 1995. Organotrophe und chemolithotropheautotrophe Denitrifikation in der ungesättigten Zone -Messung und Simulation-.
- Salamon, P. 2001. The Influence on Transient Flow on Biodegradation Rates in a 3-Dimensional Model.
- Schäfer, D., W. Schäfer, and W. Kinzelbach. 1998. Simulation of reactive processes related to biodegradation in aquifers 1. Structure of the three-dimensional reactive transport model. *Journal of Contaminant Hydrology* 31:167-186.
- Scheffer F., and P. Schachtschabel. 1992. Lehrbuch der Bodenkunde., Enke edition. Stuttgart.

- Schirmer, M., B. J. Butler, J. W. Roy, E. O. Frind, and J. F. Barker. 1999. A relative-least-squares technique to determine unique Monod kinetic parameters of BTEX compounds using batch experiments. *Journal of Contaminant Hydrology* 37:69-86.
- Schreiber, M. E., and J. M. Bahr. 2002. Nitrate-enhanced bioremediation of BTEX-contaminated groundwater: parameter estimation from natural-gradient tracer experiments. *Journal of Contaminant Hydrology* 55:29-56.
- Schuh, W. M., D. L. Klinkebiel, J. C. Gardner, and R. F. Meyer. 1997. Tracer and Nitrate Movement to Groundwater in the Northern Great Plains. *J. Environ. Qual* 26:1335-1347.
- Seitzinger, S. P. 1994. Linkages between organic matter mineralization and denitrification in eight riparian wetlands. *Biogeochemistry* 25:19-39.
- Sheibley, R. W., A. P. Jackman, J. H. Duff, and F. J. Triska. 2003. Numerical modeling of coupled nitrification-denitrification in sediment perfusion cores from the hyporheic zone of the Shingobee River, MN. *Advances in Water Resources* 26:977-987.
- Slater, J. M., and D. G. Capone. 1987. Denitrification in Aquifer Soil and Nearshore Marine Sediments influenced by groundwater Nitrate. *Applied and environmental microbiology* 53:1292-1297.
- Smith, R. L., and J. H. Duff. 1988. Denitrification in a sand and gravel aquifer. *Applied and environmental microbiology* 1071-1078.
- Smith, R. L., St. P. Garabedian, and M. H. Brooks. 1996. Comparison of Denitrification Activity Measurements in Groundwater Using Cores and Natural-Gradient Tracer Tests. *Environ. Sci. Technol.* 30:3448-3456.
- Smith, S. J., and R. J. Davis. 1974. Relative Movement of Nitrate and Bromide through soils. *J. Environ. Qual* 152-155.
- Soares, M. I. M. 2002. Denitrification of groundwater with elemental sulfur. *Water Research* 1392-1395.
- Soares, M. I. M., and A. Abeliovich. 1998. Wheat Straw as Substrate for Water Denitrification. *Water Research* 3790-3794.
- Spalding, R. F., and M. E. Exner. 1993. Occurrence of Nitrate in Groundwater - A Review. *Journal of Environmental Quality* 392-402.
- Starr, J. L., A. M. Sadeghi, T. B. Parkin, Meisinger, and J.J. 1996. A Tracer Test to Determine the Fate of Nitrate in Shallow Groundwater. *J. Environ. Qual* 25:917-923.
- Starr, R. C., and R. W. Gillham. 1989. Controls on denitrification in shallow unconfined aquifers. Pages 51-56 in *Contaminant Transport in Groundwater*. Kobus&Kinzelbach, Rotterdam.
- Starr, R. C., and R. W. Gillham. 1993. Denitrification and organic carbon availability in two aquifers. *Ground Water* 31:934-947.
- Stuyfzand, J. P. 1989. An accurate relatively simple calculation for the saturation index of calcite for fresh to salt water. *Journal of Hydrology* 105:95-107.
- Tesoriero, A. J., H. Liebscher, and S. E. Cox. 2000. Mechanism and rate of denitrification in an agricultural watershed: Electron and mass balance along groundwater flow paths. *Water Resources Research* 1545-1559.

- Tiedje, J. M. 1988. Ecology of Denitrification and Dissimilatory Nitrate Reduction to Ammonium. Pages 179-243 in A. J. B. Zehnder editor. *Biology of Anaerobic Microorganisms*. Wageningen.
- Tiedje, J. M., A. J. Sexstone, D. Myrold, and J. A. Robinson. 1982. Denitrification: Ecological niches, competition and survival. Pages 569-583 in.
- Tobias, C. R., St. A. Macko, I. C. Anderson, E. A. Canuel, and J. W. Harvey. 2001. Tracking the fate of a high concentration groundwater nitrate plume through a fringing marsh: A combined groundwater an in situ isotope enrichment study. *Limnol.Oceanogr.* 46:1977-1989.
- Toride N., Leij F.J. & van Genuchten M.Th. The CXTFIT Code for Estimating Transport Parameters from Laboratory or Field Tracer Experiments. 137. 1995. Riverside, CA, U.S. Salinity Laboratory. Research Report.
- Trettin, R., K. Knöller, H. H. Loosli, and P. Kowski. 2002. Evaluation of the sulfate dynamics in groundwater by means of environmental isotopes. *Isotopes Environm.Health Stud.* 38:103-119.
- Trudell, M. R., R. W. Gillham, and J. Cherry. 1986. An in-situ study of the occurrence and rate of denitrification in a shallow unconfined sand aquifer. *Journal of Hydrology* 251-268.
- von Gunten, U., and J. Zobrist. 1993. Biogeochemical changes in groundwater-infiltration systems: Column studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57:3895-3906.
- Well, R. 1999. Übersicht zur Messung der Denitrifikation in der Grundwasser- und Dränzone, gegenwärtiger und erwarteter Stand der Technik. Pages 109-120 in TU-Dresden editor. *Umsatz von Nährstoffen und Reaktionspartnern unterhalb des Wurzelraums und im Grundwasser - Bedeutung für die Wasserbeschaffenheit*. Walther, W., Dresden.
- Well, R., J. Augustin, K. Meyer, and D. Myrold. 2003. Comparison of field and laboratory measurement of denitrification and N₂O production in the saturated zone of hydromorphic soils. *Biology and Biochemistry* 35:799.
- Well R., Höper H. & Mehranfar O. Field and Laboratory Studies to quantify actual and long-term denitrification potential in the saturated zone of hydromorphic soils of northwest germany. 108-111. 2000. *DBG-Mitteilungen*.
- Well, R., H. Höper, O. Mehranfar, and K. Meyer. 2005. Denitrification in the saturated zone of hydromorphic soils - laboratory measurement, regulating factors and stochastic modeling. *Biology and Biochemistry* .
- Well R. & Meyer K. Direkte Messung gasförmiger Denitrifikationsprodukte in hydromorphen Böden: Konzept, Methodik und erste Ergebnisse. 47-50. 1998. *DBG-Mitteilungen*.
- Well, R., and D. Myrold. 1999. Laboratory evaluation of a new method for in situ measurement of denitrification in water saturated-soils. *Soil Biology and Biochemistry* 1109-1119.
- Well R. & Myrold D.D. Eine neue Methode zur in situ Messung der Denitrifikation in wassergesättigten und ungesättigten Böden. *DBG-Mitteilungen*, 1063-1066. 1997.
- Wendland F. 1992. Nitrat im Grundwasser der "alten" Bundesländer. Jülich.
- Wendland F., and R. Kunkel. 1999. Das Nitratabbauvermögen im Grundwasser des Elbeinzugsgebietes., Forschungszentrum Jülich edition. Jülich.
- Wendland, F., and R. Kunkel. 2004. Das Weg-Zeit-Verhalten des Grundwasserabflusses und der Nitratabbau im Grundwasser. in A. Becker, and W. Lahmer editors. *Wasser- und Nährstoffhaushalt im Elbegebiet und Möglichkeiten zur Stoffeintragsminderung*.

- Wriedt, G. 2004. Modelling of nitrogen transport and turnover during soil and groundwater passage in a small lowland catchment of Northern Germany.
- Yoshinari, T., and R. Knowles. 1976. Acetylene inhibition of nitrous oxide reduction by denitrifying bacteria. *Biochem.Biophys.Res.Comm.* 69:705-710.
- Yoshinari, T., and R. Knowles. 1977. Acetylene inhibition of nitrous oxide reduction and measurement of denitrification and nitrogen fixation in soil. *Soil Biology and Biochemistry* 9:177-183.
- Zheng C. & Wang P.P. MT3DMS, A modular three-dimensional multispecies transport model for simulation of advection, dispersion and chemical reactions of contaminants in groundwater systems. Documentation and User's Guide. 1998. Department of Geology and Mathematics, University of Alabama.

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

BMU	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit
CDE	Convection-Dispersion-Equation
Corg	organischer Kohlenstoff
DOC	Gelöster organischer Kohlenstoff (dissolved organic Carbon)
GM	Grundwasser Messstelle
POC	partikulärer organischer Kohlenstoff
r^2	Regressionskoeffizient
LV	Laborversuch
TEAP	terminale Elektronen Akzeptor Prozesse
TIC	gesamter anorganischer Kohlenstoff (total inorganic Carbon)
at-%	Atomprozent

mathematische Symbole und Abkürzungen werden im Zusammenhang mit den entsprechenden Gleichungen erläutert

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abb. 1: Schema des Umsatzes von reaktiven Stickstoffverbindungen im Boden und Grundwasserbereich (nach Obermann 1982 verändert)	12
Abb. 2: Lagekarte des Messfeldes im Einzugsgebiet des Schaugrabens	23
Abb. 3: Messfeld Schaugrabens, T0-T5 Messstellenreihen (eingekreist) für die Durchführung von Tracerversuchen, GM1-GM4 Messstellen zur Bestimmung der Grundwasserfließrichtung	25
Abb. 4: Geologisches Profil an der Messstelle T3-3	27
Abb. 5: Traceranteil im Nitrat; die X-Achse gibt den ¹⁵ N-Anteil im Nitrat-Stickstoff an, die Y-Achse gibt an, wie hoch der Traceranteil des Nitrats bei dem gemessenen ¹⁵ N-Anteil ist	29
Abb. 6: Auswirkung von Advektion, Dispersion, Adsorption und Abbau auf den Stofftransport im Grundwasser (Kinzelbach & Rausch 1995).....	32
Abb. 7: Versuchsanlage zur Durchführung der Laborversuche.....	36
Abb. 8: Versuchseinrichtung für Laborversuche Abb. 9: Versuchseinrichtung von innen	37
Abb. 10: Gang der Grundwassertemperatur während des Untersuchungszeitraumes gemessen von Mai 2000 bis Mai 2003 an der Messstelle GM 1	43
Abb. 11: Tracerversuch 1; die Zeitangaben beschreiben den Zeitpunkt der Tracereingabe an der Messstelle T0-1 bzw. den Zeitpunkt des Bromidpeaks an den Messstellen T1-3, T2-4 und T3-3	44
Abb. 12: Tracerdurchbruchskurven an der Messstelle T1-3, Bromid-Konzentration gemessen (gem.), Nitrat-Konzentration gemessen (gem.).....	45
Abb. 13: Tracerdurchbruchskurven an der Messstelle T2-4, Bromid-Konzentration gemessen (gem.), Nitrat-Konzentration gemessen (gem.).....	45
Abb. 14: Tracerdurchbruchskurven an der Messstelle T3-3 Bromid-Konzentration gemessen (gem.), Nitrat-Konzentration gemessen (gem.).....	46
Abb. 15: Tracerversuch 1, Messstelle T1-3, Konzentration von Nitrat-N, Sulfat, TIC, Ca ²⁺ und pH-Wert.....	47
Abb. 16: Tracerversuch 1, Messstelle T2-4, Konzentration von Nitrat-N, Sulfat, TIC, Ca ²⁺ und pH-Wert.....	47
Abb. 17: Tracerversuch 1, Messstelle T3-3, Konzentration von Nitrat-N, Sulfat, TIC, Ca ²⁺ und pH-Wert.....	48
Abb. 18: Durchbruchskurven von Bromid, gemessen und invers modelliert	48
Abb. 19: Tracerversuch 2; die Zeitangaben beschreiben den Zeitpunkt der Tracereingabe (T0-1) bzw. den Zeitpunkt des Bromidpeaks an den Messstellen T1-2 und T1-5.....	53
Abb. 20: Tracerdurchbruchskurven an der Messstelle T1-2, Bromid-Konzentration gemessen (gem.), Nitrat-Konzentration gemessen (gem.).....	54
Abb. 21: Tracerdurchbruchskurven an der Messstelle T1-5, Bromid-Konzentration gemessen (gem.), Nitrat-Konzentration gemessen (gem.).....	54
Abb. 22: Tracerversuch 2; Messstelle T1-2, Nitrat-N, TIC Sulfat, Ca ²⁺ und pH-Wert	55
Abb. 23: Tracerversuch 2; Messstelle T1-5, Nitrat-N, TIC Sulfat, Ca ²⁺ und pH-Wert	55
Abb. 24: Durchbruchskurven von Bromid, gemessen und invers modelliert	56

Abb. 25: Laborversuch 1; Versuchsbeginn 26.03.03, Konzentrationen von NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , Ca^{2+} , TIC, DOC, SO_4^{2-} , pH-Wert und Temperatur.....	64
Abb. 26: Laborversuch 2; Versuchsbeginn 26.06.03, Konzentrationen von NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , Ca^{2+} , TIC, DOC, SO_4^{2-} , pH-Wert und Temperatur.....	65
Abb. 27: Laborversuch 3; Versuchsbeginn 1.08.03, Konzentrationen von NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , Ca^{2+} , TIC, DOC, SO_4^{2-} , pH-Wert und Temperatur.....	66
Abb. 28: Laborversuch 4; Versuchsbeginn 24.11.03, Konzentrationen von NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , Ca^{2+} , TIC, DOC, SO_4^{2-} , pH-Wert und Temperatur.....	67
Abb. 29: Laborversuch 5; Versuchsbeginn 7.01.04, Konzentrationen von NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , Ca^{2+} , TIC, DOC, SO_4^{2-} , pH-Wert und Temperatur.....	68
Abb. 30: Entwicklung der Nitratkonzentration in allen fünf Laborversuchen.....	69
Abb. 31: Laborversuch 1 (LV1); Messwerte und Modellierung des Versuchs a) NO_3^- /Temperatur b) NO_2^- c) POC d) DOC e) TIC f) Ca^{2+} g) SO_4^{2-} h) O_2 i) pH-Wert.....	73
Abb. 32: Laborversuch 2 (LV2); Messwerte und Modellierung des Versuchs a) NO_3^- /Temperatur b) NO_2^- c) POC d) DOC e) TIC f) Ca^{2+} g) SO_4^{2-} h) O_2 i) pH-Wert.....	75
Abb. 33: Laborversuch 3 (LV3); Messwerte und Modellierung des Versuchs a) NO_3^- /Temperatur b) NO_2^- c) POC d) DOC e) TIC f) Ca^{2+} g) SO_4^{2-} h) O_2 i) pH-Wert.....	77
Abb. 34: Laborversuch 4 (LV4); Messwerte und Modellierung des Versuchs a) NO_3^- /Temperatur b) NO_2^- c) POC d) DOC e) TIC f) Ca^{2+} g) SO_4^{2-} h) O_2 i) pH-Wert.....	79
Abb. 35: Laborversuch 5 (LV5); Messwerte und Modellierung des Versuchs a) NO_3^- /Temperatur b) NO_2^- c) POC d) DOC e) TIC f) Ca^{2+} g) SO_4^{2-} h) O_2 i) pH-Wert.....	81
Abb. A1: Sondierungspunkte.....	110

TABELLENVERZEICHNIS

Tab. 1: Räumliche Anordnung und Höhe (N.N.) der Grundwassermessstellen26

Tab. 2: Parameter für den Pumpversuch zur Beschreibung der gesättigten hydraulischen Leitfähigkeit ...28

Tab. 3: Berechnung der Abstandsgeschwindigkeit anhand des hydraulischen Gradienten30

Tab. 4: Ermittlung der Durchflussmenge für die Laborversuche.....36

Tab. 5: Entnahmetermine für die Sedimentproben der Laborversuche38

Tab. 6: Chemische Parameter, die bei der Analyse der Wasserproben erfasst wurden und die Bestimmungsmethoden bzw. Geräte38

Tab. 7: Ergebnisse der Modellierung von Tracerversuch 1 (Bromid)49

Tab. 8: Tracerversuch 1; Massenbestimmung der Bromiddurchbruchskurven anhand der Flächeninhalte.....50

Tab. 9: Tracerversuch 1; Massenbestimmung der Nitratdurchbruchskurven anhand der Flächeninhalte.....51

Tab. 10: Relativer Nitratabbau an den Messstellen51

Tab. 11: Tracerversuch 1; Nitratabbauraten bezogen auf Eingabemasse52

Tab. 12: Tracerversuch 2, Ergebnisse der Modellierung (Bromid)56

Tab. 13: Tracerversuch 2; Massenbestimmung der Bromiddurchbruchskurven anhand der Flächeninhalte.....57

Tab. 14: Tracerversuch 2; Massenbestimmung der Nitratdurchbruchskurven anhand der Flächeninhalte.57

Tab. 15: Tracerversuch 2; Relativer Nitratabbau an den Messstellen.....58

Tab. 16: Tracerversuch 2; Nitratabbauraten bezogen auf die Eingabemasse.....58

Tab. 17: Bromidwiederfund an den einzelnen Messstellen, Eingabemasse waren 110g59

Tab. 18: Parameter für die Bestimmung der Tracerkonzentration.....60

Tab. 19: Vertikale Geschwindigkeit der Tracerlösung in Abhängigkeit von ihrer Dichte60

Tab. 20: Eingabegrößen für die Arrheniusfunktion zur Berechnung der Aktivierungsenergie61

Tab. 21: Zugegebene Menge an Kaliumnitrat bei den Laborversuchen63

Tab. 22: Gemittelte Abbauraten für Nitrat bei den Laborversuchen.....69

Tab. 23: Geschwindigkeitskonstanten bei den Laborversuchen.....71

Tab. 24: Regressionskoeffizient für die Anpassung des Nitratabbaus.....71

Tab. 25: Umrechnung der Abbauraten aus LV 4 und LV 5 mit der Arrheniusfunktion83

Tab. 26: Gemittelte Abbauraten der Laborversuche.....83

Tab. 27: Durchschnittliche Abbaurate für alle fünf Laborversuche aus den Abbauraten bei 16°C, Standardabweichung und Variationskoeffizient83

Tab. 28: POC-Konzentration, gemittelte Abbauraten und Versuchstemperatur bei den Laborversuchen84

Tab. 29: Umrechnung der Abbauraten aus den Laborversuchen von 16,0 °C auf 12,1 °C.....	88
Tab. 30: Abbaurate aus dem Feldversuch für verschiedene Temperaturen	89
Tab. 31: Stickstoffbilanz im Schaugrabengebiet (Meißner <i>et al.</i> 2000)	91
Tab. 32: Parameter zur Abschätzung des Aquifervolumens	92
Tab. 33: Stickstoffkonzentration, die sich aus Flächenüberschüssen im Grundwasser ergeben kann, und benötigte Zeit für den Stickstoffabbau.....	92
Tab A1: Ergebnisse der Sondierung	111
Tab. B1: Grundwasserstände	114
Tab. B2: Grundwassertemperaturen an der Messstelle GM1	117
Tab C1: Tracerversuch 1, Messstelle T1-3, Konzentrationen von Bromid, Tracer Nitrat-N und gesamt Nitrat-N.....	118
Tab. C2: Tracerversuch 1, Messstelle T1-3, Konzentrationen von Nitrat, TIC, Calcium, Sulfat und pH.....	118
Tab C3: Tracerversuch 1, Messstelle T2-4, Konzentrationen von Bromid, Tracer Nitrat-N und Gesamt Nitrat-N.....	119
Tab. C4: Tracerversuch 1, Messstelle T2-4, Konzentrationen von Nitrat, TIC, Calcium, Sulfat und pH.....	119
Tab C5: Tracerversuch 1, Messstelle T3-3, Konzentrationen von Bromid, Tracer Nitrat-N und gesamt Nitrat-N.....	120
Tab. C6: Tracerversuch 1, Messstelle T3-3, Konzentrationen von Nitrat, TIC, Calcium, Sulfat und pH.....	120
Tab C7: Tracerversuch 2, Messstelle T1-2, Konzentrationen von Bromid, Tracer Nitrat-N und Gesamt Nitrat-N.....	121
Tab. C8: Tracerversuch 2, Messstelle T1-2, Konzentrationen von Nitrat, TIC, Calcium, Sulfat und pH.....	121
Tab. C9: Tracerversuch 2, Messstelle T1-5, Konzentrationen von Bromid, Tracer Nitrat-N und Gesamt Nitrat-N.....	122
Tab. C10: Tracerversuch 2, Messstelle T1-5, Konzentrationen von Nitrat, TIC, Calcium, Sulfat und pH.....	122
Tab. C11: Modellierung Tracerversuch 1, gemessene und modellierte Bromidkonzentrationen	123
Tab. C12: Modellierung Tracerversuch 2, gemessene und modellierte Bromidkonzentrationen	123
Tab. D1: Zusammensetzung der Lösung in den Laborversuchen bei Versuchsbeginn.....	124
Tab. D2: Matrixzusammensetzung des Probenmaterials für die Laborversuche	124
Tab. D3: Laborversuch 1 Messwerte und Modellierung.....	125
Tab. D4: Laborversuch 2 Messwerte und Modellierung.....	126
Tab. D5: Laborversuch 3 Messwerte und Modellierung.....	128
Tab. D6: Laborversuch 4 Messwerte und Modellierung.....	129
Tab. D7: Laborversuch 5 Messwerte und Modellierung.....	131

ANHANG

Anhang A Sondierung der Versuchsfläche

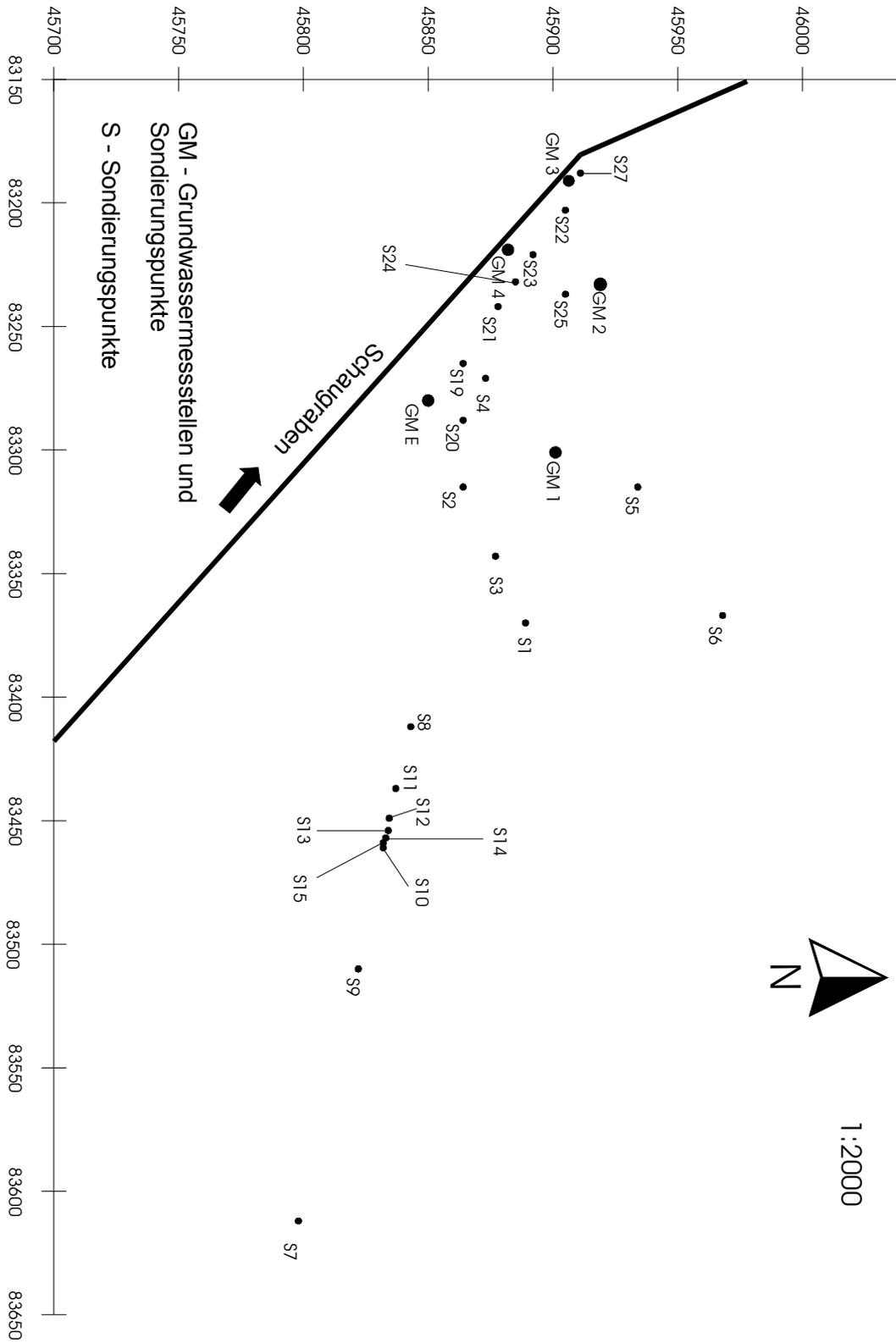


Abb. A1: Sondierungspunkte

Tab. A1: Ergebnisse der Sondierung

Bohrpunkt	Bodentiefe [m] u. GOK		Kornfraktionen	Farbe	Lagekoordinaten	
	von...	bis...			HW	RW
S 1	0	0,15	mS, fS, humos	braun	5845889	4483370
	0,15	0,6	mS, fS, humos	hellgraubraun		
	0,6	3,5	mS, fS, gS	hellgrau		
S 2	0	0,2	mS, fS, gS, humos	braun	5845864	4483315
	0,2	0,55	mS, fS, gS, humos	graubraun		
	0,55	0,7	U, mS, G, humos	graubraun		
	0,7	0,9	U, mS, G	rostbraun-ocker		
	0,9	1,3	T, U, mS, G	graubraun		
	1,3	2	fS, mS, gS	grau		
S 3	0	0,2	mS, fS, gS, humos	braun	5845877	4483343
	0,2	0,6	mS, fS, gS, humos	graubraun		
	0,6	2	fS, mS, gS	hellgrau		
S 4	0	0,2	mS, fS, gS, humos	braun	5845873	4483271
	0,2	0,45	mS, fS, gS, G, humos	braungrau		
	0,45	0,6	U, mS, G	ockergrau		
	0,6	1,3	T, U, mS, G	grau		
	1,3	1,45	U, fS, mS, gS	bräunlichgrau		
	1,45	1,7	T, U, mS	grau		
	1,7	2	fS, U, mS	grau		
S 5	0	0,2	mS, fS, gS, humos	braun	5845934	4483315
	0,2	0,55	mS, fS, gS, humos	graubraun		
	0,55	1,15	fS, U, mS	bräunlichgrau		
	1,15	2	mS, fS, gS	grau		
GM 1	0	0,05	mS, fS, gS	braun	5845902	4483301
	0,05	0,55	mS, fS, gS	braun		
	0,55	2,5	mS, fS, gS	hellbeige		
S 6	0	0,35	mS, humos	braun	5845968	4483367
	0,35	0,52	mS, fS, U	rötlich hellbraun		
	0,52	0,75	U, fS	grau		
	0,75	1,14	mS, U, fS	grau		
	1,14	>2,30	gS, mS	hellgrau		
S 7	0	0,28	mS, fS, U	braun	5845798	4483612
	0,28	>0,68	U, fS, G, T	braunlich hellgrau		
S 8	0	0,28	mS, humos	dunkelbraun	5845843	4483412
	0,28	1	mS, gS	hellgrau, weiss		
	1	1,1	U, fS	hellgrau, bläulich		
	1,1	>1,5	mS, gS	hellgrau		
S 9	0	0,4	mS, U, fS	duunkelbraun,	5845822	4483510
	0,4	>2,0	U, T, mS	hellgrau,		
S 10	0	0,33	mS, U	dunkelbraun,	5845832	4483461
	0,33	>0,7	U, mS	hellgrau,		
S 11	0	0,4	mS, humos	dunkelbraun	5845837	4483437
	0,4	>1,3	mS, gS	hellgrau		
S 12	0	0,37	mS, fS, U	dunkelbraun,	5845835	4483449
	0,37	0,5	mS, U	braungrau		
	0,5	>1,3	mS, gS	hellgrau		

Forstsetzung Tab. A1: Ergebnisse der Sondierung

Bohrpunkt	Bodentiefe [m] u. GOK		Bodenart	Farbe	Lagekoordinaten	
	von...	bis...			HW	RW
S 13	0	0,33	mS	dunkelbraun,	5845834	4483454
	0,33	>1,7	mS	hellgrau, braun		
S 14	0	0,37	mS	dunkelbraun	5845833	4483457
	0,37	>2,5	mS	hellgrau		
S 15	0	0,4	mS	dunkelbraun	5845832	4483459
	0,4	0,6	mS	hellgrau		
	0,6	>2	mS	hellgrau		
S 17	0	0,5	mS, humos	dunkelbraun	5845889	4483370
	0,5	1	mS	hellgrau		
	1	>1,5	mS	mittelgrau,		
S 18	0	0,55	S, humos	dunkelbraun	5845864	4483315
	0,55	1,1	U, S	hellgraubraun		
	1,1	1,5	U, fS	grünlichgrau		
	1,5	2,8	fS	graubraun		
	>2,8		gS	hellgrau		
S 19	0	0,45	mS, U	dunkelbraun	5845864	4483265
	0,45	0,52	mS, fS, U	graubraun		
	0,52	0,61	mS	hellgrau		
	0,61	0,9	U, mS	graubraun		
	0,9	1,2	mS	Ockerbraun		
	1,2	1,3	U, mS	blaugrau		
	1,3	1,6	mS	hellgrau		
>1,6		mS, U	graubraun			
S 20	0	0,35	U, mS	humos	5845864	4483288
	0,35	0,6	U, mS	braun		
	0	0,8	U, mS	grau		
	0,8	1,1	U, mS	grau		
	1,1	1,8	mS	hellgrau		
	1,8	2,5	mS	dunkelgrau		
S 21	0	0,8	mS	dunkelbraun	5845878	4483242
	0,8	1	Lehm	dunkelbraun		
	1	1,1	S	grau		
	1,1	1,3	Lehm	blaugrau		
	1,3	>1,8	S	blaugrau		
S 22	0	0,65	S	dunkelbraun	5845905	4483203
	0,65	>3,0	mS	hellgrau, weißlich		
S 23	0	0,65	S	dunkelbraun	5845892	4483221
	0,65	0,85	fS, U	hellgrau		
	0,85	1	S	hellgrau		
S 24	0	0,6	S	dunkelbraun	5845885	4483232
	0,6	0,85	S, U	hellgrau		
	>0,85		mS	hellgrau		
S 25	0	0,6	S	dunkelbraun	5845905	4483237
	0,6	1	S	mittelgrau		
GM 2	0	0,6	mS	dunkelbraun	5845919	4483233
	0,6	>2,7	mS	hellgrau		

Forstsetzung Tab. A1: Ergebnisse der Sondierung

Bohrpunkt	Bodentiefe [m] u. GOK		Bodenart	Farbe	Lagekoordinaten	
	von...	bis...			HW	RW
S 27	0	0,4	S	dunkelbraun	5845911	4483188
	0,4	0,6	fS			
	0,6	0,7	mS, fS, U, T			
	0,7	0,75	mS, fS, U, T			
	0,75	1,7	mS, fS, U, T	grau		
GM 3	0	0,6	mS, fS	dunkelbraun	5845905	4483190
	0,6	>2,0	mS	hellgrau		
GM 4	0	0,6	mS, fS, gS	dunkelbraun	5845880	4483219
	0,6	1,1	mS, fS, gS	hellgrau		
	1,1	1,5	mS, fS, U, T	braun		
	1,5	1,6	mS, fS, U, T	grau		
	1,6	>2,0	mS, fS, gS			
GM 5	0	0,4	mS, fS, gS	dunkelbraun		
	0,4	1,5	mS, fS, gS	hellgrau, weiss		
	1,5	2	mS, fS, gS	hellgrau, weiss		
GM 6	0	0,5	mS, fS, U, T	humos		
	0,5	0,8	mS, fS, U, T, G	dunkelgraubraun		
	0,8	1,5	mS, fS, U, T, G	rötlich		
	1,5	1,7	mS, fS, U, T, G	blau-grau		
	1,7	2,2	mS, fS, gS	braungrau		
	2,2	3	SL			
S 30	0	0,5	mS, fS, U, T			
	0,5	0,75	mS, fS, U, T			
	0,75	1	mS, fS, U, T			
S 31	0	1	mS, fS, gS	hellgrau weiss		
S 32	0	0,5	mS, fS, U, T	dunkelbraun		
	0,5	0,75	mS, fS, U, T			
	0,75	1	mS, fS, U, T	rötlich		
S 33	0	0,4	mS, fS, gS	dunkelbraun		
	0,4	1	mS, fS, gS	hellgrau		

Ton	= T
Schluff	= U
Feinsand	= fS
Mittelsand	= mS
Grobsand	= gS
Kies	= G

Anhang B Grundwasserdaten

Tab. B1: Grundwasserstände

Datum	Messstelle		
	GM 1 [m NN]	GM 3 [m NN]	GM 4 [m NN]
24.08.2000	30,34	30,01	30,13
31.08.2000	30,30	30,06	30,17
07.09.2000	30,32	30,08	30,20
14.09.2000	30,30	30,05	30,17
21.09.2000	30,30	30,05	30,16
28.09.2000	30,28	30,05	30,16
05.10.2000	30,29	30,05	30,16
11.10.2000	30,34	30,09	30,21
19.10.2000	30,31	30,05	30,17
25.10.2000	30,29	29,96	30,10
02.11.2000	30,26	29,94	30,09
09.11.2000	30,25	29,93	30,08
16.11.2000	30,24	29,93	30,08
23.11.2000	30,24	29,93	30,08
30.11.2000	30,24	29,93	30,07
07.12.2000	30,24	29,93	30,08
13.12.2000	30,26	29,94	30,09
21.12.2000	30,28	29,95	30,09
11.01.2001	30,28	30,04	30,21
25.01.2001	30,36	29,98	30,16
01.02.2001	30,51	30,09	30,16
08.02.2001	30,73	30,26	30,45
15.02.2001	30,57	30,12	30,20
21.02.2001	30,48	30,09	30,26
01.03.2001	30,50	30,07	30,25
02.03.2001	30,50	30,07	30,24
08.03.2001	30,50	30,07	30,25
14.03.2001	30,49	30,07	30,24
22.03.2001	30,61	30,15	30,33
30.03.2001	30,69	30,18	30,38
06.04.2001	30,57	30,10	30,28
12.04.2001	30,51	30,05	30,24
19.04.2001	30,49	30,06	30,23
27.04.2001	30,46	30,03	30,19
03.05.2001	30,45	30,01	30,19
31.05.2001	30,29	29,95	30,09
08.06.2001	30,30	29,97	30,11
14.06.2001	30,27	29,93	30,07
21.06.2001	30,26	30,17	30,08
29.06.2001	30,24	29,95	30,08

Fortsetzung Tab. B1: Grundwasserstände

Datum	Messtelle		
	GM 1 [m NN]	GM 3 [m NN]	GM 4 [m NN]
05.07.2001	30,22	29,93	30,05
12.07.2001	30,20	29,93	30,07
20.07.2001	30,19	29,92	30,06
26.07.2001	30,16	29,91	30,05
02.08.2001	30,14	29,90	30,03
10.08.2001	30,14	29,91	30,03
23.08.2001	30,11	29,88	30,00
31.08.2001	30,10	29,88	29,99
21.09.2001	30,20	29,96	30,08
26.09.2001	30,23	29,98	30,11
04.10.2001	30,32	30,05	30,18
12.10.2001	30,29	30,04	30,16
18.10.2001	30,29	30,02	30,15
25.10.2001	30,28	30,16	30,15
02.11.2001	30,29	30,03	30,16
08.11.2001	30,31	30,04	30,17
23.11.2001	30,32	30,04	30,17
29.11.2001	30,34	30,06	30,19
06.12.2001	30,47	30,14	30,30
08.01.2002	30,45	30,10	30,25
10.01.2002	30,45	30,10	30,24
14.01.2002	30,47	30,10	30,26
17.01.2002	30,45	30,10	30,24
21.01.2002	30,53	30,16	30,26
25.01.2002	30,55	30,18	30,33
31.01.2002	30,67	30,26	30,43
07.02.2002	30,56	30,17	30,33
11.02.2002	30,64	30,24	30,41
26.02.2002	30,84	30,38	30,58
28.02.2002	30,84	30,38	30,56
08.03.2002	30,71	30,28	30,45
14.03.2002	30,67	30,25	30,42
21.03.2002	30,63	30,22	30,38
28.03.2002	30,58	30,18	30,33
04.04.2002	30,53	30,16	30,30
11.04.2002	30,49	30,13	30,27
25.04.2002	30,61	30,22	30,38
02.05.2002	30,58	30,22	30,37
10.05.2002	30,70	30,31	30,47
17.05.2002	30,60	30,26	30,40
06.06.2002	30,47	30,16	30,28

Fortsetzung Tab. B1: Grundwasserstände

Datum	Messstelle		
	GM 1 [m NN]	GM 3 [m NN]	GM 4 [m NN]
13.06.2002	30,48	30,23	30,36
21.06.2002	30,48	30,24	30,34
27.06.2002	30,42	30,12	30,28
18.07.2002	30,50	30,31	30,46
26.07.2002	30,54	30,26	30,42
08.08.2002	30,96	30,60	30,78
30.08.2002	30,50	30,10	30,29
05.09.2002	30,44	30,08	30,25
19.09.2002	30,36	30,02	30,21
10.10.2002	30,39	30,04	30,23
17.10.2002	30,40	30,05	30,25
08.11.2002	30,73	30,25	30,47
13.11.2002	30,79	30,30	30,53
15.11.2002	30,74	30,26	30,49
22.11.2002	30,76	30,27	30,50
29.11.2002	30,72	30,23	30,47
04.12.2002	30,92	30,38	30,88
15.01.2003	30,98	30,45	30,48
24.01.2003	30,74	30,21	30,45
29.01.2003	30,85	30,31	30,54
05.02.2003	30,80	30,25	30,49
12.02.2003	30,67	30,18	30,48
19.02.2003	30,57	30,10	30,31
26.02.2003	30,54	30,09	30,30
05.03.2003	30,54	30,12	30,31
20.03.2003	30,62	30,15	30,37
27.03.2003	30,56	30,07	30,31
02.04.2003	30,55	30,11	30,33
10.04.2003	30,49	30,07	30,28
17.04.2003	30,45	30,03	30,24
24.04.2003	30,42	30,01	30,22
30.04.2003	30,39	30,00	30,21
15.05.2003	30,33	29,96	30,17

Tab. B2: Grundwassertemperaturen an der Messstelle GM1

Datum	Temperatur [°C]	Datum	Temperatur [°C]	Datum	Temperatur [°C]
22.06.2000	13,6	30.03.2001	6,3	07.02.2002	6,8
29.06.2000	12,4	06.04.2001	6,5	28.02.2002	6,4
06.07.2000	12,8	12.04.2001	7,0	21.03.2002	6,7
13.07.2000	12,9	19.04.2001	7,0	28.03.2002	7,3
03.08.2000	13,5	27.04.2001	8,0	04.04.2002	6,9
10.08.2000	13,6	03.05.2001	8,2	11.04.2002	7,1
17.08.2000	14,0	18.05.2001	9,0	19.04.2002	7,3
24.08.2000	14,2	23.05.2001	9,5	25.04.2002	7,7
31.08.2000	14,1	31.05.2001	9,5	02.05.2002	8,2
07.09.2000	13,9	08.06.2001	10,2	10.05.2002	9,0
14.09.2000	13,8	14.06.2001	10,3	17.05.2002	9,8
21.09.2000	13,6	29.06.2001	11,7	06.06.2002	11,1
28.09.2000	13,4	05.07.2001	12,3	13.06.2002	11,7
05.10.2000	13,1	12.07.2001	12,6	21.06.2002	12,8
11.10.2000	12,6	20.07.2001	12,9	27.06.2002	13,0
19.10.2000	12,4	26.07.2001	13,4	10.07.2002	13,3
25.10.2000	12,2	02.08.2001	13,5	26.07.2002	13,6
02.11.2000	11,7	16.08.2001	13,9	08.08.2002	14,5
09.11.2000	11,3	31.08.2001	14,1	19.09.2002	14,6
16.11.2000	10,8	21.09.2001	13,3	08.11.2002	10,7
23.11.2000	10,3	26.09.2001	13,1	15.11.2002	10,0
30.11.2000	10,0	04.10.2001	13,1	22.11.2002	9,7
07.12.2000	9,5	12.10.2001	12,9	29.11.2002	9,3
13.12.2000	9,5	18.10.2001	12,9	09.12.2002	8,3
21.12.2000	8,5	25.10.2001	12,5	18.12.2002	7,4
04.01.2001	7,3	02.11.2001	12,2	07.01.2003	5,6
11.01.2001	7,0	08.11.2001	11,9	15.01.2003	5,6
25.01.2001	6,6	23.11.2001	10,6	24.01.2003	5,5
01.02.2001	5,9	06.12.2001	9,6	29.01.2003	5,7
08.02.2001	6,0	14.12.2001	6,5	05.02.2003	5,6
15.02.2001	6,1	10.01.2002	6,5	12.02.2003	5,2
21.02.2001	6,1	17.01.2002	6,0	19.02.2003	4,9
01.03.2001	5,8	25.01.2002	6,0	12.03.2003	4,5
08.03.2001	6,5	31.01.2002	6,4		

Anhang C Feldversuche

Tab. C1: Tracerversuch 1, Messstelle T1-3, Konzentrationen von Bromid, Tracer Nitrat-N und Gesamt Nitrat-N

Datum	Br ⁻ [mg*l ⁻¹]	Tracer NO ₃ ⁻ -N [mg*l ⁻¹]	Gesamt NO ₃ ⁻ -N [mg*l ⁻¹]
14.06.2001	0,000		0,180
21.06.2001	1,500	0,050	0,182
27.06.2001	0,000		0,295
29.06.2001	6,500	0,555	0,613
03.07.2001	6,400		3,862
05.07.2001	6,500	4,088	4,249
10.07.2001	21,100	14,000	17,563
12.07.2001	9,900	5,187	7,270
16.07.2001	2,000	0,336	1,250
20.07.2001	0,600	0,043	1,250
23.07.2001	0,300	0,013	1,000
26.07.2001	0,100	0,007	1,454
30.07.2001	0,000	0,000	1,091
02.08.2001	0,070	0,000	1,068
10.08.2001	0,000	0,000	0,886

Tab. C2: Tracerversuch 1, Messstelle T1-3, Konzentrationen von Nitrat, TIC, Calcium, Sulfat und pH

Datum	NO ₃ ⁻ -N [mmol*l ⁻¹]	TIC [mmol*l ⁻¹]	Ca ²⁺ [mmol*l ⁻¹]	SO ₄ ²⁻ [mmol*l ⁻¹]	ph
08.06.2001	0,000	3,91	3,21	1,58	6,90
14.06.2001		4,26	2,71	1,50	
21.06.2001	0,004	4,39	3,33	1,92	
27.06.2001				1,68	
29.06.2001	0,040	5,02	3,97	1,59	
03.07.2001				1,74	
05.07.2001	0,292	4,92	3,13	1,69	
10.07.2001	1,000			1,68	
12.07.2001	0,370	5,65	3,54	1,66	
16.07.2001	0,024			1,63	
20.07.2001	0,003	5,62	3,85	1,60	6,84
23.07.2001	0,001			1,63	
26.07.2001	0,000	5,50	2,38	1,83	6,80
30.07.2001	0,000			1,65	
02.08.2001	0,000	4,93	2,90	1,70	6,80
10.08.2001	0,000	4,88	3,32	1,57	
16.08.2001		5,04	2,65	1,53	6,80
23.08.2001		4,88	3,13	1,55	
31.08.2001		4,48	3,02	1,56	6,70
06.09.2001		4,17	3,45	1,63	
13.09.2001		4,03	3,51	1,67	
21.09.2001		4,16	3,32	1,32	6,62
26.09.2001		4,11	3,31	1,64	6,59
04.10.2001		4,29	3,77	1,70	6,63
12.10.2001		3,49	3,49	1,73	6,58
18.10.2001					6,36

Tab. C3: Tracerversuch 1, Messstelle T2-4, Konzentrationen von Bromid, Tracer Nitrat-N und Gesamt Nitrat-N

Datum	Br ⁻ [mg*l ⁻¹]	Tracer NO ₃ ⁻ -N [mg*l ⁻¹]	Gesamt NO ₃ ⁻ -N [mg*l ⁻¹]
05.07.2001	0,000		0,159
10.07.2001	0,000		0,159
12.07.2001	0,400		
16.07.2001	2,500		0,000
20.07.2001	5,100	0,409	0,409
23.07.2001	7,300	0,341	0,341
26.07.2001	16,200	0,000	0,000
30.07.2001	4,500	0,295	0,295
02.08.2001	2,900	0,159	0,159
10.08.2001	6,200		1,340
16.08.2001	0,900		0,000
23.08.2001	0,200	0,310	0,454
31.08.2001	0,000		0,182
06.09.2001	0,100	0,013	0,136
13.09.2001	0,060		0,204
21.09.2001	0,000		0,000

Tab. C4: Tracerversuch 1, Messstelle T2-4, Konzentrationen von Nitrat, TIC, Calcium, Sulfat und pH

Datum	NO ₃ ⁻ -N [mmol*l ⁻¹]	TIC [mmol*l ⁻¹]	Ca ²⁺ [mmol*l ⁻¹]	SO ₄ ²⁻ [mmol*l ⁻¹]	ph
08.06.2001			2,38	0,89	6,90
14.06.2001			2,21	1,55	
21.06.2001			2,54	1,17	
27.06.2001					
29.06.2001			2,18	0,94	
03.07.2001					
05.07.2001	0,000		2,06	0,97	
10.07.2001	0,000			0,95	
12.07.2001			2,48	0,98	
16.07.2001				1,18	
20.07.2001	0,029		2,95	0,90	6,84
23.07.2001	0,024			0,82	
26.07.2001			2,70	0,93	6,80
30.07.2001	0,021			0,86	
02.08.2001	0,011			1,05	6,80
10.08.2001			2,24	1,27	
16.08.2001	0,022		1,63	1,23	6,80
23.08.2001			2,12	1,20	
31.08.2001			1,93	0,93	6,70
06.09.2001	0,001		2,20	1,38	
13.09.2001			2,27	0,64	
21.09.2001			2,24	0,53	6,62
26.09.2001			2,42	0,64	6,59
04.10.2001			2,15	0,61	6,63
12.10.2001				0,78	6,58
18.10.2001				0,82	6,36

Tab. C5: Tracerversuch 1, Messstelle T3-3, Konzentrationen von Bromid, Tracer Nitrat-N und Gesamt Nitrat-N

Datum	Br ⁻ [mg*l ⁻¹]	Tracer NO ₃ ⁻ -N [mg*l ⁻¹]	Gesamt-NO ₃ ⁻ -N [mg*l ⁻¹]
20.08.2001	0,000	0,000	0,000
23.08.2001	6,800	0,001	0,273
31.08.2001	9,800	0,309	0,318
06.09.2001	10,700	0,624	0,636
13.09.2001	2,500	0,068	0,159
21.09.2001	0,000	0,053	0,159
26.09.2001	0,200	0,173	0,250
04.10.2001	0,000	0,000	0,227

Tab. C6: Tracerversuch 1, Messstelle T3-3, Konzentrationen von Nitrat, TIC, Calcium, Sulfat und pH

Datum	NO ₃ ⁻ -N [mmol*l ⁻¹]	TIC [mmol*l ⁻¹]	Ca ²⁺ [mmol*l ⁻¹]	SO ₄ ²⁻ [mmol*l ⁻¹]	ph
16.08.2001	0,000				6,80
23.08.2001	0,000	1,24	3,19	2,37	
31.08.2001	0,000	1,40	3,11	2,33	6,70
06.09.2001	0,024	1,53	3,13	2,56	
13.09.2001	0,045	1,57	3,12	3,16	
21.09.2001	0,005	1,46	3,36	2,88	6,62
26.09.2001	0,004	1,35	3,43	2,83	6,59
04.10.2001	0,012	1,04	3,26	2,74	6,63
12.10.2001	0,000	1,05	3,19	2,29	6,58
18.10.2001	0,000	0,81	3,07	2,47	6,36

Tab. C7: Tracerversuch 2, Messstelle T1-2, Konzentrationen von Bromid, Tracer Nitrat-N und Gesamt Nitrat-N

Datum	Br ⁻ [mg*l ⁻¹]	Tracer NO ₃ ⁻ -N [mg*l ⁻¹]	Gesamt-NO ₃ ⁻ -N [mg*l ⁻¹]
15.11.2002	0,00	0,00	3,61
18.11.2002	1,20		3,96
20.11.2002	1,50	0,01	3,34
22.11.2002	1,90	1,00	3,38
25.11.2002	2,60	2,00	3,06
27.11.2002	7,00	6,50	8,51
29.11.2002	10,60	9,95	12,90
02.12.2002	19,20	18,80	25,74
04.12.2002	2,60	2,20	7,18
06.12.2002	1,80	1,40	6,67
09.12.2002	0,00		3,93
11.12.2002	0,00	0,50	4,88
13.12.2002	1,50	1,20	4,67
16.12.2002	0,00	0,00	4,07
18.12.2002	0,00	0,00	6,65

Tab. C8: Tracerversuch 2, Messstelle T1-2, Konzentrationen von Nitrat, TIC, Calcium, Sulfat und pH

Datum	NO ₃ ⁻ -N [mmol*l ⁻¹]	TIC [mmol*l ⁻¹]	Ca ²⁺ [mmol*l ⁻¹]	SO ₄ ²⁻ [mmol*l ⁻¹]	ph
08.11.2002					6,99
13.11.2002	0,000				
15.11.2002	0,000	5,78	4,01	1,17	6,67
18.11.2002		6,46	4,18	0,90	
20.11.2002	0,001	5,81	4,07	1,19	
22.11.2002	0,071	5,99	3,94	1,21	6,82
25.11.2002	0,143	5,71	3,72	1,26	
27.11.2002	0,464	5,95	4,17	1,20	
29.11.2002	0,710	5,21	3,93	1,14	6,82
02.12.2002	1,342	5,78	5,23	1,13	
04.12.2002	0,157	5,94	3,31	1,13	6,79
06.12.2002	0,100	6,42	4,42	1,10	
09.12.2002		5,69	3,17	1,23	6,8
11.12.2002	0,036	5,69	2,41	1,03	
13.12.2002	0,086	5,45	3,47	1,06	6,75
16.12.2002	0,000	5,34	3,42	1,09	6,81
18.12.2002	0,000	4,78	2,99	0,91	

Tab. C9: Tracerversuch 2, Messstelle T1-5, Konzentrationen von Bromid, Tracer Nitrat-N und Gesamt Nitrat-N

Datum	Br ⁻ [mg*l ⁻¹]	Tracer NO ₃ ⁻ -N [mg*l ⁻¹]	Gesamt NO ₃ ⁻ -N [mg*l ⁻¹]
15.11.2002	0,00	0,00	0,00
18.11.2002	0,70		0,21
20.11.2002	0,00	0,00	0,37
22.11.2002	1,10		0,00
25.11.2002	12,60	11,74	12,33
27.11.2002	41,30	39,30	41,26
29.11.2002	65,02	64,92	66,84
02.12.2002	2,10	0,23	0,48
04.12.2002	1,20		0,00
06.12.2002	0,00	0,00	0,35
09.12.2002	1,40		0,00
11.12.2002	0,00	0,00	0,14
13.12.2002	1,70		0,00
16.12.2002	0,60		0,00
18.12.2002	1,00	0,00	0,00

Tab. C10: Tracerversuch 2, Messstelle T1-5, Konzentrationen von Nitrat, TIC, Calcium, Sulfat und pH

Datum	NO ₃ ⁻ -N [mmol*l ⁻¹]	TIC [mmol*l ⁻¹]	Ca ²⁺ [mmol*l ⁻¹]	SO ₄ ²⁻ [mmol*l ⁻¹]	ph
08.11.2002					6,99
13.11.2002	0,00				
15.11.2002	0,00		2,20	0,75	6,67
18.11.2002		3,53	2,33	0,63	
20.11.2002	0,00	3,35	2,45	0,79	
22.11.2002		3,42	2,37	0,91	6,82
25.11.2002	0,84	3,42	2,63	0,80	
27.11.2002	2,81	3,39	3,67	0,96	
29.11.2002	4,63	2,81	3,85	1,00	6,82
02.12.2002	0,02	3,08	2,67	0,91	
04.12.2002	0,00	3,16	2,78	0,89	6,79
06.12.2002	0,00	3,57	2,14	0,87	
09.12.2002		3,53	2,19	0,82	6,8
11.12.2002	0,00	3,27	1,62	0,79	
13.12.2002		3,11	2,30	0,80	6,75
16.12.2002		3,39	2,47	0,78	6,81
18.12.2002	0,00	3,01	2,01	0,85	6,70

Tab. C11: Modellierung Tracerversuch 1, gemessene und modellierte Bromidkonzentrationen

Datum	Tage	T1-3		T2-4		T3-3	
		Br ⁻ gem. [mg*l ⁻¹]	Br ⁻ mod. [mg*l ⁻¹]	Br ⁻ gem. [mg*l ⁻¹]	Br ⁻ mod. [mg*l ⁻¹]	Br ⁻ gem. [mg*l ⁻¹]	Br ⁻ mod. [mg*l ⁻¹]
06.06.2001	0	0,0000	0,0000				
14.06.2001	8	0,0000	0,0000				
21.06.2001	15	1,5000	0,0000				
27.06.2001	21	0,0000	0,0000				
29.06.2001	23	6,5000	0,0036				
03.07.2001	27	6,4000	1,7828				
05.07.2001	29	6,5000	8,4624	0,0000			
10.07.2001	34	21,1000	19,9366	0,0000	0,0000		
12.07.2001	36	9,9000	11,3012	0,4000	0,0000		
14.07.2001	38	2,0000					
16.07.2001	40		1,1724	2,5000	0,0285		
20.07.2001	44	0,6000	0,0380	5,1000	2,0221		
23.07.2001	47	0,3000	0,0016	7,3000	9,5462		
26.07.2001	50	0,1000	0,0000	16,2000	14,6010		
30.07.2001	54	0,0000	0,0000	4,5000	6,1690		
02.08.2001	57	0,0700	0,0000	2,9000	1,3370		
10.08.2001	65	0,0000	0,0000	6,2000	0,0013		
15.08.2001	70					0,0000	0,3034
16.08.2001	71			0,9000	0,0000		
20.08.2001	75					0,0000	2,0730
23.08.2001	78			0,2000	0,0000	6,8000	4,4833
31.08.2001	86			0,0000	0,0000	9,8000	11,2324
06.09.2001	92			0,1000	0,0000	10,7000	9,2264
13.09.2001	99			0,0600	0,0000	2,5000	3,4456
21.09.2001	107			0,0000	0,0000	0,0000	0,5022
26.09.2001	112					0,2000	0,1056
04.10.2001	120					0,0000	0,0054

Tab. C12: Modellierung Tracerversuch 2, gemessene und modellierte Bromidkonzentrationen

Datum	Tage	T1-2		T1-5	
		Br ⁻ gem. [mg*l ⁻¹]	Br ⁻ mod. [mg*l ⁻¹]	Br ⁻ gem. [mg*l ⁻¹]	Br ⁻ mod. [mg*l ⁻¹]
13.11.2002	0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
15.11.2002	2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
18.11.2002	5	1,2000	0,0000	0,7000	0,0000
20.11.2002	7	1,5000	0,0000	0,0000	0,0000
22.11.2002	9	1,9000	0,0000	1,1000	0,0000
25.11.2002	12	2,6000	0,0009	12,6000	2,3191
27.11.2002	14	7,0000	0,5617	41,3000	43,1011
29.11.2002	16	10,6000	11,4584	65,0200	63,8487
02.12.2002	19	19,2000	18,5179	2,1000	5,7811
04.12.2002	21	2,6000	4,2358	1,2000	0,3090
06.12.2002	23	1,8000	0,3572	0,0000	0,0079
09.12.2002	26	0,0000	0,0022	1,4000	0,0000
11.12.2002	28	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
13.12.2002	30	1,5000	0,0000	1,7000	0,0000
16.12.2002	33	0,0000	0,0000	0,6000	0,0000
18.12.2002	35	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000

Anhang D Laborversuche

Tab. D1: Zusammensetzung der Lösung in den Laborversuchen bei Versuchsbeginn

		Laborversuch				
		1	2	3	4	5
T	[°C]	16	16	16	20	25
pH		7,7	7,8	7,1	7,1	7,7
N-NO ₃ ⁻	[mg*l ⁻¹]	61,73	63,50	47,27	18,72	48,84
TIC	[mg*l ⁻¹]	125,40	168,30	158,10	137,70	163,20
Ca ²⁺	[mg*l ⁻¹]	143,55	155,00	120,00	148,20	146,00
Na ⁺	[mg*l ⁻¹]	21,00	26,00	38,00	20,00	19,50
K ⁺	[mg*l ⁻¹]	187,00	146,00	221,00	55,80	125,70
Mg ²⁺	[mg*l ⁻¹]	12,00	15,00	23,00	11,00	9,50
Cl ⁻	[mg*l ⁻¹]	78,00	37,00	42,00	50,00	55,00
SO ₄ ²⁻	[mg*l ⁻¹]	180,00	221,00	190,00	140,00	150,00
Fe	[mg*l ⁻¹]	0,03	0,03	0,03	0,03	0,01
Mn	[mg*l ⁻¹]	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03
DOC	[mg*l ⁻¹]	51,00	66,60	103,02	45,00	45,00
POC	[mg*l ⁻¹]	124,80	176,80	364,00	197,60	197,60
NH ₄ ⁺	[mg*l ⁻¹]	0,074	0,006	0,001	0,103	0
O ₂	[mg*l ⁻¹]	0,3	0,2	0,3	0,3	0,3

Tab. D2: Matrixzusammensetzung des Probenmaterials für die Laborversuche

Laborversuch	Fe		Mn		POC		CaCO ₃	
	[mmol*l ⁻¹]	[mg*kg ⁻¹]	[mmol*l ⁻¹]	[mg*kg ⁻¹]	[mmol*l ⁻¹]	[Gew.-%]	[mmol*l ⁻¹]	[Gew.-%]
1	0,81	4,36	0,0076	0,04	4,16	0,12	0,83	0,08
2	0,69	3,68	0,0057	0,03	5,89	0,17	0,83	0,08
3	0,72	3,86	0,0076	0,04	12,13	0,35	0,83	0,08
4	0,79	4,26	0,0076	0,04	6,59	0,19	0,83	0,08
5	0,77	4,12	0,0095	0,05	6,59	0,19	0,83	0,08

Tab. D3: Laborversuch 1 Messwerte und Modellierung

Tage	Temp. [°C]	NO ₃ ⁻ -N		NO ₂ ⁻ -N		TIC		Ca ²⁺	
		gem. [mmol*l ⁻¹]	mod. [mmol*l ⁻¹]						
0	16	4,41	4,41	0,08		2,06		3,57	
1	16		4,07		0,00		2,14		3,41
2	16	3,47	3,73		0,00		2,28	3,32	3,30
3	16		3,38		0,00		2,41		3,19
4	16		3,04		0,00		2,55		3,07
5	16	2,68	2,69		0,00		2,69		2,96
6	16		2,35		0,00		2,83		2,85
7	16	2,08	2,00		0,00		2,96	3,52	2,74
8	16		1,66		0,00		3,10		2,63
9	16	0,91	1,31		0,00		3,24	3,24	2,52
10	16		0,97		0,00		3,38		2,41
11	16		0,62		0,00		3,52		2,30
12	16	0,22	0,27	1,94	0,00	2,64	3,66	3,17	2,19
13	16		0,00		0,00		3,78		2,10
14	16	0,00	0,00	1,28	0,00	3,59	3,76	2,71	2,10

Fortsetzung Tab. D3: Laborversuch 1 Messwerte und Modellierung

Tage	SO ₄ ²⁻		DOC		POC mod. [mmol*l ⁻¹]	O ₂		pH	
	gem. [mmol*l ⁻¹]	mod. [mmol*l ⁻¹]	gem. [mmol*l ⁻¹]	mod. [mmol*l ⁻¹]		gem. [mmol*l ⁻¹]	mod. [mmol*l ⁻¹]	gem.	mod.
0	2,20		1,80			0,00625		7,8	
1		1,88		2,49	3,30		0,00000030		7,5
2	1,75	1,88		2,49	3,11	0,00313	0,00000021	7,8	7,5
3		1,88		2,49	2,92		0,00000017		7,5
4		1,88		2,49	2,73		0,00000014		7,5
5	1,74	1,88		2,49	2,55		0,00000012	7,7	7,5
6		1,88		2,49	2,36		0,00000010		7,5
7	1,87	1,88		2,49	2,17	0,00313	0,00000008	7,8	7,5
8		1,88		2,49	1,98		0,00000007		7,5
9		1,88		2,49	1,79		0,00000005	7,7	7,5
10		1,88		2,49	1,60		0,00000004		7,5
11		1,88		2,48	1,41		0,00000003		7,5
12	1,75	1,88	2,14	2,48	1,23	0,00313	0,00000001	7,6	7,5
13		1,88		2,50	1,06		0,00000000		7,5
14	1,73	1,88	2,78	2,50	1,05	0,00156	0,00000000	7,6	7,5

Tab. D4: Laborversuch 2 Messwerte und Modellierung

Tage	Temp. [°C]	NO ₃ ⁻ -N		NO ₂ ⁻ -N		TIC		Ca ²⁺	
		gem. [mmol*l ⁻¹]	mod. [mmol*l ⁻¹]						
0	16	4,53	4,53					3,60	
1	16	4,53	4,51		0,0000		2,62		3,71
2	16		4,49		0,0000		2,62		3,70
3	16		4,46		0,0000		2,63		3,69
4	16	4,45	4,44	0,01	0,0000	2,71	2,63	3,85	3,68
5	16		4,41		0,0000		2,64		3,67
6	16	4,45	4,39		0,0000	2,58	2,64		3,66
7	16		4,36		0,0000		2,65		3,65
8	16	4,37	4,34		0,0000		2,65	3,34	3,64
9	16		4,31		0,0000		2,66		3,63
10	16		4,29		0,0000		2,66		3,62
11	16	4,30	4,26	0,03	0,0000	2,83	2,67	3,47	3,61
12	16		4,24		0,0000		2,67		3,60
13	25	4,28	4,21		0,0000	2,83	2,68	3,68	3,59
14	25		3,93		0,0000		2,68		3,44
15	16	3,67	3,66		0,0000	2,90	2,70	3,33	3,31
16	16		3,63		0,0000		2,70		3,30
17	16		3,61		0,0000		2,71		3,29
18	16	3,57	3,58		0,0000	2,96	2,72	3,53	3,28
19	16		3,55		0,0000		2,72		3,27
20	16	3,55	3,53	0,60	0,0000	2,93	2,73	3,36	3,26
21	16		3,50		0,0000		2,73		3,25
22	16	3,49	3,47		0,0000		2,74		3,24
23	16		3,45		0,0000		2,74		3,23
24	16		3,42		0,0000		2,75		3,22
25	25		3,39		0,0000		2,76		3,21
26	25	3,06	3,12		0,0000		2,78	3,49	3,08
27	25		2,84		0,0000		2,81		2,96
28	25	2,66	2,56		0,0000		2,84	3,54	2,84
29	25		2,28		0,0000		2,86		2,71
30	25		2,00		0,0000		2,89		2,59
31	25		1,72		0,0000		2,92		2,46
32	25	1,36	1,43	1,46	0,0000	2,97	2,95	3,34	2,34

Fortsetzung Tab. D4: Laborversuch 2 Messwerte und Modellierung

Tage	SO ₄ ²⁻		DOC		POC mod. [mmol*l ⁻¹]	O ₂		pH	
	gem. [mmol*l ⁻¹]	mod. [mmol*l ⁻¹]	gem. [mmol*l ⁻¹]	mod. [mmol*l ⁻¹]		gem. [mmol*l ⁻¹]	mod. [mmol*l ⁻¹]	gem.	mod.
0	2,30					0,0062500		7,7	
1	2,28	2,30		2,20	5,91	0,0062500	0,0000011		7,4
2		2,30		2,20	5,90		0,0000009		7,4
3		2,30		2,20	5,88		0,0000007		7,4
4	2,26	2,30	2,06	2,20	5,87		0,0000006		7,4
5		2,30		2,20	5,86		0,0000006		7,4
6		2,30	2,28	2,20	5,84	0,0031250	0,0000005	7,8	7,4
7		2,30		2,20	5,83		0,0000005		7,4
8		2,30		2,20	5,82		0,0000005		7,4
9		2,30		2,20	5,80		0,0000004		7,4
10		2,30		2,20	5,79		0,0000004		7,4
11	2,43	2,30	2,10	2,20	5,78		0,0000004		7,4
12		2,30		2,20	5,76		0,0000004		7,4
13	2,28	2,30	2,15	2,20	5,75	0,0015625	0,0000004	7,8	7,4
14		2,30		2,20	5,61		0,0000006		7,3
15	2,28	2,30	2,12	2,20	5,46		0,0000005		7,3
16		2,30		2,20	5,44		0,0000005		7,3
17		2,30		2,20	5,43		0,0000005		7,3
18	2,31	2,30	2,17	2,20	5,42	0,0018750	0,0000004		7,3
19		2,30		2,20	5,40		0,0000004		7,3
20	2,34	2,30	2,10	2,20	5,39	0,0015625	0,0000004	7,8	7,3
21		2,30		2,20	5,37		0,0000004		7,3
22	2,32	2,30		2,20	5,36		0,0000004		7,3
23		2,30		2,20	5,35		0,0000004		7,3
24		2,30		2,20	5,33		0,0000004		7,3
25		2,30		2,20	5,32		0,0000004		7,3
26	2,30	2,30		2,20	5,17	0,0015625	0,0000003	7,7	7,3
27		2,30		2,20	5,03		0,0000003		7,3
28	2,29	2,30		2,20	4,88		0,0000002		7,3
29		2,30		2,20	4,73		0,0000002		7,3
30		2,30		2,20	4,58		0,0000002		7,3
31		2,30		2,20			0,0000001		7,4
32	2,38	2,30	2,06	2,20		0,0015625	0,0000001	7,7	7,4

Tab. D5: Laborversuch 3 Messwerte und Modellierung

Tage	Temp. [°C]	NO ₃ ⁻ -N		NO ₂ ⁻ -N		TIC		Ca ²⁺	
		gem. [mmol*l ⁻¹]	mod. [mmol*l ⁻¹]						
0	16	3,37	3,37	0,08		2,61		3,32	
1	16		3,23		0,00		2,78		3,11
2	16		3,08		0,00		2,79		3,04
3	16	2,54	2,93		0,00		2,80		2,97
4	16		2,78		0,00		2,82		2,90
5	16	2,31	2,63	0,47	0,00	2,83	2,83	2,88	2,83
6	16		2,48		0,00		2,84		2,76
7	16	2,17	2,33		0,00		2,85		2,70
8	16		2,18		0,00		2,86		2,63
9	16		2,03		0,00		2,88		2,56
10	16	1,86	1,88		0,00	2,90	2,89	2,44	2,49

Fortsetzung Tab. D5: Laborversuch 3 Messwerte und Modellierung

Tage	SO ₄ ²⁻		DOC		POC	O ₂		pH	
	gem. [mmol*l ⁻¹]	mod. [mmol*l ⁻¹]	gem. [mmol*l ⁻¹]	mod. [mmol*l ⁻¹]	mod. [mmol*l ⁻¹]	gem. [mmol*l ⁻¹]	mod. [mmol*l ⁻¹]	gem.	mod.
0	1,97		1,69			0,0062500		7,8	
1		1,98		2,50	13,01		0,0000004		7,4
2		1,98		2,50	12,93		0,0000003		7,4
3	1,95	1,98		2,50	12,85	0,0031250	0,0000002	7,8	7,4
4		1,98		2,50	12,77		0,0000002		7,4
5		1,98	2,35	2,50	12,69	0,0031250	0,0000002	7,8	7,4
6		1,98		2,50	12,61		0,0000002		7,4
7		1,98		2,50	12,53		0,0000001		7,5
8		1,98		2,50	12,45		0,0000001		7,5
9		1,98		2,50	12,37		0,0000001		7,5
10	1,87	1,98	2,57	2,50	12,29	0,0015625	0,0000001	7,6	7,5

Tab. D6: Laborversuch 4 Messwerte und Modellierung

Tage	Temp. [°C]	NO ₃ ⁻ -N		NO ₂ ⁻ -N		TIC		Ca ²⁺	
		gem. [mmol*l ⁻¹]	mod. [mmol*l ⁻¹]						
0	20	1,34	1,34		0,0000			3,69	
1	20		1,33		0,0000		2,38		3,81
2	20		1,33		0,0000		2,38		3,81
3	20	1,33	1,33		0,0000	2,19	2,38		3,81
4	20		1,32		0,0000		2,38		3,81
5	20		1,32		0,0000		2,38		3,80
6	20		1,32		0,0000		2,38		3,80
7	20		1,31	0,0100	0,0000		2,38		3,80
8	20	1,32	1,31		0,0000		2,38		3,80
9	20		1,31		0,0000		2,38		3,80
10	20		1,30		0,0000		2,38		3,80
11	20	1,30	1,30		0,0000		2,39	3,48	3,80
12	20		1,30		0,0000		2,39		3,80
13	25		1,29		0,0000		2,39		3,79
14	25		1,21		0,0000		2,39		3,75
15	25	1,10	1,13		0,0000		2,41	3,59	3,72
16	25		1,05		0,0000		2,43		3,68
17	25		0,97		0,0000		2,44		3,65
18	25		0,89		0,0000		2,46		3,62
19	25		0,81		0,0000		2,48		3,59
20	25		0,73		0,0000		2,50		3,56
21	25		0,65	0,0200	0,0000		2,51		3,52
22	25	0,57	0,57		0,0000	2,50	2,53		3,49
23	25		0,49		0,0000		2,55		3,46
24	25		0,41		0,0000		2,57		3,43
25	25		0,33		0,0000		2,59		3,40
26	25		0,25		0,0000		2,60		3,37
27	25		0,18	0,0004	0,0000		2,62		3,33
28	25	0,09	0,10	0,0001	0,0000	2,62	2,64	2,99	3,30
29	25	0,02	0,02			2,70	2,66	2,89	3,27

Fortsetzung Tab. D6: Laborversuch 4 Messwerte und Modellierung

Tage	SO ₄ ²⁻		DOC		POC mod. [mmol*l ⁻¹]	O ₂		pH	
	gem. [mmol*l ⁻¹]	mod. [mmol*l ⁻¹]	gem. [mmol*l ⁻¹]	mod. [mmol*l ⁻¹]		gem. [mmol*l ⁻¹]	mod. [mmol*l ⁻¹]	gem.	mod.
0	1,46					0,0093750		7,6	
1		1,46		1,90	6,19		0,0000010		7,3
2		1,46		1,90	6,19		0,0000009		7,3
3	1,43	1,46	1,85	1,90	6,19	0,0031250	0,0000008	7,6	7,3
4		1,46		1,90	6,19		0,0000007		7,3
5		1,46		1,90	6,18		0,0000007		7,3
6		1,46		1,90	6,18		0,0000006		7,3
7		1,46		1,90	6,18		0,0000006		7,3
8	1,53	1,46		1,90	6,18		0,0000006	7,8	7,3
9		1,46		1,90	6,18		0,0000006		7,3
10		1,46		1,90	6,18		0,0000005		7,3
11	1,48	1,46		1,90	6,17	0,0031250	0,0000005	7,6	7,3
12		1,46		1,90	6,17		0,0000005		7,3
13		1,46		1,90	6,17		0,0000005		7,3
14		1,46		1,90	6,13		0,0000005		7,2
15	1,38	1,46		1,90	6,08		0,0000004	7,7	7,2
16		1,46		1,90	6,04		0,0000003		7,2
17		1,46		1,90	6,00		0,0000003		7,2
18		1,46		1,90	5,96		0,0000002		7,2
19		1,46		1,90	5,91		0,0000002		7,2
20		1,46		1,90	5,87		0,0000002		7,2
21		1,46		1,90	5,83		0,0000001		7,2
22	1,46	1,46	1,90	1,90	5,78	0,0015625	0,0000001	7,8	7,2
23		1,46		1,90	5,74		0,0000001		7,2
24		1,46		1,90	5,70		0,0000001		7,2
25		1,46		1,90	5,65		0,0000001		7,2
26		1,46		1,90	5,61		0,0000001		7,2
27		1,46		1,90	5,57		0,0000000		7,2
28	1,45	1,46	1,74	1,90	5,52		0,0000000		7,2
29	1,39	1,46	1,75	1,90	5,48	0,0018750	0,0000000	7,5	7,2

Tab. D7: Laborversuch 5 Messwerte und Modellierung

Tage	Temp. [°C]	NO ₃ ⁻ -N		NO ₂ ⁻ -N		TIC		Ca ²⁺	
		gem. [mmol*l ⁻¹]	mod. [mmol*l ⁻¹]						
0	25	3,49	3,49	0,0069		2,64		3,64	
1	25		3,43		0,0000		2,54		3,47
2	25		3,37		0,0000	2,44	2,56	3,15	3,44
3	25		3,31		0,0000		2,58		3,42
4	25		3,26		0,0000		2,59		3,40
5	25		3,20		0,0000		2,61		3,38
6	25	3,34	3,14	0,0085	0,0000		2,62	3,04	3,36
7	25		3,08		0,0000		2,64		3,34
8	25		3,02		0,0000		2,66		3,31
9	25		2,97		0,0000		2,67		3,29
10	25		2,91		0,0000		2,69		3,27
11	25		2,85		0,0000		2,70		3,25
12	25		2,79		0,0000		2,72		3,23
13	25		2,73		0,0000		2,74		3,20
14	25	2,74	2,68	0,0020	0,0000		2,75	3,12	3,18
15	25		2,62		0,0000		2,77		3,16
16	25		2,56		0,0000		2,78		3,14
17	25		2,50		0,0000		2,80		3,12
18	25		2,44		0,0000		2,82		3,10
19	25		2,39		0,0000		2,83		3,07
20	25	2,74	2,33		0,0000	2,65	2,85	3,29	3,05
21	25		2,27		0,0000		2,86		3,03
22	25		2,21		0,0000		2,88		3,01
23	25	2,60	2,16		0,0000		2,90		2,99
24	25		2,10		0,0000		2,91		2,97
25	25		2,04		0,0000		2,93		2,94
26	25		1,98		0,0000		2,95		2,92
27	25	2,50	1,92		0,0000		2,96	3,44	2,90
28	25		1,87		0,0000		2,98		2,88
29	25		1,81		0,0000		2,99		2,86
30	25		1,75		0,0000		3,01		2,84
31	25		1,69		0,0000		3,03		2,82
32	25		1,63		0,0000		3,04		2,79
33	25		1,58		0,0000		3,06		2,77
34	25		1,52		0,0000		3,08		2,75
35	25	1,78	1,46	0,6094	0,0000	2,63	3,09	3,71	2,73
36	25		1,40		0,0000		3,11		2,71
37	25		1,34		0,0000		3,12		2,69
38	25		1,29		0,0000		3,14		2,67
39	25		1,23		0,0000		3,16		2,64
40	25	1,41	1,17		0,0000	2,52	3,17		2,62
41	25		1,11		0,0000		3,19		2,60
42	25		1,05		0,0000		3,21		2,58
43	25		1,00		0,0000		3,22		2,56
44	25		0,94		0,0000		3,24		2,54
45	25		0,88		0,0000		3,26		2,52

Fortsetzung Tab. D7: Laborversuch 5 Messwerte und Modellierung

Tage	Temp. [°C]	NO ₃ ⁻ -N		NO ₂ ⁻ -N		TIC		Ca ²⁺	
		gem. [mmol*l ⁻¹]	mod. [mmol*l ⁻¹]						
46	25		0,82		0,0000		3,27		2,50
47	25		0,77		0,0000		3,29		2,48
48	25		0,71		0,0000		3,31		2,45
49	25	0,56	0,65	0,8216	0,0000		3,32	3,48	2,43
50	25		0,59		0,0000		3,34	3,19	2,41
51	25		0,53		0,0000		3,36		2,39
52	25		0,48		0,0000		3,37		2,37
53	25		0,42		0,0000		3,39		2,35
54	25		0,36		0,0000		3,41	2,51	2,33
55	25		0,30		0,0000		3,42		2,31
56	25		0,25		0,0000		3,44		2,29
57	25		0,19		0,0000		3,46	2,67	2,27
58	25		0,13		0,0000		3,47		2,24
59	25	0,02	0,07	0,0002	0,0000	3,54	3,49		2,22

Fortsetzung Tab. D7: Laborversuch 5 Messwerte und Modellierung

Tage	SO ₄ ²⁻		DOC		POC mod. [mmol*l ⁻¹]	O ₂		pH	
	gem. [mmol*l ⁻¹]	mod. [mmol*l ⁻¹]	gem. [mmol*l ⁻¹]	mod. [mmol*l ⁻¹]		gem. [mmol*l ⁻¹]	mod. [mmol*l ⁻¹]	gem.	mod.
0	1,56		1,99			0,0093750		7,5	
1		1,35		2,60	5,46		0,0000014		7,3
2	1,42	1,35	2,18	2,60	5,43	0,0062500	0,0000011		7,3
3		1,35		2,60	5,40		0,0000009		7,3
4		1,35		2,60	5,37		0,0000008		7,3
5		1,35		2,60	5,34		0,0000007		7,3
6	1,45	1,35		2,60	5,31		0,0000007	7,7	7,3
7		1,35		2,60	5,27		0,0000006		7,3
8		1,35		2,60	5,24		0,0000006		7,3
9		1,35		2,60	5,21		0,0000005		7,3
10		1,35		2,60	5,18		0,0000005		7,3
11		1,35		2,60	5,15		0,0000005		7,3
12		1,35		2,60	5,12		0,0000005		7,3
13		1,35		2,60	5,09		0,0000004		7,3
14	1,19	1,35		2,60	5,05	0,0031250	0,0000004	7,5	7,3
15		1,35		2,60	5,02		0,0000004		7,3

Fortsetzung Tab. D7: Laborversuch 5 Messwerte und Modellierung

Tage	SO ₄ ²⁻		DOC		POC mod. [mmol*l ⁻¹]	O ₂		pH	
	gem. [mmol*l ⁻¹]	mod. [mmol*l ⁻¹]	gem. [mmol*l ⁻¹]	mod. [mmol*l ⁻¹]		gem. [mmol*l ⁻¹]	mod. [mmol*l ⁻¹]	gem.	mod.
16		1,35		2,60	4,99		0,0000004		7,3
17		1,35		2,60	4,96		0,0000004		7,3
18		1,35		2,60	4,93		0,0000003		7,3
19		1,35		2,60	4,90		0,0000003		7,3
20	1,46	1,35	2,47	2,60	4,87		0,0000003		7,3
21		1,35		2,60	4,83		0,0000003		7,3
22		1,35		2,60	4,80		0,0000003		7,3
23	1,33	1,35		2,60	4,77	0,0031250	0,0000003	7,7	7,3
24		1,35		2,60	4,74		0,0000003		7,3
25		1,35		2,60	4,71		0,0000003		7,3
26		1,35		2,60	4,68		0,0000003		7,3
27	1,33	1,35		2,60	4,65		0,0000002		7,3
28		1,35		2,60	4,61		0,0000002		7,3
29		1,35		2,60	4,58		0,0000002		7,3
30		1,35		2,60	4,55		0,0000002		7,3
31		1,35		2,60	4,52		0,0000002		7,3
32		1,35		2,60	4,49		0,0000002		7,3
33		1,35		2,60	4,46		0,0000002		7,3
34		1,35		2,60	4,42		0,0000002		7,3
35	1,53	1,35	2,76	2,60	4,39	0,0028125	0,0000002	7,3	7,3
36		1,35		2,60	4,36		0,0000002		7,3
37		1,35		2,60	4,33		0,0000002		7,3
38		1,35		2,60	4,30		0,0000002		7,3
39		1,35		2,60	4,27		0,0000001		7,3
40	1,48	1,35	2,55	2,60	4,24		0,0000001		7,3
41		1,35		2,60	4,20		0,0000001		7,3
42		1,35		2,60	4,17		0,0000001		7,3
43		1,35		2,60	4,14		0,0000001		7,3
44		1,35		2,60	4,11		0,0000001		7,3
45		1,35		2,60	4,08		0,0000001		7,3
46		1,35		2,60	4,05		0,0000001		7,3
47		1,35		2,60	4,02		0,0000001		7,3
48		1,35		2,60	3,98		0,0000001		7,3
49	1,53	1,35		2,60	3,95	0,0031250	0,0000001	7,4	7,3
50		1,35		2,60	3,92		0,0000001		7,3
51		1,35		2,60	3,89		0,0000001		7,3
52		1,35		2,60	3,86		0,0000001		7,3
53		1,35		2,60	3,83		0,0000001		7,3
54		1,35		2,60	3,80		0,0000000		7,3
55		1,35		2,60	3,76		0,0000000		7,3
56		1,35		2,60	3,73		0,0000000		7,3
57		1,35		2,60	3,70		0,0000000		7,3
58		1,35		2,60	3,67		0,0000000		7,3
59	1,55	1,35	3,48	2,60	3,64	0,0031250	0,0000000		7,3

Anhang E PHREEQC Eingabedatei

PHREEQC Eingabedatei für die Modellierung der Laborversuche

```
Title Nitratabbau Laborversuche
SOLUTION_MASTER_SPECIES
```

```
Orgc Orgc 0.0 Orgc 30.0
Poc Poc 0.0 Poc 30.0
SOLUTION_SPECIES
```

```
Orgc = Orgc
log_k 0.0
```

```
Poc = Poc
log_k 0.0
```

```
rates
```

```
Orgc_o2
-start
20 m_ox = TOT("O(0)")
30 m_orgc = tot("Orgc")
40 if (m_orgc<1e-10) then goto 220
50 if (m_ox<1e-10) then goto 220
60 v_up_max_orgc = parm(1)/86400
90 monox = m_ox/(parm(2)+m_mox)
100 monorgc= m_orgc/(m_orgc+parm(3))
110 v_up_orgc = v_up_max_orgc*monorgc*monox
rem 120 rate = v_up_orgc
130 moles = v_up_orgc *time
220 SAVE moles
-end
```

```
Orgc_no3
-start
15 m_ox=TOT("O(0)")
20 m_no3 = TOT("N(5)")
30 m_orgc = tot("Orgc")
36 inhib_o2=parm(4)/(parm(4)+m_ox)
40 if (m_orgc<1e-10) then goto 220
50 if (m_no3<1e-10) then goto 220
55 KT = parm(1) * EXP(-(parm(5)/8.314)*(1/298-1/289)) #Arrhenius
60 if TC <= 16 then K = parm(1)
70 if TC > 16 then K = KT
```

```
80 v_up_max_orgc = K / 86400
90 mon_no3 = m_no3/(parm(2)+m_no3)
100 mon_orgc= m_orgc/(m_orgc+parm(3))
110 v_up_orgc = v_up_max_orgc*mon_org*mon_no3*inhib_o2
rem 120 rate = v_up_orgc
130 moles = v_up_orgc *time
220 SAVE moles
-end
```

Orgc_mno2

-start

```
15 m_ox=TOT("O(0)")
20 m_no3 = TOT("N(5)")
25 m_mnox = EQUI("Pyrolusite")
30 m_orgc = tot("Orgc")
36 inhib_o2=parm(4)/(parm(4)+m_ox)
37 inhib_no3=parm(5)/(parm(5)+m_no3)
40 if (m_orgc<1e-10) then goto 220
50 if (m_mnox<1e-10) then goto 220
60 v_up_max_orgc = parm(1)/86400
90 mon_mnox = m_mnox/(parm(2)+m_mnox)
100 mon_orgc= m_orgc/(m_orgc+parm(3))
110 v_up_orgc = v_up_max_orgc*inhib_bio*mon_org*
      *mon_mnox*inhib_o2*inhib_no3
rem rate = v_up_orgc*m_mn_bac
130 moles = v_up_orgc *time
220 SAVE moles
-end
```

Orgc_feox

-start

```
15 m_ox=TOT("O(0)")
20 m_no3 = TOT("N(5)")
25 m_mnox = EQUI("Pyrolusite")
25 m_feox = EQUI("Fe(OH)3(a)")
30 m_orgc = tot("Orgc")
36 inhib_o2=parm(4)/(parm(4)+m_ox)
37 inhib_no3=parm(5)/(parm(5)+m_no3)
37 inhib_mnox=parm(6)/(parm(6)+m_mnox)
40 if (m_orgc<1e-10) then goto 220
50 if (m_feox<1e-10) then goto 220
60 v_up_max_orgc = parm(1)/86400
90 mon_feox = m_feox/(parm(2)+m_feox)
100 mon_orgc= m_orgc/(m_orgc+parm(3))
110 v_up_orgc =v_up_max_orgc*mon_org*mon_feox*
      inhib_o2*inhib_no3*inhib_mnox
rem rate = v_up_orgc*m_febac
130 moles = v_up_orgc *time
```

Anhang

```
220 SAVE moles
```

```
-end
```

```
Orgc_so4
```

```
-start
```

```
15 m_ox=TOT("O(0)")
```

```
20 m_no3 = TOT("N(5)")
```

```
25 m_mnox = EQUI("Pyrolusite")
```

```
25 m_feox = EQUI("Fe(OH)3(a)")
```

```
30 m_orgc = tot("Orgc")
```

```
31 m_so4 = tot("S(6)")
```

```
36 inhib_o2=parm(4)/(parm(4)+m_ox)
```

```
37 inhib_no3=parm(5)/(parm(5)+m_no3)
```

```
38 inhib_mnox=parm(6)/(parm(6)+m_mnox)
```

```
39 inhib_feox=parm(7)/(parm(7)+m_feox)
```

```
40 if (m_orgc<1e-10) then goto 220
```

```
50 if (m_so4<1e-10) then goto 220
```

```
60 v_up_max_orgc = parm(1)/86400
```

```
90 mon_so4 = m_so4/(parm(2)+m_so4)
```

```
100 mon_orgc= m_orgc/(m_orgc+parm(3))
```

```
110 v_up_orgc = v_up_max_orgc*mon_orgc*mon_so4*inhib_o2*inhib_no3
```

```
rem rate = v_up_orgc*inhib_mnox*inhib_feox*m_s_bac
```

```
130 moles = v_up_orgc *time
```

```
220 SAVE moles
```

```
-end
```

```
Orgp
```

```
-start
```

```
20 mOrgc = tot("Orgc")
```

```
25 mSolub_orgc = parm(1)
```

```
26 mpoc = tot("Poc")
```

```
30 diss_rate_const = parm(2)
```

```
35 if (mpoc<=1e-6) then goto 200
```

```
40 rate = diss_rate_const *(mSolub_orgc - mOrgc)
```

```
70 moles = rate * mpoc * time
```

```
80 if (moles > m) then moles = m
```

```
200 save moles
```

```
-end
```

```
Kinetics 1
```

```
Orgc_o2
```

```
-parms 0.0000002 1e-6 1e-6
```

```
-formula Orgc -1.0 CH2O 1.0
```

```
Orgc_no3
```

```
-parms 1.9e-4 1e-6 1e-6 1e-4 200000
```

```
-formula Orgc -1.0 CH2O 1.0 NO3- -0.9 HCO3- 0.3
```

Orgc_mno2

-parms 0.0001 1e-6 1e-6 1e-6 1e-4

-formula Orgc -1.0 CH2O 1.0 MnO2 -1.8 HCO3- 0.9 Mn+2 1.8

Orgc_feox

-parms 0.0001 1e-6 1e-6 1e-4 1e-6 1e-6

-formula Orgc -1.0 CH2O 1.0 Fe(OH)3 -3.6 HCO3- 0.9 Fe+2 3.6

Orgc_so4

-parms 0.000005 1e-6 1e-6 1e-4 1e-6 1e-6 1e-6

-formula Orgc -1.0 CH2O 1.0 SO4-2 -0.45 HCO3- 0.9 HS- 0.45

Orgp

-parms 25e-4 1e-1

-formula Poc -1 Orgc 1.0

-tol 1e-8

-steps 2592000 in 30 steps

-step_divide 10000

SOLUTION 1

temp 16

ph 7.8

units mg/l

N(5) 61.73

C 125.4

Ca 143.55

Na 21

K 187

Mg 12

Cl 78

S(6) 180

S(-2) 0

Fe 0.03

Mn 0.01

Orgc 51

Poc 124.8

Amm 0.005

O(0) 0.3

INCREMENTAL_REACTIONS true

equilibrium_phases

Calcite 0 8e-4

Anhang

```
Goethite 0 0
Pyrolusite 0 1e-4
Rhodochrosite 0 8e-6
Fe(OH)3(a) 0 8e-4
Siderite 0 0
Pyrite 0 0
```

SELECTED_OUTPUT

```
-file Salamon.sel
-reset false
-time
-pH
-pe
-alkalinity
-molalities O2 Orgc Poc Amm
-totals C(4) N(5) Mn Fe S(6) S(-2) C(-4) Ca
-saturation_indices CO2(g)
-equilibrium_phases Calcite Pyrolusite Fe(OH)3(a) Siderite Pyrite
```

USER_GRAPH

```
-headings SIM_TIME O(0) N(5) N(3) Orgc Orgp C(4) NH4 Ca CO2(g)
Pyrolusite Mn FeOx Fe S(6) S(-2) Methane Rhodochrosite Siderite
Pyrite pH pe Temp
-chart_title "Nitratabbau Laborversuche"
-axis_titles Time(d) (Mol/kgw) pH_pe
-axis_scale x_axis 0 30
-axis_scale y_axis 0 0.06
-axis_scale sy_axis -10.0 30.0
-initial_solutions false
-plot_concentration_vs x
-start
10 graph_x SIM_TIME/86400
20 graph_y TOT("O(0)"), TOT("N(5)"), TOT("N(3)"), TOT("Orgc"),
TOT("Poc")
22 graph_y TOT("C(4)"),TOT("Amm"),TOT("Ca"),SI("CO2(g)")
25 graph_y equi("Pyrolusite"),TOT("Mn")
27 graph_y equi("Fe(OH)3(a)"),TOT("Fe"),TOT("S(6)"),
TOT("S(-2)"),TOT("C(-4)"),EQUI("Rhodochrosite"),
EQUI("Siderite"),EQUI("Pyrite")
30 graph_sy -la("H+"), -la("e-"), TC
-end
```

END

Anhang F Im Zusammenhang mit der Dissertation entstandene Publikationen

Blank, B., Möller, D., Wriedt, G., Meißner, R. und Rode, M. (2001): Isotopentechnik als Tool zur Stickstoffbilanzierung. *IALE-Jahrestagung*, Tagungsband, S.62-63.

Blank, B. und Meißner, R. (2002): Untersuchungen zum Stickstofftransport und -umsatz im Pleistozänen Tiefland. *GeoöKon 2002*, Tagungsband, Potsdam, S.22.

Blank, B. Meißner, R. (2005): Räumliche und saisonale Heterogenität des N-Abbaus im oberflächennahen Grundwasser. Workshop N-Umsatz in der Dränzone und im Grundwasser, Dresden 2005

Möller, D.; Blank, B., (2002): Methodik zur Erfassung von unterirdischen Stickstoffumsätzen und -transporten aus dem Einzugsgebiet in ein Gewässer. *KA-Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall*, (49) Nr.6, 844-847.

Möller D., Blank B., Seeger J., Russow R., Strauch G. & Meißner R. (2003): Transport und Umsatz von Stickstoff in der Dränzone pleistozäner Tieflandböden. Interner Abschlussbericht zum UFZ geförderten FE-Vorhaben.

Wriedt, G., Blank, B., Meißner, R., Rode, M. (2001): Untersuchungen zum Stickstoffumsatz während der Boden- und Grundwasserpassage im pleistozänen Tiefland - Methoden und erste Ergebnisse. *DBG-Mitteilungen* 96(1), 141-142.

Wriedt, G., Blank, B., Geistlinger, H., Meissner, R., Rode, M. (2003): Modellierung des Nitrattransportes und -umsatzes in Tieflandeinzugsgebieten - Ansatz, Umsetzung, Anwendung. In: Hohmann, R. (Ed.): 17. Symposium Simulationstechnik - ASIM 2003 in Magdeburg 16.09-19.09.2003: 279-284.

Wriedt, G., Blank, B., Geistlinger, H., Rode, M. (2004): Simulation der Wechselwirkungen zwischen Nitrattransport und Gebieteigenschaften am Beispiel des Schaugraben-Einzugsgebietes bei Osterburg/Altmark. In: Bronstert, A., Thieken, A., Merz, B., Rode, M., Menzel, L. (Hrsg.): Wasser- und Stofftransport in heterogenen Einzugsgebieten. Beiträge zum Tag der Hydrologie 2004, 22./23. März 2004 in Potsdam. Forum für Hydrologie und Wasserbewirtschaftung, 05/2004. p.61-68.

DANKSAGUNG

Für die wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit und die vielen hilfreichen Anregungen möchte ich mich bei Prof. Dr. Ralph Meißner und Prof. Dr. Gunnar Nützmann sehr herzlich bedanken. Grosser Dank geht auch an Dr. Christoph Horner für die Unterstützung und Beratung bei der geochemischen Modellierung.

Darüber hinaus danke ich den Kolleginnen und Kollegen aus Falkenberg für die gute Zusammenarbeit und die nette Zeit in der altmärkischen Wische: Dörthe Bethge-Steffens, Karin Keßler, Frank Krüger, Robert Lüdtke, Dirk Möller, Karin Muhs, Dr. Guido Richter, Dr. Holger Rupp, Peter Schonert, Juliane Seeger und Melitta Stratschka.

Danke sage ich auch den Kolleginnen und Kollegen aus dem DFG-Projekt für die anregenden Diskussionen und die Unterstützung bei den Feldarbeiten: Dr. Rosemarie Pöthig, Dr. Gunther Wriedt, Dr. Michael Rode, Dr. Horst Behrendt, Dr. Dieter Opitz und Dr. Gerhard Strauch, ein besonderer Dank an Dr. Strauch für das Korrekturlesen.

Für ihre fachliche Unterstützung danke ich des weiteren Dr. Ekkehard Holzbecher, Janek Greskowiak und Bernd Wiese vom IGB.

Für die Überlassung des schnellen Brütlers und einige Tipps in diesem Zusammenhang danke ich Dr. Detlev Lazik.

Zu guter Letzt herzlichen Dank für das Korrekturlesen und die vielfältige Hilfe an: Olaf Glöckner, Dr. Hannes Reuter, Heidrun Blank, Dieter Blank, Elke Reinsperger, Vincent Bach und an Alexandra Esther.

ERKLÄRUNG

- (1) Hiermit versichere ich, dass ich meine Dissertation zum Thema „Qualitative und quantitative Charakterisierung des Nitratabbaus im oberflächennahen Grundwasser des Einzugsgebietes Schaugraben anhand von Feld- und Laborversuchen“ selbständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt habe.
- (2) Ich erkläre, dass ich mich noch nicht anderwärts um einen Doktorgrad beworben habe und keinen Doktorgrad im angestrebten Promotionsfach besitze.
- (3) Die dem Verfahren zugrunde liegende Promotionsordnung ist mir bekannt.

Benjamin Blank

Potsdam, 20.12.2005