

Technische Durchführung der Stickstoff-Argon-Methode

Grundwassermonitoring und -probenahme 2022

Veranstaltung F 06/22

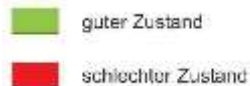
vom 15. - 17.09.2022

Veranstaltungsort: Zentrales Hörsaalgebäude, BTU Cottbus

Heinrich Kreipe, GEO-data GmbH

Nitratbelastung der Grundwasserkörper in Deutschland

- 27% der Grundwasserkörper sind nitratbedingt in einem schlechten chemischen Zustand
- Verschlechterung der Gewässergüte
- Das Nitratabbauvermögens in GW-Leitern ist endlich und nicht regenerierbar
- Abschätzung des Nitratabbaus im GW-Leiter über Sauerstoff, Sulfat, Eisen etc.
- N₂/Ar Methode (z.B. Weymann et al. 2008) bietet die Möglichkeit den Nitratabbau zu quantifizieren



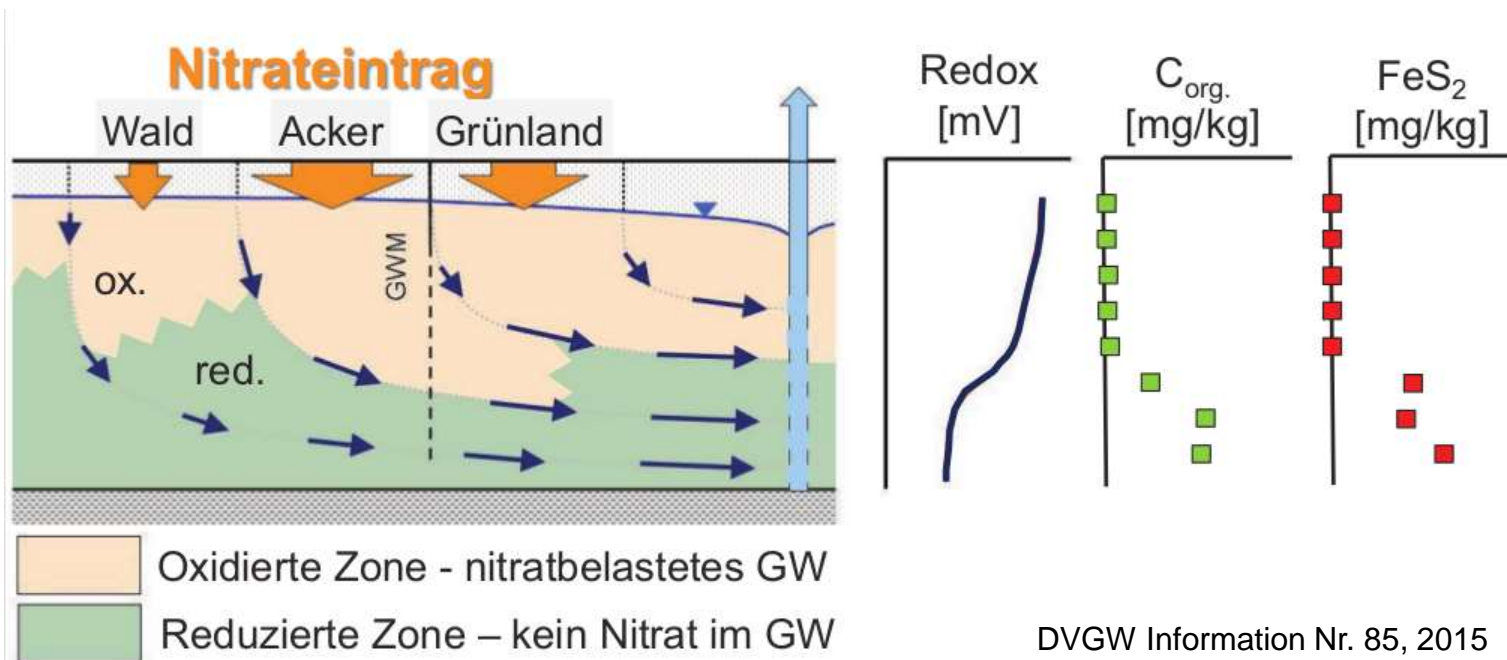
Umweltbundesamt 2017

Nitratabbau

- In Grundwasserleitern finden zwei wesentliche Nitratabbauprozesse statt:
 - Nitratabbau durch organische Substanz (chemo-organotroph)

$$4 \text{NO}_3^- + 5 \text{CH}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{N}_2 + 4 \text{HCO}_3^- + \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$$
 - Nitratabbau durch Sulfidminerale wie Pyrit (chemo-lithotroph)

$$14 \text{NO}_3^- + 5 \text{FeS}_2 + 4 \text{H}^+ \rightarrow 7 \text{N}_2 + 10 \text{SO}_4^{2-} + 5 \text{Fe}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$$



DVGW Information Nr. 85, 2015

N₂/Ar Methode erfasst den Nitratabbau im GW-Leiter

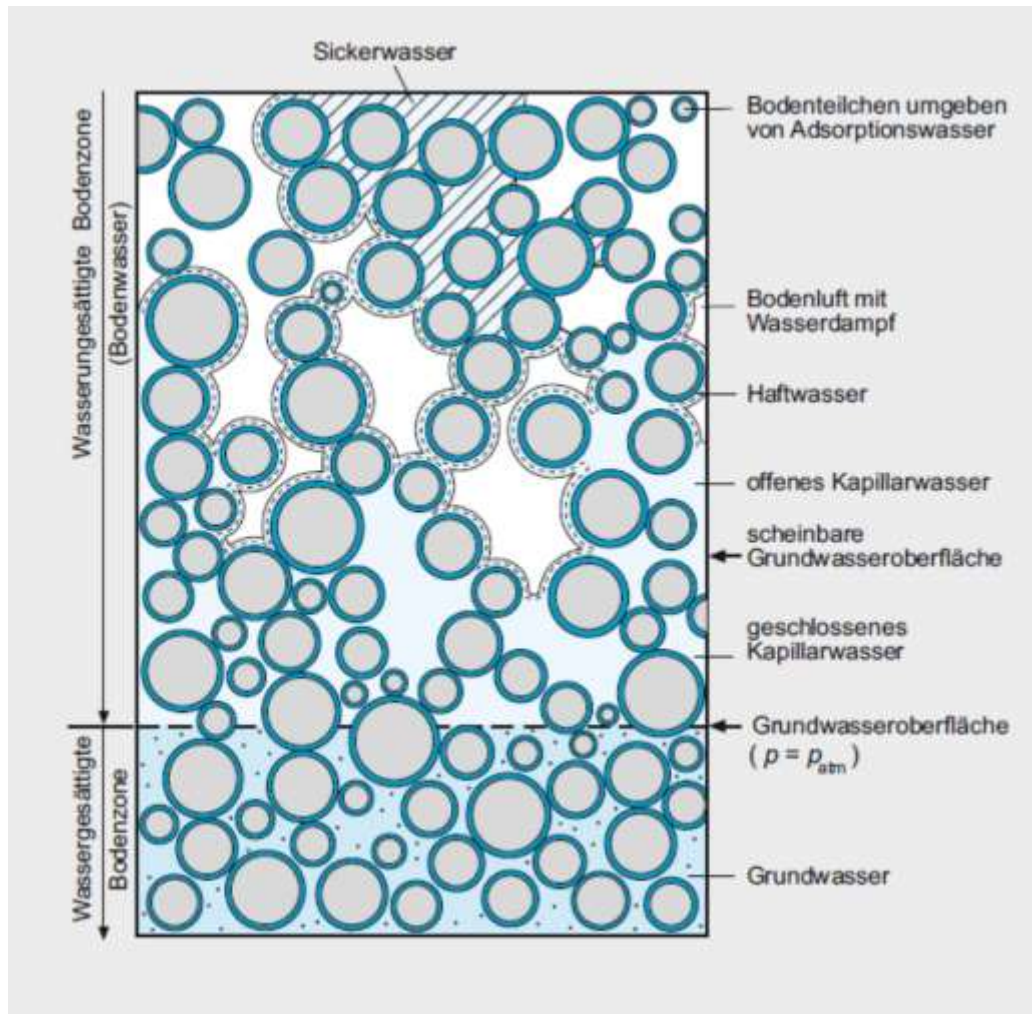


Abb. 13: Erscheinungsformen des unterirdischen Wassers nach ZUNKER (1930) (FERDINAND ZUNKER, deutscher Wasserbauingenieur, 1886-1956) (verändert nach BUSCH & LUCKNER, 1974).

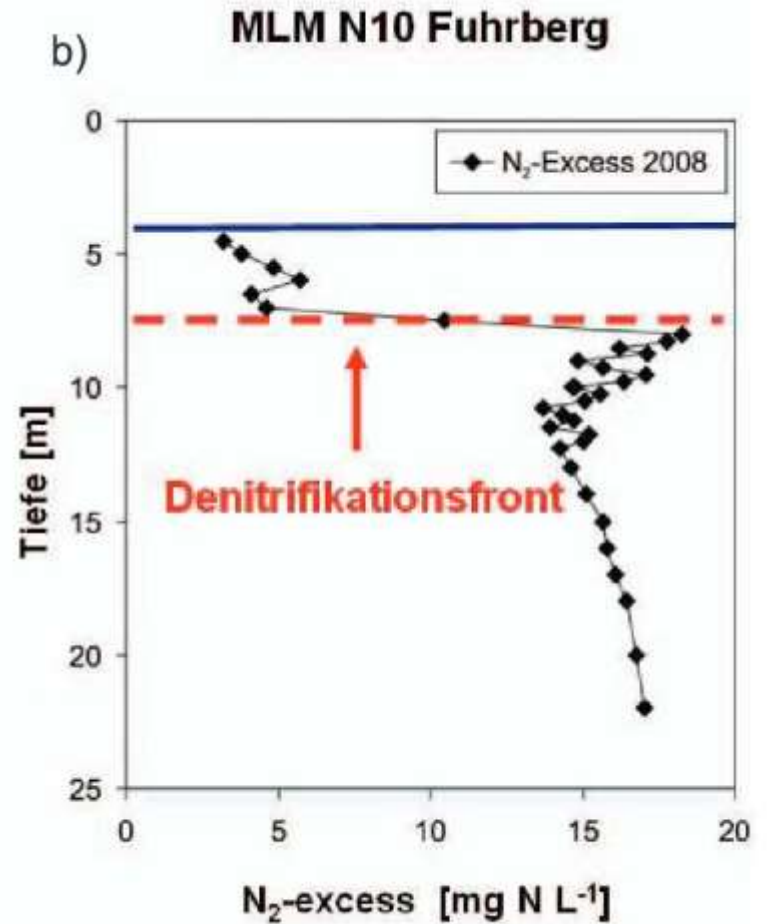
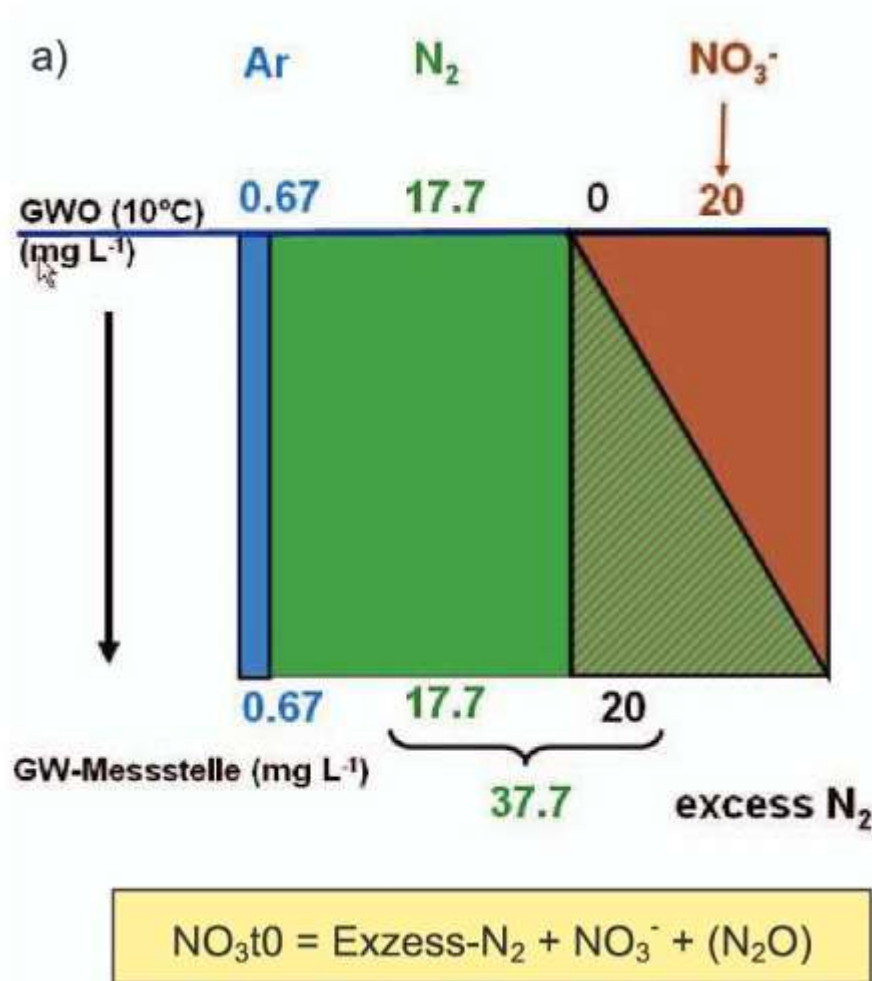
Grundlagen

- Messung von N₂ und Ar in der Wasserprobe
- Gleichgewichtseinstellung bei der Versickerung und Lösung im Grundwasser
- Nitrat wird unter anaeroben Bedingungen zu N₂ reduziert
- Berechnung des Exzess-N₂ (Stickstoff aus Nitratabbau)
- Quantifizierung des Gesamt-Nitrateintrags (Nitrat + abgebautes Nitrat)

Gleichgewichtskonzentrationen von N₂ und Ar für Süßwasser in Abhängigkeit von der Temperatur, KONRAD (2007)

Gas \ Temperatur	0°C	5°C	10°C	15°C	20°C	25°C
$\alpha_{N_2} (T, S')$	0,02374	0,02100	0,01881	0,01704	0,01559	0,01442
N ₂ [mg/l]	23,2	20,1	17,7	15,8	14,2	12,9
N ₂ [μ mol/l]	827,0	718,6	632,1	562,6	506,2	460,2
$\alpha_{Ar} (T, S')$	0,05363	0,04710	0,04184	0,03759	0,03412	0,03127
Ar [mg/l]	0,89	0,77	0,67	0,59	0,53	0,48
Ar [μ mol/l]	22,3	19,2	16,8	14,8	13,2	11,9
N ₂ /Ar	37,1	37,3	37,6	37,9	38,3	38,6

Grundlagen



ESCHENBACH, 2012

Grundlagen

Berechnung des N₂-Exzess als Mittelwertbildung (WEYMANN et. al. 2008)

$$XN_{2exzess} = XN_{2T} - XN_{2EQ} - \left((XAr_T - XAr_{EQ}) \cdot \frac{XN_{2atm}}{XAr_{atm}} \right)$$

- Luftblasen lösen sich vollständig

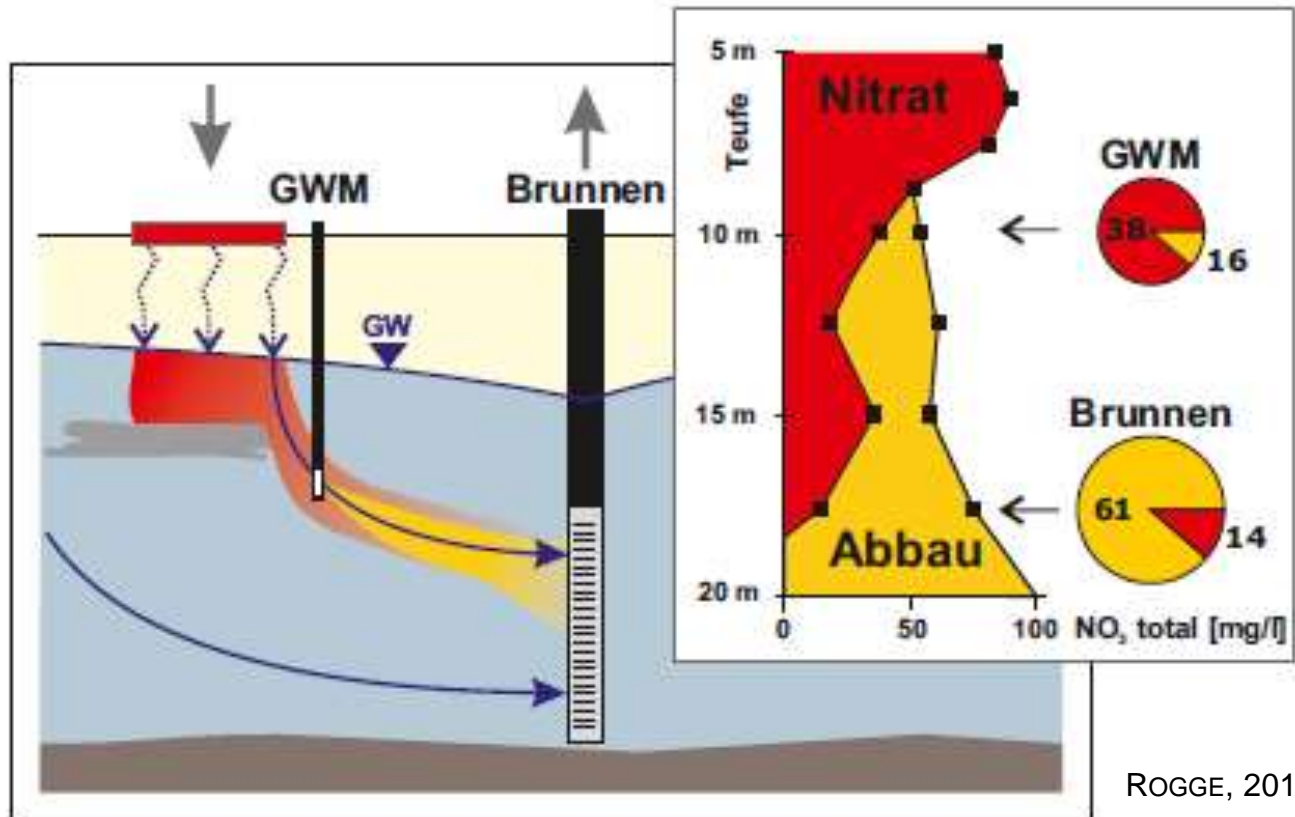
$$XN_{2exzess} = XN_{2T} - XN_{2EQ} - \left((XAr_T - XAr_{EQ}) \cdot \frac{XN_{2EQ}}{XAr_{EQ}} \right)$$

- Luftblasen lösen sich unvollständig

X	Stoffkonzentration [μmol/l]
$XN_{2exzess}$	N ₂ -Exzesskonzentration
XN_{2T}	Gesamtkonzentration N ₂
XAr_T	Gesamtkonzentration Ar
XN_{2atm}	Stoffmengenanteil N ₂ in der Luft
XAr_{atm}	Stoffmengenanteil Ar in der Luft
XN_{2EQ}	Gleichgewichtskonzentration N ₂ im Wasser
XAr_{EQ}	Gleichgewichtskonzentration Ar im Wasser

Grundlagen

- Stickstoffüberschuss im Grundwasser durch kumulierten Nitratabbau auf der Fließstrecke bis zur Entnahmestelle/Grundwassermessstelle



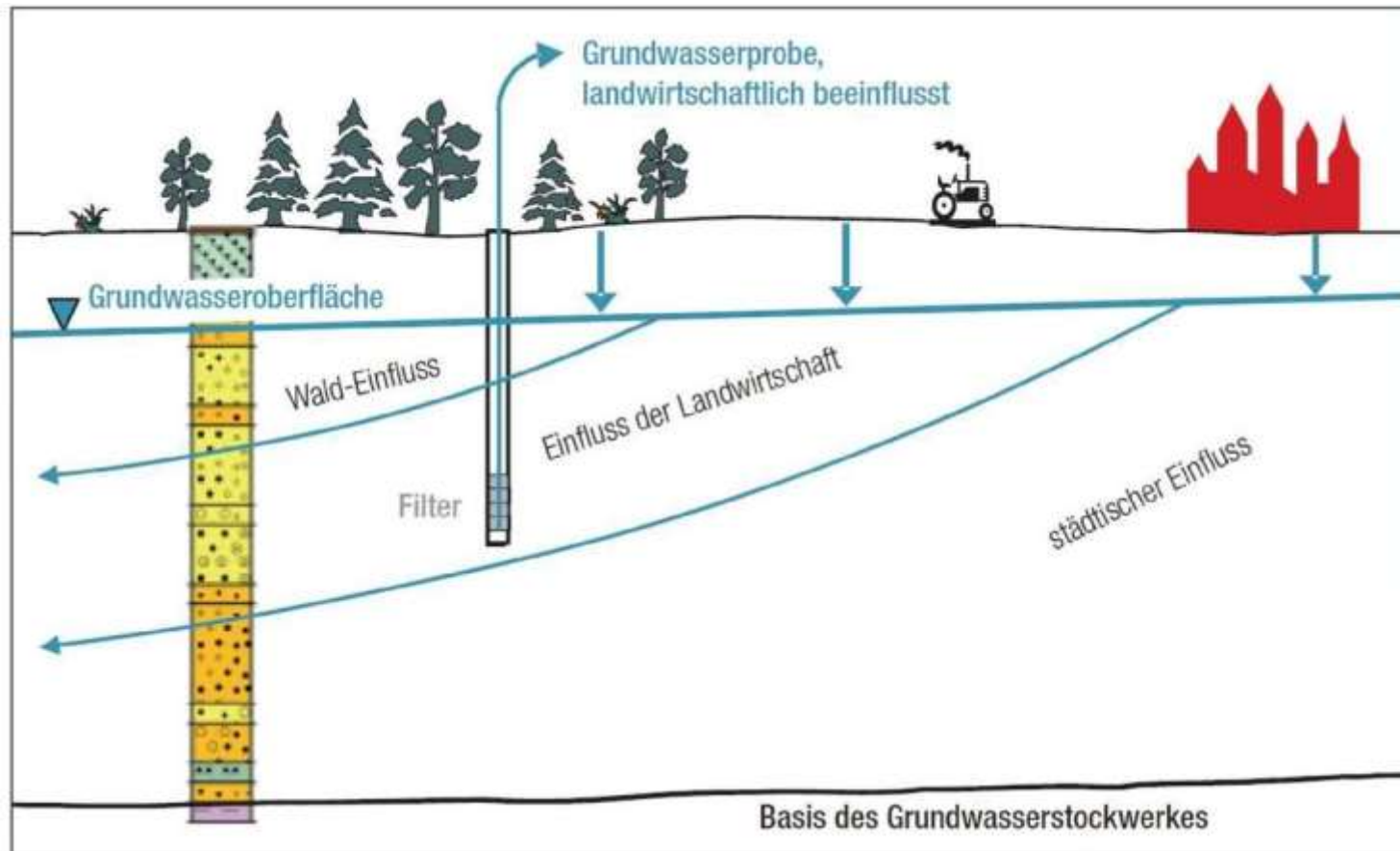
Nitrateintragskonzentration $\text{NO}_3(t_0) = \text{Nitrat} + \text{Exzess-N}_2$

Probenahme

- Auswahl der Messstelle
- Qualifizierte Probenahme
- Kontakt mit Atmosphärenluft minimieren
- Luftdichte und blasenfreie Abfüllung



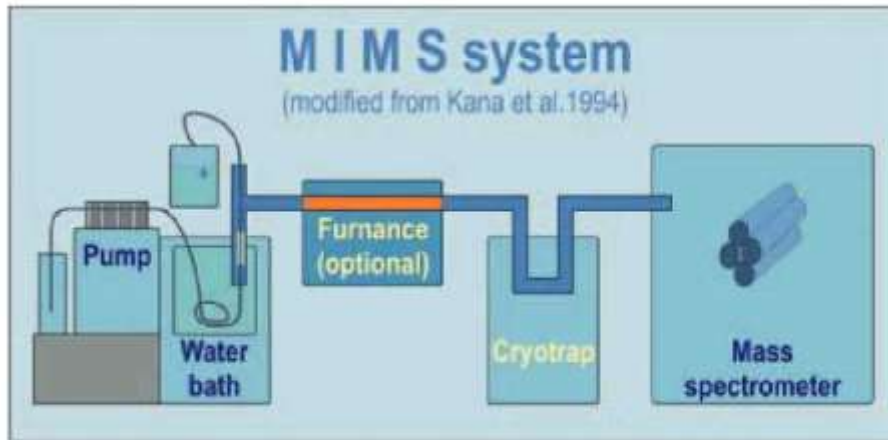
Ort und Zeit der Messung \neq Ort und Zeit des Eintrags



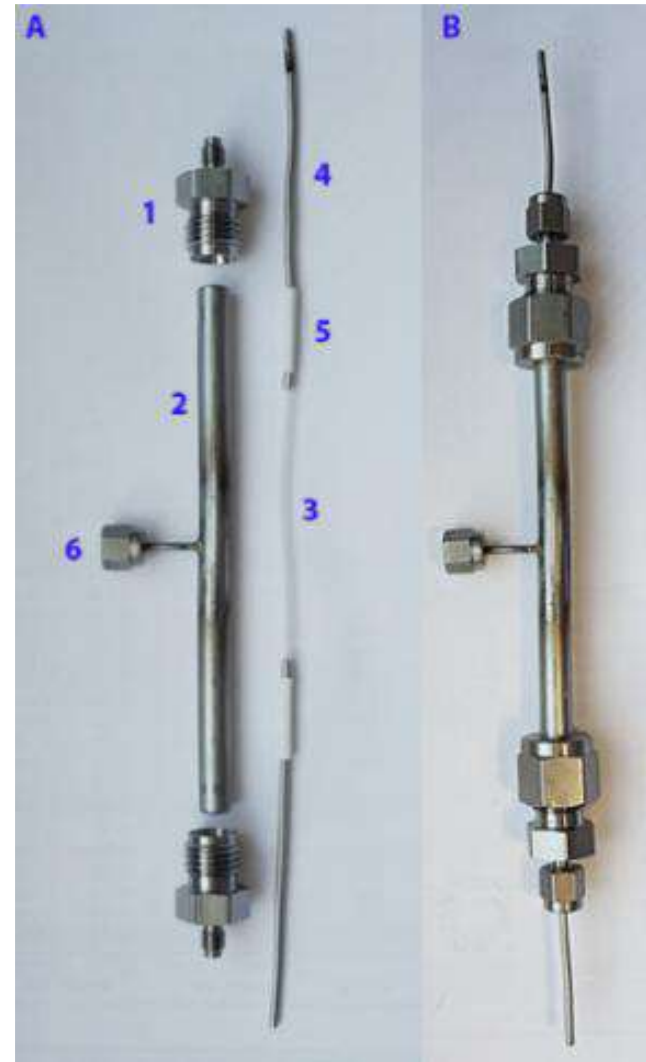
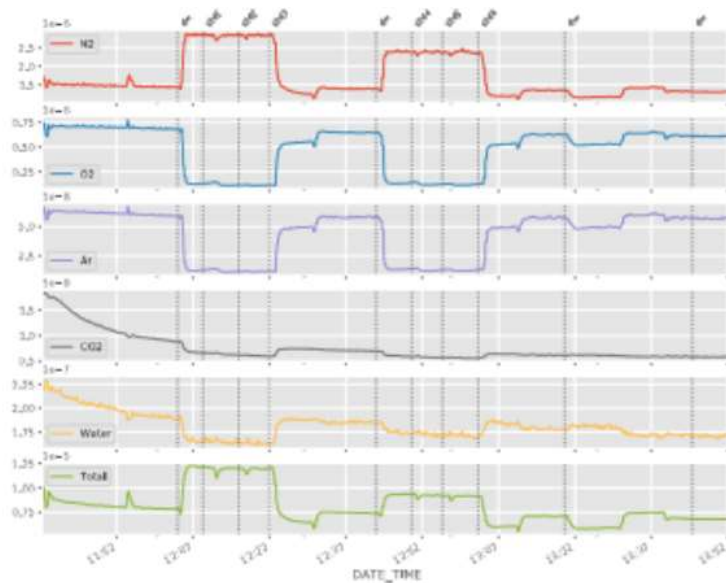
DVGW Information Nr. 85, 2015

Messtechnik

- MIMS (Membran-Einlass Massenspektrometrie)



NLWKN, 2012



Ergebnisse

- 4 Laborvergleiche des NLWKN organisiert durch das LBEG
- Zur Vereinheitlichung des Berechnungsverfahrens, Festlegung der Gleichgewichtskonzentrationen N_2 und Ar [$\mu\text{mol/l}$]
- Bestimmungsgrenze N_2 -Exzess von 2 mg/l, Angabe der Ergebnisse ohne Nachkommastelle
- Angabe des $\text{NO}_3(t_0)$ (Nitrat + abgebauten Nitrat)
- Der N_2 -Exzess der sich aus Argon Werten $< 12,5 \mu\text{mol/l}$ berechnet
→ nicht belastbar
- Entwicklung eines Tools zur Plausibilitätsprüfung durch das LBEG

Plausibilitätsprüfung mittels QS-Tool des LBEG

- MS Excel®-Spreadsheet, momentan V1.23 (GRÖGER-TRAMPE 2022)
- Eingangsparameter: N₂-, Ar- und O₂-Konzentration, elektr. Leitfähigkeit, T, N₂-Exzess
- Prüfung und Qualitätssicherung der Daten (Bewertungsgrenzen / Daten-Plausibilität / Entscheidung über die Ausgabe des N₂-Exzess)

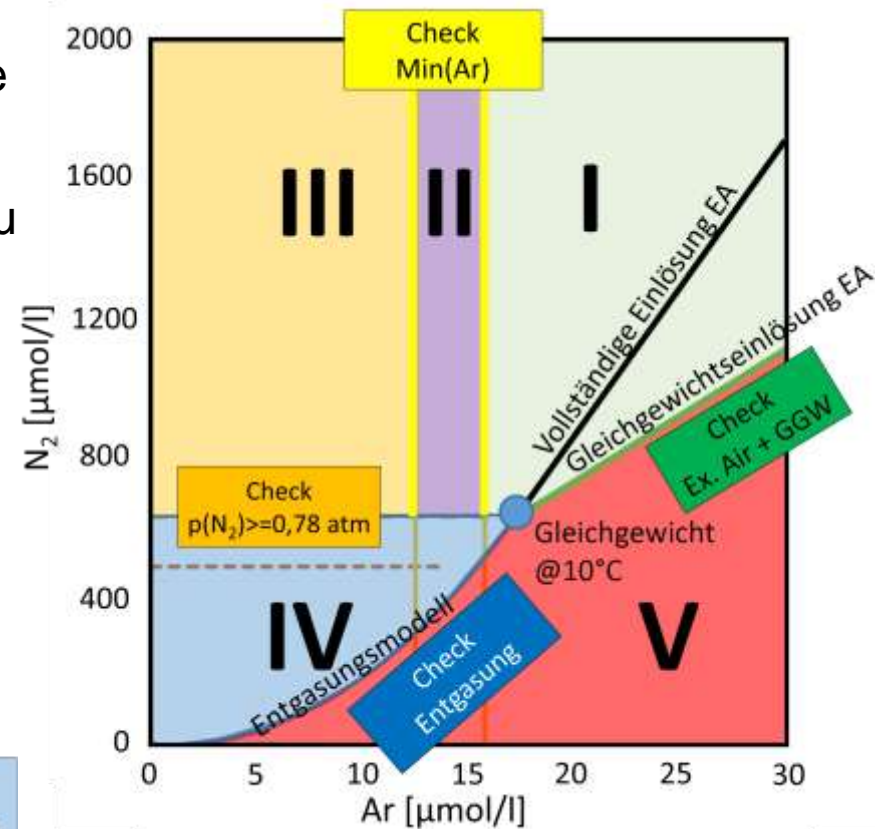
The screenshot displays the N₂ArCheck tool in MS Excel. The main spreadsheet area contains data for various probes, including parameters like N₂, Ar, O₂, and temperature. A summary table on the right provides a detailed overview of the data quality checks performed, such as 'Ergebnis', 'Ausgabe N2 Exz', and 'Ergebnis N2-Ar'. On the far right, a scatter plot visualizes the relationship between Ar concentration (x-axis, 0 to 30 µmol/l) and N₂ concentration (y-axis, 0 to 2000 µmol/l). The plot includes a green curve representing the expected relationship and a vertical yellow line at approximately 13.5 µmol/l Ar. A red box indicates 'Keine N2-Exzess-Ausgabe' (No N₂ excess output) with a value of 27.

GRÖGER-TRAMPE 2018, Screenshot des N₂ArCheck-Tools in MS Excel

Plausibilitätsprüfung mittels QS-Tool des LBEG

- Umfassende Beurteilung von N₂/Ar-Analyseergebnissen für Labore sowie für Anwender/innen
- Ableitung weiterführender Aussagen zu Entgasungsprozessen
- Identifikation massiver flacher Denitrifikation (starke Entgasung) in Proben, deren N₂-Exzess nicht berechnet werden kann

I	Normalbereich mit/ohne Denitrifikation +/- Excess Air	
II	Denitrifikation und Entgasung	IV
III	Denitrifikation und massive Entgasung	V
		„Methan“-Entgasung
		Nicht möglich in flachen Grundwasserleitern



Ar vs. N₂ –Plot aus **N₂ArCheck** mit den Zuordnungszonen I bis V und Prüfkriterien, blauer Punkt markiert Gleichgewicht bei 10°C

Kennntnisgewinn

- Quantifizierung des Nitrat-Abbaus
 - Ermittlung abbaubedingter Sulfatkonzentrationen
 - Ermittlung der Nitrat-Eintragskonzentrationen
 - Erkennung tatsächlicher Nitrat-Betroffenheiten
 - Optimierung von Monitoring- und Schutzkonzepten
 - Qualifizierung von Nitrat-Prognosemodellen
- Die N_2/Ar -Methode ist ein wichtiger „Baustein“ der Grundwasser-Monitoringprogramme und Planungsgrundlage für die Wasserschutzberatung

Vielen Dank!