



Stickstoff-Argon-Methode - Bestimmung des Denitrifikationspotenzials im Grundwasserleiter und Altersbestimmung

Beitrag von: Jakob Rößger (MLU-Halle) und Heiko Ihling (LfULG)



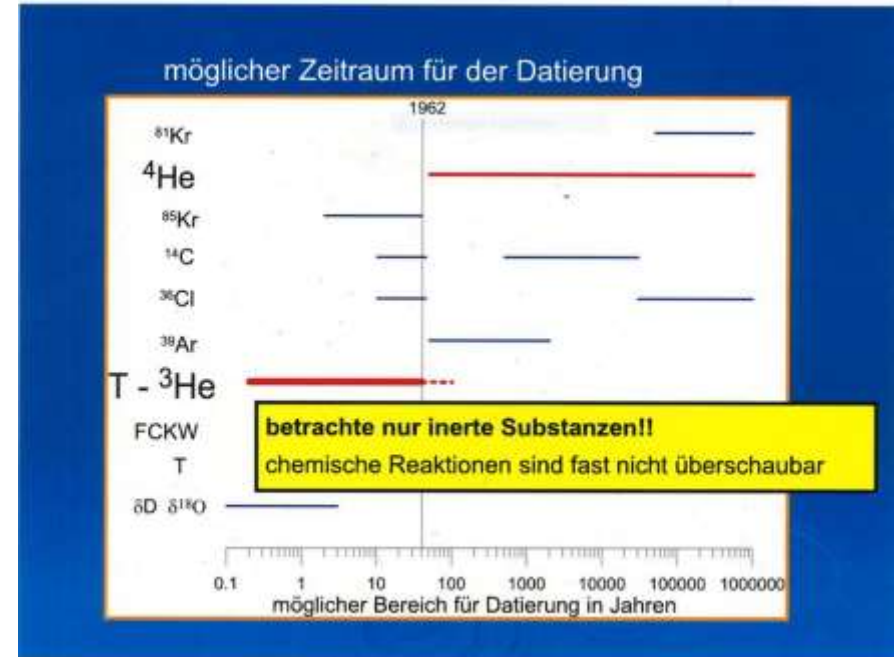
Gliederung

1. Hintergrund / Motivation
2. Fragestellungen
3. Datengrundlage und Analysemethoden
4. Ergebnisse
5. Ausblick
6. Quellenverzeichnis

1. Hintergrund / Motivation

Altersdatierung von Grundwasserproben

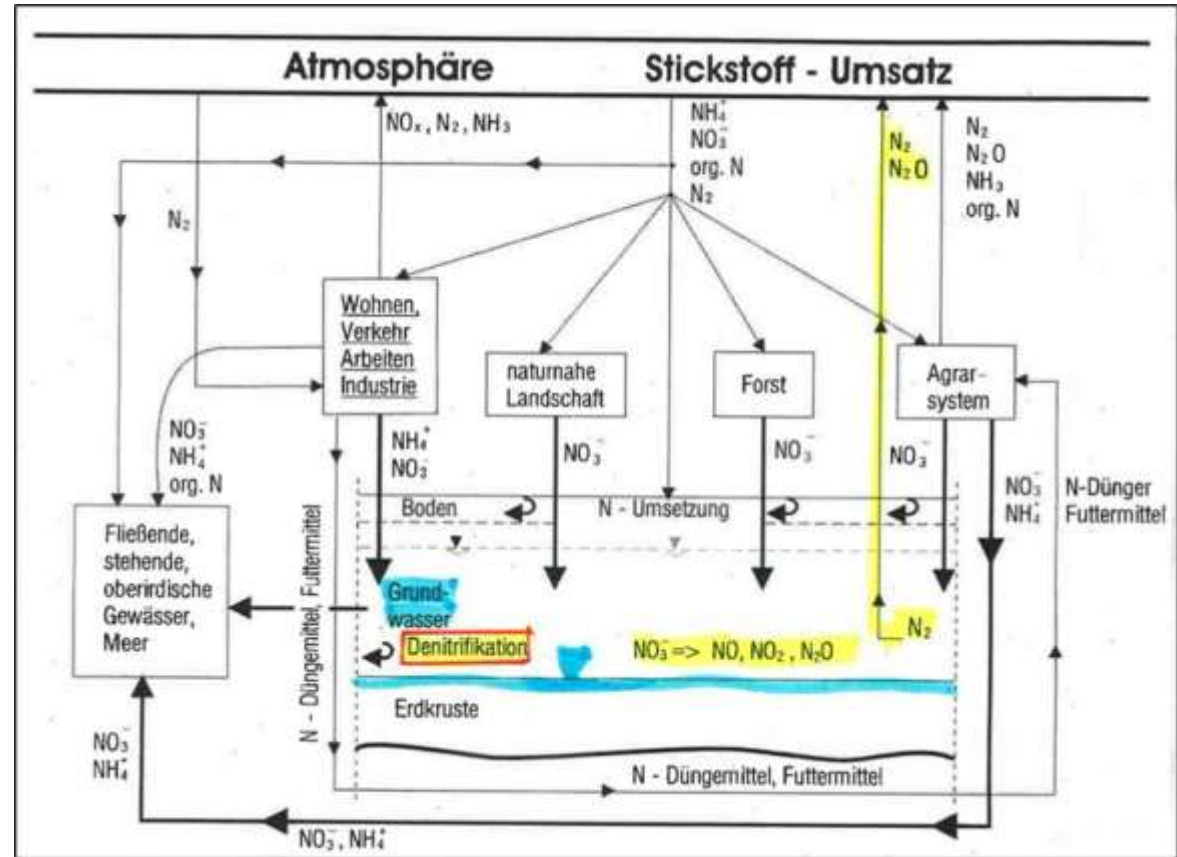
- Methode
 - Tritium allein liefert schlechte zeitliche Auflösung
 - Tritium-Helium-Alter verlässlicher als alleinige Tritium Datierung
 - Vergleich des stabilen Tritiums mit Eintrag → Mischung mit "altem" Wasser
- Technik
 - Probennahme Helium ist einfach
 - Messkapazität beschränkt, Messfehler klein
- Extras
 - radiogenes Helium als zusätzlicher Alterstracer
 - Excess air



Übersicht zu den Altersdatierungsmethoden im Grundwasser

Umwelttracer zur GW-Datierung				
	möglicher Datierungs- bereich	Probennahme/ Wassermenge	Preise	Verlässlichkeit
T, ^3H konventionell $\pm 1\text{TU}$	bis 50 yr	einfach 1 kg	180 €	nur qualitativ
low level ^3H $\pm 0.02\text{ TU}$	bis 70 yr	einfach 1kg	300 €	nur qualitativ, Spuren von rezentem Wasser
$^3\text{He}-^3\text{H}$	0,5 – 45 yr	relativ einfach 2 kg	600 €	gut
FCKW: F11, F12, F113	3 – 50 yr	relativ einfach 1 kg	200 €	sehr schwierig: oft chemischer Abbau oder Kontamination
SF6	1 – 40 yr	relativ einfach 1 kg	200 €	mäßig Abbau & Produktion möglich
^{85}Kr	1 – 45 yr	durch Spezialisten >500 kg	1500 €	gut
^{39}Ar	30 -1500 yr	durch Spezialisten >3000 kg	5000 €	gut
^{14}C	500 -30000 yr	relativ einfach > 50 kg	350 €	schwierig: Austausch mit "totem" Kohlenstoff
^2H , ^{18}O	0,1 – 2 yr	einfach 1 kg	40 – 90 €	gut, wenn Dispersion gering ist

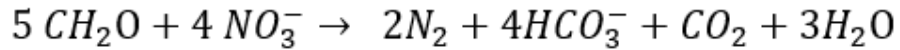
Denitrifikation (Abbau von NO_3^-) als Bestandteil des N-Umsatzes im Boden und Grundwasser:



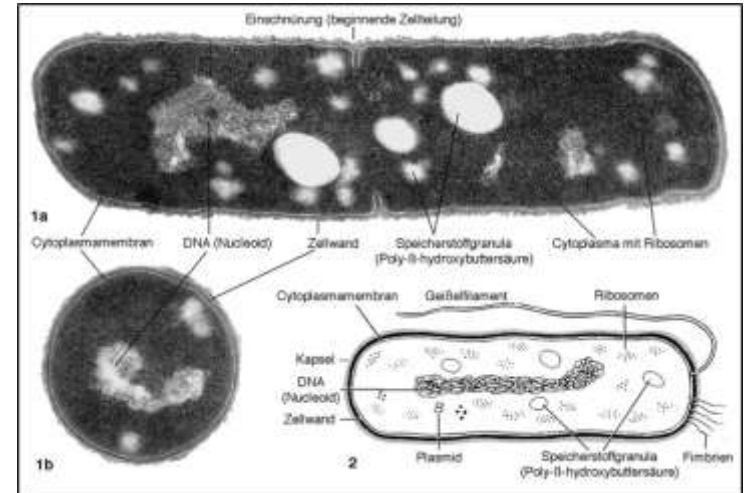
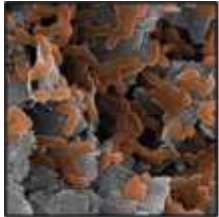
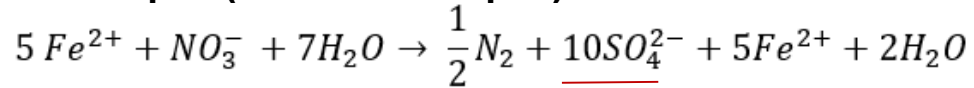
Stickstoffkreislauf (DWA, 2015)

Denitrifikation (mikrobieller Nitratabbau) = mikrobiell katalysierte Reduktion des im Nitrat bzw. Nitrit gebundenen N zu gasförmigen Verbindungen, wie NO, N₂O (Lachgas) und N₂

Heterotrophe (chemoorganotrophe) Denitrifikation



Autotrophe (chemolithotrophe) Denitrifikation



denitrifizierende Bakterien (Nitrosomas, Nitrobacter, Thiobacillus denitrifikans, Thiobacillus ferrooxidans)



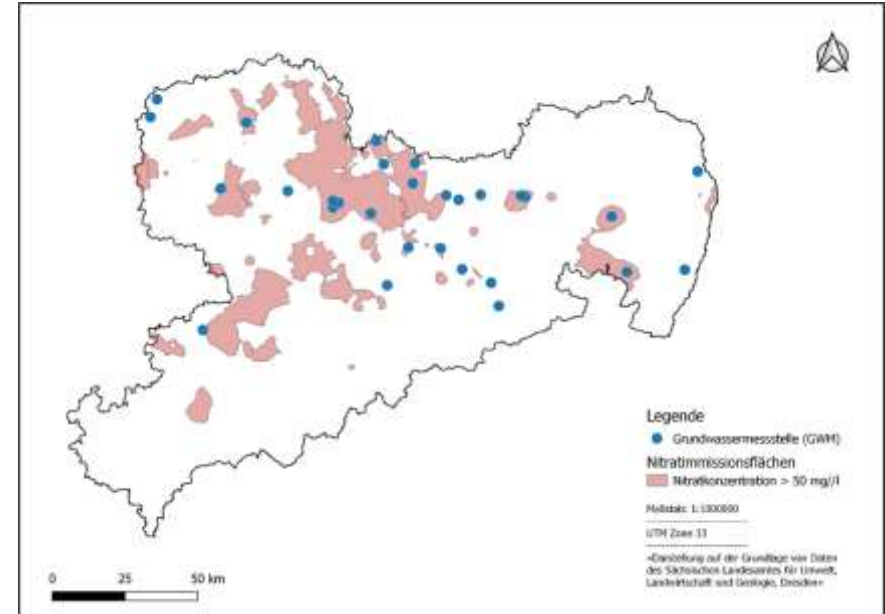
2. Fragestellungen

GWM = Grundwassermessstelle
GW = Grundwasser
GWL = Grundwasserleiter

1. Wie alt ist das GW, welches ich in der GWM beprobe?
2. Wie lange dauert es, bis ich die Maßnahme, die ich an der Bodenoberfläche zur Minderung der diffusen Stoffbelastung ergriffen habe, im GWL messen kann?
3. Gibt es ein relevantes Abbaupotenzial von Nitrat im oberen wasserwirtschaftlich genutzten GWL (= Denitrifikationspotenzial)?
4. Wie sieht die Altersstruktur des GW im oberen wasserwirtschaftlich genutzten GWL aus („Erstellung eines Atlas des GW-Alters im GWL“)?
5. Gibt es signifikante Zusammenhänge zwischen Denitrifikationspotenzial im GWL und der Landnutzung, der Bodengesellschaften in Sachsen sowie der DOC-Konzentrationen im GW und Boden?

3. Datengrundlage und Analysemethoden

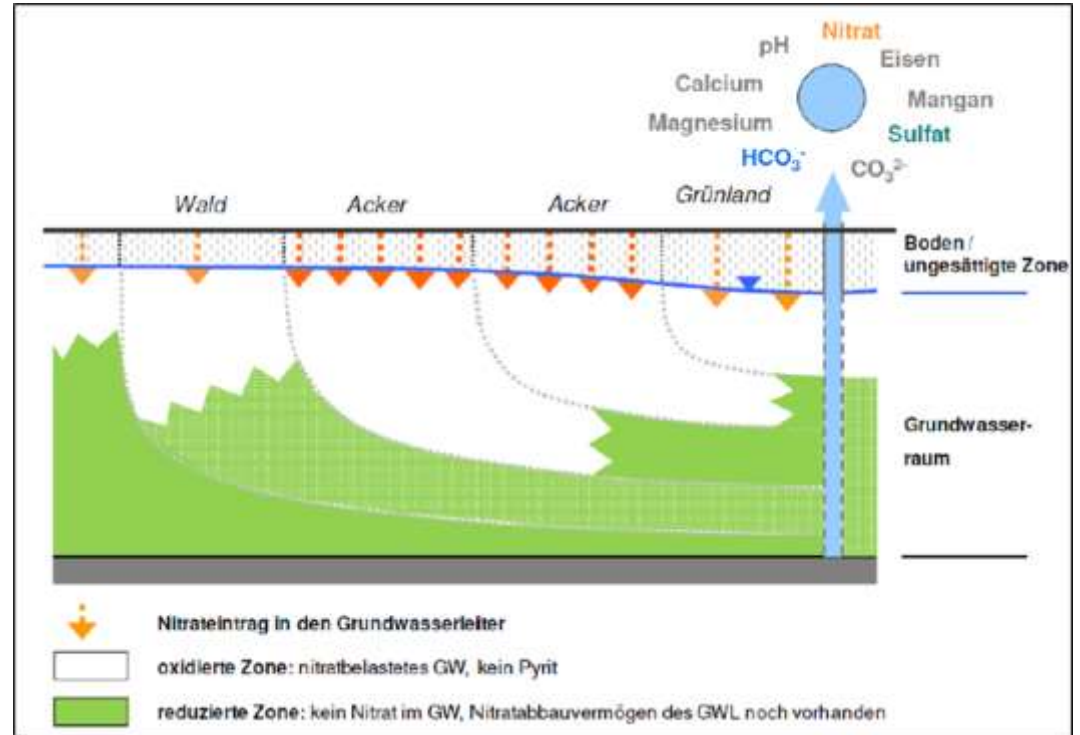
- Datengrundlage
 - 34 GWM aus staatlichen Messnetz
 - gekoppelte Messung T-He-Alter und N₂-Ar-Methode (Denitrifikationspotenzial)
 - hydrochemische Messreihen jeder GWM
 - Daten zur Landnutzung (CLC) und Bodengesellschaften (BÜK 50)
- Analysen
 - Ganglinienanalyse hydrochemischer Messreihen zur Identifikation des Denitrifikationsprozesses
 - Validierung eines Denitrifikationspotentials durch die N₂-Ar-Methode nach hydrochemischer Bewertung mittels Redoxpotential und Sauerstoff



Nitratimmissionskulisse 2021

4. Ergebnisse

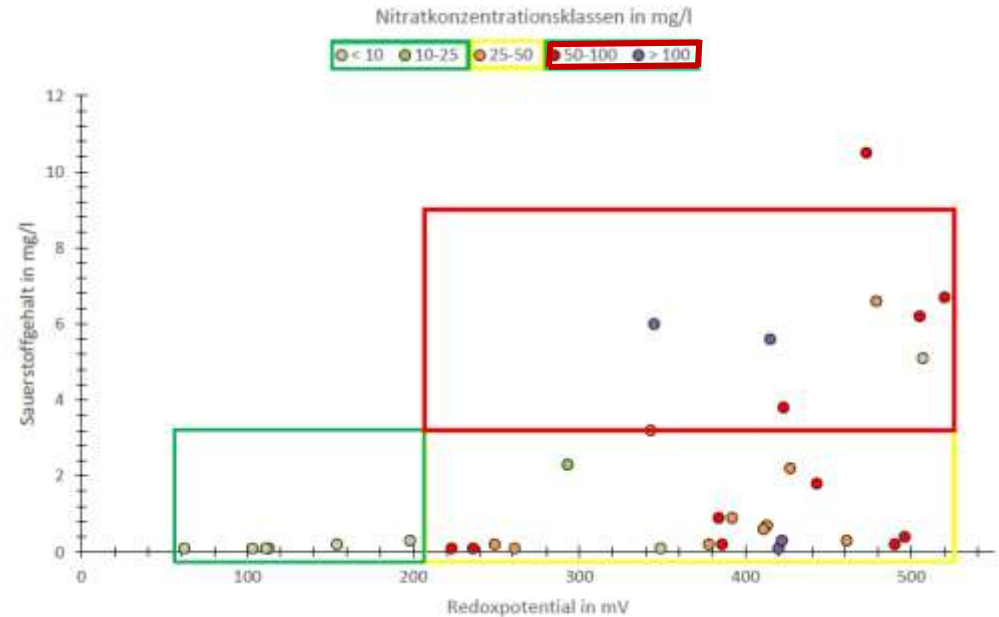
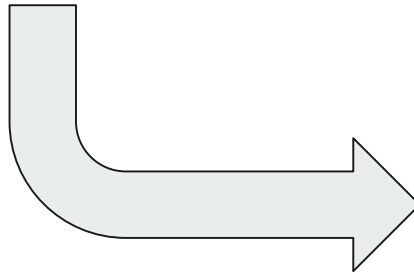
- In Abhängigkeit der Landnutzung treten unterschiedliche Redoxzonierungserscheinungen im wasserwirtschaftlich genutzten Grundwasserleiter auf.
- Der Ganglinienverlauf von bestimmten Indikatorparametern, wie Sulfat oder Hydrogenkarbonat, können im Zusammenhang mit den gemessenen Nitratkonzentrationen für die Identifikation eines Denitrifikationsprozesses genutzt werden und einen aktiven Nitratabbau anzeigen.



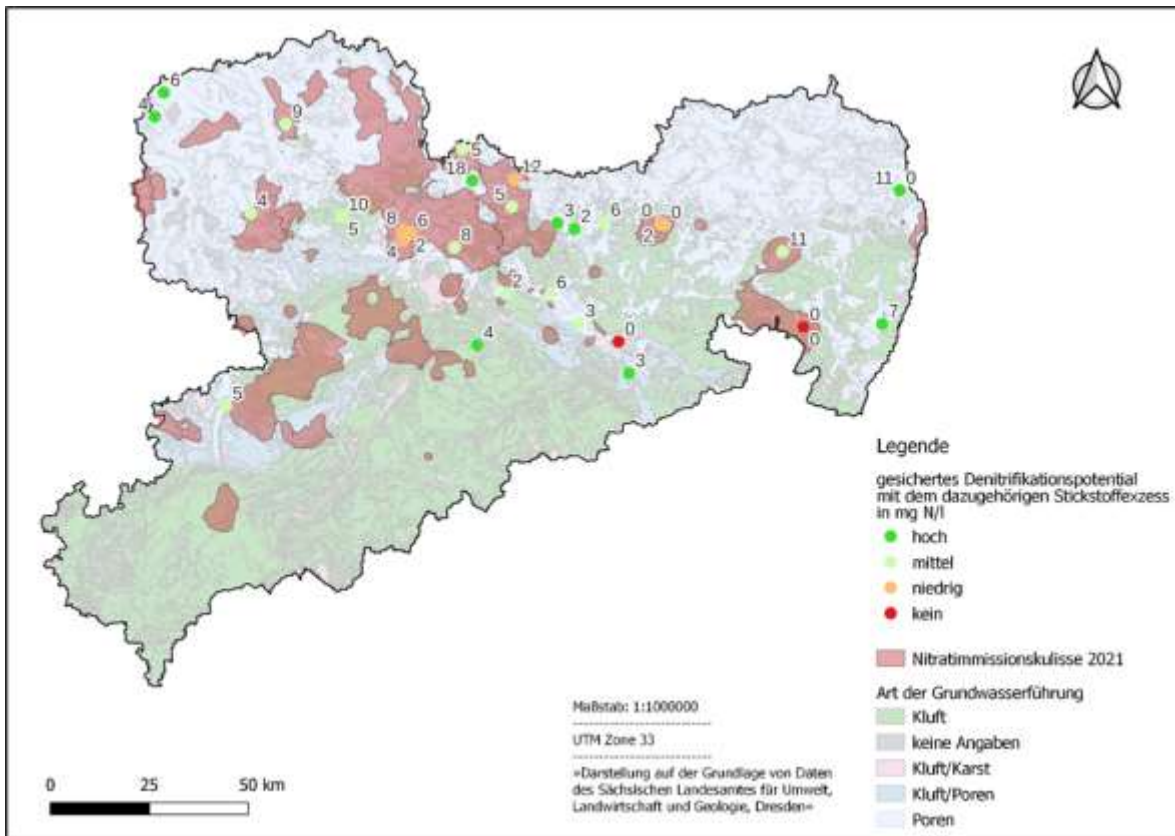
Darstellung der tiefenabhängigen Redoxzonierung (DVGW, 2015).

Hydrochemische Bewertung des Denitrifikationspotentials mittels Redoxpotential und Sauerstoff:

Redoxpotential in mV	Sauerstoffgehalt in mg/l	Denitrifikationspotenzial
> 250	> 2	kein Nitratabbau (rot)
> 200	< 2	Nitratabbau (gelb)
< 200	< 2	starker Nitratabbau (grün)



Bewertung des gesicherten Denitrifikationspotenzials



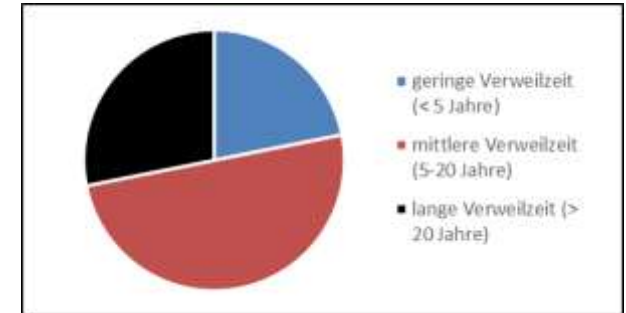
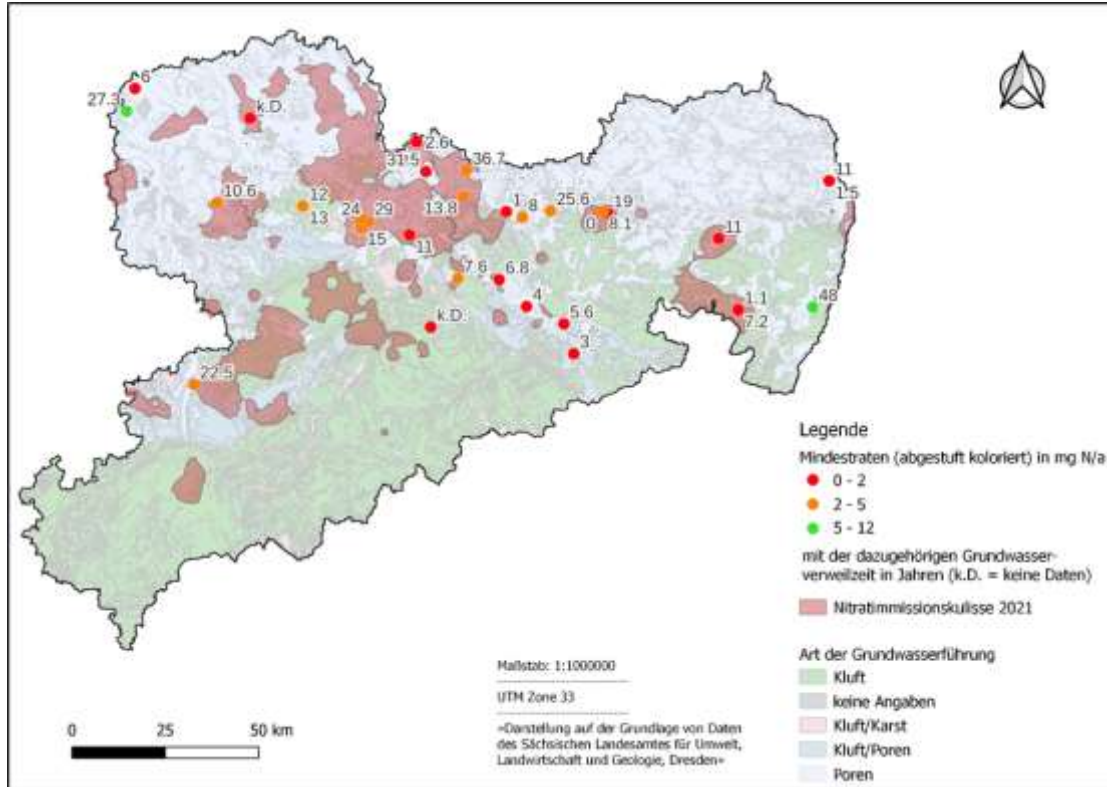
hoch – qualitative Bewertung mittels Redoxpotential und O_2 → indiziert starken Abbau + Messung eines N-Exzess

mittel – qualitative Bewertung mittels Redoxpot. und O_2 → indiziert Abbau + Messung eines N-Exzess

niedrig – qualitative Bewertung mittels Redoxpot. und O_2 → indiziert Abbau + keine Messung eines N-Exzess

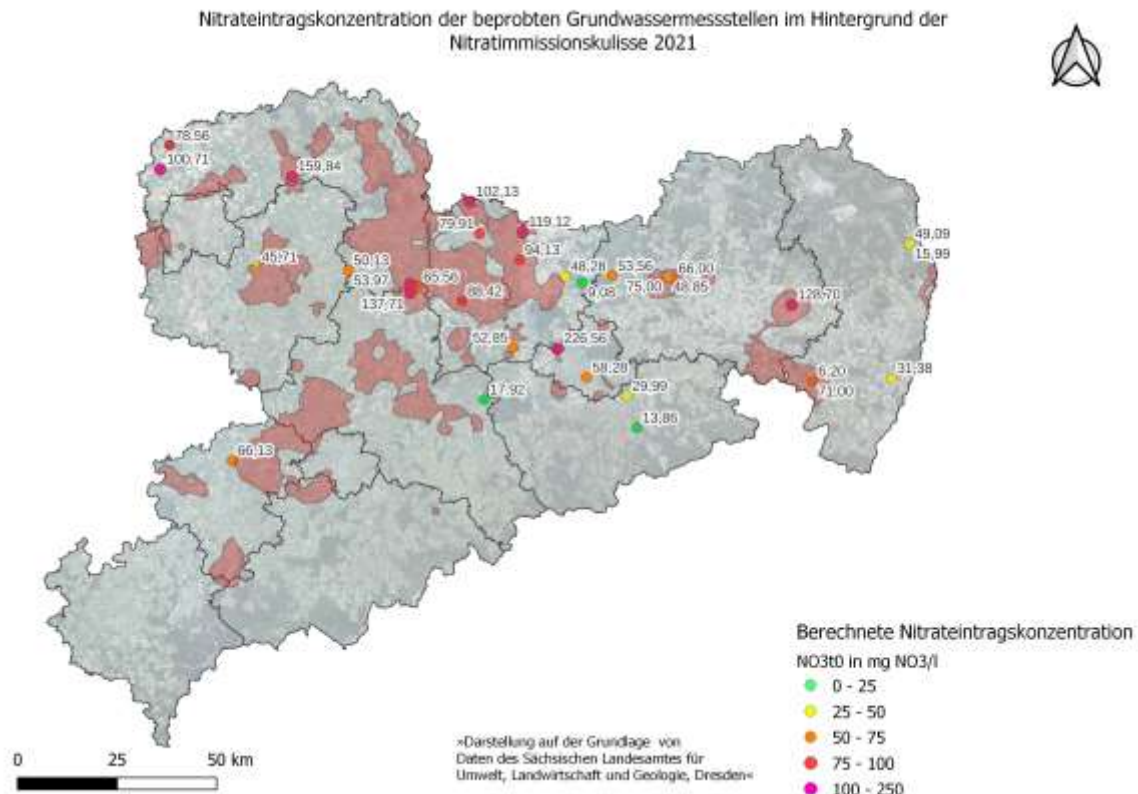
kein – qualitative Bewertung mittels Redoxpot. und O_2 → kein Abbau + keine Messung eines N-Exzess

Verbindung von Stickstoffexzessdaten mit der mittleren Grundwasserverweilzeit: Stickstoffmindestraten



Verteilung der Verweilzeiten der beprobten GWM (n=33).

Berechnete Nitrateintragskonzentration NO₃t0 auf Grundlage der gemessenen Stickstoffexzessesdaten:

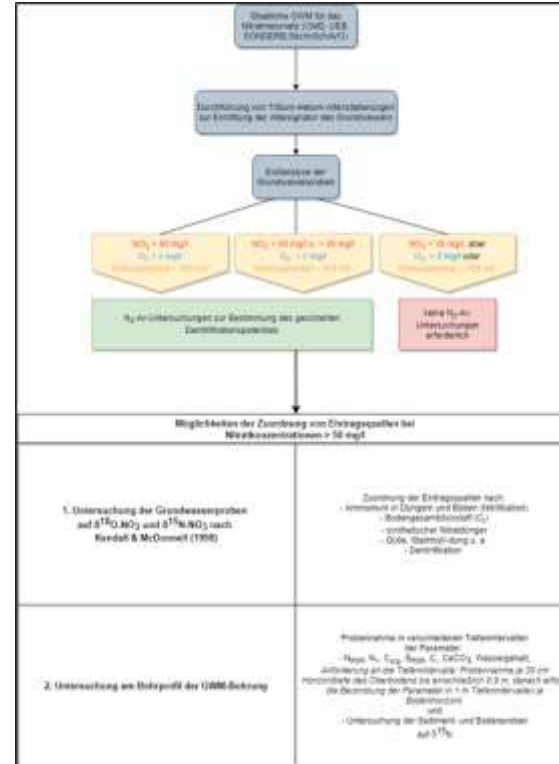


Zusammenfassung

- T-He-Methode zur Bestimmung des GW-Alters für GWM und Brunnen mit Ausbauteufen bis 50 m Tiefe gut geeignet
- mittlere Verweilzeit des GW liegt bei etwa der Hälfte der untersuchten GWM zwischen 5 und 20 Jahren
- gesichertes Denitrifikationspotenzial liegt nach bisherigen Untersuchungen an GWM in den Gebieten der Nitratimmissionskulisse von Sachsen im niedrigen bis mittleren Bereich (also eher gering im oberen wasserwirtschaftlich genutzten GWL)
- Noch zu klären: Lassen sich mit diesen beiden isotopenhydrologischen Bestimmungsmethoden hydraulische Fenster zwischen verschiedenen GWL-Leitern detektieren?
- Veröffentlichung der ersten Untersuchungsergebnisse von Sachsen in der LfULG-Schriftenreihe, Heft 11/2022 (<https://publikationen.sachsen.de/bdb/artikel/39993>)

5. Ausblick

- Fortführung der Altersdatierung (T-He-Methode) an neu errichteten GWM des Nitratmessnetzes
- Auswertung der bisher vorliegenden Altersdatierungen aus dem Jahr 2009
- Auswertung weiterer vorliegender Isotopendaten (FCKW, T, T-He, SF₆, ¹⁵N und ¹⁸O des Nitrats zur Quellenidentifizierung)
- Fortführung der N₂-Ar-Untersuchungen an GWM mit gesichertem Denitrifikationspotenzial



Möglichkeit der weiteren PN zur Bewertung des Denitrifikationspotenzials mittels N₂-Ar-Methode im GWL und Bestimmung des Grundwasseralters nach hydrochemischen Schwellenwerten der hydrochemischen Parameter NO₃, O₂ und Redoxpotentials.

6. Quellenverzeichnis

- Bewertung der Denitrifikationspotenziale im Grundwasserleiter und der Grundwasserverweilzeiten im Zusammenhang mit den vorhandenen Nitratbelastungen im Grundwasser des Freistaates Sachsen. Zwischenbericht. UFZ HELMHOLTZ Zentrum für Umweltforschung. Halle. 30.11.2021.
- BUNDESMINISTERIUM FÜR NACHHALTIGKEIT UND TOURISMUS: Grundwasseralter in Österreich – Zusammenfassende Ergebnisse 2010-2017, BMNT, Wien, Juni 2018.
- DWA-Themen (T2/2015): Stoffumsatz im Grundwasser. DWA. Hennef. März 2015.
- DWA-Themen: Auswirkungen von landwirtschaftlichen Maßnahmen auf die Beschaffenheit des Sicker- und Grundwassers. 1. Auflage, Hennef. August 2021.
- ESCHENBACH, W. u.a.: Möglichkeiten und Grenzen der Validierung flächenhaft modellierter Nitrateinträge ins Grundwasser mit der N²/Ar-Methode. In: Grundwasser 23 (2), S. 125-139.
- Kolbe, T. u.a.: Stratification of reactivity determines nitrate removal in groundwater. PNAS, 12.12.2019. S. 2494-2499. www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1816892116.
- OSENBRÜCK, K.; FIEDLER, S.; KNÖLLER, WEISE, S.; SÜLTENFUSS, OSTER, H.; STRAUCH, G. (2006): Timescales an development of groundwater pollution by nitrate in drinking water wells of the Jahna-Aue, Saxonia, In: Water Resour. Res. 42 (12). DOI: 10.2019/2006WR004977.
- SÜLTENFUSS, J.; MASSMANN, G (2004): Datierung mit der ³He-Tritium-Methode am Beispiel der Uferfiltration im Oderbruch. Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie. 4/2004.
- ROESSGER et. al. (2021): Altersdatierung und Denitrifikation an Grundwassermessstellen. LfULG-Schriftenreihe, Heft 11/2022. Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie. Dresden. 22.12.2021.