# Z81/41

## MITTEILUNGEN

der

## DEUTSCHEN BODENKUNDLICHEN GESELLSCHAFT



Band 41 1985

S S N - 0343-107X

Schriftleitung: P. Hugenroth, Göttingen

## Zeitschrift

## der

## Deutschen Geologischen Gesellschaft

Band 136, Teil 2

(Hydrogeologische Beiträge 9)

Tagung Boden- und Grundwasser Wasserbewegung und Stofftransport Braunschweig, 28. 5. — 1. 6. 1985

veranstaltet von

der Fachsektion Hydrogeologie der Deutschen Geologischen Gesellschaft (FH – DGG) und der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft

zusammengestellt von

GOTTFRIED GOLDBERG, Hannover Otto Strebel, Hannover

Herausgeber und Verlag: Deutsche Geologische Gesellschaft, Hannover Schriftleitung: HANS DIETRICH LANG, Hannover Folgende Hydrogeologische Beiträge der Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft sind bisher erschienen:

Hydrogeologische Beiträge 1:

"Hydrogeologie" und "Hydrogeochemie". Vorträge gehalten vom 20.—24. April 1970 in Krefeld. — Z. Deutsch. Geo. Ges., Sonderh. Hydrogeol. Hydrogeochem., S. 1—300, Hannover 1970.

Hydrogeologische Beiträge 2:

"Hydrogeologie in Festgesteinen und Grundwasserschutz". Vorträge gehalten vom 19.–22. Mai 1971 in Würzburg. – Z. Deutsch. Geol. Ges. 123, S. 1–109, Hannover 1972. (Dieser Teil des Bandes 123 der Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft ist auch als Separatdruck erschienen).

Hydrogeologische Beiträge 3:

Symposium "Grundwasser und Umwelt". — Vorträge gehalten vom 2.—5. Mai 1973 in Essen. — Z. dt. Ges., 124: XIII—XIX u. 397—660, Hannover 1973. (Dieser Teil des Bandes 124 der Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft ist auch als Separatdruck erschienen).

Hydrogeologische Beiträge 4:

Tagung "Grundwasser im Baugrund". — Vorträge gehalten vom 7.—10. Mai 1975 in Berlin. — Z. dt. geol. Ges., 126: 207—433, Hannover 1975. (Dieser Teil des Bandes 126 der Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft ist auch als Separatdruck erschienen).

Hydrogeologische Beiträge 5:

Tagung "Grenzen der Grundwassernutzung". — Vorträge gehalten vom 20.—23. April 1977 in Kassel. — Z. dt. geol. Ges., 128: 239—483, Hannover 1977. (Dieser Teil des Bandes 128 der Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft ist auch als Separatdruck erschienen).

Hydrogeologische Beiträge 6:

Internationales Symposium "Künstliche Grundwasseranreicherung — Artifical Groundwater Recharge". — Vorträge gehalten vom 14.—18. Mai in Dortmund. — Z. dt. geol. Ges., 131: 1—338, Hannover 1980. (Dieser Teil des Bandes 131 der Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft ist auch als Separatdruck erschienen).

Hydrogeologische Beiträge 7:

Symposium "Süßwasser — Salzwasser, Grundwasser und Wärme". — Vorträge gehalten vom 13.—15. Mai 1981 in Kiel. — Z. dt. geol. Ges., 132, 2: 555—879, Hannover 1981. (Dieser Teil des Bandes 132 der Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft ist auch als Separatdruck erschienen).

Hydrogeologische Beiträge 8:

Tagung "Grundwasserneubildung — Tiefe Grundwässer". — Vorträge gehalten vom 16.—20. Mai 1983 in Tübingen. — Z. dt. geol. Ges., 134 (3): 577—1079, Hannover 1983. (Dieser Teil des Bandes 134 det Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft ist auch als Separatdruck erschienen).

Schriftleitung: HANS DIETRICH LANG, 3000 Hannover 51 (Buchholz), Alfred-Bentz-Haus Druck: Dieterichsche Universitäts-Buchdruckerei W. Fr. Kaestner, Rosdorf über Göttingen

Für den Inhalt der wissenschaftlichen Beiträge sind die Autoren allein verantwortlich.

#### Inhalt

Z. dt. geol. Ges., Band 136, Teil 2

Seite

| HÖLTING, B.: Begrüßungsworte des Leiters der Fachsektion Hydrogeologie der<br>Deutschen Geologischen Gesellschaft  | 287—289 |
|--|---------|
| EHLERS, W.: Begrüßung durch den Vorsitzenden der Kommission "Bodenphysik"<br>der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft  | 291—292 |
| PRENZEL, J.: Verlauf und Ursachen der Bodenversauerung (1 Abb., 1 Tab.)  | 293—302 |
| BECHER, H. H.: Mögliche Auswirkungen einer schnellen Wasserbewegung in<br>Böden mit Makroporen auf den Stofftransport (3 Abb.)   | 303—309 |
| HUWE, B.: Wassertransport in porösen Medien bei zeitvariabler Porosität<br>(5 Abb.)  | 311—319 |
| NEMETH, G., MERKEL, B. & UDLUFT, P.: Ungesättigte quartäre Kiese und ihre<br>Bodenauflage als Regelglieder der Grundwasserneubildung (6 Abb., 1 Tab.).                       | 321330  |
| EDEN, D. & PRÖSL, KH.: Die Bedeutung der ungesättigten Zone im nordalpinen<br>Raum (7 Abb., 1 Tab.)  | 331—340 |
| ERNSTBERGER, H., MEUSER, A. & SOKOLLEK, V.: Abflußsimulation auf der Basis einer<br>räumlich differenzierten Bodenwasserhaushaltsberechnung (6 Abb., 1 Tab.).                | 341—352 |
| HECKMANN, H. J., SCHREIBER, KF. & THÖLE, R.: Ein Vergleich unterschiedlicher<br>Verfahren zur flächenhaften Ermittlung der Grundwassetneubildungsrate                        | 353—356 |
| WESSOLEK, G., RENGER, M., FACKLAM, M. & STREBEL, O.: Einfluß von Standort-<br>nutzungsänderungen auf die Grundwasserneubildung (6 Abb., 2 Tab.)                              | 357—364 |
| BOOCHS, PW., MULL, R., RIEMEIER, B. & TEGTBAUER, D.: Berücksichtigung der<br>grundwasserstandsabhängigen Neubildung bei mathematischen Grundwasser-<br>modellen (7 Abb.)     | 365—373 |
| FLÜHLER, H., FERLIN, P., SELIM, H. M. & SCHULIN, R.: Transport von Fluorid, Bromid<br>und Chlorid in Bodensäulen und in einem natürlich gelagerten Boden<br>(5 Abb., 2 Tab.) | 375—383 |

| SELIM, H. M., FLÜHLER, H. & SCHULIN, R.: Simultaneous Ion Transport and<br>Exchange in Aggregated Porous Media (6 fig.)   | 385—396 |
|---|---------|
| SCHULIN, R., SELIM, H. M. & FLÜHLER, H.: Bedeutung des Bodenskeletts für die Ver-<br>lagerung und Verteilung von gelösten Stoffen in einer Rendzina (3 Abb.)                          | 397—405 |
| SCHULZ, H. D. & BAUMANN, J.: Modellvorstellung zum Vorgang der Kalklösung in natürlichen Sanden (5 Abb.)  | 407416  |
| GRUHN, A., MATTHESS, G., PEKDEGER, A. & SCHOLTIS, A.: Die Rolle der gelösten<br>organischen Substanz beim Transport von Schwermetallen in der ungesättigten<br>Bodenzone (6 Abb.)     | 417—427 |
| DUYNISVELD, W. H. M. & STREBEL, O.: Nitrat-Auswaschungsgefahr bei verschie-<br>denen grundwasserfernen Ackerstandorten in Nordwestdeutschland (5 Abb.,<br>2 Tab.)                     | 429—439 |
| BENCKISER, G. & SYRING, KM.: Erfassung und Modellierung gasförmiger Stick-<br>stoffverluste einer Parabraunerde (4 Abb.)  | 441—450 |
| WENTZIEN, CH., TIMMERMANN, F. & SOCHTIG, H.: Feldversuchsergebnisse zur quanti-<br>tativen Abschätzung des Stickstoffumsatzes im System Boden-Pflanze (7 Abb.,<br>3 Tab.)             | 451460  |
| SYRING, KM. & SAUERBECK, D.: Ein Modell zur quantitativen Beschreibung des<br>Stickstoffumsatzes im System Boden-Pflanze (3 Abb.)   | 461—472 |
| HANTSCHEL, R., KAUPENJOHANN, M., HORN, R. & ZECH, W.: Wasser- und Element-<br>transport in unterschiedlich gedüngten, geschädigten Waldökosystemen<br>(2 Abb., 4 Tab.)                | 473—480 |
| Käss, W.: Chemische Transportmechanismen in der Ungesättigten Zone-<br>Untersuchung mit Markierungsmitteln (5 Abb., 4 Tab.)   | 481—496 |
| FOERSTER, P., SCHEFFER, B. & NEUHAUS, H.: Dränwassergüte und Nährstoffaustrag<br>im nordwestdeutschen Raum auf Marsch, Moor und Geest (2 Tab.)  | 497—504 |
| GÖLZ, H., HUWE, B. & VAN DER PLOEG, R. R.: Nitratgehalte im Poren- und Drän-<br>wasser einiger landwirtschaftlich genutzter Flächen in Baden-Württemberg<br>(6 Abb., 1 Tab.)          | 505513  |
| MERKEL, B., EICHINGER, L., NEMETH, G., PRÖMPER, R. & UDLUFT, P.: Wechselwirkung<br>von Grundluft und Sickerwasser in carbonatischen Schottern der Münchener<br>Schotterebene (7 Abb.) | 515—526 |
| VEIT, R., SCHWEIKLE, V. & BANOUB, M.: Nährstoffausträge im hydrologischen Jahr<br>1983/84 aus Pelosol-Landschaften der Baar   | 527—531 |

| STREBEL, O., BÖTTCHER, J. & KÖLLE, W.: Stoffbilanzen im Grundwasser eines Ein-<br>zugsgebietes als Hilfsmittel bei Klärung und Prognose von Grundwasserquali-<br>tätsproblemen (Beispiel Fuhrberger Feld) (3 Abb., 4 Tab.) | 533—541 |
|--|---------|
| BÖTTCHER, J., STREBEL, O. & DUYNISVELD, W. H. M.: Vertikale Stoffkonzentrations-<br>profile im Grundwasser eines Lockergesteins-Aquifers und deren Interpreta-<br>tion (Beispiel Fuhrberger Feld) (9 Abb.)                 | 543—552 |
| LEUCHS, W.: Mikrobiell beeinflußte Stoffverschiebungen zwischen Grundwasser<br>und Grundwasserleiter in einem pleistozänen Aquifer (4 Abb.)  | 553—561 |
| WOLFF, J., EBELING, J. & NÄVEKE, R.: Abiotische und biotische Stoffumsatzprozesse<br>in pleistozänen Grundwasserkörpern (6 Abb., 1 Tab.)   | 563—574 |
| KIRCHHOFF, A. & USDOWSKI, E.: Hydrogeochemische und isotopenchemische Unter-<br>suchungen an karbonathaltigen Grundwässern im Göttinger Raum (4 Abb.).   | 575—583 |
| HAUHS, M.: Der Einfluß des Waldsterbens auf den Zustand von Oberflächen-<br>gewässern (4 Abb., 2 Tab.)   | 585—597 |
| HERRMANN, A., MALOSZEWSKI, P., KOLL, J. & STICHLER, W.: Hydrologische Modellvor-<br>stellung für ein Einzugsgebiet (Lange Bramke, Oberharz) unter Verwendung<br>von Umweltisotopen (7 Abb., 2 Tab.)                        | 599—611 |
| WALTHER, W., TEICHGRÄBER, B., SCHÄFER, W. & DÄHNE, M.: Messungen ausgewähl-<br>ter organischer Spurenstoffe in der Bodenzone, eine Bestandsaufnahme an<br>einem Ackerbaugebiet (3 Abb., 6 Tab.)                            | 613—625 |
| ICKS, G., WOLFF, J. & ZACHMANN, D.: Hydrogeologische Verhältnisse im Einzugs-<br>bereich des Wasserwerkes Börßum (Landkreis Wolfenbüttel) (5 Abb., 1 Tab.)   | 627—634 |
| MÜLLER, A. & WACKER, H.: Möglichkeiten lokaler Grundwasseranreicherung mittels<br>vorbehandelten Abwassers im Bereich des Abwasserverbandes Wolfsburg<br>(7 Abb.)  | 635—644 |
| HÖTZL, H. & WOHNLICH, ST.: Wasserbewegung in einer dreischichtigen Deponieab-<br>deckung (8 Abb.)  | 645—657 |
| SEILER, KP. & BAKER, D.: Der Einfluß der Schichtung auf die Sickerwasserbewe-<br>gung bei punkt- bzw. linienförmiger Infiltration (6 Abb.)   | 659—672 |

κ. 

ł

•

## Begrüßungsworte des Leiters der Fachsektion Hydrogeologie der Deutschen Geologischen Gesellschaft

Bernward Hölting

## zur gemeinsamen Tagung der Fachsektion Hydrogeologie und der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft Braunschweig 1985

Sehr geehrter Herr Universitätspräsident REBE, meine Damen und Herren,

als Leiter der Fachsektion Hydrogeologie möchte ich Sie, die Sie trotz einer zumindest für einige von Ihnen ebenfalls interessanten parallelen wissenschaftlichen Veranstaltung in Kiel so zahlreich gekommen sind, herzlich willkommen heißen, unter Ihnen den Präsidenten der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft, Herrn Prof. Dr. HARTGE, und den Vorsitzenden der Deutschen Geologischen Gesellschaft, Herrn Prof. Dr. KÜRSTEN. Besonders begrüßen möchte ich dabei die Mitglieder der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft, die diese Tagung mittragen und sie mitgestalten.

Unsere 8 bisherigen Tagungen — und Sie haben bitte Verständnis, daß ich damit als Leiter der Fachsektion Hydrogeologie die Tagungen der Fachsektion Hydrogeologie meine —, befaßten sich alle mit dem mehr oder weniger tief gelegenen Grundwasser, d. h. mit Prozessen, die sich in den grundwasserleitenden Gesteinen unter der Grundwasseroberfläche vollziehen, wobei im Hintergrund immer der Gedanke einer quantitativen oder qualitativen Beeinflussung und damit letztendlich der Grundwasserschutz vor den Einwirkungen durch den Menschen stand. Solche Einflüsse erfolgen jedoch, abgesehen von direkten Eingriffen in das Grundwasser, über den Bereich des

Anschrift des Autors: Prof. Dr. B. HÖLTING, Hessisches Landesamt f. Bodenforschung, Leberberg 9, 6200 Wiesbaden.

#### BERNWARD HÖLTING

Untergrundes, der zwischen Erd- und Grundwasseroberfläche liegt, eben der wasserungesättigten Zone. Längere Zeit war dieser Bereich eine "wissenschaftliche Grauzone", die weder von den Bodenkundlern, deren Forschung sich auf die oberflächennahe Bodenzone konzentrierte, noch von den Hydrogeologen systematisch untersucht wurde. Erst seit einigen Jahren hat sich dieses Forschungsverhalten geändert.

Sowohl Bodenkundler als auch Hydrogeologen befassen sich intensiv mit dem Boden und der wasserungesättigten Bodenzone im Hinblick auf deren Bedeutung für die Grundwasserneubildung und die Grundwasserbeschaffenheit, in letzter Zeit zunehmend mit deren Reinigungswirkung hinsichtlich anthropogen eingetragener Verunreinigungen. Es kann natürlich kein Zweifel bestehen, daß hierbei auch der Zwang öffentlichen Interesses eine Rolle gespielt hat, gegeben durch ständig zunehmende anthropogene Gefährdungen in unserer industrialisierten Gesellschaft.

Aus den beiderseitigen — hier Bodenkunde, dort Hydrogeologie — Forschungsarbeiten erwächst auch die Gefahr unterschiedlicher Betrachtungsweisen mit für den Außenstehenden möglicherweise scheinbar widersprüchlichen Aussagen und Feststellungen. Das beginnt bereits bei der Anwendung von Fachausdrücken und Begriffserklärungen. So ist zum Beispiel auf die teilweise unterschiedlichen Definitionen in den Normen DIN 4047 und 4049 zu verweisen. Daher sah sich die Bodenkundliche Kartieranleitung, letzte (die 3.) Auflage aus dem Jahre 1982, genötigt, in einem eigenen Abschnitt die wichtigsten Fachausdrücke zu erläutern.

Sicherlich gibt es auch noch weitere Beispiele. Es war daher nur zu verständlich, und sicher ist es gerechtfertigt zu sagen, ja sogar notwendig, daß Bodenkundler und Hydrogeologen sich in einer gemeinsamen Tagung treffen, um ihre Auffassungen und Ansichten zu gemeinsamen Forschungsbereichen vorzutragen, zu diskutieren und wo möglich auch aufeinander abzustimmen.

Ich war deshalb sehr erfreut, als die Herren Prof. Dr. WOHLRAB (Gießen) und Prof. Dr. EHLERS, Göttingen, als Vorsitzenden der Kommission I (Bodenphysik) der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft meinen Vorschlag vom November 1982 zu einer gemeinsamen Tagung aufgriffen und in ihren Gremien vertraten.

Die Deutsche Bodenkundliche Gesellschaft hatte dieser Tagung zugestimmt, obwohl sie selbst durch Vorbereitungen für eine internationale Tagung im nächsten Jahr belastet ist; das möchte ich hier dankbar anerkennen.

Unsere gemeinsame Forschung auf dem Gebiet der Bewegung und des Stofftransportes von Boden- und Grundwasser ist heute nicht mehr nur Selbstzweck. Die Bedeutung des Bodens hat inzwischen längst das Interesse der Politik gefunden. Ich denke da insbesondere an das von der Bundesregierung und den Ländern initiierte Bodenschutzprogramm, das uns im ersten Rahmenvortrag dieser Tagung aus berufenem Munde näher erläutert wird. Ein solches Vorhaben gibt uns die Chance, unsere Arbeit in der Öffentlichkeit darzustellen, zwingt uns aber auch, unsere Auffassungen zu adaptieren und eine gemeinsame Sprache zu sprechen.

Aber auch die Gelegenheit, daß hier neue Erkenntnisse und auch neue Forschungsergebnisse erwachsen, sollte von uns intensiv genutzt werden.

Meine Damen und Herren, ich meine, es gibt genügend gemeinsame Probleme, und sicherlich wird auch dieser oder jener von Ihnen die Gelegenheit zu privaten Fühlungnahmen und Diskussionen nutzen, und sicher bietet auch die Stadt Braunschweig mit ihrem historischen Hintergrund den geeigneten Rahmen zu solchen gemeinsamen Aktivitäten.

Ich möchte jedoch nicht die Gelegenheit versäumen, denjenigen zu danken, die diese Tagung organisierten und durchführten, dem Geschäftsführer der Tagung, Herrn Dr. GOLDBERG vom Niedersächsischen Landesamt für Bodenforschung in Hannover, der mit Zustimmung und Förderung seines Präsidenten, Herrn Prof. Dr. BENDER, die Tagung vorbereitete und dabei hinsichtlich bodenkundlicher Belange von seinem Kollegen, Herrn Dr. STREBEL, unterstützt wurde.

Ich danke ferner der Technischen Universität Braunschweig und dem Geologischen Institut für die Unterstützung und Hilfe, insbesondere Herrn Dr. WOLFF und seinen Mitarbeitern, die hier die örtlichen Vorbereitungen und die Organisation der Exkursionen trugen.

Ihnen allen möchte ich auch in Ihrer Namen herzlich danken. Sie haben ihr Bestes getan, tragen Sie, die Teilnehmer, das Ihre zum Gelingen der Tagung bei.

**B.** Hölting

τ.

| Z. | dt. | geol. | Ges. |
|----|-----|-------|------|
| д. | uı. | gcor. | UCS. |

## Begrüßung durch den Vorsitzenden der Kommission "Bodenphysik" der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft

WILFRIED EHLERS

Sehr geehrte Herren Präsidenten, meine sehr verehrten Damen und Herren!

Ich begrüße Sie im Namen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft auf das Herzlichste. Ich bin überaus glücklich, daß wir es geschafft haben, als Geologen, Hydrogeologen und Bodenkundler zusammenzukommen, um miteinander über Fragen der Wasserbewegung und des Stofftransports zu hören und zu diskutieren. Unsere gemeinsamen Interessen liegen im Boden als ein Regulator der Sickerwasserspende und als mehr oder weniger effektiver Filter und Puffer zur Reinhaltung dessen, was dem Grundwasser zufließt. Grundwasserspende und Grundwasserqualität in Landschaftsräumen sind aktuelle ökologisch und volkswirtschaftlich wichtige Aspekte, an denen wir gemeinsam arbeiten. Wir Bodenkundler sind nicht nur als Bodenphysiker an diesen Fragen zur Quantifizierung des Bodenwasserhaushaltes und der Transportund Umwandlungsprozesse chemischer Stoffe interessiert. Vielmehr sind es auch die Bodenkundler aus anderen Kommissionen unserer Gesellschaft, die sich mit diesem Problemkreis "Schutz des Grundwassers vor anthropogen verursachten Belastungen" auseinandersetzen.

Ich glaube, daß die Mitglieder unserer Gesellschaften viel Wissenswertes auszutauschen haben, nicht nur an Ergebnissen, sondern auch an methodischen Ansätzen. Das ist das nächstliegende Ziel, diese Informationen auszutauschen, um die eigenen Bemühungen zu befruchten. Großartig fände ich es, wenn die persönliche Kontaktaufnahme dazu führen würde, das eine oder andere Forschungsvorhaben gemeinsam in Angriff zu nehmen, über die Grenzen unserer Gesellschaften hinweg.

Anschrift des Autors: Prof. Dr. W. EHLERS, Institut für Pflanzenbau und Pflanzenzüchtung, Von-Siebold-Straße 8, 3400 Göttingen.

Ich möchte meinen kurzen Gruß nicht schließen, ohne den Organisatoren zu danken, deren intensive Vorarbeit zum Gelingen unseres gemeinsamen Vorhabens beigetragen hat: Neben Herrn Prof. Dr. HÖLTING möchte ich deswegen die beiden Herren Dr. GOLDBERG und Dr. STREBEL aus dem Niedersächsischen Landesamt für Bodenforschung namentlich erwähnen, denen wir zu großem Dank verpflichtet sind.

Ich wünsche der Tagung einen erfolgreichen Verlauf.

W. Ehlers

### Verlauf und Ursachen der Bodenversauerung

JÜRGEN PRENZEL\*)

Experimental studies, environmental geology, pollutants, acidic composition, soils, chemical reaction, pH (pH-buffering), decontamination, oxydation

K ur z f as s un g : Der Begriff Säure wird definiert, die Bedeutung der Säurestärke wird betont. Der Verlauf der Bodenversauerung wird in Anlehnung an ULRICH beschrieben, dabei werden irreversible und reversible Prozesse unterschieden. Die hauptsächlichen Typen von Reaktionen, die den pH-Wert des Bodens beeinflussen, werden durch Reaktionsgleichungen illustriert. Dabei werden den Pufferreaktionen der Bodenmatrix neben der Säure-Immission die biologisch vermittelten ökosysteminternen Versauerungs- und Entsauerungsreaktionen gegenübergestellt.

#### [The Course and the Causes of Soil Acidification]

A b s t r a c t : The course and the causes of soil acidification. The terms acid and acid strength are defined, the importance of the latter is emphasized. The course of soil acidification is described according to ULRICH. A dinstinction is made between reversible and irreversible buffering processes. The typical reactions which would influence the soil pH are demonstrated as reaction equations: pH-buffering reactions involving the soil matrix, acid input from external sources and internal processes of the ecosystem which are biologically mediated and among which are H-ion producing as well as consuming processes.

#### 1. Einleitung

In jeder hydrogeochemischen oder biochemischen Situation wird man zu Recht den pH-Wert als eine Schlüsselgröße ansehen. Dies liegt daran, daß H-Ionen in viele Reaktionen eingehen und deshalb die Konzentrationen der entsprechenden Reaktionspartner beeinflussen. Geochemisch fällt zunächst ins Auge, daß die Metalle in Mineralen zumeist an Sauerstoff gebunden vorliegen. Deshalb kann der Einfluß von H-Ionen auf die Metall-Löslichkeit näherungsweise durch

<sup>\*)</sup> Anschrift des Autors: Dr. J. PRENZEL, Institut für Bodenkunde und Waldernährung der Universität, Büsgenweg 2, 3400 Göttingen.

 $MeO_n + 2nH^+ \Rightarrow Me^{2n+} + nH_2O$ 

oder

$$Me(OH)_{n} + nH^{+} \approx Me^{n+} + nH_{2}O$$
 (2)

(1)

wiedergegeben werden. In Böden kann im Sinne des Gedeihens der Pflanzen sowohl die Löslichkeit toxischer Metalle bei niedrigem pH-Wert zu groß sein als auch die Verfügbarkeit von Nährstoffen bei hohem pH-Wert zu niedrig sein.

In lebenden Zellen können die Enzyme nur in einem begrenzten pH-Bereich funktionieren. Allgemein können H-Ionen in vielfältiger Weise mit Biomolekülen reagieren. Zu niedrige pH-Werte führen zur Denaturierung von Proteinen.

Die Konzentration der H-Ionen hat in wäßrigen Systemen offenbar nichts mit der Konzentration des Elements H zu tun. Dies unterscheidet H-Ionen sehr deutlich von z. B. Na-Ionen. Eher schon wird die H-Ionen-Konzentration von den Mengen der vorhandenen Säuren beeinflußt. Als Säuren werden Stoffe bezeichnet, die H-Ionen abgeben können. Deshalb ist das Lösungsmittel Wasser selbst eine Säure:

$$H_2 O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \tag{3}$$

Daraus folgt, daß die Summe der Konzentrationen irgendwelcher Säuren nicht die entscheidende Einflußgröße zur Regulation des pH sein kann. Es muß vielmehr eine Angabe über die Stärken der einzelnen Säuren hinzukommen. Damit ist die Tendenz der Säuren gemeint, ihre H-Ionen abzugeben. Solche, die sie fest an sich binden, sind schwache Säuren, solche, die sie nur lose halten, sind starke Säuren. Die einzelnen Säuren unterscheiden sich in dieser Hinsicht sehr. Um zu einem quantitativen Maß zu kommen, betrachtet man die allgemeine Säure HA, welche in der Reaktion

$$HA \rightleftharpoons A^- + H^+ \tag{4}$$

ein H-Ion abgeben kann. Im Gleichgewicht gilt dann:

$$\frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} = K_s (HA)$$
(5)

wobei die eckigen Klammern Konzentrationen symbolisieren (Aktivitätskoeffizienten sollen in dieser Betrachtung außer acht bleiben) und  $K_s$  die für die Säure HA spezifische Säurekonstante ist. Wenn man entsprechend der bekannten Definition

$$pH: = -\log_{10}[H^+]$$
(6)

definiert

$$pK_s: = -\log_{10} K_s \tag{7}$$

dann folgt

$$\log_{10} \frac{[A^-]}{[HA]} = pH - pK_s$$
 (8)

| Säure                          |                     | Base                                       | pKs   |  |
|--------------------------------|---------------------|--|-------|--|
| (HA)                           |                     | (A <sup>-</sup> )                          | -     |  |
| H <sub>2</sub> O               | Wasser              | OH-  | 15.74 |  |
| HCO <sub>3</sub> -             | Hydrogencarbonat    | CO <sub>3</sub>                            | 10.40 |  |
| NH4+                           | Ammonium            | NH <sub>3</sub>                            | 9.21  |  |
| H <sub>2</sub> S               | Schwefelwasserstoff | HS <sup>-</sup>                            | 7.06  |  |
| H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | Kohlensäure         | HCO <sub>3</sub> -                         | 6.46  |  |
| $Al(H_2O)_6^{3+}$              | Al-Ion              | Al( $H_2O$ ) <sub>5</sub> OH <sup>2+</sup> | 4.9   |  |
| AcH                            | Essigsäure          | Ac <sup>-</sup>                            | 4.75  |  |
| HSO <sub>4</sub> -             | Hydrogensulfat      | SO <sub>4</sub>                            | 1.92  |  |
| HNO3                           | Salpetersäure       | NO <sub>3</sub> -                          |       |  |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Schwefelsäure       | HSO <sub>4</sub> -                         | —3    |  |
| HCl                            | Salzsäure           | Cl-  | —6    |  |

Tab. 1: Einige Säuren mit den zugehörigen Basen und den Säurestärken

Tabelle 1 listet einige Säuren mit ihren Säurestärken auf. Wie man in der Tabelle sicht, kann die allgemeine Säure HA durchaus selbst ein Ion sein. Die unter A- aufgelisteten Stoffe werden als Basen bezeichnet. Sie sind dadurch definiert, daß sie in Umkehrung der Reaktion (4) ein H-Ion aufnehmen können. Eine Besonderheit bilden die Kationsäuren. Als Beispiel ist in der Tabelle das Al<sup>3+</sup>-Ion aufgeführt. Es handelt sich dabei um Metall-Ionen, die aus ihrer Hydrat-Hülle H-Ionen abgeben. Betrachtet man den Vorgang ohne Hydratwasser, so kann man sagen, Kationsäuren sind Metall-Kationen, die eine Tendenz zur Bildung von Hydroxo-Komplexen haben:

$$Me^{n+} + H_2O \neq Me OH^{(n-1)+} + H^+$$
(9)

Dies trift neben Al auch für Fe und Mn zu.

In der Natur hat man es stets mit Säuregemischen zu tun, allein schon, weil  $H_2O$  selbst eine Säure ist. Betrachten wir zunächst einen Versauerungsprozeß: Eine kleine Menge einer Säure HA soll zu einer Lösung hinzugefügt werden. Sie wird nur dann zur weiteren Versauerung des Systems beitragen und insofern effektiv sein, wenn die

#### JÜRGEN PRENZEL

Reaktion (4) tatsächlich von links nach rechts abläuft. Wie weit das der Fall ist, zeigt Gleichung (8): Solange pH deutlich größer als pK<sub>s</sub> ist, ist eine Zugabe von HA effektiv, bei pH = pK<sub>s</sub> ist eine Zugabe gerade noch zu 50 % effektiv, denn es ist A<sup>-</sup> = HA.

Falls pH sehr viel kleiner als  $pK_s$  ist, beeinflußt die Zugabe von HA das pH nicht mehr. Ein Beispiel: Eine Lösung habe pH = 4. Dann trägt ein Zusatz von Salzsäure (HCl) voll zur Erhöhung der H<sup>+</sup>-Konzentration bei, während ein Zusatz von Kohlensäure (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) wirkungslos ist.

Ein Entsauerungsvorgang spielt sich ab, wenn die allgemeine Reaktion (4) in umgekehrter Richtung, von rechts nach links, abläuft. Das kann dadurch erreicht werden, daß eine Base A<sup>--</sup> (s. Tab. 1) als Salz der Lösung hinzugefügt wird, z. B. das Natrium-Salz der Essigsäure, Natriumacetat. Hier gilt nun wieder, daß die Effektivität eines solchen Zusatzes vom pK<sub>s</sub>-Wert der zugehörigen Säure und vom gegenwärtigen pH der Lösung abhängt: Natriumacetat ist unterhalb pH = 2.75 zu mehr als 99 % effektiv, bei pH = 4.75 zu 50 % und overhalb pH = 6.75 zu weniger als 1 %.

#### 2. Verlauf der Bodenversauerung

Im Boden müssen wir zwischen Bodenmatrix (Festphase) und Bodenlösung unterscheiden. Eine H<sup>+</sup>-Konzentration und damit ein pH kann nur der Bodenlösung zugeordnet werden. Dieser Wert ist gemeint, wenn man kurz vom pH eines Bodenhorizonts spricht. Es handelt sich im allgemeinen nicht um eine Konstante, sondern der Wert kann z. B. vom CO<sub>2</sub>-Partialdruck oder von der Behandlung der Probe (Salzzusätze) abhängen.

Wenn Säuren in den Boden gelangen, so ist zunächst zu fragen, ob sie stark genug sind, um bei gegebenem pH noch zu einer Versauerung beizutragen (pK<sub>s</sub> < pH). Wenn dies der Fall ist, können wir von einem Eintrag von H-Ionen sprechen. Diese bleiben aber im allgemeinen nicht in der Bodenlösung, sondern reagieren zum großen Teil mit der Bodenmatrix. Durch diese sogenannten Pufferreaktionen setzt der Boden der Absenkung des pH einen Widerstand entgegen. Dies veranschaulicht Abb. 1. Beim langsamen Zusatz von H-Ionen zu einem typischen Boden des humiden Klimabereichs (drainiert, luftversorgt) wird sich der pH-Wert entlang der Linie A bis F entwickeln (ULRICH 1981a, VAN BREEMEN et al. 1983). Man wird das Fortschreiten auf dieser Linie von A nach F als Versauerung bezeichnen, auch wenn auf den Plateaus A—B, C—D und E—F keine Absenkung des pH zu beobachten ist.

Das Plateau A—B wird als Karbonat-Pufferbereich bezeichnet. In Anwesenheit von Calcit oder Dolomit hängt der Gleichgewichts-pH-Wert hauptsächlich vom CO<sub>2</sub>-Partialdruck und weniger vom Säureeintrag ab. Er kann zwischen 6.5 und 8.3 schwanken (PRENZEL 1985). Das Plateau C—D (Aluminium-Pufferbereich) ist bestimmt durch die Auflösung von Aluminiumhydroxid, das im Boden als Residuum der Silikatverwitterung vorhanden ist. Diese Reaktion puffert den pH-Wert bei ca. 4 (PRENZEL 1983). Analog wird durch Eisenoxide/-hydroxide das Plateau E—F bestimmt. Die Übergänge zwischen den Plateaus verlaufen nicht sprunghaft, weil der Kationenaustauschkomplex



Abb. 1: Schema des pH-Verlaufs bei der Bodenversauerung in luftversorgten Böden mit Versickerung. Die Lage der Plateaus hängt vom Kohlendioxid-Partialdruck (A—B) und der Stabilität der Sesquioxide (C—D, E—F) ab.

des Bodens sich bei pH-Absenkungen mit H-Ionen (Abnahme der variablen Ladung) und Kationensäuren füllt. Die Kurve gibt den pH-Verlauf wieder, wenn sich bei langsamer, gleichmäßiger Zugabe von H-Ionen die Bodenlösung im chemischen Gleichgewicht mit den vorgegebenen Komponenten der Bodenmatrix befindet. Bei plötzlicher Zugabe oder plötzlichem Entzug von Säuren bewegt sich der pH vorübergehend kurzfristig aus der Gleichgewichtslage heraus, hier beispielhaft angedeutet durch die Kurvenäste a—e.

Der mögliche H-Ionen-Verbrauch durch die im Boden vorhandenen Karbonate, Aluminiumhydroxide oder Eisenhydroxide liegt meist weit über der Kationenaustauschkapazität. Deshalb wird das Durchlaufen der Plateaus länger dauern als die Übergänge zwischen ihnen. Es ist zu erwarten, daß sich die meisten Böden auf einem der Plateaus aufhalten. Das konnte empirisch bestätigt werden (SCHWERTMANN & FISCHER 1982), wobei allerdings der Eisenpufferbereich sehr selten vorkommt.

Als Maß der Versauerung ist der pH-Wert nicht ausreichend. Wenn ich mich bei Punkt G befinde, so kann ich die abgelaufene Versauerung nicht einschätzen, da ich nicht auf die Länge der Strecken C-G und A-B schließen kann. Die Pufferreaktionen,

#### JÜRGEN PRENZEL

die im einzelnen noch zu besprechen sind, lassen sich in zwei Gruppen einteilen: Im ersten Fall (irreversible Pufferung) reagieren die H-Ionen mit Basen, die den Boden mit dem Sickerwasser oder gasförmig verlassen. Im zweiten Fall bilden sich Säuren oder potentielle Säuren, die an die Bodenmatrix gebunden bleiben. Hier liegt eine reversible Pufferung vor, denn die gebundenen H-Ionen werden wieder frei, sobald ein Entsauerungsprozeß den pH-Wert wieder anzuheben versucht (Beispiel: Kalkung eines sauren Bodens). In Abb. 1 ist ein solcher Prozeß durch die Kurve G—H symbolisiert: Das System setzt dem Versuch einer pH-Anhebung einen Widerstand entgegen, der allerdings schwächer ist als die ursprüngliche Pufferreaktion, denn nur ein Teil der Pufferprozesse ist reversibel. Die Menge der in der Bodenmatrix gespeicherten aktivierbaren Säuren (Strecke H—I) ist ein praktisch bedeutendes Maß für Versauerung. Sie wird analytisch durch die sogenannte Basenneutralisierungskapazität BNK (MEIWES et al. 1984) erfaßt.

#### 3. Pufferreaktionen der Bodenmatrix

In den meisten Böden hat die Gruppe der Silikate die größte Kapazität zum Verbrauch von H-Ionen. Als Beispiel sei die Verwitterung von Kalifeldspat gewählt:

$$KAlSi_{3}O_{8} + H^{+} + H_{2}O \neq K^{+} + Al(OH)_{3} + 3 SiO_{2}$$
 (10)

Diese Reaktionen sind sehr langsam und erreichen kein Gleichgewicht. Deshalb ist ihnen in Abb. 1 kein Plateau zuzuordnen. Sie laufen in allen vorkommenden pH-Bereichen ab. Die tatsächlich erreichten Reaktionsgeschwindigkeiten sind nicht sehr genau bekannt, sie werden auf 0.4 bis 1.1 kmol/(ha a) geschätzt (FÖLSTER 1985). Das K-Ion in Reaktion (10) wird ausgewaschen. Damit liegt dann irreversible Pufferung vor.

Karbonate puffern im Karbonat-Pufferbereich unter Bildung von Hydrogenkarbonat-Ionen:

$$CaCO_3 + H^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + HCO_3^{--}$$
(11)

Die Reaktionsprodukte werden ausgewaschen (irreversible Pufferung).

Böden sind Kationenaustauscher. Dadurch können H-Ionen direkt gepuffert werden, z. B.:

$$2H^{+} + Ca_{ex}^{2+} \neq 2H_{ex}^{+} + Ca^{2+}$$
(12)

Hier liegt offenbar reversible Pufferung vor: die H-Ionen verbleiben im Boden und können wieder mobilisiert werden. Auch die Silikatverwitterung kann durch Kationenaustausch zum Teil reversibel werden:

$$KAISi_{3}O_{8} + 4H^{+} + 2Ca_{ex}^{2+} \neq K_{ex}^{+} + Al_{ex}^{3+} + 2H_{2}O + 3SiO_{2} + 2Ca^{2+}$$
(13)

Hier stellt das austauschbar gebundene Aluminium-Ion eine wieder aktivierbare (potentielle) Säure dar, denn bei einer Anhebung des pH reagiert es mit OH-Ionen. Bei Kalkung z. B.  $2Al_{ex}^{3+} + 3CaCO_3 + 3H_2O \neq 2Al(OH)_3 + 3Ca_{ex}^{2+} + 3CO_2$  (14)

verbraucht austauschbares Aluminium Kalk.

Der Säure-Charakter des austauschbaren Aluminiums wird auch deutlich, wenn man zu einem entsprechenden Boden Salz zusetzt. Das Aluminium wird vom Austauscher verdrängt und reagiert in der Bodenlösung als Kationensäure (Reaktion 9). Der pH-Wert sinkt dabei deutlich ab. Bei der Silikatverwitterung verbleibt ein großer Teil des Aluminiums zunächst in hydroxidischer Form im Boden (Reaktion 8). Erst bei tieferen pH-Werten kommt es zur Pufferreaktion:

$$Al(OH)_3 + 3H^+ \rightleftharpoons Al^{3+} + 3H_2O \tag{15}$$

Diese Reaktion führt zu dem Plateau C-D in Abb. 1. Wenn die Al-Ionen ausgewaschen werden, handelt es sich um irreversible Pufferung, wenn sie austauschbar gebunden werden, liegt wieder reversible Pufferung vor.

Ganz ähnlich wie Aluminium verhält sich E is en. Nur liegt hier das Plateau (E-F) bei etwa 2.5. Das Eisen trägt dementsprechend nur bei sehr tiefen pH-Werten zur Pufferung bei:

$$Fe(OH)_3 + 3H^+ \neq Fe^{3+} + 3H_2O$$
(16)

Einen weiteren Puffermechanismus bildet die Reaktion von Aluminiumhydroxid mit Schwefelsäure zu Jutbanit (AlOHSO<sub>4</sub>):

$$Al(OH)_3 + H_2SO_4 \Rightarrow AlOHSO_4 + 2H_2O$$
(17)

Diese Reaktion (PRENZEL 1983) verläuft bei Entsauerungsprozessen in umgekehrter Richtung, so daß Schwefelsäure frei wird. Es liegt also reversible Pufferung vor.

Zur Basenneutralisierungskapazität eines versauerten Bodens tragen demnach die folgenden im Laufe der Versauerung akkumulierten Säuren bei: austauschbarer Wasserstoff, austauschbares Aluminium und gefälltes Aluminiumhydroxosulfat.

#### 4. Ursachen von Versauerung und Entsauerung

Der anthropogene Einfluß auf Bodenversauerung in Form des "Sauren Regens" ist heute allgemein bekannt. Aber auch ohne diesen Eintrag starker Säuren muß man den biologischen Prozessen im Ökosystem das Potential zu sehr erheblicher Versauerung und Entsauerung zuschreiben. In einem stabilen, sozusagen gesunden Ökosystem müssen beide Prozesse sich ausgleichen, sonst kann es nicht stabil sein (ULRICH 1981b).

Die mengenmäßig bedeutendste biogene Säure ist die K ohlens äure, aber wie erwähnt, kann sie nur oberhalb von pH = 5 wirksam werden.

S t i c k s t o f f wirkt in den verschiedenen Oxidationsstufen, die im Ökosystem auftreten, teils als Säure, teils als Base: Bei der Zersetzung organischen Materials (Mineralisierung) wird Ammonium frei:

$$R-NH_2 + H_2O \approx R-OH + NH_3$$
(18)

Es reagiert bei pH-Werten unter 8 als Base, wirkt also entsauernd:

$$NH_3 + H^+ \neq NH_4^+ \tag{19}$$

Sehr häufig wird das Ammonium durch Mikroorganismen oxidiert, dabei entsteht die starke Säure Salpetersäure:

$$NH_3 + 2O_2 \approx HNO_3 + H_2O \tag{20}$$

Der Mineralisierung organischer Substanz steht im natürlichen Ökosystem die Assimilation des gebildeten mineralischen Stickstoffs gegenüber. Dabei werden die Prozesse (18)---(20) genau umgekehrt, so daß keine Wirkung zurückbleibt. Wenn aber der Kreislauf des Stickstoffs unterbrochen, zeitlich oder räumlich entkoppelt (ULRICH 1981b) wird, so kann es zu Versauerungs- oder Entsauerungsprozessen kommen. Bekanntestes Beispiel ist die Düngung mit Ammonium-Salzen und der anschließende Entzug des assimilierten Stickstoffs mit der Ernte (physiologisch saure Düngung). Dabei laufen die Reaktionen (19) und (18) von rechts nach links ab, wobei ein H-Ion zurückbleibt. Umgekehrt wirkt sich eine Düngung mit Nitraten aus.

Ein weiterer bedeutender Faktor ist der sogenannte Kationenüberschuß im pflanzlichen Gewebe. Vereinfacht gesagt, handelt es sich dabei um die organischen Salze von Ca, K und Mg. Bei der Mineralisierung organischen Materials werden durch Reaktionen wie

$$R-Ca + 2H^+ \rightleftharpoons RH_2 + Ca^{++}$$
(21)

H-Ionen verbraucht. Entsprechend müssen beim Aufbau der Pflanze H-Ionen abgegeben werden. Dies geschieht an der Wurzeloberfläche. Im geschlossenen Ionenkreislauf eines stabilen Ökosystems werden sich beide Richtungen der Reaktion ausgleichen.

Wird dem System Biomasse entzogen, so bleiben gemäß Reaktion (21) H-Ionen im Boden zurück. In der landwirtschaftlichen Praxis wird dieser Effekt durch Kalkung kompensiert.

Es sollen noch einige Angaben zur Säurebelastung von Böden gemacht werden. Dabei kann man gekalkte landwirtschaftlich genutzte Böden und mit Einschränkungen auch andere kalkhaltige Böden gesondert betrachten: Hier ist der pH-Wert in einem Bereich gepuffert, wo keine Säuretoxizität zu erwarten ist, gleichzeitig ist die Säurebelastung besonders hoch, da die Kohlensäure als Säure wirksam ist. Als praktisches Problem bleibt in diesen Fällen die ausreichende Versorgung des Bodens mit Kalk.

In kalkfreien Böden bleibt zur Abpufferung von H-Ionen langfristig nur die Silikatverwitterung, die etwa 0.1 bis 1.1 kmol  $(H^+)/(ha \cdot a)$  zu puffern vermag (BREEUWSMA & DE VRIES 1984; FÖLSTER 1985). Dem steht heute in Deutschland eine Säurebelastung aus Immissionen von ca. 2—7.5 kmol  $(H^+)/(ha \cdot a)$  (BREEUWSMA & DE VRIES 1984, ULRICH 1984) gegenüber. Die Entnahme von Biomasse führt wegen des Kationenüberschusses zu einer Bodenversauerung, die in der Landwirtschaft bis zu 15 kmol (H<sup>+</sup>)/(ha  $\cdot$  a) (BECKER 1984) betragen könnte (wenn nicht gekalkt würde). In der Forstwirtschaft bedeutet die Entnahme des Derbholzes, das nur einen geringen Mineralgehalt hat, eine Säurebelastung des Bodens von etwa 0.5 kmol (H<sup>+</sup>)/(ha  $\cdot$  a). Diese Form der Nutzung kann also durch die Silikatverwitterung ausgeglichen werden. Dagegen haben historische oder auch neuerlich erwogene Nutzungsformen wie Streuentnahme oder Ganzbaumernte notwendig Versauerungswirkung (ULRICH 1984).

Den verschiedenen Formen des Stickstoffs kann nicht allgemein der Charakter einer Säure zugeschrieben werden, aber in einigen Situationen können erhebliche Säurebelastungen des Bodens eintreten. Als Beispiele seien aufgeführt:

- Eintrag von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, das besonders in Gebieten mit intensiver Tierproduktion aus NH<sub>3</sub> und SO<sub>2</sub> gebildet wird, Oxidation zu HNO<sub>3</sub> im Boden, Auswaschung des NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.
- 2) Die Produktion von Nitrat im Boden aus Mineralisierung organischen Materials mit anschließender Nitrifikation übersteigt die Aufnahme der Pflanzen z. B. nach Kahlschlag oder in warmen Jahren.
- 3) Fichten bevorzugen bei der Aufnahme das Ammonium, wenn Ammonium und Nitrat aus Immissionen zur Verfügung stehen (MATZNER 1984).

#### 5. Schriftenverzeichnis

- BECKER, K.-W. (1984): Düngung, N-Umsatz und Pflanzenwachstum in ihrer Wirkung auf die langfristige Protonenbilanz von Böden. — Z. Pflanzeneraehr. Bodenk., 147: 476—484; Weinheim.
- BREEUWSMA, A. & W. DE VRIES (1984): The relative importance of natural production of H<sup>+</sup> in soil acidification. Neth. J. agric. Sci., 32: 161—163; Wageningen.
- FÖLSTER, H. (1985): Proton consumption rates in holocene and present day waethering of acid forest soils. — In: J. I. DREVER (ed.): The Chemistry of Weathering: 197—209; Dordrecht, Boston, Lancaster (Reidel Publ. Comp.).
- MATZNER, E. (1984): Proton turnover in forest ecosystems. In: AGREN, G. I. (ed.): State and Change of Forest Ecosystems — Indicators in Current Research, 303—311; — Uppsala (Swed. Univ. Agric. Sci. Dept. Ecology and Environ Res.).
- MEIWES, K.-J., N. KÖNIG, P. K. KHANNA & PRENZEL, J. (1984): Chemische Untersuchungsverfahren für Mineralboden, Auflagehumus und Wurzeln zur Charakterisierung und Bewertung der Versauerung in Waldböden. — Ber. Forschungszentrum, Waldökosysteme der Univ. Göttingen, 7: 1—67; Göttingen.
- PRENZEL, J. (1983): A mechanism for storage and retrieval of acid in acid soils. In: B. ULRICH & J. PANKRATH (eds.): Effects of accumulation of air pollutants in forest ecosystems: 157—170; Dordrecht, Boston, Lancaster (Reidel Publ. Comp.).

- PRENZEL, J. (1985): Die maximale Löslichkeit von oberflächlich ausgebrauchtem Kalk. Allgem. Forst. Zeitschr. — München [Im Druck].
- Schwertmann, U. & Ffischer, W. R. (1982): pH-Verteilung und Pufferung von Böden. Z. Pflanzenernacht. Bodenk., 145: 221–223; Weinheim.
- ULRICH, B. (1981a): Ökologische Gruppierung von Böden nach ihrem chemischen Bodenzustand. — Z. Pflanzenernaehr. Bodenk., 144: 289—305; Weinheim.
  - (1981b): Theoretische Betrachtung des Ionenkreislaufs in Waldökosystemen. Z. Pflanzenernachr. Bodenk., 144: 647–659; Weinheim.
  - (1984): Langzeitwirkungen von Luftverunreinigungen auf Waldökosysteme. Düsseldorfer Geobot. Kolloq., 1: 11—23; Düsseldorf.
- VAN BREEMEN, N., MULDER, J. & DRISCOLL, C. T. (1983): Acidification and alkalinization of soils. Plant and Soil, 75: 282—308; The Hague, Boston, Lancaster.

| Z. dt. geol. Ges. | 136 | 303—309<br>3 Abb. | Hannover 1985 |
|-------------------|-----|-------------------|---------------|
|-------------------|-----|-------------------|---------------|

## Mögliche Auswirkungen einer schnellen Wasserbewegung in Böden mit Makroporen auf den Stofftransport

HANS HEINRICH BECHER \*)

Pollutants, surface water, moisture, currents, infiltration, soils, pollution, clay soils, porosity (macropores), pore pressure, leaching, ground water, polluted water

Alpenvorland (Adelshausen area), Bavaria TK 25: Nr. 7636

K u r z f a s s u n g : Die sägezahnähnlichen Wasserspannungs-Zeit-Verläufe in Tiefen > = 85 cm eines Makroporen enthaltenden Tonbodens während zweier Vegetationsperioden zeigen, daß Oberflächenwasser relativ schnell in große Bodentiefen gelangen kann. Da davon auszugehen ist, daß bei diesem Transport kaum ein Austausch zwischen mobiler und immobiler Phase des Bodenwassers erfolgt, können im Sickerwasser enthaltene Nähr- und Schadstoffe nicht in den oberen Bodenhorizonten sorbiert werden. Durchdringen die Makroporen einen 1,0–1,5 m mächtigen Tonboden, was während der Vegetationszeit durchaus möglich ist, kann das Grundwasser beeinträchtigt werden.

#### [Possible Effects of Rapid Soil Water Movement on Soil Solute Movement in Soils with Macropores]

A b s t r a c t : During two seasons, tension-time-curves in depths > = 85 cm in a clay soil with macropores showed a saw-tooth-like behaviour. This demonstrates that water on the soil surface reaches great soil depths relatively rapidly. Proceeding from the assumption that during the transport process hardly any exchange between the mobile and immobile phases of the soil water takes place, pollutants transported by the rapidly moving soil water will not be adsorbed within the upper soil horizons. Thus groundwater may be polluted if macropores in an overlying 1.0–1.5 m thick clay layer penetrate the clay soil.

#### Einleitung

Da Tonschichten im allgemeinen wegen ihres geringen bis fehlenden Grobporenanteils als fast wasserundurchlässig angesehen und ihnen wegen ihres hohen Tongehaltes gute bis sehr gute Sorptionseigenschaften für Nähr- und Schadstoffe zugeschrieben werden, gelten sie als ideale Filterschichten gegen die Verunreinigung von

<sup>\*)</sup> Anschrift des Autors: Dr. H. H. BECHER, Lehrstuhl für Bodenkunde, TU München, D-8050 Freising-Weihenstephan.

Grundwasser. Tonböden unterliegen jedoch Austrocknungs- und Befeuchtungszyklen und sind belebt, so daß das dadurch bedingte Gefüge — wenn auch sehr wenige — Makroporen in Form von Schrumpfungsrissen und/oder Wurm- und Wurzelröhren aufweist, die Oberflächenwasser schnell in große Tiefe eindringen lassen können (THOMAS & PHILLIPS 1979; GERMANN & BEVEN 1981; BOUMA 1984). Dieses eindringende Wasser kann ausgebrachte oder oberflächennah eingearbeitete Nährstoffe und Pestizide in den Boden verfrachten (BEVEN & GERMANN 1982). Der vorliegende Beitrag soll klären helfen, unter welchen Bedingungen eine Schadstoffbelastung des Grundwassers unter einem relativ geringmächtigen Tonboden zu erwarten ist. Die bodenphysikalischen Daten für diese Beurteilung wurden während einer begleitenden Wasserhaushaltsuntersuchung eines Düngungsversuches gewonnen (VOGL 1982), während die Angaben zum Sorptionsverhalten auf Literaturzitaten beruhen, von denen einige beispielhaft zitiert werden.

#### Material und Methoden

Der Pseudogley-Braunerde-Pelosol aus tertiärem, kalkigem Ton liegt im Unterbayerischen Hügelland ~ 35 km nordwestlich von Freising und wurde von Vogt. (1982), auch bodenphysikalisch, ausführlich beschrieben. Außer den Laborbestimmungen von Porengrößenverteilung und gesättigter Wasserleitfähigkeit für 10 Tiefen bis 175 cm wurden täglich in den Vegetationszeiten 1978—1980 die Niederschläge und mittels Eigenbau-Tensiometer die Wasserspannungen in 8 Tiefen bis 160 cm Tiefe in 2oder 3-facher Wiederholung gemessen. Die erhaltenen Wasserspannungs-Zeit-Kurven wurden nach SAVITZKY & GOLAY (1964) geglättet.

#### Ergebnisse

Die geglätteten Wasserspannungs-Zeit-Kurven zeigten in Tiefen > 85 cm in den Jahren 1978 und 1979 eine typische Sägezahnform (BECHER & VOGL 1984) mit einem langsamen Wasserspannungsanstieg um ~ 20 kPa innerhalb von 3—6 Wochen und einem gleich hohen Wasserspannungsabfall innerhalb von 7—10 Tagen. Dieser Verlauf war 1978 ausgeprägter als 1979 und konnte 1980 nur zum Ende der Vegetationszeit beobachtet werden. In Tiefen < = 85 cm trat ein sägezahnartiger Wasserspannungsverlauf nur im Jahre 1978 vor der Ernte auf, dessen Ausprägung mit abnehmendem Abstand zur Oberfläche abnahm.

Zeitabschnitte mit hohen Niederschlägen fielen in den Jahren 1978 und 1979 mit den starken Wasserspannungsabnahmen zusammen. Jedoch ist ein Wassertransport entlang des jeweiligen Tensiometerschaftes mit Sicherheit auszuschließen; denn die Wasserspannungen in großer Tiefe sanken schneller als in geringerer Tiefe, so daß das Wasser nur in den Makroporen, die im Sommer bis 150—160 cm Tiefe reichen, in diese Tiefen eingedrungen sein kann (BECHER & VOGL 1984). Der fehlende Sägezahnverlauf für 1980 ist darauf zurückzuführen, daß der anfangs nur langsam wachsende Mais den durch hohe Frühjahrsniederschläge nassen Boden zunächst nicht auszutrocknen vermochte.

#### Diskussion

Da die ungesättigte Wasserleitfähigkeit aller Horizonte dieses und anderer Tonböden selbst bei niedrigen Wasserspannungen im allgemeinen gering ist (VOGL 1982), befeuchten sich die Aggregate der oberen Horizonte nur sehr langsam, so daß das meiste Wasser, soweit es nicht oberflächlich abfließt, schnell entlang der Wandung der Makroporen in größere Bodentiefe einzudringen vermag. Denn die Schrumpfungsrisse können sich nach einer Befeuchtung nicht so schnell schließen, daß sie das Eindringen des Wassers be- oder verhindern. Wurm- und Wurzelröhren bleiben außerdem meistens auch in einem gequollenen Boden intakt. Das nur langsame Rückquellen der Tonaggregate bewirkt, daß selbst unter fast wassergesättigten Bedingungen des Oberbodens weiteres Regenwasser relativ tief in den Unterboden eindringen kann. Erst im Spätwinter und Frühjahr, wie z. B. besonders 1980, kann das Wasser nicht schnell in große Tiefen gelangen, weil die Schrumpfungsrisse infolge Quellung jetzt geschlossen sind und in Tonböden die Wurm- und Wurzelröhren großen Durchmessers nur sehr selten bis 150 cm Tiefe reichen.

Die mitteleuropäischen Tonböden weisen aufgrund ihres Smectitreichtums (NIEDERBUDDE & SCHWERTMANN 1980) gute Sorptionseigenschaften für Nähr- und Schadstoffe auf. Jedoch treten bei jeder Wasserspannung zwei verschieden mobile Wasser-



Abb. 1 (links): Mobile und immobile Phase in einem wassergesättigten Tonboden mit Makroporen.

Mobile and immobile phases in a watersaturated clay soil with macropores.



Abb. 2 (rechts): Mobile und immobile Phase in einem teilgesättigten Tonboden mit Makroporen.

Mobile and immobile phases in a partially water-saturated clay soil with macropores.

phasen auf, die aus folgenden Gründen mögliche Sorptions- und Austauschvorgänge verhindern oder zumindest vermindern. Bei der modellmäßigen Vorstellung (Abb. 1) bewegt sich in wassergesättigten, aber noch Maktoporen enthaltenden Tonböden das Wasser nur im zentralen Bereich dieser Makroporen schnell (= mobil), während das Wasser im peripheren Bereich der Makroporen nur langsam und das in den übrigen Poren sich fast gar nicht bewegt ( = immobil) (SmeDT & WIERENGA 1979). Bei geringen Wasserspannungen ist der zentrale Bereich der Makroporen luftgefüllt. Dann bewegt sich das Wasser im inneren peripheren Bereich der Makroporen noch relativ schnell (mobil), im äußeren Bereich, also unmittelbar über der Porenwandung, langsam (AKRATANAKUL et al. 1983). Jetzt fließt, wenn auch sehr langsam, auch in den übrigen Grobporen der Tonböden Wasser (Abb. 2). Das Wasser in den Mittel- und Feinporen bewegt sich nicht. Erst mit weiter zunehmender Wasserspannung wird die bei Wassersättigung immobile Phase zunehmend mobiler (PANDEY & GUPTA 1984), und zwar in den jeweils größten Poren, in denen dann noch eine Wasserbewegung möglich ist. Dieses dann bewegliche Wasser fließt mit zunehmender Wasserspannung langsamer und immer dichter über der Festsubstanz mit ihren Austauschplätzen. Erst jetzt können Nähr- und Schadstoffionen und -moleküle verstärkt sorbiert oder ausgetauscht werden. Ebenso können erst bei einer ausreichend langsamen Wasserbewegung Ionen oder Moleküle zwischen der mobilen und immobilen Phase ausgetauscht werden. Beide Mechanismen, die zusätzlich noch von den Wechselwirkungen zwischen den beteiligten Anionen und Kationen beeinflußt werden (Bresler & LAUFER 1974; KIRKNER et al. 1985), führen zu mehr oder weniger verzögerten, meistens nicht die Endkonzentration erreichenden Durchbruchskurven (= miscible displacement, KRUPP & ELRICK 1967; BECHER 1984). Wenn die mobile Phase nur auf den zentralen oder inneren peripheren Bereich der Makroporen beschränkt ist, kann ein Austausch — wenn überhaupt — nur in sehr eingeschränktem Umfang stattfinden, weil das Wasser in den Makroporen für einen wirksamen Austausch, also Filterung, zu schnell fließt, selbst wenn in der Grenzschicht zwischen mobiler und immobiler Phase Turbulenzen auftreten (= immiscible displacement, CUSHMAN 1983).

Dieses phasenabhängige Sorptions- und Austauschverhalten bewirkt, daß Nährund/oder Schadstoffe, die sich infolge landwirtschaftlicher Maßnahmen auf der Bodenoberfläche befinden, nach einer längeren Trockenperiode durch längere oder intensive Niederschläge ungefiltert in den Unterboden oder Untergrund gelangen können. Ist der Tonboden bzw. die Makroporen enthaltende Tonschicht nur 1,0-1,5 m mächtig, wie u. a. im bayerischen Tertiärhügelland (HOFMANN 1981), oder steht das Grundwasser relativ flach an, wie z. B. in den Marschen Norddeutschlands (z. B. KUNTZE 1977) und der Niederlande (ANONYM 1984; RUNIERSCE 1984), so können die Makroporen bis an die Untergrenze der Tonschicht (Abb. 3) bzw. bis in den Kapillarsaum reichen. Mit dem in den Makroporen vordringenden Wasser können dann Nähr- und Schadstoffe, ohne daß sie von der sorptionsstarken Tonschicht herausgefiltert werden, relativ schnell und ungehindert durch diese Schicht in das Grundwasser gelangen und folglich dessen Qualität sehr herabsetzen.

Diese mangelhafte Filterwirkung des Tonbodens bzw. der Tonschicht tritt nur auf, wenn während der Vegetationszeit die hohe Evapotranspiration über einen längeren



Abb. 3: Schadstoffbelastung des Liegenden infolge von Makroporen in einem relativ geringmächtigen Tonboden.

Pollution of the substrate due to macropores in an overlying relatively thin clay soil.

Zeitraum die Niederschläge deutlich übersteigt und dadurch in diesem Substrat infolge Austrocknung tiefreichende Schrumpfungsrisse entstehen, durch die dann bei länger anhaltenden oder intensiven Niederschlägen belastetes Wasser die vermeintliche Sperrschicht durchfließen kann. Die Gefährdung ist deshalb in trockenen Jahren wesentlich größer als in normalen Jahren und beschränkt sich in bodennassen Jahren nur auf die ein oder zwei Monate mit höchsten Transpirationsansprüchen. Dabei spielt die angebaute Fruchtart (auch Grünland) wegen ihres attentypischen Transpirationsbedarfs eine wesentliche Rolle für den Zeitraum der stärksten Gefährdung. Die gefüge- und bewegungsbedingte Gefährdung wird erhöht, wenn die schädigenden Substanzen sich gegenüber den Austauschern inert verhalten, also chemische Reaktionen kaum stattfinden können.

#### Schriftenverzeichnis

AKRATANAKUL, S., BOERSMA, L. & KLOCK, G. O. (1983): Sorption processes in soils as influenced by pore water velocity: 2. Experimental results. — Soil Sci., 135: 331—341; Baltimore.

- ANONYM (1984): Ripening of very young sediments in the IJsselmeerpolders. Guide Excursion 1 of the ISSS symposium: "Water and solute movement in heavy clay soils", 31 S.; Almere-Stad. (IJsselmeerpolders Development Authority).
- BECHER, H. H. (1984): Problems in estimating water and solute movement into, within, and through soil with macropores. In: UDLUFT, P., MERKEL, B. und PROSL, K.-H. (Eds.): Proc. "Recent Investigations in the Zone of Aeration", 1.—5. 10. 1984: 241—250; München.
  - & VOGL, W. (1984): Rapid changes in soil water suction in a clayey subsoil due to large macropores. In: BOUMA, J. and RAATS, P. A. C. (Eds.): Proc. of the ISSS symposium on water and solute movement in heavy clay soils, 27.—31.8. 1984: 133—136; Wageningen (ILRI Publ. No. 37).
- BEVEN, K. & GERMANN, P. (1982): Macropores and water flow in soils. Water Res. Research, 18: 1311-1325; Washington.
- BOUMA, J. (1984): Using soil morphology to develop measurement methods and simulation techniques for water movement in heavy clay soils. In: BOUMA, J. und RAATS, P. A. C. (Eds.): Proc. of the ISSS symposium on water and solute movement in heavy clay soils, 27.—31.8. 1984, 298—315; Wageningen (ILRI Publ. No. 37).
- BRESLER, E. & LAUFER, A. (1974): Anion exclusion and coupling effects in nonsteadystate transport through unsaturated soils: II. Laboratory and numerical experiments. — Proc. Soil. Sci. Soc. Am., 38: 213—218; Madison.
- CUSHMAN, J. H. (1983): Nonstandard finite element analysis of immiscible displacement. Soil Sci., 135: 135—142; Baltimore.
- GERMANN, P. & BEVEN, K. (1981): Water flow in macropores. I.—III. J. Soil. Sci., 32: 1—39; Oxford.
- HOFMANN, B. (1981): Bodenausgangsgestein. In: WITTMANN, O. und HOFMANN, B.: Standortkundliche Bodenkarte von Bayern 1:25000 Bl. Hallertau (Erläuterungen): 11—18; München (Bayer. Geol. Landesamt).
- KIRKNER, D. J., JENNINGS, A. A. & THEIS, T. L. (1985): Multisolute mass transport with chemical interaction kinetics. J. Hydrol., 76; 107—117; Amsterdam.
- KRUPP, H. K. & ELRICK, D. E. (1969): Density effects in miscible displacement experiments. Soil. Sci., 107: 372—380; Baltimore.
- KUNTZE, H. (1977): Exkursionen anläßlich der Jahrestagung der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft 1977 in Bremen in die Naturräume der Marsch-, Moor- und Geestlandschaften des Unterweserraumes. — Mitt. Dtsch. Bodenkdl. Ges., 24: 15—100; Göttingen.
- NIEDERBUDDE, E.-A. & SCHWERTMANN, U. (1980): Clay mineralogy of soils. Geol. Jb. D39: 99—114; Hannover.
- PANDEY, R. S. & GUPTA, S. K. (1984): Analysis of breakthrough curves: Effect of mobile and immobile pore volumes. Austral. J. Soil. Res., 22: 23-30; Melbourne.
- RIJNIERSCE, K. (1984): Crack formation in newly reclaimed sediments in the IJsselmeerpolders. — In: BOUMA, J. und RAATS, P. A. C. (Eds.): Proc. of the ISSS symposium on water and solute movement in heavy clay soils, 27.—31.8. 1984: 59—62; Wageningen (ILRI Publ. No. 37).

- SAVITZKY, A. & GOLAY, M. J. E. (1964): Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. Analyt. Chem.. 36: 1627—1640; Washington.
- SMEDT, F. DE & WIERENGA, P. J. (1979): A generalized solution for solute flow in soils with mobile and immobile water. — Water Res. Research, 15: 1137—1141; Washington.
- THOMAS, G. W. & PHILLIPS, R. E. (1979): Consequences of water movement in macropores. J. Env. Qual., 8: 149—152; Madison.
- VOGL, W. (1982): Stoffflüsse in repräsentativen Böden des Unterbayerischen Hügellandes (Hallertau). Diss. Techn. Univ. München, 178 S.; München.

- · · 947 2 - **N**a · \* · · · ·

## Wassertransport in porösen Medien bei zeitvariabler Porosität

BERND HUWE \*)

Mathematical models, simulation, soils, hydrodynamics, porosity

K u r z f a s s u n g : Bei einigen praktisch relevanten Anwendungsbereichen wie z. B. Deponien, quellenden und schrumpfenden Böden oder Ackerböden nach lockernder Bodenbearbeitung beeinflußt die zeitliche Variabilität der Porosität die Wasserbewegung. Die Berücksichtigung dieses Sachverhalts erfordert modifizierte Transportgleichungen, für die verschiedene Ansätze hergeleitet wurden. Einer dieser Ansätze wurde in ein numerisches Simulationsmodell umgesetzt. Ein Modellvergleich ergab, daß die Vernachlässigung des Setzungseinflusses auf den Wassertransport zu erheblichen Fehlbeurteilungen z. B. der Sickerung und, hiermit verbunden, des Stoffeintrags ins Grundwasser führen kann.

#### [Water Movement in Porous Media with Time-dependent Porosity]

A b s t r a c t : In several applications of practical importance for e.g. swelling soils or dumps, time-dependent porosity influences water movement. Consideration of this fact demands modified transport equations. Different approaches to arrive at various transport equations are given in this study. One of them has been chosen to develop a numerical simulation model. A comparison of different models yields the conclusion that neglecting the influence of timedependent porosity on water movement can lead to considerable miscalculations e.g. of leaching and, therefore, of groundwater pollution.

#### Einführung

Die quantitative Beurteilung des Transports von Wasser in der ungesättigten Zone ist Voraussetzung für die Bearbeitung der unterschiedlichsten praktisch relevanten Fragen wie z. B. Ertragsprognosen, Bewässerungsprobleme, Beurteilung der Kontaminationsgefahr für das Grundwasser.

<sup>\*)</sup> Anschrift des Autors: Dipl.-Agrarbiologe B. HUWE, Institut für Bodenkunde und Standortslehre, Universität Hohenheim.

Bei einigen wichtigen Anwendungen wird dies jedoch dadurch erschwert, daß sich das poröse Medium nicht in Ruhe befindet. Beispiele hierfür sind: Aufschüttungen, Deponien, quellende und schrumpfende Böden sowie Ackerböden nach lockernder Bodenbearbeitung.

Konsequenzen dieser Matrixbewegungen sind zeitvariable pF-Kurven und k-O-Beziehungen sowie veränderte Transportgleichungen.

#### Voraussetzungen für die Gültigkeit der Focker-Planck-Gleichung

Die umfassendste Gleichung für den Transport von Wasser ist die Focker-Planck-Gleichung (vgl. KIRKHAM & POWERS 1972):

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} = \operatorname{div} \left( \mathbf{k} \cdot \operatorname{grad} \mathbf{H} \right) \tag{1}$$

Sie kann als Grundlage für Simulationsmodelle dienen, die sowohl den ungesättigten als auch den gesättigten Fluß zugleich behandeln (HORNUNG & MESSING 1984). Ihre Anwendbarkeit ist an die folgenden Voraussetzungen gebunden:

- 1) Das Darcy-Gesetz besitzt Gültigkeit;
- 2) Wassertransport in der Dampfphase kann vernachlässigt werden;
- 3) Wasser besitzt eine konstante Dichte und ist inkompressibel;
- 4) Es findet kein durch Temperaturgradienten induzierter Wassertransport statt;
- 5) Das poröse Medium befindet sich in Ruhe.

Die letzte Voraussetzung wird nun fallengelassen. Die sich hieraus ergebenden Konsequenzen für den Wassertransport werden im Folgenden näher untersucht.

#### Transportgleichungen für den eindimensionalen Fall

Betrachtet man einen quaderförmigen Bodenausschnitt (Abb. 1), dessen obere und untere Begrenzung derart wandern, daß kein Bodenmaterial diese Flächen durchdringt, so ist das in ihm eingeschlossene Substanzvolumen SV zeitlich konstant. Wassergehaltsänderungen gehen einzig auf Unterschiede in den Darcy-Flüssen relativ zu den Bodenteilchen (PHILIP 1969) an der oberen und unteren Begrenzung des Volumenelements zurück.

Nach Taylor-Entwicklung ergibt sich somit zunächst

$$-\frac{\partial q}{\partial z}\Big|_{z=\overline{z}} \triangle x \triangle y \triangle z (t) = \frac{\partial}{\partial t} \left[\overline{\Theta} \triangle x \triangle y \triangle z (t)\right]$$
(2)



Abb. 1: Quaderförmiger Bodenausschnitt mit konstantem Substanzvolumen (in Anlehnung an LAMBE & WHITMANN 1969).

Mit

$$\overline{\Theta} = (\overline{e} \cdot \overline{S}) / (1 + \overline{e})$$

$$SV = BV / (1 + \overline{e}) = const.$$

$$BV = \Delta x \Delta y \Delta z (t)$$
(3)

erhält man schließlich nach Einsetzen des Darcy-Gesetzes

$$\frac{\partial}{\partial z} \left[ k \left( \frac{\partial h}{\partial z} - 1 \right) \right]_{z = \overline{z}} = \frac{1}{1 + \overline{e}} \cdot \frac{\partial}{\partial t} \left( \overline{e} \cdot \overline{S} \right)$$
(4)

als eine erste Transportgleichung für den Wassertransport bei zeitvariabler Porosiät, wobei  $\triangle z(t)$  so zu wählen ist, daß SV zeitlich konstant ist.

Ein anderer Ansatz ergibt sich, wenn man das betrachtete Volumenelement konstant hält. An Ober- und Unterseite des betrachteten Bodenausschnitts sind nunmehr je zwei verschiedene Flüsse zu unterscheiden (Abb. 2):

- 1) ein Darcy-Fluß relativ zu den Bodenteilchen,
- 2) ein Matrixfluß relativ zu den Kompartimentgrenzen, der einen Wasserfluß impliziert.

Als Transportgleichung ergibt sich in diesem Fall (nach Taylor-Entwicklung, Grenzübergang und Einsetzen des Darcy-Gesetzes)

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[ k \left( \frac{\partial h}{\partial z} - 1 \right) \right] - \frac{\partial}{\partial z} \left( \Theta \cdot v_z \right)$$
(5)



Abb. 2: Flüsse an Ober- und Untergrenze des Bodenausschnitts bei zeitlich konstantem Volumen.

In der Gleichung tritt nun als neue Unbekannte die vertikale Geschwindigkeit der Bodenteilchen auf. Eine quantitative Vorstellung über diese Matrixgeschwindigkeiten kann man sich z. B. verschaffen, indem man die Trockenraumdichte TD(z, t) als Zeit-Tiefenfunktion bestimmt und die folgende Gleichung numerisch auswertet.

$$\frac{\partial TD}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z} (v_z \cdot TD)$$
(6)

#### Zusammenhang zwischen den verschiedenen Ansätzen

Gleichungen (4) und (5) stehen nun nicht beziehungslos nebeneinander, sondern sie stellen Spezifikationen in verschiedene Richtungen dar. Betrachtet man Abb. 3, so ergibt sich die Wasservorratsänderung in V(t) zu

$$- \oint_{S(t)} (\vec{q} + \Theta \cdot \vec{v}) \cdot \vec{n} \, dS = \frac{\partial}{\partial t} \iint_{V(t)} \Theta \, dV$$
(7)



- n : Normaleneinheitsvektor
- dS : Flächenelement
- 🧃 : Darcy-Fluß relativ zu den Bodenteilchen
- 🖸 🗄 Teilchengeschwindigkeit relativ zur Oberfläche
- V : Volumen
- S : Oberfläche
- Abb. 3: Volumenelement beliebiger Gestalt zur Herleitung der verschiedenen Ansätze in allgemeiner Form.

Wählt man nun S(t) derart, daß  $\vec{v} = 0$  gilt, so ergibt sich nach Einsetzen des Darcy-Gesetzes (vgl. NARASIMHAN & WITHERSPOON 1977; NARASIMHAN et al. 1978):

$$\bigoplus_{S(t)} (k \cdot \text{grad } H) \cdot \vec{n} \, dS = \frac{\partial}{\partial t} (\vec{\Theta} \cdot V(t))$$
(8)

Anwendung des Divergenzsatzes unter Berücksichtigung von (3) ergibt

div (k · grad H) 
$$|_{\overrightarrow{r} = \overrightarrow{r}}, = \frac{1}{1 + \overline{e}} \cdot \frac{\partial}{\partial t} (\overline{e} \cdot \overline{S})$$
 (9)

was Gleichung (4) für den allgemeinen Fall entspricht. Geht man nun auf (7) zurück und wählt V(t) = const., so erhält man nach Anwendung des Divergenzsatzes auf der linken und Vertauschung der Reihenfolge von Integration und Differentiation auf der rechten Seite zunächst
$$- \iiint_{V} \operatorname{div} \left( \vec{q} + \Theta \cdot \vec{v} \right) dV = \iiint_{V} \frac{\partial \Theta}{\partial t} dV \qquad (10)$$

und, da (10) für alle V gilt, nach Einsetzen des Darcy-Gesetzes:

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} = \operatorname{div} (\mathbf{k} \cdot \operatorname{grad} \mathbf{H}) - \operatorname{div} (\Theta \cdot \vec{\mathbf{v}})$$
(11)

Dies entspricht Gleichung (5) für den mehrdimensionalen Fall. (11) bzw. (5) wurde nun zusammen mit (6) in ein numerisches Simulationsmodell umgesetzt und der Einfluß der Setzung auf die Wasserbewegung quantitativ untersucht.



Abb. 4: Tiefenprofile der Setzungsgeschwindigkeiten eines Versuchslysimeters zu verschiedenen Zeiten.

# Ergebnisse

Abb. 4 zeigt Geschwindigkeitsprofile für einen 8 m hohen Versuchslysimeter nach 10, 20, usw. Tagen seit Versuchsbeginn. Die Setzungsbewegung ist in der Anfangsphase insbesondere im unteren Teil recht heftig und klingt im Verlauf von 80 Tagen





stark ab. Die Berechnungen erfolgten nach Ermittlung der Zeit-Tiefenfunktion der Trockenraumdichte mit Hilfe von Gleichung (6), die mit einem expliziten Finite-Differenzenverfahren gelöst wurde.

Abb. 5 zeigt Ergebnisse eines Modellvergleichs. Die Eingabeparameter sind an Meßdaten orientiert, die an dem Versuchslysimeter in Abb. 5 gewonnen wurden. Die beiden Modelle unterscheiden sich lediglich in der Berücksichtigung bzw. Vernachlässigung des Setzungsterms in Gleichung (5).

Als Anfangsbedingung wurde eine Saugspannung von 100 cm Wassersäule gewählt. Am oberen Rand wurde eine Flußrate von 1 mm/d vorgegeben. pF-Kurven und k- $\Theta$ -Beziehungen sind zeitlich variabel und folgen exponentiell abklingenden Beziehungen. Die Laufzeit beträgt 30 Tage. In Abb. 5 ist der Verlauf der kumulativen Versickerungen dargestellt. Es zeigt sich, daß bei Vernachlässigung des Setzungsterms die Sickerung an der Modelluntergrenze stark unterschätzt wird. Dies kann z. B. zu erheblichen Fehlbeurteilungen von Stoffeinträgen ins Grundwasser führen.

### Symbolliste

·• .

|    | ΒV   | : | Ξ   | Bodenvolumen                      |
|----|------|---|-----|-----------------------------------|
|    | Н    | : | =   | Gesamtpotential                   |
|    | SV   | : | . = | Substanzvolumen                   |
|    | TD   | : | =   | Trockenraumdichte                 |
|    | e    | : | =   | Porenzahl                         |
|    | h    | : | =   | Matrixpotential                   |
|    | k    | : | =   | Wasserleitfähigkeit               |
|    | ñ    | : | =   | Normaleneinheitsvektor            |
|    | q    | : | =.  | Darcy-Fluß                        |
|    | t    | : | =   | Zeit                              |
|    | vz   | : | =   | vertikale Teilchengeschwindigkeit |
| x, | y, z | : | =   | Raumkoordinaten                   |
|    | θ    | : | =   | vol. Wassergehalt                 |
|    |      |   |     |                                   |

(Querstriche über den Symbolen bedeuten Mittelungen bzw. Zwischenwerte)

## Schriftenverzeichnis

- HORNUNG, U. & MESSING, M. (1984): Poröse Medien Methoden und Simulation: 4—17; Kirchzarten (Verlag Beiträge zur Hydrologie).
- LAMBE, T. & WHITMAN, R. V. (1969): Soil Mechanics: 274—277; New York, London, Sydney, Toronto (John Wiley & Sons, Inc.).
- KIRKHAM, D. & POWERS, W. L. (1972): Advanced Soil Physics: 235—245; New York (Wiley Interscience).
- NARASIMHAN, T. N. & WITHERSPOON, P. A. (1977): Numerical Model for Saturated-Unsaturated Flow in Deformable Porous Media, 1, Theory. — Water Resourc. Res., 13 (3): 657—667; Washington.
  - —, & EDWARDS, A. L. (1978): Numerical Model for Saturated-Unsaturated Flow in Deformable Porous Media, 2, The Algorithm. Water Resourc. Res., 14(2): 255—261; Washington.
- PHILIP, J. R. (1969): Hydrostatics and Hydrodynamics in Swelling Soils. Water Resourc. Res., 5 (5): 1070—1077; Washington.

--

.

•

. . .

.

# Ungesättigte quartäre Kiese und ihre Bodenauflage als Regelglieder der Grundwasserneubildung

GABRIEL NEMETH, BRODER MERKEL & PETER UDLUFT \*)

Water management, soils, moisture, physicochemical properties, leakage, capillary waters, pore pressure, unsaturated zone, gravel, glaciofluvial environment, aquifers, porosity, clastic sediments, natural recharge

Alpenvorland (Munich Gravel Plain), Bavaria

K u r z f a s s u n g : Die Kenntnis des Sickerverhaltens fluvioglazialer Kiese des Alpenvorlandes ist für die Belange des Grundwasserschutzes von besonderer Bedeutung. Zur Erforschung der ungesättigten Leitfähigkeit wurde ein 10 m tiefer begehbarer Schachtbrunnen, bestückt mit horizontalen Sondenrohren, gebaut. Elektronische Druckaufnehmertensiometer erlaubten es, Sickerbewegungen über die gesamte ungesättigte Zone zu beobachten. Es zeigt sich, daß die Sickerprozesse in den grobkörnigen Schottern innerhalb einer Bandbreite von nur wenigen Prozent Feuchteänderungen ablaufen. Bereits geringe Erhöhungen des Feuchtegehaltes können zu starken Zunahmen der vertikalen Abstandsgeschwindigkeit führen, bis Werte in die Größenordnung der gesättigten Leitfähigkeit erreichen werden. Dabei ist die dünne Bodenauflage wegen ihres mehrfach höheren Speichervermögens ein entscheidendes Regelglied innerhalb dieses Systems. Auch Temperaturänderungen spielen wegen ihres Einflusses auf die Viskosität des Sickerwassers eine wichtige Rolle. Ereignisbezogene Betrachtungen von Sickervorgängen zeigen neue Ansätze zur Beurteilung der Umweltempfindlichkeit grobporiger Lockergesteinsaquifere.

#### [Unsaturated Quaternary Gravels and their Soil Cover as Regulative Factors of Groundwater Renewal]

A b s t r a c t : The knowledge of seepage processes in the unsaturated fluvio-glacial gravels of the Munich Gravel Plain is significant for groundwater protection. To study the unsaturated permeability a ten meter deep accessable shaft with tensiometers placed at the end of horizontal probe tubes was built, allowing a study of seepage fronts along the whole depth of the unsaturated zone. Results have shown that vertical seepage in the course-grained gravels takes place in a narrow band of only a few percent moisture content. A slightly higher moisture content in the gravel leads to an extreme increase in the seepage velocity up to the dimensions of saturated flow. The soil cover has an important regulating function in the system due to its much larger

<sup>\*)</sup> Anschrift der Autoren: Dipl. Geol. G. NEMETH, Dr. B. MERKEL, Priv. Doz. Dr. P. UDLUFT, Lehrstuhl für Hydrogeologie und Hydrochemie der Technischen Universität München, Marchioninistr. 17, 8000 München 70.

storage capacity. Temperature variations also play an important role because of their effect on the viscosity of the seepage water. Event — related studies of seepage processes show new aspects for judging the environmental sensitivity of course — grained gravel aquifers.

# 1. Einleitung

Bestimmende Faktoren für die Qualität eines Grundwassers sind die physikalischen Eigenschaften und die geochemische Zusammensetzung des ungesättigten Bereiches. Beide Komponenten sind ausschlaggebend für die Empfindlichkeit des Systems gegenüber anthropogenen Einflüssen. Die Lösungs- und Abbauvorgänge auf dem Weg vom Niederschlag zum Grundwasser sind in hohem Maße von dem Zeitfaktor und somit der Sickergeschwindigkeit abhängig (NEMETH 1983).

Die hier dargestellten Untersuchungen befassen sich mit dem ungesättigten Bereich der quartären Carbonatschotter in der Münchener Schotterebene und sind Ergebnisse eines weit gefächerten Untersuchungsprogrammes an dem begehbaren Schachtbrunnen des Lehrstuhls für Hydrogeologie der TU München.

Der technische Ausbau des Schachtes ist an anderer Stelle eingehend beschrieben worden (MERKEL et al. 1982). Zur Verfolgung des Feuchtetransportes sind 7 Meßebenen zwischen 0,2 m und 9 m vorhanden, in denen jeweils drei horizontal von der Schachtwandung ausgehende Sondenrohre (1,5 m Länge) mit elektronischen Druckaufnehmertensiometern bestückt sind. Die Meßwerte werden alle 2 Stunden von einem Rechner abgefragt und gespeichert, was eine hohe zeitliche Auflösung gewährleistet. Niederschlag und Verdunstung werden durch eine Klimastation, Änderungen des Grundwasserstandes über einen Pegel im Boden des Schachtes registriert.

#### 2. Aufbau der Sickerstrecke

Die Kiese in der Umgebung des Schachtbrunnens haben eine Mächtigkeit von knapp 13 Meter, wovon ca. 1 m oberhalb des als Stauhorizont fungierenden Tertiärs mit Grundwasser erfüllt ist. Struktur und Textur der Kiese zeigen die für fluviatile Kiese typischen, von Schüttungsgeschwindigkeiten abhängigen Schwankungen; makroskopisch kann aber der Sickerkörper als relativ homogen angesehen werden. Zwei auffällige Merkmale sind zu erwähnen: Eine ca. 50 cm mächtige, wesentlich sandigere Lage zwischen 6 m und 7 m und eine darunterliegende etwas mächtigere Nagelfluhbank. Beide Lagen haben wahrscheinlich keine größere Erstreckung. Die Kiese sind überlagert durch eine nur ca. 30 cm mächtige, humus- und skelettreiche Rendzina ohne B-Horizont.

Der Schluffanteil der Kiese liegt durchweg immer unter 5 %, der Sandanteil im Durchschnitt bei 20 %. Diese Kornverteilung (Abb. 1) ist typisch für die oberen 6-7 m der Kiese, nur der Anteil an Grobsand schwankt etwas stärker in den einzelnen Lagen. Bei diesem geringen Feinkornanteil haben die Kiese erst durch die große Mächtigkeit ein bedeutendes Speichervolumen. Es stellt sich die Frage, in welcher Art und Weise sie von Sickerfronten durchflossen werden und welche Rolle der zwar sehr viel dünnere, aber viel aufnahmefähigere Bodenhorizont dabei spielt.

# 3. Bestimmung des Feuchtegehaltes

Um quantitative Aussagen über die Feuchteverteilung im Boden machen zu können, müssen die von uns gemessenen Saugspannungen mit Hilfe von Entwässerungskurven in Relation zu Feuchtegehalten gesetzt werden. Da dies bei den Kiesen mit den üblichen Stechzylindermethoden nicht möglich ist, mußte hierfür ein eigenes Verfahren entwickelt werden (BLÄSIG, MERKEL & UDLUFT 1984). Mit Hilfe eines wägbaren Lysimeters kann für Proben mit größerem Volumen die Abhängigkeit zwischen Wassergehalt und ungesättigter Leitfähigkeit ermittelt werden. Die Proben werden bei einem leichten Wasserüberstau vorsichtig eingefüllt und verdichtet, um Lufteinschlüsse zu vermeiden. Mit der Präzionswaage können bei einer Gesamtbelastbarkeit von 60 kg Wasserverluste von  $\pm 1$  ml gemessen werden. Die Saugspannung wird über eine hängende Wassersäule geregelt.



Abb. 1: Mit einem wägbaren Lysimeter gewonnene Entwässerungs- und Bewässerungskurve einer Kiesprobe aus 5 m Tiefe in der Umgebung des Schachtbrunnens. Als Vergleich eine aus der Kornverteilung berechnete Entwässerungskurve.

Mit eingebauten Druckaufnehmer-Tensiometern wird die Saugspannungsverteilung innerhalb des Lysimeters gemessen. Für eine Anzahl von Versuchen mit Modellkorngemischen wurde eine multiple lineare Regressionsanalyse durchgeführt, mit der für Modellberechnungen das Entwässerungsverhalten eines natürlichen Kieses an Hand der Kornverteilungskurve errechnet werden kann (BLÄSIG, MERKEL & UDLUFT 1984). Der Feuchtegehalt für bestimmte Saugspannungen wird dabei als Funktion der prozentualen Anteile von Schluff sowie Grob-, Mittel- und Feinsand berechnet.

Die Abbildung 1 zeigt einen Vergleich zwischen der tatsächlichen und der berechneten Entwässerungskurve für eine Kiesprobe aus 5 m Tiefe, die typisch ist für die meisten Horizonte in der Umgebung des Schachtbrunnens. Die Übereinstimmung ist gut, abgesehen von einer Unstetigkeit im mittleren Bereich der gemessenen Kurve, die von der berechneten nicht nachgebildet wird. Dies beruht auf dem sich deutlich in ein langsames und ein schnelles System aufteilenden Entwässerungsverhalten der quartären Kiese. Ein Vergleich der Ent- und Bewässerungskurven aus allen Versuchen zeigt einen merklichen Hystereseeffekt, wobei allerdings zu berücksichtigen ist, daß in der Natur die Bewässerung in der Regel von oben, im Laborversuch aber von unten erfolgt.

# 4. Einflußfaktoren bei der vertikalen Sickerung

# 4.1. Speicherfähigkeit der Kiese

Außerhalb der Verdunstungszone (max. 1 m) treten in den Kiesen Saugspannungswerte zwischen 10 und 80 hPa auf. Man kann an Hand der Entwässerungskurve sehen, daß sich Wassergehalte in einem ganz engen Bereich zwischen 4 und 8 Vol % bewegen. Bei weniger als 4 Vol % Feuchte ist der hydraulische Kontakt zwischen den wassergefüllten Poren über längere Strecken nicht mehr gegeben, so daß die Wasserleitfähigkeit gegen Null geht und keine Entwässerung mehr stattfindet. Die Kapillarspannung wird daher nie größer als 80—100 hPa. Wassergehalte über 7—9 Vol % treten dagegen nur bei extremen Ereignissen sehr kurzfristig auf, da in diesem Bereich die Leitfähigkeit viel höher liegt als die über den Niederschlag mögliche Wasserzufuhr.

Die Vertikalsickerung in den Kiesen unterliegt extremen Schwankungen. Sie wird von Feuchteschüben bestimmt, die durch relativ geringe Erhöhung des Feuchtegehaltes ausgelöst werden, wie auch Abb. 2 deutlich zeigt.

Bei einem noch nicht abgeschlossenen Versuch zur Frage der vertikalen Abstandsgeschwindigkeit wurde eine Tracermischung (Tritium, Uranium, Eosin) in den Boden in der Umgebung des Schachtes flächendeckend aufgebracht (EICHINGER et al. 1984). Die Abnahme der Tritiumkonzentration in 1 m Tiefe bzw. ihre Zunahme in 6 m Tiefe geht stufenweise vonstatten und ist stark an Feuchtespitzen gebunden. Dazwischen ist in 1 m Tiefe sogar öfter eine leichte Zunahme der Konzentration festzustellen, bedingt durch Verdunstung und durch Diffusion aus den höher konzentrierten Feinporenwässern während der Stillstandsphasen.



Abb. 2: Gegenüberstellung der Ganglinie der Tritium-Tracerkonzentration im Sickerwasser und der Kapillarspannung in 1 und 6 m Tiefe.

4.2. Bodentemperatur

Die Abhängigkeit des K<sub>f</sub>-Wertes von Temperatur und Dichte des Wassers gibt Gleichung (1):

$$K_{f} = K \frac{\text{Dichte}}{\text{Viskosität}}$$
(1)

Tabelle 1: Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Wasser

| Temperatur<br>(°C) | Viskosität<br>(H <sub>2</sub> O) |
|--------------------|----------------------------------|
| 0                  | 1,792                            |
| 10                 | 1,307                            |
| 20                 | 1,002                            |
| 30                 | 0,797                            |
|                    |                                  |

Daher spielen Temperaturänderungen, vor allem die erheblichen jahreszeitlichen Schwankungen in den oberen Metern, eine wichtige Rolle bei den Fließvorgängen in der ungesättigten Zone.

Der K<sub>f</sub>-Wert ist umgekehrt proportional zu der Viskosität; bei Temperaturschwankungen zwischen 0°C und 25°C, wie sie in dem obersten 1 m auftreten können, erreicht dieser Effekt den Faktor 2 (Tab. 1). Auswirkungen in dieser Größenordnung sind schon in Laborversuchen experimentell nachgewiesen worden (CASSEL et al. 1969).

Der Einfluß der Temperatur auf die Feuchtegehaltsänderungen in den oberen Dezimetern ist in Abb. 3 erkennbar. In den Sommermonaten sind die Spitzenwerte der Feuchtegehalte immer etwas niedriger als die, die im Winter erreicht werden; im Sommer fließen die Feuchtespitzen auch etwas schneller ab. Dies wird auch deutlich an den steileren Auslaufkurven in den Sommermonaten. Der noch höhere Gradient im Juli 1983 ist auf Verdunstung zurückzuführen.



Abb. 3: Ganglinien der Temperatur und Kapillarspannung in 50 cm Tiefe.

4.3. Oberboden

Dem humusreichen Oberboden kommt trotz seiner geringen Mächtigkeit von nur ca. 30 cm eine wichtige Steuerfunktion bei der Versickerung zu.

Bei den im Versuchsgelände auftretenden Saugspannungen von 0—1000 hPa (0—3 pF) schwanken die Wassergehalte zwischen 25 und 45 Vol %. Das bedeutet, daß die Aufnahmefähigkeit des Bodens ca. 5 mal höher ist als die des Kieses, dessen Wasser-



Abb. 4: Gegenüberstellung von Entwässerungskurven für den Kies und den organischen Oberboden.

gehalt in einer Bandbreite zwischen 4 und 8 Vol % liegt (Abb. 4). Man sieht auch, daß die Wasserabgabe wesentlich gleichmäßiger erfolgt als bei den schnell entwässernden Kiesen.

An Hand eines Detailausschnittes des letzten Jahres soll die Pufferwirkung des Oberbodens für den Wasserhaushalt der ungesättigten Zone gezeigt werden. Die Abbildung 5 zeigt einen Zeitraum im August 1984, an dessen Anfang nach einer Trockenzeit innerhalb von einer Woche ca. 100 mm Niederschlag fielen. Der Oberboden bis 20 cm Tiefe hatte hier bei einer Saugspannung von ca. 100 hPa eine berechnete Aufnahmekapazität von 32 mm. Nach einem Eintrag (Niederschlag minus Verdunstung) von etwa 30 mm geht der Saugspannungswert auf quasi Sättigung zurück. Bis in 50 cm Tiefe steht ein berechneter Bedarf von 53 mm einem tatsächlichen Eintrag von 50 mm bis zum Erreichen des Feuchtemaximums gegenüber. Solche Bilanzrechnungen werden in größerer Tiefe wesentlich komplizierter, da die Kiese bei Feuchtegehalten von mehr als 20-30 hPa sehr rasch wieder nach unten entwässern. Der Boden hält die Feuchtigkeit wesentlich länger und trocknet erst durch die Wirkung der Verdunstung stärker aus, wie an den Tagesganglinien etwa ab dem 18.8. zu sehen ist. Ist der Oberboden erst einmal gesättigt, so wirken sich weitere Ereignisse ebenfalls sehr schnell in die Tiefe aus; die Feuchtefront braucht nur ca. 2 Tage von 0,5 m bis 6 m Tiefe. Daß es noch schneller fortschreitende Sickeranteile gibt, die von Tensiometern nicht erfaßt werden, zeigt das fast spontane Ansteigen des Grundwassers am 11.8.84, noch bevor die Tensiometer in 2 m Tiefe reagiert hatten.



Abb. 5: Reaktion der Kapillarspannungen in 4 Tiefen und des Grundwasserspiegels auf eine Niederschlagsperiode im August 1984.

# 5. Zusammenfassung

In der Abbildung 6 sind die Vorgänge der Wasserbewegung zwischen Atmosphäre und Grundwasser schematisch dargestellt. An den aufgeführten Parametern für die einzelnen Horizonte wird deutlich, daß bei einem Transportmodell im Bereich unge-



Abb. 6: Schematische Darstellung der Wasserbewegung von der Atmosphäre über die ungesättigte Zone bis zum Grundwasser in der Münchener Schotterebene mit den dazugehörigen Kenngrößen.

 $\begin{array}{l} GWN = Grundwasserneubildung; \ V_p = Porenvolumen; \ \psi \ Kapillarspannung; \\ K_\psi = ungesättigte Wasserleitfähigkeit; \ V_{aq} = gesättigter Porenanteil; \\ v_a = Abstandsgeschwindigkeit; \ v_f = Filtergeschwindigkeit; \ \widetilde{V}_p = nutzbares Porenvolumen. \end{array}$ 

sättigter Kiese die oben genannten Faktoren eine wichtige Rolle spielen. Temperatureinflüsse, das deutlich unterschiedliche Entwässerungsverhalten von Oberboden und darunterliegenden Kiesen sowie unterschiedliche Kornverteilungen innerhalb des Kieskörpers müssen dabei berücksichtigt werden. Diese Faktoren haben wiederum Auswirkungen auf chemische Gleichgewichte im Sickerwasser.

Die geringe Speicherfähigkeit der ungesättigten Kiese und das dadurch bedingte sehr ungleichmäßige Sickerverhalten muß bei Überlegungen hinsichtlich des Grundwasserschutzes berücksichtigt werden. Es darf nicht von den mit Tracermethoden ermittelten durchschnittlichen Sickergeschwindigkeiten von einigen Metern pro Jahr ausgegangen werden, da bei größeren Niederschlagsereignissen die vertikale Abstandsgeschwindigkeit einige Größenordnungen höher sein kann. Die fluviatilen Kiese bieten auch bei größerer Mächtigkeit bei Umwelt-Unfällen nur einen geringen Schutz für das Grundwasser.

## 6. Schriftenverzeichnis

- BLÄSIG, H., MERKEL, B. & UDLUFT, P. (1984): Untersuchungen zum Entwässerungsverhalten von quartären Kies- und Sandgemischen. — Z. Wasser Abwasserforsch., 17: 1—6, 7 Abb., 2 Tab.; Weinheim.
- CASSEL, D. K, NIELSEN, D. R. & BIGGAR, J. W. (1969): Soil-Water Movement in Response to Imposed Temperature Gradients. — Soil. Sci. Soc. Amer. Proc., 33: 493—500, 10 Abb., 4 Tab.; Madison, Wis.
- EICHINGER, L., MERKEL, B., NEMETH, G., SALVAMOSER, J. & STICHLER, W. (1984): Scepage Velocity Determinations in Unsaturated Quaternary Gravel. — Proc. Int. Symposium RIZA, 1: 303—313; 5 Abb., 1 Tab.; München.
- MERKEL, B., NEMETH, G., UDLUFT, P. & GRIMMEISEN, W. (1982): Hydrogeologische und hydrochemische Untersuchungen in der ungesättigten Zone eines Kiesgrundwasserleiters. Teil I: Entwicklung und Erstellung eines begehbaren Probenahmeschachtes zur Boden-, Wasserund Luftuntersuchung. — Z. Wasser Abwasserforsch., 15, 4: 191—195, 6 Abb., 1 Tab.; Weinheim.
- NEMETH, G. (1983): Das Verhalten von Sickerfronten in ungesättigten Kiesen der Münchener Schotterebene. — Z. dt. geol. Ges., 134: 657—668, 8 Abb.; Hannover.

. :

# Die Bedeutung der ungesättigten Zone im nordalpinen Raum

DIRK EDEN & KARL-HEINZ PRÖSL\*)

Environmental geology, unsaturated zone, land use, flysch, Helvetian, hydrologic cycle, river discharge (interflow), surface water, ground water, damage, chemical reaction, soils, compaction, influence, human activity, representative basins, protection

Bavarian Alps (Röchenbach, North Alpine Region), Bavaria

K u r z f a s s u n g : Die entscheidende Bedeutung der ungesättigten Zone im Wasserhaushalt alpiner Gebiete liegt in ihrer Regelfunktion für den gesamten Abfluß und in ihrer Rolle als Wasserspeicher für die Verdunstung. Die Feuchtevariationen der ungesättigten Böden und Deckschichten stehen in engem Zusammenspiel mit Kleinklima, Vegetation, Relief und Exposition. Ebenso wie gebräuchliche Abflußzerlegungen in Oberflächenabfluß, Interflow und Grundwasserabfluß nicht anwendbar sind, muß auch die Verdunstung streng in Abhängigkeit von Relief und Vegetation betrachtet werden. Die Erhaltung dieses labilen Gleichgewichts ist von großem wasserwirtschaftlichem Interesse. Schäden, die zur Reduzierung von Speicherkapazitäten bis zu 300 mm und zu Bodenverdichtungen bis zu 16 % führten, sind durch anthropogene Eingriffe bereits überall zu beobachten.

#### [The Importance of the Unsaturated Zone for the North Alpine Region]

A b s t r a c t : The decisive importance of the unsaturated zone for the waterbalance of Alpine regions is due to its controll function for both the total discharge as well as the evapotranspiration. The moisture variation in the unsaturated soils and Deckschichten is closely tied to the microclimate, vegetation and exposure. Routine methods of run-off separation into surface, interflow and groundwater components cannot be deplayed. Evapotranspiration must also be seen as a factor of topography and vegetation. The preservation of this unstable equilibrium is a vital interest of water management. Damage leading to a reduction of the storage capacity up to 300 mm and a soil compression of 16 % has been widely observed.

<sup>\*)</sup> Anschrift der Autoren: Dr. DIRK EDEN, Lehrstuhl für Hydrogeologie und Hydrochemie der Technischen Universität München (Vorstand o. Prof. Dr. K.-E. QUENTIN), Marchioninistr. 17, 8000 München 17 und Dr. KARL-HEINZ PROSL, WATEC GmbH, Ingenieurgesellschaft für Hydrogeologie und Hydrochemie mbH, Marktpl. 5, 8015 Markt Schwaben.

# 1. Einleitung

Grundwasseraquifere der Alpen werden immer mehr zur Wasserversorgung von Gemeinden und Städten herangezogen. Trotzdem nimmt die hydrologische Forschung im alpinen Bereich der Bundesrepublik Deutschland nur einen untergeordneten Stellenwert ein. Aber gerade dieser Bereich bedarf einer sehr gründlichen Analyse der Systemzusammenhänge, da sich in dem geologisch und morphologisch sehr jungen Gebirge die Eingriffe des Menschen katastrophal und irreversibel auswirken können. Die anthropogenen Einflüsse bewirken vor allem in kleinen Einzugsgebieten direkte Veränderungen des Wasserhaushalts, der im alpinen Bereich entscheidend von den Feuchtevariationen der ungesättigten Zone geprägt wird.

Im folgenden Beitrag soll die Stellung der ungesättigten Zone im nordalpinen Raum, sowie das enge Zusammenspiel zwischen Substrat, Wasserhaushalt, Klima, Relief und Vegetation beschrieben werden. Dies geschieht an Beispielen aus den Bayerischen Alpen, wobei aber Karstgebiete mit ihrer speziellen Problematik ausgespart bleiben.

## 2. Aufbau der ungesättigten Zone

# 2.1. Naturraum der Nordalpen

Der nordalpine Raum setzt sich in seinen bayerischen Anteil aus mehreren E-Wverlaufenden Gebirgszügen zusammen, aufgebaut aus den geologischen Einheiten Flysch, Helvetikum und Nördliche Kalkalpen. Dazu tritt eine für den Wasserhaushalt bedeutende Klimazonierung sowohl in horizontaler, als auch in vertikaler Richtung hinzu. Diese Grobgliederung wird überlagert von einem kleinklimatischen Muster, das trotz jährlich unterschiedlichem Wetterablauf eine hohe Stetigkeit besitzt. Das hydrologische Jahr kann in drei Phasen eingeteilt werden:

- Winter mit Schneedeckenaufbau und Schneeschmelze (November bis Mai)
- Sommer mit einem Niederschlagsmaximum im Juni/Juli
- sommerlich/herbstliche Trockenphasen mit niedrigsten Abflüssen (August bis Oktober)

Hand in Hand mit der klimatischen Zonierung geht eine Differenzierung der Vegetation, wobei das natürliche Vegetationsmuster durch den Einfluß des Menschen bereits stark verändert wurde. So sind von der ursprünglichen Waldfläche nur noch 50-70% erhalten; dabei ist ein anthropogen bedingtes Überwiegen der Fichte zu beobachten. Die Tallagen sind waldfrei und werden intensiv genützt. Ebenso ist die Waldgrenze, die im nordalpinen Bereich bei 1700 bis 1800 m ü. NN liegt, durch den Bau von Skipisten unterbrochen oder auch tiefergelegt. Zusammen mit der intensiv betriebenen Almwirtschaft führt dies zur Vernichtung der ursprünglichen Vegetation sowie der bestehenden natürlichen Bodenentwicklungen.

Das Zusammenwirken dieser Faktoren führt im Verband mit dem Hochgebirgsklima zu einer rezenten morphodynamischen Weiterentwicklung des alpinen Raumes. Sie dauert seit Ende des Tertiärs an, erreichte in den quartären Kaltphasen zeitweilige Höhepunkte und ist noch nicht abgeschlossen. Diese junge Entwicklung bedingt eine starke Labilität vor allem der oberflächennahen und somit der Verwitterung ausgesetzten Bereiche, die im wesentlichen den ungesättigten Bereich mit seinen hydrologischen Systemen bilden.



Abb. 1: Schematischer Aufbau der ungesättigten Zone in einem alpinen (oben) und in einem außeralpinen Einzugsgebiet (unten).

Die ungesättigte Zone baut sich generell aus den Boden- und Deckschichtenauflagen, sowie aus dem unterlagernden Festgesteinskörper auf (Abb. 1). In den höheren Lagen (alpin, subnival) stellt dabei der Festgesteinskörper bei tiefliegendem Grundwasserspiegel den wesentlichen Anteil, während in den im folgenden vorrangig beschriebenen montanen und subalpinen Lagen die ungesättigte Zone von der Bodenund Deckschichtenauflage gebildet wird. Die bestimmenden Faktoren für die Ausbildung und den Wasserhaushalt der ungesättigten Zone sind neben großklimatischer Lage, Geochemie und Tektofacies des Ausgangsgesteins vor allem Höhe und Exposition. Sie sind ebenso bestimmend für das Standortklima und die Ausbildung der Vegetation. Keiner dieser Faktoren kann für sich alleine betrachtet werden, sie beeinflussen sich gegenseitig und stehen in engem Wechselspiel miteinander.

Die Deckschichten bestehen im bayerischen Alpenraum aus quartären Lockergesteinen, im wesentlichen Hangschutt, Moräne, fluviatile Schotter und Seesedimente, die in enger horizontaler und vertikaler Verzahnung vorliegen. Generell überwiegen



Abb. 2: Abhängigkeit der Bodenentwicklung von Exposition und Lufttemperatur (NEUWINGER 1984).

dabei die grobklastischen Sedimente wie Schuttdecken und Schotter. Große Bereiche der montanen und subalpinen Stufen sind von autochthonen Böden bedeckt. Die Standortabhängigkeit der natürlichen Bodenentwicklung von Exposition und Lufttemperatur wurde von NEUWINGER (1984) in der Innsbrucker Nordkette (Abb. 2) und von PROCHER (1983) in den Lenggrieser Bergen demonstriert (Abb. 3). An Hauptdolomitstandorten kann die Bodendifferenzierung vom Initialstadium der Protorendzina hang-



Abb. 3: Bodenentwicklung im Einzugsgebiet des Schwarzenbachs / Bayerische Kalkalpen (PROCHER 1983).

abwärts übergehen zu Mullartiger Rendzina und Mullrendzina (PROCHER 1983). Feuchte oder schattige Lagen zeigen häufig Alpine Pechrendzinen mit hohem Anteil von nicht abgebautem Rohhumus (Abb. 3). Ein wichtiges Kennzeichen der Böden ist ihr Skelettreichtum, verbunden mit hoher Speicher- und Infiltrationskapazität. Als Folge extensiver Nutzung, auch Wald- und Weidewirtschaft kommt es aber zu Humusverlusten und zur Reduzierung des Porenanteils. Damit eng verbunden sind Zunahme des Oberflächenabflusses und steigende Erosionsraten.

# 3. Hydrologische Bedeutung der ungesättigten Zone

# 3.1. Niederschlag und Abfluß

Die große Bedeutung der ungesättigten Zone für den Wasserhaushalt alpiner Gebiete liegt in ihrer direkten Regelfunktion für den gesamten Abflußprozeß. Entscheidenden Einfluß übt dabei die Dominanz der Hanglagen aus. Da die guartären Deckschichten meist ein bis zwei Zehnerpotenzen höhere Wasserleitfähigkeiten besitzen als der Festgesteinsuntergrund (Tab. 1), läuft nahezu das gesamte hydrologische Geschehen innerhalb der Lockergesteinszone ab. Bei der Infiltration des Niederschlags spielt die Ausbildung des Makroporenraumes der Böden eine große Rolle. Vom infiltrierten Niederschlag fließen nur 25-35 % des Gesamtabflusses direkt dem Gerinne zu, dieser Anteil nimmt dabei seinen Weg über dieses Makroporensystem und/oder fließt an der Grenzschicht Oberboden zu tieferer Deckschicht hangparallel ab. Der größere Teil des infiltrierten Niederschlags sickert in die tieferen Deckschichtenbereiche oder in das Mittel- bis Feinporensystem, verdrängt das sich dort befindliche Sickerwasser und kommt selbst nur sehr verzögert zum Abfluß. Die Komponenten von Abflußganglinienseparationen können somit nicht mit Oberflächenabfluß, Interflow und Grundwasser gleichgesetzt werden, sondern sind als Interflow oder Deckschichtenabflüsse mit verschiedenen Verzögerungszeiten anzusehen (EDEN 1985). Die "Knickpunkte" der Abflußkurven werden dabei von den entwässernden unterschiedlichen Deckschichtensubstraten als auch von det Variation der Beziehung ungesättigte Leitfähigkeit — Bodenfeuchte hervorgerufen. Echter Festgesteinsabfluß stellt nur einen sehr geringen Anteil am Gesamtabfluß

Tab. 1: Durchlässigkeiten verschiedener Deckschichten- und Gesteinseinheiten (Kreidenbachgebiet, Röthenbachgebiet).

| Rendzina             | 9 * 10 <sup>-5</sup> | (m/s) |  |
|----------------------|----------------------|-------|--|
| Hauptdolomitschutt   | 5 * 10 <sup>-5</sup> |       |  |
| Braunlehm            | $1 * 10^{-6}$        |       |  |
| Alpiner Hauptdolomit | $1-5 \times 10^{-6}$ |       |  |
| Flyschmergel         | ca. 10 <sup>-7</sup> |       |  |
|                      |                      |       |  |

Die Ganglinienseparation der Abflußrezessionskurve mit Hilfe von Sauerstoff-18 Isotopenbestimmungen (Abb. 4) zeigt die nochmalige Differenzierung der schnelleren Abflußkomponente in direkt dem Gerinne zufließenden Niederschlag (ereignisbezogener Abfluß) und einen aus dem schnell drainenden Speicher verdrängten "älteren" Sickerwasseranteils.

Ein weiteres Beispiel wird durch einen Markierungsversuch innerhalb der ungesättigten Zone demonstriert, bei dem sich die Beprobung über einen Zeitraum von



Abb. 4: Abflußkomponententrennung für ein Abflußereignis im Einzugsgebiet des Kreidenbaches (Mittenwald/Oberbayern).





1,5 Jahren erstreckte (Abb. 5). Nach einem ersten "Tracerpeak" war zuerst ein Rückgang der Konzentrationen (sowohl bei Eosin als auch bei Uranin) zu beobachten. Danach wurde aber mit jedem stärkeren Niederschlag erneut markiertes Wasser aus der Boden-und Deckschichtenzone ausgespült. Nach der Schneeschmelze des Jahres 1982 gingen die Konzentrationen dann wieder auf ihre "Nullwerte" zurück. Dies bestätigt auch die aus Isotopenuntersuchungen bekannte Tatsache (PRösL et al. 1984), daß im Winter und während der Schneeschmelze eine nahezu vollständige Erneuerung des Boden- und Deckschichtenwassers stattfindet.

# 3.2. Verdunstung, Abfluß und Exposition

Aufgrund der relativ geringen Mächtigkeit der quartären Deckschichten wird der gesamte Abflußvorgang von der Verdunstung beeinflußt, die ihren Einfluß über die tiefgreifende Durchwurzelung der Vegetation ausübt. Verbindendes Glied ist dabei die ungesättigte Leitfähigkeit der Lockergesteinsauflage. Aufgrund der kleinräumigen Klima- und Reliefwechsel ist bei einfacher Berechnung mit großen Fehlern bei der Bestimmung der Verdunstung und damit der Wasserhaushaltsterme zu rechnen.



Abb. 6: Gebietsverdunstung alpiner Einzugsgebiete und Verdunstungsverteilung in einem Kleineinzugsgebiet (Kreidenbachgebiet).

Dies soll an verschiedenen Beispielen aus dem alpinen Bereich erläutert werden (Abb. 6). Betrachtet man die Gesamtverdunstung des Alpenraumes und auch des Nordalpenraumes, so ergeben sich Verdunstungswerte zwischen 500 und 600 mm/a, je nach Seehöhe (BAUMGARTNER et al. 1983). Bei kleinen bewaldeten Einzugsgebieten (z. B. im Alpenpark "Königsee", ENDERS 1979 oder im Kreidenbachgebiet bei Mittenwald) macht sich durch höhere Verdunstungsraten deutlich der Einfluß der Vegetation und des teilweise steilen Reliefs bemerkbar.

Geht man noch weiter ins Detail und bestimmt die Verdunstungsverteilung innerhalb dieser Kleineinzugsgebiete, so läßt sich eine Relief- und Expositionsabhängigkeit erkennen, die sich nicht mehr auf einfache Weise mit der allgemeinen Abhängigkeit von der Seehöhe erklären läßt (Abb. 6). Die niedrigsten Verdunstungswerte finden wir hier nicht im Gipfelbereich, sondern in nischenartigen und schattigen Lagen des Mittellaufes (Beispiel Kreidenbachgebiet/Mittenwald). Der Gipfelbereich dagegen zeigt aufgrund seiner windexponierten Lage nahezu ähnlich hohe Werte wie der sonnige und wärmere Unterlaufbereich.



Abb. 7: Abflußverhalten des Röthenbachgebietes.

Verdunstungsberechnungen großer Einzugsgebiete ergeben immer integrierende Werte über Flächen verschiedener Verdunstungsintensität, während bei kleinen Einzugsgebieten niedrigere (z. B. versiegelte Flächen) oder höhere Werte (z. B. dicht bewaldet) auftreten können. Es läßt sich so ein enges Zusammenspiel zwischen den meteorologischen Parametern einerseits und den Systemparametern Relief, Exposition, Vegetation und Geologie andererseits erkennen. Dieser gebietsweise sehr differenzierte Einfluß auf den Wasserhaushalt und auf die Ausbildung der ungesättigten Zone läßt sich am Gesamtabflußverhalten eines Flyscheinzugsgebietes, in dem diese Parameter verarbeitet wurden, zeigen (ILLING 1983). Im Abflußverhalten des Röthenbachgebietes (Allgäu) ist deutlich die generell geringere Abflußverzögerung der überwiegend Nbis NW-exponierten Hänge zu erkennen (Abb. 7). Bedingt durch geringere Verdunstungsraten tritt hier ganzjährig Staunässe auf und trotz gleichem geologischem Festgesteinsuntergrund wie auf der Nordseite kommt es zur Ausbildung tonigerer Deckschichten und vergleyter Böden.

# 3.3. Einfluß morphologischer und geologischer Faktoren

Der Wasserhaushalt der ungesättigten Zone und die Grundwassererneuerung sind eng mit Relief und Höhenlage verknüpft. In den höheren Lagen, in denen sich die ungesättigte Zone aufgrund des tiefliegenden Grundwasserspiegels bis in das Festgestein erstreckt, können nach Aufnahme durch die Böden und Deckschichten hohe Niederschlagsmengen an das Festgestein abgegeben werden. Entscheidend für die Menge der Grundwasseraufnahme sind Klüftigkeit und Wasserwegsamkeit des Festgesteins sowie die Aufnahmekapazitäten von Böden und Deckschichten. Die Ausbildung eines einheitlichen Grundwasserkörpers wird aber durch den raschen Facieswechsel der alpinen Gesteinsfolgen verhindert. Selbst bei den oft 2000 m mächtigen Gesteinseinheiten, wie z. B. dem Alpinen Hauptdolomit, ist eine Einschränkung durch die verminderte Wasserwegsamkeit oder auch durch Schließung der Klüfte ab einer Tiefe von 50—100 m gegeben.

# 4. Erhaltung der Schutzfunktion der ungesättigten Zone

Aufgrund des labilen Gleichgewichts des alpinen Raumes sind Eingriffe durch den Menschen äußerst behutsam vorzunehmen. Die große Bedeutung der ungesättigten Zone im alpinen Raum liegt in der Reduzierung des Oberflächenabflusses und der Abflußspitzen. Damit verbunden ist eine Erhöhung der Grundwasserneubildung und eine Erosionsverminderung. Die Regelfunktion der ungesättigten Zone wird durch das Auftreten starker Niederschläge mit hohen Intensitäten sowie dem kurzfristigen Schneedeckenabbau (bis 150 mm/Monat) erhöht.

Es muß daher von wasserwirtschaftlichen Interesse sein, diese Funktion zu erhalten, wenn möglich auszubauen. Die Störung nur eines Faktors führt bereits zu großen Schäden des Gleichgewichts, wie es auch viele Beispiele aus dem alpinen Bereich zeigen. In erster Linie sind hier die Auswirkungen von Entwaldungen, Skipisten, Wegebau, Waldweidenutzung oder auch Nutzungsänderungen zu nennen (BOCHTER et al. 1981; NEUWINGER 1982). Sie alle führen zu Verlust des Porenvolumens, Humusschwund, und somit zu vermehrter Erosion; die Reduzierung der Speicherkapazitäten von Böden um 300 mm oder Bodenverdichtungen von 16 % sind keine Seltenheit. Weitere Schadwirkungen, hervorgerufen durch den Massentourismus und zunehmende Umweltverschmutzung, tragen weiter zur Schädigung des alpinen Raumes bei.

#### 5. Schriftenverzeichnis

- BAUMGARTNER, A., REICHEL, E. & WEBER, G. (1983): Der Wasserhaushalt der Alpen. 343 S.; München, Wien (Oldenbourg).
- BOCHTER, R., NEUERBURG, W. & ZECH, W. (1981): Humus und Humusschwund im Gebirge. Nationalpark Berchtesgaden, Forschungsber., 2; Berchtesgaden.
- EDEN, D. (1985): Speicher- und Abflußverhalten eines kalkalpinen Einzugsgebietes. Diss., Techn. Univ. München: 189 S.; München.
- ENDERS, G. (1979): Theoretische Topoklimatologie. Nationalpark Berchtesgaden, Forschungsber., 1: 92 S.; Berchtesgaden.
- ILLING, U. (1983): Vergleichende vegetationskundlich-standörtliche Untersuchung zweier montaner Waldgebiete der nördlichen Randgebiete (Hauptdolomit/Flysch) im Hinblick auf das Abflußverhalten der Gebiete. — Dipl.-Arb., Techn. Univ. München: 167 S.; München-Weihenstephan.
- NEUWINGER, I. (1984): Einfache Methoden zur ökologischen Bodenkennzeichnung. "Recent Investigations in der Zone of Aeration", Proc. Intern. Symp. Oktober 1984: 791—799; München.
- PROCHER, M. (1983): Chemismus des Bodens. In: UDLUFT, P. & PRÖSL, K.-H.: Hydrogeologische und hydrogeochemische Untersuchungen im Schwarzenbachgebiet, Bayerische Kalkalpen. — Hydrochem. hydrogeol. Mitt., 5: 97—117; München.
- PRÖSL, K.-H. & EDEN, D. (1984): Snow Melting in an Alpine Catchment Area and its Effects on Seepage Water Isotopical Composition and the Soil Water Budget. — "Recent Investigations in the Zone of Aeration", Proc. Intern. Symp. Oktober 1984: 143—153; München.

# Abflußsimulation auf der Basis einer räumlich differenzierten Bodenwasserhaushaltsberechnung

HANS ERNSTBERGER, ANDREAS MEUSER & VOLKER SOKOLLEK\*)

Mathematical models, water regimes, hydrometry, river discharge, simulation, drainage basins, valleys, slopes, plateaus

Rhenish Schiefergebirge (Brachland-Krofdorf-c), Hesse TK 25: Nr. 5317

K u r z f a s s u n g : Für das 0,33 km<sup>2</sup> große Brachland-Einzugsgebiet Krofdorf C am Ostrand des Rheinischen Schiefergebirges wird eine Abflußsimulation durchgeführt. Dazu erfolgt eine Unterteilung des Gebietes in Plateau-, Hang- und Talbereiche. Diesen Bereichen werden flächenrepräsentative, berechnete Werte der Absickerung aus dem durchwurzelten Bodenraum zugeordnet. Hierbei kommt die Methode HAUDE-Bodenwasserhaushalt zur Anwendung. Die täglichen Sickerwerte bilden den Input zweier Speicherkaskadenmodelle, von denen das eine räumlich detailliert und das andere räumlich geblockt ist. Die Modelleichung erfolgt anhand der gemessenen täglichen Gebietsabflüsse für die Periode April 1981 bis März 1982. Eine Abflußsimulation wird für den anschließenden Jahreszeitraum durchgeführt. Beide Modellkonzepte liefern brauchbare Ergebnisse. Die Annahme, daß der Interflow in diesem vor allem aus undurchlässigen Gesteinen aufgebauten Einzugsgebiet eine dominierende Rolle spielt, bestätigt sich.

### [Runoff Simulation Based upon a Spatially Distributed Soil-Water Balance Calculation]

A b s t r a c t : A runoff simulation is carried out with regard to the hydrological research basin Krofdorf C (0,33 km<sup>2</sup>, predominantly abandoned land vegetation) in the eastern part of the Rheinischen Schiefergebirge. For this aim the catchment area is divided into sub-areas, as ridges, slopes and valley. Representative values of the seepage out of the root-zone are calculated for these subareas. For that, the "HAUDE/soil-water balance" method is used. Daily amounts of subarea seepage are the input to two models, which consist of different linear storage reservoir series. One of them is a spatially distributed model, whilst the other one is a spatially lumped model. The calibration of these models is performed by means of measured values of daily basin runoff for

<sup>\*)</sup> Anschrift der Autoren: Dipl.-Geograph H. ERNSTBERGER, Dipl.-Geograph A. MEUSER, Dr. V. SOKOLLEK, Institut für Mikrobiologie und Landeskultur der Justus-Liebig-Universität Gießen, Senckenbergstr. 3, 6300 Gießen.

the period April 1981 to March 1982. Then, runoff simulation is realized for the following oneyear period. Both concepts lead to satisfying results. The assumption, that interflow plays a predominant role in this basin (which is built up mainly by impermeable schist), is verified.

## 1. Einführung

In kleinen, von Sozialbrache geprägten Einzugsgebieten im Rheinischen Schiefergebirge werden seit mehreren Jahren Wasserhaushaltsuntersuchungen durchgeführt. Der Schwerpunkt der bisherigen Arbeiten lag bei der Bestimmung von täglichen Standortswasserbilanzen sowie jährlichen Gebietswasserbilanzen (ERNSTBERGER et al. 1983; SOKOLLEK 1983; SUSSMANN et al. 1983; ERNSTBERGER & SOKOLLEK 1984, 1985). Davon ausgehend wird nun versucht, die für kleine Flächeneinheiten berechneten täglichen Werte der Absickerung aus dem Wurzelraum mit den kontinuierlich gemessenen Gebietsabflüssen zu verknüpfen.\*) Dies geschieht im Rahmen eines systemhydrologischen Ansatzes.

# 2. Modellbeschreibung

Der komplexe Niederschlag-Abfluß-Prozeß gliedert sich in folgende Phasen (vergl. Ostrowski 1982):

- Belastungsbildung (Regen, Schneeschmelze)
- Belastungsverteilung (räumliche Variation des Niederschlages)
- Belastungsaufteilung oder Abflußbildung (Aufspaltung des Niederschlages in abflußwirksame und -unwirksame Anteile)
- Belastungsverformung oder Abflußkonzentration (Transport und Verzögerung des abflußwirksamen Niederschlages bezogen auf den Pegel)

Im folgenden werden speziell die Phasen "Belastungsaufteilung" (Modell HAUDE-Bodenwasserhaushalt) und "Belastungsverformung" (Speicherkaskadenmodell) behandelt.

# 2.1. Abflußbildung (Modell HAUDE-Bodenwasserhaushalt)

Für pflanzenbedeckte Einzelstandorte lautet die Bodenwasserhaushaltsgleichung während schneedeckenfreier Perioden:

|   | $N - AET - \triangle St - A_O + A_k$ |
|---|--------------------------------------|
| = | Absickerung aus dem Wurzelraum       |
| = | Freiland-Niederschlag                |
| = | aktuelle Evapotranspiration          |
|   |                                      |

<sup>\*)</sup> Für die finanzielle Förderung der Arbeiten danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

342

- $\triangle$ St = Bodenfeuchteänderung im Wurzelraum
- A<sub>O</sub> = Oberflächenabfluß
- A<sub>k</sub> = kapillarer Aufstieg aus Grund-, Stau- oder Hangwasser in den Wurzelraum

Bei der Bestimmung von  $A_s$  wird angenommen, daß Absickerung auftritt, sobald die Wasserkapazität im durchwurzelten Bodenraum überschritten wird. Für makroporenreiche Standorte — das sind hier vor allem Grasbracheflächen — wird eine Makroporensickerung auch bei Wassergehalten unter 100 % der Feldkapazität berücksichtigt.

Die täglichen Niederschlagshöhen im Freiland werden mit Hilfe eines registrierenden Gerätes nach HELLMANN sowie mehrerer bodennah aufgestellter HELLMANN-Niederschlagsmesser ermittelt. Die Meßwerte werden hinsichtlich ihrer systematischen, wind- und benetzungsbedingten Fehler korrigiert. Die so verbesserten Niederschlagssummen liegen im Untersuchungsgebiet im Durchschnitt um etwa 10 % höher als die auf konventionelle Weise gemessenen Werte. Für Wald und Buschbrache werden außerdem Bestandsniederschläge bestimmt. In Schneeschmelzperioden wird neben dem fallenden Niederschlag die tägliche Schmelzwassermenge berücksichtigt.

Die Bodenfeuchtemessung erfolgt gravimetrisch im Bereich des Wurzelraumes im wöchentlichen Rhythmus. Oberflächenabfluß  $(A_{O})$  spielt auf Sozialbracheflächen keine Rolle. Er wird nur bei befestigten Wegen berücksichtigt. Kapillarer Aufstieg von Grund- und Stauwasser  $(A_k)$  in den effektiven Wurzelraum der verschiedenen Pflanzenbestände läßt sich nach RENGER et al. (1974) abschätzen.

Die aktuelle Evapotranspiration AET wird mit Hilfe des HAUDE-Ansatzes in Verbindung mit der Bodenwasserhaushaltsgleichung berechnet. Hierbei ermittelt man zunächst eine vegetationsspezifische potentielle Verdunstung unter Verwendung zeitvarianter, der Phänologie angepaßter Pflanzenfaktoren. Bei Mangel an pflanzennutzbarem Bodenwasser wird die aktuelle Verdunstung gegenüber der potentiell möglichen eingeschränkt. Bei Wald und Buschbrache erfolgt die Berechnung der Transpiration durch den HAUDE-Ansatz, während die Interzeptionsverdunstung gesondert bestimmt wird. Einzelheiten zum Verfahren HAUDE-Bodenwasserhaushalt können spezielleren Arbeiten entnommen werden (SOKOLLEK 1983; ERNSTBERGER & SOKOLLEK 1983, 1985; ERNSTBERGER 1984, 1985).

Dieses Modell liefert tägliche Werte der Absickerung für hinsichtlich Boden und Vegetation typische Standorte des untersuchten Einzugsgebietes. Aufgrund der Verbreitung der Bodeneinheiten und der Vegetationsformen lassen sich für alle Teilflächen des Gebietes, beispielsweise für Plateau-, Hang- oder Talbereiche, Sickerwassermengen errechnen.

Da sich der tatsächliche Abflußkonzentrationsprozeß weitgehend der direkten Beobachtung entzieht, wird dieser Vorgang durch vereinfachende Modellvorstellungen beschrieben (vergl. BECKER & GLOS 1969). Es kommen zwei verschiedene Parallelspeicherkaskaden-Modelle zur Anwendung:

1. ein räumlich detailliertes und

344

2. ein räumlich geblocktes Modell.



Abb. 1: Schematische Darstellung der beiden getesteten Speicherkaskadenmodelle mit den entsprechenden Einzugsgebietsunterteilungen.

Angepaßt an das Untersuchungsgebiet erfolgt eine Unterteilung in Plateau-, Hang- und Talbereiche sowohl in einer oberen als auch in einer unteren Gebietshälfte (s. Abb. 1). Die nach dem in Abschnitt 2.1. dargestellten Belastungsaufteilungsansatz berechneten Sickerwerte (zuzüglich Oberflächenabfluß von befestigten Wegen) bilden den Input für die einzelnen Speicher bzw. Kaskaden. Bei dem detaillierten Modell wird jedem Teilbereich des Einzugsgebietes ein Speicher zugeordnet. Aufgrund der geologischen Verhältnisse läßt sich annehmen, daß das abgesickerte Wasser innerhalb der Deckschicht aus den Plateau- in die Hangspeicher und von dort in die Talspeicher fließt ( $P_0 \rightarrow H_0 \rightarrow T_0 \rightarrow T_u$  bzw.  $P_u \rightarrow H_u \rightarrow T_u$ ). Das Block-Modell ist aus 2 zweigliedrigen Kaskaden aufgebaut. Eine Kaskade bewirkt die Retention des Sickerwassers für den Plateau- und Hangbereich, während die andere Kaskade dies für den gesamten Talbereich bewerkstelligt. Beide Modelle haben zwei freie Parameter. Für die Plateau- und Hangspeicher wird innerhalb eines Modells jeweils dieselbe Speicherkonstante K<sub>1</sub> bzw. K<sub>I</sub> angenommen. Die zweite Retentionskonstante K<sub>2</sub> bzw. K<sub>II</sub> wird den Talspeichern zugeordnet (s. Abb. 1).

# 3. Modelleichung

Die vorgestellte Modellkombination "Bodenwasserhaushalt — Abflußkonzentration" wird anhand des Brachland-Forschungsgebietes Krofdorf C, nordwestlich von Gießen, geeicht.



Abb. 2: Bodeneinheiten und wichtige Meßstellen im Forschungsgebiet Krofdorf C.

3.1. Gebietsbeschreibung

Das 0,33 km<sup>2</sup> große Einzugsgebiet am Ostrand des Rheinischen Schiefergebirges wird von devonisch-karbonischen Ton- und Kieselschiefern sowie Grauwacken aufgebaut, also weitgehend undurchlässigen Gesteinen. Der Bach fließt entlang einer W-E-verlaufenden, relativ gut wasserwegsamen jüngeren Zerrüttungszone (RAMERS & SOKOLLEK 1981). Krofdorf C liegt in einer Höhenlage von 233—348 m ü. NN (s. Abb. 2). Ranker und flachgründige Braunerden überwiegen in Plateau- und Hanglagen, während an Unterhängen und im Talbereich tiefgründige Kolluvisole und Gleyböden vorherrschen. Etwa 60 % der Gebietsfläche nehmen Gras- und Buschbrache ein. 27 % Nadel- und Laubwald, 13 % Ackerflächen (SOKOLLEK 1983). Der mittlere Jahresniederschlag beträgt rd. 700 mm.

### 3.2. Untersuchungszeitraum

Der Eichzeitraum umfaßt die einjährige Periode vom 1. April 1981 bis 31. März 1982. In dieser Zeit fielen sowohl im Sommer- als auch im Winterhalbjahr überdurchschnittliche Niederschläge. Die Gesamtsumme erreichte 1023 mm (korrigierter Wert).



Abb. 3: Morphologisch-pedologisch bestimmte Teilbereiche im Einzugsgebiet Krofdorf C.

# 3.3. Eichung des Abflußbildungsmodells

Für 7 Bodenfeuchtemeßstellen mit unterschiedlichen Boden- und Vegetationsverhältnissen wurden Standortswasserbilanzen nach der Methode HAUDE-Bodenwasserhaushalt erstellt. Darüberhinaus wurden für 7 weitere gebietspräsentative Standorte Bilanzen berechnet. Die Übertragung der Standorts-Sickerwerte auf Plateau-, Hangund Talbereiche, welche anhand morphologischer und pedologischer Kriterien abgegrenzt wurden (Abb. 3), erfolgt aufgrund der Vegetationsverhältnisse und Bodeneigenschaften innerhalb dieser Bereiche. Somit erhält man für die einzelnen Gebietsteile

346

tägliche flächenrepräsentative Werte der Absickerung aus dem Wurzelraum. Da sich im Talzug von Krofdorf C eine Bachschwinde befindet, wurde für das detaillierte Modell eine Zweiteilung des Gebietes in eine obere und eine untere Hälfte vorgenommen. Tab. 1 zeigt, daß sich die Sickersummen der einzelnen Teilbereiche nicht unerheblich unterscheiden. Dies ist im Fall der Plateau- und Hanglagen auf unterscheidliche Vegetationen zurückzuführen (überwiegend Wald in P<sub>o</sub> und H<sub>o</sub>), während in den Tallagen die ständig hohe Bodenfeuchte zu erhöhter Sickerbereitschaft führt. Als weitere Belastungsgröße wird der auf den unteren Bachbereich fallende Niederschlag als unmittelbar abflußwirksam hinzugerechnet.

| Teilbereich                    | Po  | H <sub>o</sub> | To  | Pu  | Hu  | T <sub>u</sub> | Unterer Bach-<br>bereich | Gesamt-<br>gebiet |  |
|--------------------------------|-----|----------------|-----|-----|-----|----------------|--------------------------|-------------------|--|
| Fläche (% vom<br>Gesamtgebiet) | 16  | 18             | 6   | 23  | 31  | 6              | 0,1                      | 100               |  |
| Absickerung<br>(mm)            | 425 | 390            | 633 | 511 | 513 | 852            | 1023*)                   | 503               |  |

Tab.: 1: Flächenanteile und Werte der Absickerung aus dem Wurzelraum für die Teilbereiche von Krofdorf C (A<sub>Eo</sub> = 0,33 km<sup>2</sup>) im Zeitraum 1. April 1981 bis 31. März 1982. —

Zur Lage der Teilbereiche siehe Abb 3

\*) Der gesamte Freilandniederschlag ist hier unmittelbar abflußwirksam.

3.4. Eichung des Abflußkonzentrationsmodells

Für die Eichung der beiden Kaskadenmodelle werden die täglichen 24 Uhr-Gebietsabflußwerte herangezogen. Eine Vorabschätzung der Retentionskonstanten für die Talspeicher ist unter Verwendung vorliegender Analysen der Trockenwetterfallinien (SOKOLLEK 1983) möglich. Für die Hang- und Plateauspeicher wird angenommen, daß die zugehörigen K-Werte kleiner sind als für die Talspeicher. Die Optimierung der Speicherkonstanten erfolgt nach dem Verfahren von JACOB (1975), und zwar für Zeiträume von jeweils 2 Monaten.

Für das räumlich detaillierte Modell ist bei Invarianz der Talspeicherkonstanten eine Saisonalität der Plateau- und Hangspeicherkonstanten festzustellen. Das für die Eichung der K-Werte hier verwendete Gütekriterium (Summe der absoluten Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Abflüssen) fällt bei dem Block-Modell geringfügig besser aus als bei dem detaillierten Modell. Die Abb. 4 zeigt, daß auch bei Verwendung des detaillierten Modells die berechneten Abflüsse den Verlauf der gemessenen Werte befriedigend genau widergeben.

## 4. Abflußsimulation

Die Simulation bezieht sich auf den Zeitraum 1. April 1982 bis 31. März 1983. Es handelt sich um eine im Sommer trockene und im Winter niederschlagsreiche Periode mit insgesamt 816 mm Niederschlag, also rd. 200 mm weniger als im Eichzeitraum.



Abb. 4: Vergleich gemessener und mit Hilfe des detaillierten Modells berechneter Abflüsse während einer zweimonatigen Eichperiode (Juni/Juli 1981), mit täglichen Freilandniederschlagshöhen.

Da an dieser Stelle die Tauglichkeit der beiden Abflußkonzentrationsmodelle getestet werden soll, gehen wiederum nicht simulierte, sondern unter Verwendung von Bodenfeuchtemeßdaten berechnete Absickerungswerte als Input in die Kaskademodelle ein. Für die Abflußsimulation werden die für die Eichperiode ermittelten Speicherkonstanten übernommen. Die Abb. 5 zeigt simulierte und gemessene Abflüsse eines zweimonatigen Zeitraumes für beide Modellvarianten. Es ergibt sich folgendes:



Abb. 5: Vergleich gemessener und simulierter Abflüsse im Zeitraum vom 24. Januar bis 25. März 1983, mit täglichen Freilandniederschlagshöhen und Schmelzwassermengen.

- Die Güte der Simulation ist für beide Konzepte annähernd gleich.
- Die Hochwässer werden relativ gut nachgebildet.
- Nach längeren Trockenwetterperioden erfolgt eine Unterschätzung der Abflüsse. Das liegt vermutlich daran, daß eine langfristige Abflußkomponente hier noch nicht berücksichtigt wurde.



Abb. 6: Vergleich gemessener und mit Hilfe des Block-Modells simulierter täglicher Abflüsse

- Die im Modellkonzept getroffene Annahme, daß Oberflächenabfluß eine geringe und Interflow eine dominierende Rolle spielt, erscheint gerechtfertigt, da die Abflußganglinic allein durch die einer Retention unterliegenden Ab-

sickerungswerte genügend genau nachgezeichnet wird.

Die Simulation für den Jahreszeitraum 1982/83 ist in Abb. 6 dargestellt. Das rechentechnisch vergleichsweise einfach zu handhabende Block-Modell liefert insgesamt brauchbare Ergebnisse.

### 5. Ausblick

Das hier getestete räumlich detaillierte Modell bringt keine wesentlichen Verbesserungen gegenüber dem räumlich geblockten Modell. Es ist jedoch zu bedenken, daß der Eichzeitraum von nur einem Jahr zu kurz ist, um endgültige Aussagen treffen zu können. Grundsätzlich erscheint es sinnvoll, verschiedene räumlich gegliederte Abflußkonzentrationsmodelle weiterhin auf ihre Tauglichkeit zu überprüfen. Ein wesentliches Ziel derartiger Modellierungen, in die vegetationsspezifische Sickerwerte eingehen, besteht in der Vorhersage der Wirkung von Bodennutzungsänderungen (Stichwort: Waldsterben) auf das Abflußverhalten von Einzugsgebieten.

# 6. Schriftenverzeichnis

- BECKER, A. & GLOS, E. (1969): Grundlagen der Systemhydrologie. Mitt. Inst. f. Wasserwirtschaft, 32: 124 S., 35 Abb., 6 Tab.; Berlin.
- ERNSTBERGER, H. (1984): Die wirkliche Verdunstung (aktuelle Evapotranspiration) von Hafer und Wintergerste unter besonderer Berücksichtigung der Bodenfeuchtigkeit, der phänologischen Entwicklung und der Witterung. — Jber. Ökol. Forschungsstation Univ. Gießen in Waldeck-Niederwerbe (Edersee), 5: 123—139, 4 Abb., 5 Tab.; Gießen.
  - (1985): Aktuelle Evapotranspiration eines bewaldeten Einzugsgebietes in Mittelhessen. Tagungsber. Nationalpark Bayr. Wald, 5: 4 Abb., 5 Tab. — [Im Druck].
  - & SOKOLLEK, V. (1983): Der Einfluß land- und forstwirtschaftlicher Bodennutzung auf die Absickerung aus dem durchwurzelten Bodenraum. – Z. dt. geol. Ges., 134: 723–734, 7 Abb., 3 Tab.; Hannover.
  - & (1984): Wie beeinflußt die Vegetation die Gebietsverdunstung? Geowissenschaften in unserer Zeit, 2: 59–65, 8 Abb., 2 Tab.; Weinheim.
  - & (1985): Effects of land use on the hydrology of small basins in Hessen (Federal Republic of Germany). — New Approaches in Water Balance Computations (Proceedings of the Hamburg Workshop, Aug. 1983). IAHS Publ. 148: 147—157, 6 Abb., 3 Tab.; Wallingford.
  - , & WOHLRAB, B. (1983): Einfluß der Landnutzung auf Grundwasserneubildung und Abfluß in Mittelgebirgslagen. — DVWK, 15. Fortbildungslehrgang Hydrologie Braunschweig 1983: XXII, 1—39, 15 Abb., 4 Tab.
- JACOB, H. G. (1975): FORTRAN-Programm zur Ermittlung eines lokalen Optimums einer beschränkten multivariablen Gütefunktion ohne Kenntnis ihrer Ableitungen. — KFK-PDV-Ber. 36: 38 S., 11 Abb.; Karlsruhe.
- OSTROWSKI, M. W. (1982): Ein Beitrag zur kontinuierlichen Simulation der Wasserbilanz. Mitt. Inst. f. Wasserbau und Wasserwirtschaft, **42**: 188 S., 40 Abb., 6 Tab., 59 Anl.; Aachen.
- RAMERS, H. & SOKOLLEK, V. (1981): Einfluß der Landnutzung und der natürlichen Standortverhältnisse auf den Niedrigwasserabfluß in kleinen Einzugsgebieten. — Z. Kulturtechnik und Flurbereinigung, 22: 74—86, 3 Abb., 3 Tab.; Berlin, Hamburg.
- RENGER, M., VOIGT, H., STREBEL, O. & GIESEL, W. (1974): Beurteilung bodenkundlicher, kulturtechnischer und hydrologischer Fragen mit Hilfe der klimatischen Wasserbilanz und bodenphysikalischer Kenndaten, 2. Bericht. — Z. Kulturtechnik u. Flurbereinigung, 15: 206—221, 7 Abb., 6 Tab.; Berlin, Hamburg.
- SOKOLLEK, V. (1983): Der Einfluß der Bodennutzung auf den Wasserhaushalt kleiner Einzugsgebiete in unteren Mittelgebirgslagen. — Diss. Justus-Liebig-Universität Gießen: XIII + 296 S., 68 Abb., 77 Taf., 3 Karten; Gießen.
- SUSSMANN, W., SOKOLLEK, V. & WOHLRAB, B. (1983): Einfluß land- und forstwirtschaftlicher Bodennutzung sowie von Sozialbrache auf die Wasserqualität kleiner Wasserläufe im ländlichen Mittelgebirgsraum. — Schr.-Reihe des DVWK, 57: 55—176, 21 Abb., 32 Taf.; Hamburg, Berlin.

# Ein Vergleich unterschiedlicher Verfahren zur flächenhaften Ermittlung der Grundwasserneubildungsrate

HANS JOACHIM HECKMANN, KARL-FRIEDRICH SCHREIBER & ROLF THÖLE\*)

Methods, recharge, drainage basins, flow mechanism, data, soils, evaluation Southwestern German Hills (Kraichgau, Weiherbach-drainage basins), Baden-Württemberg TK 25: Nr. 6719

K u r z f a s s u n g : Nach RENGER & STREBEL kann die jährliche Grundwasserneubildungsrate an einem Standort aus dessen boden- und nutzungsspezifischen Kennwerten mit Hilfe einer Regression berechnet werden. Die Übertragung in die Fläche ist ebenfalls möglich. Um einen Vergleich dieses Verfahrens mit den klassischen Möglichkeiten der Berechnung der Grundwasserneubildung auf der Basis von Einzugsgebieten zu erhalten, wurde die im Folgenden dargestellte Untersuchung durchgeführt. Für ein kleines Einzugsgebiet, dessen Abflußdaten vorliegen, wurde die Grundwasserneubildung nach WUNDT berechnet. Zur Ermittlung der Neubildungsrate nach der Methode von RENGER & STREBEL wurden für das gesamte Einzugsgebiet die notwendigen bodenspezifischen Kennwerte aus den bestimmenden Grablöchern der Reichsbodenschätzung, die nutzungsspezifischen aus einer Nutzungskartierung und die klimatischen von benachbarten Klimastationen gewonnen. Die Ergebnisse zeigen, daß das Verfahren von RENGER & STREBEL auch auf dieser Datenbasis für regionale Wasserhaushaltsbetrachtungen mit kleinflächigen Werten anwendbar ist.

#### [A Comparision of Different Methods for Areal Calculations of Ground Water Recharge Rates]

According to RENGER & STREBEL the annual rate of ground water recharge of a site can be calculated with a regression from its soil and land use data. The transfer on an area is also possible. To compare this method with other possibilities to calculate the ground water recharge from a watershed we conducted the following research. For a small watershed with a known discharge the ground water recharge was calculated according to WUNDT. For the calculation of recharge rates with the method of RENGER & STREBEL we adapted the necessary soil specific data for the whole area

<sup>\*)</sup> Anschrift der Autoren: Dipl.-Geogr. H. HECKMANN, Prof. Dr. K.-F. SCHREIBER, Dr. R. THÖLE, Lehrstuhl Landschaftsökologie, Institut für Geographie, Robert-Koch-Str. 26, 4400 Münster.

from typical pits of the "Reichsbodenschätzung" (soil estimation), the land use data from a land use map and climatic data from nearly stations. Results indicate the applicability of the RENGER & STREBEL-method for regional water balance considerations in small areas.

## Einleitung

Für Wasserhaushaltsberechnungen im Rahmen regionaler und lokaler Planungsvorhaben bietet sich das von RENGER & STREBEL (1980) entwickelte Verfahren zur Bestimmung der jährlichen Grundwasserneubildung in Abhängigkeit von Bodeneigenschaften und Bodennutzung an, das eine angemessene Genauigkeit der Erfassung der Grundwasserneubildung auch bei größeren Maßstäben gewährleisten soll (SPONAGEL et al. 1983). Eine Verifizierung dieser Aussage ist aber nur denkbar, wenn eine Vergleichsmöglichkeit mit Bestimmungsverfahren gegeben ist, die mit Kennwerten, die von denen des RENGER / STREBEL-Ansatzes unabhängig sind, arbeiten. Dazu bieten sich nur die Verfahren an, die auf der Basis von Abflußdaten eines Wassereinzugsgebietes die Grundwasserneubildung zu erfassen versuchen.

#### Untersuchungsgebiet und Methoden

Die Untersuchungen für den Vergleich unterschiedlicher Verfahren zur Bestimmung der Grundwasserneubildung wurden an dem etwa 8 km<sup>2</sup> großen Einzugsgebiet des Weiherbaches in Baden-Württemberg (Kraichgau) durchgeführt. Es handelt sich hierbei um ein Gebiet mit tiefgründigen Lößböden, die in der Regel keinen Grundwasseranschluß haben. Somit sind die notwendigen Randbedingungen des RENGER / STREBEL-Ansatzes weitgehend erfüllt.

Aus einem mehrjährigen Meßprogramm der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg in Karlsruhe liegen für dieses Einzugsgebiet die notwendigen Abflußdaten vor. Hieraus lassen sich die Grundwasserneubildungsraten nach dem MNQ-Verfahren berechnen (WUNDT 1958).

Bei dem Verfahren zur Ermittlung der Grundwasserneubildungsrate nach RENGER & STREBEL (1980) handelt es sich um einen Ansatz, der aus Punktwerten jährliche und daraus im Mittel über längere Zeiträume gültige Gebietswerte ableitbar macht. Die Schwierigkeiten liegen für diesen Ansatz außer bei der erreichbaren Meßgenauigkeit vor allem bei der Umsetzung der Punktwerte in Gebietswerte, die häufig für ein geographisch, geologisch und hydraulisch sehr inhomogenes Gebiet Gültigkeit besitzen sollen (DURBAUM & LILLICH 1969).

Bezugseinheit für die flächenhafte Berechnung der Grundwasserneubildungsrate nach dem Verfahren von RENGER & STREBEL (1980) ist bei unserem Ansatz die durch die Klassengrenzen der Bodenschätzung abgegrenzte Bodeneinheit. Die Profilangaben für das bestimmende Grabloch einer solchen Einheit, die den entsprechenden Feldbüchern entnommen werden können, werden als für diese repräsentativ angesehen. Aus diesen Angaben können die notwendigen bodenspezifischen Kennwerte, Bodenart, Lagerungsdichte und Gehalt an organischer Substanz, entnommen bzw. abgeleitet werden. Hieraus wiederum und aus der jeweiligen effektiven Durchwurzelungstiefe der realen Vegetation (We) läßt sich nach den Tabellenfunktionen der Bodenkundlichen Kartieranleitung (AG BODENKUNDE 1982) die nutzbare Feldkapazität des effektiven Wurzelraumes (nFKWe) ermitteln. Da die effektive Durchwurzelungstiefe neben der Bodenart in erster Linie von der Nutzung abhängig ist, erfolgt die notwendige Ermittlung der realen Vegetation für jede Bezugseinheit durch eine entsprechende Kartierung oder durch die Übernahme dieser Informationen aus Daten von Flugmeßprogrammen.

Da im Untersuchungsgebiet fast keine Böden mit Grundwasseranschluß auftreten, konnte eine spezielle Berücksichtigung des kapillaren Aufstiegs aus dem Grundwasser unterbleiben (vergl. SPONAGEL et al. 1983).

Für die meteorologischen Daten wurden die Niederschlags- und Verdunstungswerte nach HAUDE, da für den engeren Bereich des Untersuchungsgebietes keine entsprechenden Unterlagen vorlagen, aus großtäumigeren Vorlagen entnommen.

Damit stehen alle für diesen Berechnungsansatz notwendigen Daten zur Verfügung.

# Ergebnisse

Die langjährigen Mittelwerte der Grundwasserneubildung betragen für das betrachtete Einzugsgebiet 225 mm/a nach dem Ansatz von RENGER & STREBEL (1980) und 175 mm/a nach dem Berechnungsverfahren nach WUNDT (1958). Bei Betrachtung der einzelnen Jahreswerte zeigt sich, daß der RENGER/STREBEL-Ansatz immer höhere Neubildungsraten ergibt, die aber auch in einem weiteren Bereich streuen können als die Werte nach WUNDT. Außerdem ist die Richtung der Schwankung nicht in allen Jahren gleichsinnig, sondern durchaus gegenläufig.

Insgesamt gesehen ist die Übereinstimmung beider Verfahren als hinreichend genau anzusehen (Abweichung des mehrjährigen Mittels etwas über 20%). Somit erweist sich das Verfahren nach RENGER & STREBEL (1980) als brauchbar für die Kalkulation der Grundwasserneubildungsrate bzw. ihrer Verminderung oder Erhöhung infolge von Planungsmaßnahmen in Gebieten, die nicht durch ein Wassereinzugsgebiet mit vorliegenden Abflußdaten abgedeckt sind. In gleicher Weise zeigt sich die Übernahme der Bodendaten und der Klassengrenzen aus der Bodenschätzung als ein gangbarer Weg, die Neubildungsraten zu bestimmen.

# Danksagung

Für die finanzielle Unterstützung dieses Projektes und die Bereitstellung der Daten danken wir der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg in Karlsruhe.

# Schriftenverzeichnis

- AG BODENKUNDE (1982): Bodenkundliche Kartieranleitung. 3. verb. und erweitert. Aufl.: 331 S.; Hannover.
- DURBAUM, H.-J. & W. LILLICH (1969): Zur Bestimmung der Grundwasser-Neubildung als einer der Grundlagen für wasserwirtschaftliche Planungen. — Dt. Gewässerkundl. Mitt., 13 (Sonderheft): 41—44; Koblenz.
- SPONAGEL, H., O. STREBEL & M. RENGER (1983): Ermittlung von boden- und nutzungsspezifischen Jahreswerten der Grundwasserneubildung mit Hilfe von Boden- und Klimadaten und deren flächenhafte Darstellung. — Mitt. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch., 38: 147—152; Göttingen.
- RENGER, M. & O. STREBEL (1980): Jährliche Grundwasserneubildung in Abhängigkeit von Bodennutzung und Bodeneigenschaften. — Wasser u. Boden, 32: 362—366; Hamburg.
- WUNDT, W. (1958): Die Kleinstwasserführung der Flüsse als Maß für die verfügbaren Grundwassermengen. — Forsch. dt. Landeskde., 105, II: 47—54; Remagen.

# Einfluß von Standortnutzungsänderungen auf die Grundwasserneubildung

GERD WESSOLEK, MANFRED RENGER, MICHAEL FACKLAM & OTTO STREBEL\*)

Water management, recharge, land use Northwestern German Plain (Fuhrberg area), Lower Saxony TK 25: Nr. 3425

K u r z f a s s u n g : Unter gleichen Boden- und Klimabedingungen nimmt die Grundwasserneubildung in folgender Reihenfolge ab: Ackerland > Grünland > Mischwald > Nadelwald. Nutzungsänderungen führen daher immer zu Änderungen des Boden- und Grundwasserhaushaltes.

Am Beispiel des Fuhrberger Feldes im Norden Hannovers werden die Auswirkungen von Nutzungsänderungen auf die Grundwasserneubildung quantifiziert.

#### [Consequences of Landuse Variations on Groundwater Recharge]

A b s t r a c t : Under homogeneous environmental conditions the groundwater recharge decreases in the following order: arable land > grassland > mixed forest > coniferous forest. Therefore anthropological variations in landuse systems result always in a change of the local water household.

For a typical part of the 'Fuhrberger Feld' area in the north of Hannover the consequences of landuse variations on groundwater recharge are demonstrated with special regard to the conversion of permanent grassland to arable land.

# 1. Einleitung

Anthropogen bedingte Änderungen von Standortnutzungen bewirken nicht nur Wandlungen bei der Vergesellschaftung und Frequenz von Ökotopen, sie bedeuten

<sup>\*)</sup> Anschriften der Autoren: Dr. G. WESSOLEK, Prof. Dr. M. RENGER, Dipl.-Ing. M. FACKLAM, Institut für Ökologie — Bodenkunde — der Techn. Universität Berlin, Salzufer 11—12, 1000 Berlin 10.

Dr. O. STREBEL, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Stilleweg 2, 3000 Hannover 51.

gleichfalls einen erheblichen Eingriff in den regionalen Wasserhaushalt. Am Beispiel des Fuhrberger Feldes im Norden Hannovers werden im folgenden die Auswirkungen von Nutzungsänderungen zwischen Grünland, Acker, Misch- und Nadelwald für den Zeitraum 1960—1982 aufgezeigt und für die Wasserhaushaltskomponente Grundwasserneubildung quantifiziert.

## 2. Untersuchungsgebiet und Methoden

Das Fuhrberger Feld ist bodenkundlich überwiegend von gleichförmigen, fein- bis mittelsandigen quartären Lockersedimenten geprägt (GROSSE & NIKLASCH 1969). Neben Wald, besonders Kiefernwald, ist dort vor allem Ackernutzung weit verbreitet, die Grünlandflächen dagegen wurden in den letzten beiden Jahrzehnten erheblich reduziert. Gleichfalls fanden in gewissem Umfang Waldrodungen statt (STREBEL et al. 1984). Die Berechnung der nutzungsbedingten Änderungen der Grundwasserneubildung ( $\triangle$ Gneu) erfolgte anhand der Bodenwasserhaushaltsberechnungen der Jahre 1968—1983, die eingehend bei WESSOLEK et al. (1985) dargestellt sind. Die nachfolgenden Ergebnisse wurden mit Gl. (1) als Funktion der Nutzungsänderung und des Grundwasserflurabstandes ermittelt. Gebietsänderungen der GW-Neubildung können mit Gl. (2) beschrieben werden:

|                                |   | Nutzung A Nutzung B  |      |       |
|--------------------------------|---|--|------|-------|
| $	riangle {Gneu}_{ij}$         | = | Gneu <sub>j</sub> — Gneu <sub>j</sub>  | (1)  |       |
| $	riangle Gneu_{Gebiet}$       | = | $\sum_{k=1}^{n} Gneu_{ij} \Delta t$  | (2), | wobei |
| $\triangle$ Gneu $\rightarrow$ | = | Änderung der Grundwasserneubildung   |      | •     |
| A, B                           | = | Nutzungsweisen (Grünland, Acker, Wald)   |      |       |
| i                              | = | Art der Nutzungsänderung (z. B. Waldrodung)  |      |       |
| j                              | = | der mittlere Grundwasserflurabstand (m. u. GOF)<br>während der Vegetationsperiode (1. 4.—30. 0.) |      |       |
| k                              | = | Flächen, die von Nutzungsänderungen betroffen sind   |      |       |
| $\Delta t$                     | = | Zeitschritt  |      |       |
|                                |   |  |      |       |

bedeuten.

# 3. Ergebnisse

In Abb. 1 ist zunächst die mittlere jährliche Grundwasserneubildung für verschiedene Nutzungen im Raum Hannover abgebildet. Es ergeben sich aus dem 15jährigen Berechnungszeitraum folgende Ränge bezüglich der GW-Neubildung: Acker > Grünland > Mischwald > Nadelwald. Während unter Acker und Grünland die GW-Neubildung bei einem mittleren Grundwasserflurabstand während der Vegetationsperiode



Abb. 1: Beziehung zwischen Grundwasserneubildung und Grundwasserflurabstand unter Acker, Grünland, Misch- und Nadelwald (Mittel der Jahre 1968-1983).



Mittlerer Grundwasserflurabstand während der Vegetationsperiode (1.4.-30.9.)

Abb. 2: Beziehung zwischen kapillarem Aufstieg und Grundwasserflurabstand bei Acker, Grünland und Nadelwald.

von ca. 1,20 bis 1,50 m u. GOF stark ansteigt, ist der Wald noch in der Lage, mit seinem tiefer reichenden Wurzelraum auch bei größeren Grundwasserflurabständen noch hohe kapillare Aufstiegsraten zu erzielen (Abb. 2).

| Einflußfaktoren           | GW-nah | GW-fern |
|---------------------------|--------|---------|
| eff. Wurzelraum           | +      | + + +   |
| kap. Aufstieg             | + + +  | —       |
| Bodenbedeckung            | + +    | + +     |
| Vegetationsdauer          | + + +  |         |
| Wuchshöhe                 | +      | _       |
| spez. Pflanzenwiderstände | + + +  | +       |

| Tab. | 1: | Einfluß | nutzungsabhängiger Fakt | oren auf die | Grundwas | serneubildung |
|------|----|---------|-------------------------|--------------|----------|---------------|
|      |    |         | bei grundwassernahen un | d -fernen St | andorten |               |

+ + + starker Einfluß, — geringer Einfluß

Bei Nutzungsumwandlung ändern sich eine Reihe wichtiger, die Grundwasserneubildung beeinflussende Größen. Dieser Zusammenhang wird durch Tab. 1 verdeutlicht, in der die wichtigsten Größen für grundwassernahe und -ferne Standorte aufgeführt sind, die bei einer Nutzungsumwandlung verändert werden. So übt z. B.



Abb. 3: Grundwasserneubildungsänderung in Abhängigkeit von Grundwasserflurabstand und nutzbarer Feldkapazität bei einer Nutzungsänderung von Grünland in Acker.



Abb. 4: Grundwasserneubildungsänderung in Abhängigkeit vom Grundwasserflurabstand bei einer Nutzungsänderung von Wald in Acker.

die Wuchshöhe insgesamt einen relativ geringen Einfluß auf die GW-Neubildung aus. Unterschiede in der Bodenbedeckung dagegen verursachen bei grundwassernahen und -fernen Standorten starke Grundwasserneubildungsänderungen. Weiterführende Aussagen über den Einfluß von Einzelfaktoren auf den Wasserhaushalt sind bei WESSOLEK (1983) beschrieben.

In den Abb. 3-5 sind nun Auswirkungen verschiedener Nutzungsänderungen als Funktion des Grundwasserflurabstandes dargestellt.

Bei allen Nutzungsänderungen wird der starke Einfluß des GW-Flurabstandes deutlich; besonders nach Grünlandumbruch (Abb. 3) muß mit einer erheblichen GW-Neubildungszunahme gerechnet werden. Diese Erhöhung liegt vor allem in den längeren Brachezeiten der Ackerkulturen sowie einer relativ langen Reifeperiode von Getreide begründet, die im Jahresmittel zu geringerer Evapotranspiration führen als unter Grünland. Aus Abb. 3 geht zusätzlich der Einfluß der nFK<sub>We</sub> auf die  $\triangle$ Gneu hervor; Böden mit hohem Wasserspeichervermögen reagieren empfindlicher auf Nutzungsänderungen als Böden mit geringer nFK<sub>We</sub>, weil die Unterschiede des pflanzenspezifischen Wasserbedarfs stärker zum Tragen kommen können. Dagegen verringern sich die relativen Unterschiede zwischen GW nah und GW fern, weil eine höhere nFK<sub>We</sub> zu einer geringeren Abhängigkeit von der kapillaren Nachlieferung aus dem Grundwasser führt.

Die ausgeprägten Änderungen der Gneu nach Waldrodungen (Abb. 4 und 5) ergeben sich als Folge der stark veränderten Größen des effektiven Wurzelraumes, des kap. Aufstiegs sowie der Bodenbedeckung.

Werden flächenbezogene Angaben über nutzungsbedingte  $\triangle$ Gneu benötigt, so empfiehlt es sich, Abbildungen oder Nomogramme zu benutzen, die den veränderten Flächenanteil auf die  $\triangle$ Gneu berücksichtigen. Eine derartige Vorgehensweise wird in Abb. 6 verdeutlicht, mit der flächenbezogene Grünlandumbrüche ausgewertet werden können. Nach dieser Abb. würde z. B. ein Grünlandumbruch auf 75 % aller Flächen zu einem Anstieg der Gneu um ca. 25 mm/a bei grundwasserfernen Verhältnissen führen.

Am Beispiel eines kleinen Untersuchungsgebietes von ca. 1000 ha nordöstlich von Hannover sollen abschließend die Auswirkungen von Bodennutzungsänderungen, die



Abb. 5: Grundwasserneubildungsänderung in Abhängigkeit vom Grundwasserflurabstand bei einer Nutzungsänderung von Wald in Grünland.



Mittlerer Grundwasserflurabstand während der Vegetationsperiode (1.4.-30.9.)

Abb. 6: Grundwasserneubildungsänderung in Abhängigkeit vom Grundwasserflurabstand und umgebrochenen Flächenanteil bei einer Nutzungsänderung von Grünland in Acker.

|                                   | Fläche (ha) und nutzungsspezifische Grundwasserneubildung |      |     |        |             |        |     |        |
|-----------------------------------|---|------|-----|--------|-------------|--------|-----|--------|
|                                   | 19  | )60  | 19  | 965    | . m )<br>19 | 975    | 19  | 982    |
| Nadelwald                         | 145   | 0.11 | 135 | 0.10   | 125         | 0.09   | 118 | 0.09   |
| Grünland                          | 295   | 0.55 | 225 | 0.42   | 225         | 0.42   | 55  | 0.10   |
| Ackerland                         | 458   | 1.01 | 538 | 1.19   | 548         | 1.21   | 725 | 1.60   |
| Ortschaft                         | 67  | 0.03 | 67  | 0.03   | 67          | 0.03   | 67  | 0.03   |
| Grundw. Neubildung<br>Gebietswert |   | 1.70 |     | 1.72   |             | 1.75   |     | 1.82   |
| Zunahme<br>gegenüber 1960         |   |      |     | + 0.02 |             | + 0.05 |     | + 0.12 |
|                                   |   |      |     | +1%    |             | + 3 %  |     | +7%    |

Tab. 2: Einfluß von Bodennutzungsänderungen auf den Gebietswert der Grundwasserneubildung (Untersuchungsgebiet nordöstlich Hannover)

zwischen 1960 und 1982 ermittelt worden sind, auf die Gebietsgrundwasserneubildung verdeutlicht werden (vergl. Tab. 2).

Es handelt sich um ein ebenes Niederungsgebiet mit Böden aus Fein- bis Mittelsand mit 632 mm/a Niederschlag. Bei einem mittleren Grundwasserflurabstand von 1,4 m u. GOF im Zeitraum April—September beträgt die langjährige mittlere Grundwasserneubildung in diesem Gebiet für Ackerflächen 221 mm/a, Grünland 187 mm/a und Nadelwald 76 mm/a; im Bereich der Ortschaft kann man 50 mm/a ansetzen. Die Zahlen der Tab. 2 zeigen, daß in diesem Gebiet in einem Zeitraum von etwa 20 Jahren die Ackerflächen um 58 % zunahmen, vor allem auf Kosten des Grünlandes. Diese Landnutzungsänderungen haben eine Zunahme der Grundwasserneubildung dieses Gebietes um 7 % zur Folge. Das Gebietsmittel der Grundwasserneubildung stieg von 176 mm/a auf 189 mm/a an.

# 4. Schriftenverzeichnis

- GROSSE, B. & NIKLASCH, E. (1969): Bodenkarte von Niedersachsen 1:25 000, Blatt 3424 Mellendorf (Wedemark), Hannover (Nieders. L.-Amt Bodenforsch.).
  - & (1970): Bodenkarte von Niedersachsen 1:25000, Blatt 3425 Fuhrberg (Wettmar), Hannover (Nieders. L.-Amt Bodenforsch.).
- STREBEL, O., BÖTTCHER, J. & RENGER, M. (1984): Einfluß von Boden und Bodennutzung auf die Stoffanlieferung an das Grundwasser. — RIZA-Symposium, Proc. of the Intern. Symposium, 2: 663—670; München.
- WESSOLEK, G. (1983): Empfindlichkeitsanalyse eines Bodenwasser-Simulationsmodells. Mitt. Deutsch. Bodenkundl. Ges., 38: 165—170; Göttingen.
  - RENGER, M., STREBEL, O. & SPONAGEL, H. (1985): Einfluß von Boden und Grundwasserflurabstand auf die jährliche Grundwasserneubildung unter Acker, Grünland und Nadelwald. – Z. Kulturtechnik und Flurbereinigung, 26: 130–137; Berlin, Hamburg.

| Z. dt. geol. Ges. | 136 | 365—373<br>7 Abb. | Hannover 1985 |
|-------------------|-----|-------------------|---------------|
|-------------------|-----|-------------------|---------------|

# Berücksichtigung der grundwasserstandsabhängigen Neubildung bei mathematischen Grundwassermodellen

PETER-WILHELM BOOCHS, ROLF MULL, BERND RIEMEIER & DIRK TEGTBAUER\*)

Mathematical models, recharge, changes of level, water balance, ground water, currents Northwestern German Plain (Fuhrberg area), Lower Saxony TK 25: Nr. 3424; 3425

K u r z f a s s u n g : Bei der Berechnung von großflächigen Grundwasserströmungen ist in vielen Fällen die Grundwasserneubildung ein einflußnehmender Parameter. Die Neubildung hängt außer von meteorologischen Bedingungen sowie Bodenart und -nutzung vom jeweiligen Flurabstand ab. Für die Veränderung der Neubildung mit dem Flurabstand lassen sich Funktionen angeben, die direkt in das Grundwassermodell (in den Quell- bzw. Senkenterm) einbezogen werden können. Die Vorgehensweise wird an einem praktischen Beispiel demonstriert.

#### [Net Recharge in Shallow Groundwater Aquifers, Implication to Mathematic Models]

A b s t r a c t : Calculating groundwater movement in large areas recharge by rainfall (net recharge) is an important factor in most cases. Besides meteorological conditions, soil properties and land use net recharge depends on the depth of the groundwater tabel below the surface. The variation of net recharge according to the groundwater level can be described by formulas, which are applied in groundwater models (in the sink- or source term, respectively). An example is given to demonstrate the procedure.

# 1. Einleitung

Im Hinblick auf die Erhaltung von Feuchtgebieten, zur Sicherung von Ernteerträgen und zur Gewährleistung eines Mindestabflusses in Vorflutern sind besonders genaue Vorhersagen über die Veränderung der Grundwasserstände bei Eingriffen in das Grundwassersystem erforderlich.

<sup>\*)</sup> Anschrift der Autoren: Dr.-Ing. P.-W. BOOCHS, Prof. Dr.-Ing. R. MULL, Dipl.-Ing. B. RIEMEIER, Dipl.-Ing. D. TEGTBAUER, Institut für Wasserwirtschaft, Hydrologie und landwirtschaftlichen Wasserbau, Universität Hannover.

Bei Berechnungen mit Grundwassermodellen wird zumeist die Veränderung der Neubildung infolge von Grundwasserstandsänderungen vernachlässigt. Bei geringen Flurabständen können sich bei den Modellrechnungen Fehler ergeben, die in Bezug auf die angesprochenen Probleme nicht tolerierbar sind.

Zur Verbesserung der Ergebnisse ist es deshalb erforderlich, die Wasserbewegung in der ungesättigten Bodenzone in die Modelluntersuchungen mit einzubeziehen. Eine gleichzeitige Beschreibung der Wasserbewegung in der ungesättigten und der gesättigten Bodenzone ist durch die Fokker-Planck-Gleichung gegeben.

$$c(\psi) \cdot \frac{\partial \phi}{\partial t} = \operatorname{div} (k_u(\psi) \cdot \operatorname{grad} \phi) \pm q$$

wobei

| $\phi = \psi - z$  | hydraulisches Gesamtpotential           |
|--|---|
| $\psi$   | Kapillarpotential                       |
| $k_u(\psi)$  | effektive Durchlässigkeit               |
| $c\left(\psi\right)=\frac{\partial\Theta}{\partial\psi}$ | spezifische Feuchtekapazität            |
| θ  | Wassergehalt                            |
| q  | Quellen bzw. Senkenterm                 |
| Ө<br>q   | Wassergehalt<br>Quellen bzw. Senkenterm |

Eine konsequente Anwendung der Fokker-Planck-Gleichung ist jedoch nicht in allen Fällen möglich. Besonders bei der numerischen Behandlung von großflächigen Strömungsproblemen ergeben sich große Probleme in Bezug auf die Wahl der Orts-und Zeitinkremente. Die Erfassung der Wasserbewegung in der ungesättigten Bodenzone erfordert eine hohe Zeit- und Ortsauflösung in der Vertikalen ( $\Delta z = 1-10$  cm). Bei großflächigen Grundwasserströmungsproblemen sind die horizontalen Abmessungen ( $\Delta x = 100-1000$  m) jedoch groß gegenüber den Vertikalen, so daß zumeist über die Tiefe integriert wird.

Bei diesen Problemen ist es unumgänglich, eine Trennung zwischen der gesättigten und der ungesättigten Bodenzone vorzunehmen und die Wasserbewegung in den jeweiligen Bereichen getrennt zu berechnen. Eine direkte Kopplung von Boden- und Grundwassermodellen, wie sie z. B. von PIKUL et al. (1974) vorgenommen wurde, bedingt einen sehr hohen Rechenaufwand. Besonders in Fällen, in denen große Grundwasserstandsänderungen auftreten (i. a. bei geringen Flurabständen), ist es notwendig, innerhalb eines Zeitschritts zwischen beiden Modellen zu iterieren.

Aus diesem Grund wird hier eine einfachere Lösung vorgestellt. Die Berücksichtigung der Wasserbewegung in der ungesättigten Bodenzone erfolgt indirekt in Form von veränderlichen Quellen und Senken, die in das Grundwassersystem eingreifen.

# 2. Grundlegende Betrachtungen

Bei einem Grundwassermodell zählt der Quell- und Senkenterm zu den Randbedingungen. Er beinhaltet:

|   | künstliche Entnahmen                               | (q <sub>o</sub> )   |
|---|--|---------------------|
| _ | Grundwasserneubildung                              | (q <sub>neu</sub> ) |
| _ | Austausch von Grund- und Oberflächenwasser         | $(q_{ho})$          |
| _ | Wasseraustausch mit anderen Grundwasserstockwerken | $(q_w)$             |

 $q = q_0 + q_{neu} + q_{ho} + q_w$ 

Alle Größen sind orts- und zeitabhängig. Sie lassen sich zum Teil direkt messen, wie z. B. die künstlichen Entnahmen, oder aber separat mit Hilfe geeigneter Berechnungsverfahren und Modelle ermitteln. Die Ergebnisse können als Einzelwerte in tabellarischer Form oder auch als Funktionen in das Grundwassermodell eingegeben werden. Im Fall der Neubildung wird hier von der zweiten Möglichkeit Gebrauch gemacht.

Die Grundwasserneubildung ist von einer Vielzahl von Faktoren abhängig. Die wichtigsten sind:

Niederschlag, Verdunstung, Bodenart, Bodennutzung (Bewuchs) und Flurabstand.



Abb. 1: Grundwasserneubildung in Abhängigkeit vom Flurabstand während der Vegetationsperiode 1. 4.—30. 9. (WESSOLEK et al. 1985).

#### 368 PETER-WILHELM BOOCHS, ROLF MULL, BERND RIEMEIER & DIRK TEGTBAUER

Alle genannten Parameter sind in der Quell- bzw. Senkenfunktion für die Grundwasserneubildung zu berücksichtigen. Abb. 1 zeigt als Beispiel den Verlauf der effektiven Neubildungsrate als Funktion des Flurabstandes für verschiedene Boden- und Nutzungsarten (WESSOLEK et al. 1985).

Bei kleinen Flurbeständen ist die effektive Grundwasserneubildung am geringsten, da aufgrund des kapillaren Aufstiegs so viel Wasser aus dem Grundwasser in die Wurzelzone gelangt, wie auch entsprechend den meteorologischen und nutzungsspezifischen Bedingungen verdunsten kann. Mit wachsendem Flurabstand nimmt dann die kapillare Aufstiegsrate ab und entsprechend die Neubildungsrate zu.

Der Einfluß der Bodenart zeigt sich bei gleichem Flurabstand. Gleiche meteorologische Verhältnisse und Vegetation vorausgesetzt, ergibt sich bei schweren Böden (gekennzeichnet durch die größere n Fk) eine geringere Neubildung, da aufgrund der größeren Menge an pflanzenverfügbarem Wasser auch mehr verdunstet. Bei Veränderung der Nutzung ändert sich die Transpiration und damit auch die Grundwasserneubildung. Die Grundwasserneubildung nimmt in folgender Reihenfolge ab: Acker — Grünland — Nadelwald, da die Pflanzenverdunstung in der gleichen Reihenfolge ansteigt. Zwischen Acker und Nadelwald treten Differenzen bis zu 100 mm auf.



Abb. 2: Lageplan des Untersuchungsgebietes mit Grundwassergleichenplan vom Sommer 1982.

## 3. Anwendungsbeispiel

## 3.1. Untersuchungsgebiet

Das ca. 70 km<sup>2</sup> große Untersuchungsgebiet liegt im "Fuhrberger Feld", 30 km nördlich von Hannover (Abb. 2). Das "Fuhrberger Feld" besteht im wesentlichen aus quartären Kiesen und Sanden mit einer Mächtigkeit von 20—30 m (HAHN 1980). Der Grundwasserleiter ist von großer Ausdehnung und Ergiebigkeit und wird von mehreren Wasserwerken zur Trinkwassergewinnung genutzt.

Im Untersuchungsgebiet wird überwiegend Land- und Forstwirtschaft betrieben. 53 % des Gebietes sind Wald (vorwiegend Kiefern), 38 % Äcker und 9 % Grünland. Die Böden bestehen zumeist aus Mittel- und Feinsanden mit einer nutzbaren Feldkapazität von 70—100 mm.

In diesem Raum gibt es mehr als 500 Grundwasserbeobachtungsbrunnen. Die Mehrzahl der Meßstellen liegt zwar im Bereich der Brunnen der Hannoverschen Wasserwerke. Die Verteilung insgesamt ist jedoch flächendeckend. Abb. 2 zeigt einen Grundwassergleichenplan vom Sommer 1982. Der Grundwasserstrom ist im wesentlichen von S nach N zu den Brunnen der Hannoverschen Wasserwerke gerichtet.

> 3.2. Aufbau und Eichung des Grundwassermodells

Zur Simulation der Grundwasserströmung wurde ein mathematisch — numerisches Grundmodell verwendet. Grundlagen und Funktionsweise dieser Modelle sind in zahlreichen Veröffentlichungen beschrieben, so daß an dieser Stelle nicht näher darauf eingegangen werden soll.

Die Abgrenzung des Untersuchungsgebietes ist in Abb. 2 eingezeichnet. Der westliche Rand ist durch die Wietze gegeben, im N endet das Gebiet mit dem Einflußbereich des Wasserwerks. Die Südgrenze wird durch die 40 m Grundwassergleiche gebildet.

Für das Simulationsmodell wurde das Untersuchungsgebiet in ein quadratisches Raster mit einer Maschenweite von  $\triangle x = 200$  m eingeteilt. Die Eichung des Modells erfolgte an Hand der Grundwassergleichen für den Zustand Sommer 1982.

#### 3.3. Instationäre Berechnungen

# 3.3.1. Niederschlagsabhängige Neubildung

Zunächst wurde ohne Berücksichtigung einer Flurabstandsabhängigkeit die Neubildung entsprechend dem Niederschlag verändert. Ausgegangen wurde dabei von den bei der Eichung ermittelten Werten. Die Änderung errechnete sich dann aus der prozentualen Abweichung der Niederschläge, bezogen auf das Sommerhalbjahr 1982.

#### 370 PETER-WILHELM BOOCHS, ROLF MULL, BERND RIEMEIER & DIRK TEGTBAUER

Hierbei wurde das Sommer- und Winterhalbjahr mit unterschiedlicher Wichtung versehen. Für das Winterhalbjahr wurden 80%, für das Sommerhalbjahr hingegen nur 20% angesetzt. Auf diese Weise wurde die größere Neubildungswirksamkeit der Winterniederschläge berücksichtigt. In Abb. 3 ist der zeitliche Verlauf des Änderungs-







Abb. 4: Simulationsergebnis (Gebietsganglinie) mit niederschlagsabhängiger Neubildung.



Abb. 5: Neubildungskurven für Acker und Grünland (1981/82).

faktors für die Neubildung dargestellt. Die räumliche Verteilung der Neubildung wurde nicht geändert. Das Ergebnis ist in Abb. 4 in Form einer Gebietsganglinie (gemittelte Grundwasserstände aller Rasterpunkte im Modell) dargestellt.

Insgesamt gesehen ist die Übereinstimmung zwischen der gemessenen und der gerechneten Ganglinie zufriedenstellend und für grobe Aussagen ausreichend.

# 3.3.2. Niederschlags- und flurabstandsabhängige Neubildung

Grundlage der zweiten Berechnung waren halbjährliche nach Vegetations- und Nichtvegetationsperioden aufgeteilte Neubildungskurven für den Zeitraum Sommer 1973 bis Sommer 1982. Als Beispiel ist in Abb. 5 der Verlauf der Kurven für Acker und Grünland im Jahre 1981/82 gegeben. Die Neubildungskurven wurden mit Hilfe eines Zweischicht-Simulationsmodells berechnet (RENGER & STREBEL 1982; WESSOLEK 1983) und für die Eingabe in das Grundwassermodell etwas vereinfacht. Aufgrund der unterschiedlichen Landnutzung und Bodenkennwerte sind pro Berechnungsschritt neun



Abb. 6: Simulationsergebnis (Gebietsganglinie) mit niederschlags- und flurabstandsabhängiger Neubildung.



Abb. 7: Auswirkung einer Entnahme bei flurabstandsabhängiger Neubildung.

Kurven erforderlich. Das Ergebnis dieser Simulation wieder in Form einer Gebietsganglinie ist in Abb. 6 dargestellt. Ein Vergleich mit Abb. 4 zeigt eine Verbesserung des Ergebnisses besonders in der Trockenperiode 1976–1977.

Der Einfluß der Veränderung der Neubildung mit dem Flurabstand zeigt sich besonders deutlich am Beispiel der Simulation einer neuen Grundwasserentnahme im Untersuchungsgebiet. An der in Abb. 2 eingezeichneten Stelle mit geringen Flurabständen wurde eine Entnahme von 80 l/s angenommen. Als erster Schritt wurde der Absenktrichter des Brunnens mit konstanter Neubildung, wie sie sich aus der Eichung ergab, berechnet. Die Neubildung wurde also nicht mit sinkendem Grundwasserspiegel geändert. Dem gegenübergestellt wurde die Berechnung mit flurabstandsabhängiger Neubildung (Abb. 7). Hierbei ergab sich ein kleinerer Absenktrichter, da die Neubildung mit wachsendem Flurabstand zunimmt.

# 4. Zusammenfassung

Bei der Berechnung von Grundwasserhaushalt und Grundwasserströmungen in Gebieten mit geringem Flurabstand ist die Veränderung der Neubildung mit dem Flurabstand zu berücksichtigen. Es wurde eine Methode entwickelt, welche ohne direkte Einbeziehung oder Kopplung des Geschehens in der ungesättigten Bodenzone eine Verbesserung der Ergebnisse bringt. Die Neubildung geht als Funktion des Flurabstandes in den Quell- bzw. Senkenterm des Grundwassermodells ein. Die Anwendung der Methode auf ein praktisches Beispiel zeigt die Vorgehensweise. Gegenüber der herkömmlichen Berechnungsmethode mit konstanter Neubildung ist der Rechenaufwand (insbesondere Rechenzeit) nicht wesentlich größer.

# 5. Schriftenverzeichnis

- HAHN, J. (1980): Veränderungen der Grundwasserbeschaffenheit durch anthropogene Einflüsse in norddeutschen Lockergesteinen. — Geol. Jb., C 27: 3—43; Hannover.
- LILLICH, W., KUCKELKORN, K. & HOFMANN, W. (1973): Untersuchungen zum Grundwasserhaushalt im repräsentativen Lockergesteinsgebiet Fuhrberger Feld bei Hannover. — Beih. geol. Jb., 107: 67 S.; Hannover.
- PIKUL, M. F., STREET, R. L. & REMSON, I. (1974): A Numerical Model Based on Coupled One-Dimensional Richards and Boussinesq Equations. — Water Resources Research, 10: 295—302; Washington.
- RENGER, M. & STREBEL, O. (1982): Beregnungsbedürftigkeit der landwirtschaftlichen Nutzflächen in Niedersachsen. – Geol. Jb., F 13: 3–66; Hannover.
- WESSOLEK, G. (1983): Empfindlichkeitsanalyse eines Bodenwasser-Simulationsmodells. Mitt. dt. Bodenkdl. Ges., 38: 165—171; Göttingen.
  - RENGER, M., STREBEL, O. & SPONAGEL, H. (1985): Einfluß des Grundwasserflurabstandes auf die Grundwasserneubildung unter Acker, Grünland und Nadelwald. – Z. Kulturtechn. u. Flurber., 26: 130–137; Berlin.

,

# Transport von Fluorid, Bromid und Chlorid in Bodensäulen und in einem natürlich gelagerten Boden

HANNES FLÜHLER, PETER FERLIN, H. M. SELIM & RAINER SCHULIN\*)

Environmental geology, experimental studies, atmospheric precipitation, infiltration, soils (soils columns), leaching, bromide, fluorides, chlorides, concentration, pollution, decontamination, velocity, chemical reaction, soil profiles, physicochemical properties

K u r z f a s s u n g : In einem fluorbelasteten Boden wurde der Vorgang der 'Dekontamination', also die Auswaschung des immissionsbedingten Fluorgehaltes untersucht. An Bodensäulen unter Laborbedingungen und am natürlich gelagerten Bodenprofil im Feldversuch wurde das infiltrierende Wasser mit Bromid (im Feldversuch auch mit Chlorid) markiert.

Die Auswaschung von Fluot hängt von der Sickergeschwindigkeit ab. Bei hohen Sickerraten steigt die Fluorkonzentration im Perkolat deutlich an, da vermutlich die Nachlieferung des Reaktionspartners Calzium aus der festen in die flüssige Phase limitierend und im Verhältnis zur Sickergeschwindigkeit offenbar langsam ist.

Während der vierjährigen Beobachtungsperiode 1981–84 wurden im Feldversuch 8 gF m<sup>-2</sup> aus dem Oberboden ausgewaschen. Diese Fluormenge entspricht etwa dem Produkt aus der kumulierten Infiltrationsmenge multipliziert mit dem Fluorgehalt, welcher dem Löslichkeitsprodukt von CaF<sub>2</sub> entspräche. Somit spielt die an den Bodensäulen beobachtete flußabhängige Austauschkinetik unter Feldbedingungen offenbar eine untergeordnete Rolle.

#### [Transport of Fluoride, Bromide, and Chloride in Soil Columns and in a Soil Profile]

A b s t r a c t : In a soil profile 800 m from an aluminum smelter approximately 900 g F m<sup>-2</sup> accumulated since 1908, the year when the smelter went into operation. The improved emission control equipment installed in 1980/81 reduced the F-deposition from more than 10 g F m<sup>-2</sup>y<sup>-1</sup> to approximately 0.2 g F m<sup>-2</sup>y<sup>-1</sup>. From 1981 to 1984 about 8 g F m<sup>-2</sup> were leached from

<sup>\*)</sup> Anschriften der Autoren: Prof. Dr. H. FLÜHLER, Dr. R. SCHULIN, Eidgenössische Technische Hochschule, Fachbereich Bodenphysik, CH – 8092 Zürich, Schweiz.

P. FERLIN, Eidgenössische Anstalt für das forstliche Versuchswesen, CH-8903 Birmensdorf, Schweiz.

Prof. Dr. H. M. SELIM, Department of Agronomy, Lousiana State University, Baton Rouge, LA 70803, U.S.A.

the top soil (0—20 cm of depth) to deeper horizons. The objectives of this study are i) to find the dominant processes which control the leaching of fluoride from this heavily F-polluted soil, and ii) to predict the duration of root zone decontamination.

Small columns of disturbed soil from the 10–20 cm depth of the F-contaminated soil profile were leached with distilled water at pore velocities of 123 cm  $d^{-1}$  and 0.3 cm  $d^{-1}$ . At low flow rates the F-content in the leachate corresponds with that expected from the CaF<sub>2</sub> solubility product. At high flow rates the F-content was doubled when the Ca release from the solid phase was too slow.

The cumulated infiltration was estimated from the displacement of a bromide and a chloride pulse applied in april and october 82 respectively, and sampled in may 1983. From the amount of F leached during the four years 1981—84, from the total amount of infiltration, and from the F-contents expected based upon  $CaF_2$  solubility it appears that the flow-rate dependent solute exchange mechanisms observed in the laboratory columns does not significantly affect the decontamination process in the field. From this we conclude that a simple equilibrium solute transport model would adequately describe the 'resilience' of this system (fluoride contamination/decontamination cycle).

# Einleitung

In der Umgebung einer um 1908 erbauten Aluminiumhütte hat man im Boden eine deutliche, immissionsbedingte Akkumulation von Fluor festgestellt (POLOMSKI et al. 1982). Der wasserlösliche Fluorgehalt war vor dem Einbau neuer Filteranlagen im Jahre 1980/81 im Humushorizont (0—10 cm) am höchsten (Abbildung 1). Die Reduktion der Fluordeposition von größenordnungsmäßig 12 g F m<sup>-2</sup>y<sup>-1</sup> (FLUHLER 1983) auf rund 0.2 g F m<sup>-2</sup>y<sup>-1</sup> führte zu einer deutlichen F-Auswaschung des Oberbodens (Abbildung 1).

Mit diesen Untersuchungen sollte festgestellt werden, welche Prozesse für die Geschwindigkeit der Dekontamination wesentlich sind. Solche Kenntnisse sind eine notwendige Voraussetzung um abzuschätzen, wie lange es dauert, bis eine antropogene F-Anreicherung im Wurzelraum rückgängig gemacht sein wird, beziehungsweise wieviel Zeit ein solches, immissionsbelastetes System benötigt, um in seinen ursprünglichen Zustand zurückzupendeln.

#### 2. Experimente an geschütteten Bodensäulen (Laborexperimente)

Aus 10 cm Tiefe des F-kontaminierten Profils wurden Bodenproben entnommen und in Bodensäulen (Durchmesser 5 cm, Länge 5 cm) geschüttet. Diese Säulen wurden mit zwei Filtergeschwindigkeiten (Q = 50 ml h<sup>-1</sup> und 0.125 ml h<sup>-1</sup>) perkoliert. Die hohe Flußrate entspricht einer extremen Niederschlagsintensität von 25 mm h<sup>-1</sup> und die tiefe Flußrate etwa der durchschnittlichen Intensität des Jahresniederschlages an diesem Standort.

Der volumetrische Wassergehalt  $\Theta$  der Bodensäulen lag im Bereich von 0.441 <  $\Theta$  < 0.508. Die durchschnittliche Porengeschwindigkeit v (v = Q/ $\Theta$ ), betrug 123 cm d<sup>-1</sup> beziehungsweise 0.3 cm d<sup>-1</sup>. Die Stofftransportcharakteristika D (scheinbarer



Abb. 1: Verteilung der Fluorid-, Bromid- und Chloridkonzentrationen gemessen in der Feinerde des F-kontaminierten Bodenprofils (Boden/Wasser-Verhältnis der Extraktion : Fluor 1 : 10, Bromid und Chlorid 1 : 2).



Abb. 2: Verteilung des gravimetrischen Wassergehaltes zur Zeit der Probeentnahme im Mai 1983.

Dispersionskoeffizient), PV ("Porenvolumen" = Wasservolumen in der Säule) und der Retardationsfaktor R wurden anhand der Bromid-Durchbruchskurven mittels des Dreiparametermodells CFITM von VAN GENUCHTEN (1981) optimiert. Für eine der 7 Bodensäulen sind die Ergebnisse in der Abbildung 3 dargestellt. Die Übereinstimmung des Modelles mit den beobachteten Werten ist in allen Fällen praktisch gleich gut.



Abb. 3: Durchbruchskurven von Bromid gemessen an geschütteten Bodensäulen bei zwei stark verschiedenen Flußraten (v = Porengeschwindigkeit, PV = Porenvolumen: 45 ml für langsame Flußrate und 50 ml für schnelle Flußrate).

| Tiefe   | Ton | Staub | Sand | org. C | pН  | ľ    | NH <sub>4</sub> -Aze | tatextrak | t   |
|---------|-----|-------|------|--------|-----|------|----------------------|-----------|-----|
| cm ·    | % g | % g   | % g  | % g    |     |      | meq /                | 100 g     |     |
|         |     |       |      |        |     | Ca   | Mg                   | Na        | К   |
| 010     | 0.8 | 20.0  | 70.2 | 16.3   | 6.1 | 37.0 | 5.2                  | 0.6       | 0.8 |
| 0— 10   | 0.0 | 29.0  | /0.2 | 10.5   | 0.1 | 57.9 | J. J                 | 0.0       | 0.0 |
| 20— 30  | 4.7 | 21.1  | 74.2 | 3.2    | 7.2 | 39.4 | 1.4                  | 0.6       | 0.2 |
| 40— 50  | 1.1 | 10.5  | 88.4 | 2.2    | 7.4 | 41.7 | 1.1                  | 0.5       | 0.2 |
| 70— 80  | 2.0 | 20.0  | 88.0 | 2.0    | 7.4 | 45.0 | 1.0                  | 0.5       | 0.1 |
| 100—110 | 0.1 | 3.9   | 96.0 | 1.4    | 7.6 | 42.7 | 1.0                  | 0.6       | 0.1 |
|         |     |       |      |        |     |      |                      |           |     |

| Tab. 1 | 1: | Kenndaten | des | Bodenpro | fils |
|--------|----|-----------|-----|----------|------|
|--------|----|-----------|-----|----------|------|

In den aufgefangenen Ausflußfraktionen wurden neben dem Bromid auch das Fluorid, Calzium, Magnesium und Aluminium bestimmt. Die Al-Konzentrationen lagen im unteren ppb Bereich. Al spielt deshalb als Reaktionspartner (AlF<sub>x</sub>-Komplexbildung) keine Rolle. Die Werte der anderen drei Komponenten sind in der Abbildung 4 dargestellt. Während der Verdrängung des ersten Porenvolumens (45 bis 50 ml je nach Säule und Perkolationsgeschwindigkeit) war die F-Konzentration bei beiden Flußraten etwa ähnlich und entsprach etwa dem aufgrund des CaF<sub>2</sub>-Löslichkeitsproduktes erwarteten Wert. Im Falle der schnellen Flußrate sanken die Ca und Mg Konzentrationen sehr rasch und die F-Konzentration stieg bis gegen 0.75 meq 1<sup>-1</sup> (14.2 ppmF), während sie bei der langsamen Flußrate nur unwesentlich zunahm. Die Kinetik des Stoffaustausches, im besonderen die Nachlieferung des Reaktionspartners Ca scheint in diesem System der geschütteten Bodensäulen bei extrem hohen Flußraten offenbar limitierend zu sein.

#### 3. Experimente am natürlich gelagerten Bodenprofil (Feldversuch)

# 3.1. Bestimmung der kumulierten Infiltration anhand von Bromid- und Chloridmarkierungen des Bodenwassers

Auf einer Fläche von 94 m<sup>2</sup> wurde am 14. April 1982 eine Bromidlösung ausgebracht. Dieser Konzentrationspuls betrug 78.6 gBr $-m^{-2} = 0.98$  Mol Br $-m^{-2}$  in einer Zusammensetzung von 0.27 Mol NaBr, 0.20 Mol KBr, 0.20 Mol CaBr<sub>2</sub> und 0.05 Mol MgBr<sub>2</sub> pro m<sup>2</sup>. Am 28. Oktober 1982 wurde eine Chloridlösung mit denselben Ca: K: Na: Mg Verhältnissen appliziert, deren Chloridkonzentration aber 2.0 Mol Clpro m<sup>2</sup> betrug. Am 11. Mai 1982, also 27 Tage nach der Bromidapplikation, betrug die Br<sup>--</sup>-Konzentration in der Tiefe 0-10 cm 1812 + /-- 512  $\mu$ gBr<sup>--</sup> g<sup>--1</sup> Boden und in der Tiefe 10-20 cm 298 + / - 196 µgBr<sup>-</sup> g<sup>-1</sup>. Am 18. Mai 1983, also 399 Tage nach der Br-Applikation bzw. 205 Tage nach der Chlorid-Applikation, wurden an einem 15 m langen und 3-4 m tiefen Bodenprofil 842 Bodenproben entnommen und auf Br-, Cl- und andere lonen analysiert. Die durchschnittlichen Tiefenverteilungen sind in der Abbildung 1 dargestellt. Der große Stichprobenumfang der verschiedenen Meßtiefen (N = 66) ergibt für diese Konzentrationsverteilungen bis in eine Tiefe von 190 cm ein 95 %-Vertrauensintervall von weniger als + / - 20 % des Mittelwertes. Unterhalb 210 cm wurden nur noch 21-30 Proben pro Meßtiefe entnommen, was die Streuung des Mittelwertes um das 1.5 bis 1.8-fache vergrößert.

In einer ersten Näherung bewegt sich das Maximum des Konzentrationspulses mit der mittleren Porengeschwindigkeit v = Q/ $\Theta$ . Aufgrund der beobachteten Tiefen dieser Konzentrationsmaxima und der mittleren volumetrischen Wassergehalte  $\Theta$  läßt sich somit die durchschnittliche Infiltration für die Zeit zwischen der Applikation des Pulses bis zur Probenahme ermitteln (Q = v  $\cdot \Theta$ ). Die Verteilung des gravimetrischen Wassergehaltes  $\Theta_g$  war während den niederschlagsreichen Perioden auffallend konstant und betrug um 0.29 g H<sub>2</sub>O pro g Boden. Bezogen auf die Volumeneinheit des natürlich



gelagerten Bodens unter Einbezug des Skelettgehaltes betrug der volumetrische Wassergehalt in diesen Perioden um 0.32 cm<sup>3</sup> · cm<sup>-3</sup>. Die auf diese Weise geschätzte Infiltration Q ist in der Tabelle 2 angegeben.

| Methode  | Beobachtungsperiode      |                        |                         |                          |  |  |  |
|--|--------------------------|------------------------|-------------------------|--------------------------|--|--|--|
|  | April 1982<br>—Okt. 1982 | Nov. 1982<br>—Mai 1983 | April 1982<br>—Mai 1983 | April 1981<br>—Okt. 1984 |  |  |  |
| berechnet anhand von<br>Kurve in Abb. 5a<br>(Sickermengenanteil am<br>Monatsniederschlag | 19.3                     | 29.6                   | 48.9                    | 130.0                    |  |  |  |
| berechnet anhand der<br>Br <sup>—</sup> Markierung                                       | _                        | _                      | 51.2                    |                          |  |  |  |
| berechnet anhand der<br>Cl <sup>—</sup> Markierung                                       | _                        | 28.8                   |                         |                          |  |  |  |
| berechnet anhand der<br>Starkregen (größer als<br>6 mm pro 12 Std.)<br>Anzahl Regentage  | 23.1<br>(20)             | 27.1<br>(18)           | 50.3<br>(38)            | 125.0                    |  |  |  |

#### Tab. 2: Berechnung der Infiltrationsmengen in cm Wasser

# 3.2. Bestimmung der kumulierten Infiltration mit Auffanggefäßen

Während der Vegetationsperiode 1983 wurden die Niederschläge in drei quadratischen, bodeneben eingebauten Blechkisten ( $50 \times 50 \times 25$  cm), die mit feinem Quarzsand gefüllt waren, aufgefangen. Das Sickerwasser aus diesen 25 cm tiefen Sandbecken wurde in 50 Liter Behältnissen gesammelt und anschließend auf den Fluorgehalt analysiert. Darauf und zusätzlich auf den Ergebnissen von Schneeproben beruht der eingangs erwähnte F-Depositionswert von 0.2 gF m<sup>-2</sup>y<sup>-1</sup>. Die monatlichen Sickerwassermengen Q<sub>25</sub> (aus den Sandbecken), ausgedrückt als Anteil des Monatsniederschlages N<sub>m</sub>, bilden für die Vegetationsperiode April bis Dezember 1982 eine erstaunlich gut definierte Beziehung (Abbildung 5 a). Anhand dieser Kurve f = Q<sub>25</sub>/N<sub>m</sub> und anhand

gemessen im Ausfluß der geschütteten Bodensäulen bei zwei stark verschiedenen Flußraten.







der zur Verfügung stehenden Monatsniederschläge  $N_m$  wurde die Infiltration für verschiedene Beobachtungsperioden außerhalb der Meßperiode 1982 berechnet ( $Q_m = f \cdot N_m$ ). Diese Schätzung beruht auf der stark vereinfachenden Annahme, daß die Sickermenge aus dem Quarzsandbecken der Infiltration durch den Oberboden entspricht. Die derart ermittelten Infiltrationsmengen sind ebenfalls in der Tabelle 2 dargestellt.

# 3.3. Bestimmung der kumulierten Infiltration anhand von Niederschlagsmessungen

Das langjährige Niederschlagsmittel beträgt an diesem Standort 579 mm y<sup>-1</sup>. Etwa 40 % dieser Niederschlagsmenge fällt aufgrund der Niederschlagssummenkurve in der Abbildung 5b mit einer Intensität von weniger als 6 mm pro 12 Stunden. Solche Regenfälle dringen kaum weiter als 5—15 cm in den Boden ein und tragen nur geringfügig zur gesamten Infiltrationsmenge bei. In der Tabelle 2 sind jene Mengen aufgeführt, die in Form von "Starkregen" mit einer Intensität von mehr als 6 mm pro 12 Stunden gefallen sind.

## 4. Folgerungen

Aufgrund verschiedener und voneinander unabhängiger Hochrechnungen gelangen wir für die Periode 1981—84 zu einer kumulierten Infiltration von etwa 130 cm Wasser (1300 Liter pro m<sup>2</sup>). Multiplizieren wir diese Infiltrationsmenge mit dem Fluorgehalt, welcher dem CaF<sub>2</sub>-Löslichkeitsprodukt entspricht (ca. 6 mgF 1<sup>-1</sup>), dann erhalten wir eine Auswaschung von 7.8 gF m<sup>-2</sup>, ein Wert, der mit der festgestellten Auswaschung von 8 gF m<sup>-2</sup> fast zu gut übereinstimmt. Wenn das antropogen im Boden angereicherte Fluor mit dieser Geschwindigkeit weiter ausgewaschen wird, dann dauert es 400 bis 500 Jahre, bis die 900 g Fluor m<sup>-2</sup> ausgewaschen sind, also etwa fünfmal länger als die Dauer der Kontamination (1908—81).

## 5. Schriftenverzeichnis

- FLÜHLER, H. (1983): Longtermed fluoride pollution of a forest ecosystem: Time, the dimension of pitfalls and limitations. — In: B. ULRICH & J. PANKRATH (eds.): pp. 303—317; Dordrecht, Neth. (Reidel Publ.).
- POLOMSKI, JANINA, FLÜHLER, H. & BLASER, P. (1982): Accumulation of airborne fluoride in soils. J. Environ. Qual. 11 (3): 457-461; Madison, Wisc.
- SCHULIN, R. & FLÜHLER, H. (1984): Spatial variability of solute transport and optimal sampling density. — In: UDLUFT, P., MERKEL, B. & PRÖSL, K. H. (eds.) Proc. RIZA-Symp., Munich, Oct. 1984; 649—661; Munich.
- VAN GENUCHTEN, M. TH. (1981): Non-equilibrium transport parameters from miscible displacement experiments. Research Report No. 119, USDA-Salinity Laboratory: 88 p.; Riverside, Calif.

383

.

·

# Simultaneous Ion Transport and Exchange in Aggregated Porous Media

H. M. Selim, Hannes Flühler & Rainer Schulin\*)

Mathematical models, equilibrium, soils, leaching, chemical reaction, ion exchange

A b s t r a c t : In this paper a model was developed to predict solute reaction and transport in soils. The basic mechanism for solute interactions was based on local equilibrium of the ion exchange processes. The model was based on the mobile-immobile or the two region model. In addition the transport equations were presented for the case of varying soil solution normality as well as cation exchange capacity with time (and space). The model was used to perform sensitivity analysis to illustrate the significance of changes in several model parameters. The sensitivity analysis indicated that the presence of immobile water resulted in extensive tailing of simulated breakthrough curves for most ion exchange and transport conditions.

#### [Gleichzeitiger Transport und Austausch von Ionen in aggregierten porösen Medien]

K u r z f a s s u n g : In dieser Arbeit wird ein Modell entwickelt, um die Reaktionen und den Transport von gelösten Stoffen im Boden vorherzusagen. In Bezug auf Wechselwirkungen mit der Bodenmatrix wird der Fall eines Ionenaustausches mit lokalem Gleichgewicht angenommen. Dem Modell ist das Konzept des mobilen / immobilen Wassers bzw. das 2-Regionen-Modell zugrundegelegt. Die Transportgleichungen werden auch für den Fall zeitlich (und räumlich) variabler Bodenlösungs-Normalität wie auch Kationenaustauschkapazität dargestellt. Mit dem Modell wurde eine Empfindlichkeitsanalyse durchgeführt, um die Bedeutung verschiedener Modellparameter zu illustrieren. Die Empfindlichkeitsanalyse zeigte, daß das Vorhandensein immobilen Wassers für die meisten Ionenaustausch- und Transport-Bedingungen zu einem ausgeprägten "tailing" der simulierten Durchbruchskurven führt.

The interactions of dissolved chemicals and their transport in the soil profile plays a significant role in their leaching losses beyond the root zone, availability to uptake by plants and the contamination of groundwater supplies. The ability to predict the movement of dissolved chemicals in the soil solution is of considerable value in

<sup>\*)</sup> Adresses of the authors: Prof. Dr. H. M. SELIM, Department of Agronomy, Louisiana State University, Baton Rouge, LA 70803, USA; Prof. Dr. H. FLÜHLER, Dr. R. SCHULIN, Eidgenössische Technische Hochschule, Fachbereich Bodenphysik, HG G24, CH — 8092 Zürich, Schweiz.

managing land disposal of municipal and industrial wastes as well as fertilizer application. Such predictive capability requires an understanding of the physical, chemical and biological processes influencing solute behavior in the soil matrix.

The mathematical model widely accepted for describing solute transport in soils, under steady water flow, may be written as (BRENNER 1962)

$$\rho \,\partial S / \,\partial t + \Theta \,\partial C / \,\partial t = \Theta D \,\partial^2 C / \,\partial x^2 - q \,\partial C / \,\partial x \tag{1}$$

where

C = solute concentration in soil solution  $(\mu g/m1)$ 

- D = dispersion coefficient (cm<sup>2</sup>/day)
- S = amount of solute removed per gram soil  $(\mu g/g)$
- q = Darcy's water flux (cm/day)
- $\varrho = \text{soil bulk density } (g/cm^3)$
- $\Theta$  = soil water content (cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>)
- x = soil depth (cm), and
- t = time

Equation (1) is sometimes called the convective-dispersive transport equation for reactive solutes in porous media. The first term on the right hand side accounts for solute dispersion and the second for mass flow, respectively. The term  $\partial S / \partial t$  on the left hand side of equation (1) represents the rate of solute removal (reversible as well as irreversible) from the soil solution. Accurate description of the solute removal term  $(\partial S / \partial t)$  is an important factor for describing solute transport in the soil profile.

Description of the solute removal has been approached by several scientists along two different lines. One represents equilibrium type reactions and the second a kinetic or timedependent type. Models of the first type are those which assume that the reaction of an individual solute species in solution with the soil matrix is fast or instantaneous in nature. Therefore, an "apparent equilibrium" condition may be observed in few hours. Langmuir type models are perhaps the most commonly used equilibrium models. Such models have been used extensively for fertilizer chemicals such as phosphorus, and several heavy metals among others (see Iskandar 1981; van GENUCHTEN 1979). The Langmuir type models have been extended to account for two site sorption as well as sigmoidicity of the sorption isotherms at low solute concentrations. Other equilibrium models include the linear and nonlinear Freundlich type. Linear types have been used for heavy metals and nonlinear types were used for phosphorus, potassium, and several pesticides. Unlike the Langmuir type, the Freundlich models do not have a maximum sorption term. This is disadvantageous since the capacity of the soil for removal of a solute species (or the number of sites) is finite and should be included in the sorption equation.

Kinetic models represent solute reactions which are time dependent, i.e. the amount of solute removed (or released) from soil solution is a function of the contact time. Most common is the first order kinetic reaction which was incorporated into the transport equation by LAPIDUS & AMUNDSON (1952). Such reaction is a fully reversible one and the magnitude of the reaction coefficients determine the time when "apparent equilibrium" is reached. Recently, first order kinetic models have been extended to include the nonlinear kinetic type. Moreover a combination of nonlinear equilibrium and kinetic models and multistep models were also introduced.

The above mentioned papers describe the behavior for one solute species only. The soil solution, however, contains several species having different interactions with the soil matrix. One of the early papers dealing with the transport and interactions of two ions, namely calcium and magnesium, was that by LAI & JURINAK (1972). In their approach, the reactions of homovalent ions were governed by local chemical equilibrium of ion-exchange between the two ionic species. RUBIN & JAMES (1973) considered the transport, under steady state water flow conditions, of multiple species system involving homovalent and heterovalent ionic exchange. The transport equations are complex nonlinear partial differential equations which were solved using Galerkin finite element method. RUBIN & JAMES also carried out several simulations illustrating concentration profiles that displayed multiple fronts and peaks. VALOCCHI et al. (1981) extended the approach of RUBIN & JAMES to the case of multiple species (homovalent and heterovalent) ions under conditions of varying total solution normality. They applied successfully their numerical solution to field breakthrough results of calcium and magnesium concentrations from a ground water aquifer which received municipal effluents of waste water. In this paper we consider the case of ion interactions in aggregated porous media. This was achieved by extending the above theories to include (a) mobile — immobile transport of multiple species, and (b) varying cation exchange capacity of the soil matrix.

## The Model

If one considers the case of multiple solute species interactions in the soil matrix, therefore, for the i-th species where n exchanging ions are present, the transport equation may be written as

$$\Theta_{m} \partial C_{i}^{m} / \partial t + \Theta_{im} \partial C_{i}^{im} / \partial t + \varrho f \partial S_{i}^{m} / \partial t + \varrho (l-f) \partial S_{i}^{im} / \partial t$$
  
=  $\Theta_{m} D \partial^{2} C_{i}^{m} / \partial x^{2} - q \partial C_{i}^{m} / \partial x$  for  $i = 1, 2, ..., n$  (2)

and

$$\Theta_{im} \partial C_i^{im} / \partial t + \varrho (l-f) \partial S_i^{im} / \partial t = \alpha (C_i^m - C_i^{im})$$
(3)

The above equations represent the mobile-immobile convective-dispersive equation for the transport of solutes in aggregated porous media. They were first proposed by COATS & SMITH (1964) and were extended to include linear Freundlich type solute
sorption by VAN GENUCHTEN & WIERENGA (1976). The main hypothesis is that the total water content can be divided into two regions. First, a mobile (dynamic) water ( $\Theta_m$ ) is present inside large (interaggregate) pores and solute transport occurs by convection as well as mechanical dispersion. Second, the immobile (dead or stagnant) water  $\Theta_{im}$  is located inside aggregate pores (intra-aggregate) where the solute transfer occurs by diffusion only. Therefore

$$\Theta = \Theta_{\rm m} + \Theta_{\rm im} \tag{4}$$

and .

$$\Theta C = \Theta_m C^m + \Theta_{im} C^{im}$$
<sup>(5)</sup>

where  $C_i$ ,  $C_i^m$  and  $C_i^{im}$  are the total solute, mobile and immobile solute concentrations (meq/ml) respectively. The diffusion process governing the transfer between the immobile solute phase is simplified by the mass transfer equation (3) where  $\alpha$  is the transfer coefficient (day<sup>-1</sup>). In addition, the soil matrix was also considered as two regions (or sites), namely an accessible or dynamic soil region and an unaccessible soil region. The dynamic region is located close to the mobile water fraction  $\Theta_m$  whereas the unaccessible region is in close proximity to the immobile water content  $\Theta_{im}$ . If we divide the total available sites into dynamic and unaccessible regions by the fraction f, where f represents the fraction of the dynamic sites, therefore

$$S_i = fS_i^m + (l-f)S_i^m$$
 (6)

where S,  $S^m$  and  $S^{im}$  are the amount sorbed in total, in the dynamic region, and in the unaccessible region (meq/g soil) for species i, respectively.

#### Ion Exchange Processes

We will now assume that the chemical reaction laws govern the ion exchange process among the various species and that the reactions are of the equilibrium type such that

$$K_{ij} = \left(\frac{w_i}{C_i}\right)^{\nu_j} / \left(\frac{w_j}{C_j}\right)^{\nu_i}$$
(7)

where  $K_{ij}$  is the selectivity coefficient which is dependent on the amount sorbed on the exchanger (BOLT 1967). Moreover  $\nu_i$  is the valence of ion i and  $w_i$  is the sorbed phase concentration expressed in terms of the equivalent fraction of species i and defined by

$$\mathbf{w}_{i} = \mathbf{S}_{i} / \mathbf{S}_{T} \tag{8}$$

where  $S_T$  represents the cation exchange capacity of the soil (meq/g) and is defined by the total sum of all exchangeable ionic species,

$$S_{T} = \sum_{i=1}^{n} S_{i}$$
(9)

Similarly the total solute concentration or normality  $C_T$  (meq / ml) is the total sum of all ions in the soil solution.

$$C_{\rm T} = \sum_{i=1}^{n} C_{\rm i} \tag{10}$$

RUBIN & JAMES (1973) considered the case where the normality of solution remains constant, whereas VALOCCHI et al. (1981) extended the theory to variable  $C_T$ . In both studies, the cation exchange capacity of the soil was assumed to be time invariant.

In order to extend the above equations to the case of mobile and immobile regions, we first define  $C_T$  and  $S_T$ , respectively, as

$$\Theta C_{\rm T} = \sum_{1}^{n} \left( \Theta_{\rm m} C_{\rm i}^{\rm m} + \Theta_{\rm im} C_{\rm i}^{\rm im} \right) \tag{11}$$

and

$$\rho S_{T} = \rho \sum_{1}^{n} \{ fS_{i}^{m} + (l-f) S_{i}^{im} \}$$
 (12)

We further assume that the selectivity coefficient  $(K_{ij}$  for any two exchangeable ions i and j in the mobile or dynamic phase is the same as that for the unaccessible sites, i. e.

$$(K_{ij})^m = (K_{ij})^{im} = K_{ij}$$
 (13)

As will be shown later, this assumption provides a significant simplification in the governing ion transport equations.

## Constant C<sub>T</sub> and S<sub>T</sub>

If we limit our analysis to only two ions under conditions of steady water flow and assume that the normality of soil solution and cation exchange capacity are invarient with time and space, we can express the exchange isotherm for species l, i. e. the relation between the exchangeable and solution concentration as (see VALOCCHI et al. 1981)

$$\mathbf{w}_{1}^{m} = \mathbf{K}_{12} \,\psi_{1}^{m} \,/\, \left\{ \,\mathbf{l} \,+\, (\mathbf{K}_{12} - \mathbf{l}) \,\psi_{1}^{m} \right\} \tag{14}$$

where  $\psi_1^m$  is defined as the dimensionless soil solution concentration in the mobile phase.

$$\psi_1^m = C_1^m / C_T \tag{15}$$

and similar equations can be derived for the immobile phase isotherm. The above equation is a normalized form of the sorption isotherm with a sorption maximum which is convenient to utilize. Moreover, the equation clearly indicates the dependence of the shape of the isotherm on the selectivity coefficient which is a direct measure of the affinity to the exchange surface for one ionic species over another. As a result, the governing equations for the mobile and immobile phase concentrations for species 1 may be written as

$$\mathbf{R}^{\mathbf{m}} \partial \psi_{1}^{\mathbf{m}} / \partial \mathbf{t} + \mathbf{R}^{\mathbf{i}\mathbf{m}} \partial \psi_{1}^{\mathbf{i}\mathbf{m}} / \partial \mathbf{t} = \Theta_{\mathbf{m}} \mathbf{D} \partial^{2} \psi_{1}^{\mathbf{m}} / \partial \mathbf{x}^{2} - \mathbf{q} \partial \psi_{1}^{\mathbf{m}} / \partial \mathbf{x}$$
(16)

and

$$R^{im} \partial \psi_1^{im} / \partial t = \alpha(\psi_1^m - \psi_1^{im})$$
(17)

where  $R^m$  and  $R^{im}$  are (modified) retardation factors associated with the mobile and immobile ions, respectively.

$$R^{m} = \Theta_{m} + \varrho f(S_{T}/C_{T}) K_{12}/l + (K_{12}-l)\psi_{1}^{m-2}$$
(18)

and

$$\mathbf{R}^{\text{im}} = \Theta_{\text{im}} + \varrho (\mathbf{l} - \mathbf{f}) (\mathbf{S}_{\text{T}} / \mathbf{C}_{\text{T}}) \mathbf{K}_{12} / \mathbf{l} + (\mathbf{K}_{12} - \mathbf{l}) \psi_{1}^{\text{im} 2}$$
(19)

Since  $C_T$  is considered constant and ion exchange is stoichiometric we need not to carry out the above calculations for the second ionic species ( $C_2$ ). Rather it can be calculated directly from the difference of  $C_T$  which is constant and  $C_1$  as calculated above.

## Varying C<sub>T</sub> and S<sub>T</sub>

In this case we assume that the solution normality as well as the cation exchange capacity vary with time. Therefore one can allow the normality of the pulse (input) solution to be different from that within the soil. In addition, the relative concentration  $\psi_1$ and  $\psi_2$  in the input solution can also vary with time. Such conditions are commonly encountered in the soil root zone following fertilizer application or in areas receiving waste water effluents. Changes in the cation exchange of the soil matrix with time occurs primarily close to the soil surface due to changes in pH among other factors (see BOLT 1979). Incorporation of these changes results in the following convective-dispersive and mass transfer equations for  $C_1$  as

$$R^{m} \partial \psi_{1}^{m} / \partial t + R^{im} \partial \psi_{1}^{im} / \partial t = \Theta_{m} D \partial^{2} \psi_{1}^{m} / \partial x^{2} - q \partial \psi_{1}^{m} / \partial x + A + B$$
(20)

and

$$\operatorname{R}^{\operatorname{im}} \partial \psi_{1}^{\operatorname{im}} / \partial t = \alpha \left( \psi_{1}^{\operatorname{m}} - \psi_{1}^{\operatorname{im}} \right) + \operatorname{G} + \operatorname{H}$$

$$\tag{21}$$

where the terms  $R^m$  and  $R^{im}$  are similar to those defined above by equations (18) and (19). The additional terms A, B, G and H may be written as

$$A = 2\Theta_{m} D(\partial \psi_{1}^{m} / \partial x) (\partial C_{T} / \partial x) - \Theta_{m} C_{1}^{im} \partial C_{T} / \partial t$$
(22)

$$B = -(fw_1^m + \{l-f\}w_1^{im}) (\varrho/C_T) \partial S_T / \partial t$$
(23)

$$G = -\Theta_{im} \left( \psi_1^{im} / C_T \right) \partial C_T / \partial t$$
(24)

and

$$H = -\rho (l-f) (\psi_1^{im} / C_T) \partial S_T / \partial t$$
(25)

It is obvious that the terms A and G result from introducing  $C_T$  as a variable and the terms B and H from  $S_T$  as a variable with time. Therefore, the above equations can be somewhat simplified if only one ( $C_T$  or  $S_T$ ) varies with time. It should be noted here that one may introduce variable  $C_T$  and  $S_T$  with soil depth by regarding the soil profile as a multilayered system (see SELIM 1978).

One may extend the above equations to the case of heterovalent exchange (two or more ions) as discussed by RUBIN & JAMES (1973) or VALOCCHI et al. (1981). MANSELL et al. (1984) utilized the recursion equations for multiple species derived by RUBIN & JAMES (1973) to predict ion leaching from soils receiving acid rain solutions. MANSELL et al. (1984) also considered the mobile and immobile region model for the case of a constant cation capacity.

The above model is a nonlinear one and was solved numerically using finite difference approximations subject to the following initial and boundary conditions for species 1 as

| $qC_1^m - \Theta_m D \ \partial C_1^m / \partial x = qC_0,$ | $x = 0, t \leq T$      |
|---|------------------------|
| $qC_1^m - \Theta_m D \partial C_1^m / \partial x = 0,$      | x = 0, t > T           |
| $\partial C_1^m / \partial x = 0$                           | $x = L, t \ge 0$       |
| $C_1^m = C_1^{im} = C_1$                                    | $0 \le x \le L, t = 0$ |

where  $C_0$  is the concentration of a solute pulse and  $C_I$  is the initial solute concentration for species 1. Here we assume that the mobile and immobile concentrations are equal initially to illustrate equilibrium conditions between the two phases. The above conditions describe a solute pulse applied to a soil column L and for a time duration T which was then followed by a solution containing only  $C_2$  ions. In the simulated example described below  $D_1$  was considered zero, i. e. only  $C_2$  species was present initially. The numerical solution of the mobile-immobile model developed in this study was successfully tested by comparison with several cases of the results obtained by VALOCCHI (1980) for homovalent ions using several  $K_{12}$  values and variable  $C_T$ .

#### **Results and Discussion**

For the purpose of sensitivity analysis we selected the parameters associated with solute transport in a finite soil column as given by VAN GENUCHTEN & WIERENGA (1976). The following parameters were used: L = 30 cm,  $D = 30 \text{ cm}^2/\text{day}$ ,  $\Theta = 0.4 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ ,  $\varrho = 1.3 \text{ g/cm}^3$ , q = 10 cm/day, and a pulse input of 3 pore volumes.

In order to illustrate the sensitivity of the model on the associated parameters we selected the simple case of a monovalent two ionic system ( $C_1$  and  $C_2$ ) with a constant  $C_T$ . The parameters tested for sensitivity analysis were  $\phi$ , f,  $K_{12}$ , and  $S_T$ . Unless otherwise stated the values used for model parameters were  $\phi = 0.5$ , f = 0.4,  $\alpha = 0.15$  day<sup>-1</sup>,  $K_{12} = 0.1$ ,  $S_T = 0.5$  meq / g and  $C_T = 1.0$  meq / ml. The term  $\phi$  represents the fraction of the mobile to the total water content ( $\Theta_m / \Theta$ ).



Fig. 1: Calculated breakthrough curves for  $C_1$  ions for values of  $\phi$  (K<sub>12</sub> = 1.0 for all cases).

Figure 1 shows the effect of the mobile water fraction  $\phi$  on the breakthrough curve for the ionic concentration of the species 1 (C<sub>1</sub>). The simulated results shown are pre-

sented in terms of relative concentration for species 1 ( $C_1 / C_T$ ) versus the effluent pore volume (V / V<sub>0</sub>) where V<sub>0</sub> is a measure of the soil pore volume. The selectivity coefficient chosen here was  $K_{12} = 1.0$  which provides a sorption isotherm of the linear type. The effect of increasing  $\phi$  to 1.0 (where  $\Theta_{im}$  becomes zero) is manifested by the shift of the breakthrough to the right with a significant loss of tailing in the desorption side.



Fig. 2: Calculated breakthrough curves for various values of the transfer coefficient  $\alpha$ .

In Fig. 2 we show the effect of various values of the transfer coefficient  $\alpha$  (from 0.3 to 2.0 day<sup>-1</sup>) on the breakthrough curve for the case where  $K_{12} = 0.1$  (a concave isotherm). The results clearly illustrate a shift to the right as  $\alpha$  increases. This results from an increase in the rate of exchange between the ions present in the mobile and immobile phases as  $\alpha$  increases. Moreover, as the influence of the immobile fraction decreases ( $\alpha$  increases) the extent of tailing or desorption becomes limited. The same finding can be shown on the effect of increasing the value f (fraction of the dynamic region to total) on the shape of the breakthrough curves and the extent of tailing as clearly illustrated by Fig. 3.



Fig. 3: Calculated breakthrough curves for various values of f.

The effect of the ion exchange selectivity coefficient on the shape of the breakthrough curves is shown in Fig. 4. For large  $K_{12}$  values, the curves show a significant



Fig. 4: Calculated breakthrough curves for various selectivity coefficients  $K_{12}$  for the mobile case only.

retardation with a sharp slope of the sorption side and extensive tailing of the desorption side. In contrast for small  $K_{12}$  values (less than unity), the breakthrough arrives early and shows very limited tailing. For all cases shown in Fig. 4 the values for  $\phi$  and f were chosen to be unity. As a result only the mobile phase was considered. Figure 5 shows the results for the case where the mobile-immobile effect was considered (when  $\phi$ = 0.5 and f = 0.4). Note that the shape of the sorption side of the breakthrough curves for the various  $K_{12}$  values were similar to that for the mobile phase only. However the effect of the presence of the immobile phase is clearly manifested by the extensive tailing illustrated for all  $K_{12}$  values considered.



Fig. 5: Calculated breakthrough curves for various selectivity coefficients for the mobile and immobile case (where  $\phi = 0.5$  and f = 0.4)

The influence of the cation exchange capacity  $(S_T)$  on the breakthrough curves for the case of  $K_{12}$  of 0.1 is shown in Fig. 6. As expected the effect of increasing the cation exchange capacity is indicated in two ways. First, as  $S_T$  increases the retardation of the breakthrough curves increases. Such an effect is a direct result of increasing the total exchangeable sites. Second, extensive tailing is encountered when the cation exchange capacity increases.



Fig. 6: Calculated breakthrough curves for three cation exchange capacity values (S<sub>T</sub>).

In conclusion a model is presented for the purpose of describing ion interactions and transport in the soil matrix. The governing mechanisms were those of ion exchange under equilibrium conditions. The model considers the ions to be present in the mobile and immobile fractions of the soil water content. The convective-dispersive transport equations were derived for simple homovalent ions under conditions of variable solution normality and cation exchange capacity. A sensitivity analysis on the various model parameters was performed. Such an analysis clearly illustrated the influence of the ion exchange parameters in conjunction with the mobile-immobile parameters on the breakthrough curves. For a full validation of the model presented here it must be tested with laboratory and / or field results.

#### Literature Cited

- BOLT, G. H. (1967): Cation-exchange equations used in soil science. A review. Neth. J. Agric.
   Sci., 15: 81—103; Wageningen, Neth.
  - (1979): Movement of solutes in soils: Principles of adsorption/exchange chromatography.
     Soil Chemistry, B, Physico-Chemical Models, edited by G. H. BOLT; 285—348; Amsterdam (Elsevier).
- BRENNER, H. (1962): The diffusion model of longitudinal mixing in beds of finite length. Numerical values. Chem. Eng. Sci., 17: 220-243; New York.
- COATS, K. H. & B. D. SMITH (1964): Dead-end pore volume and dispersion in porous media. Soc. Pet. Eng. J., 4: 73—84; New York.
- ISKANDAR, I. K. (ed.) (1981): Land treatment of waste water. 802 p.; New York (Wiley Interscience).
- LAI, SUNG-HO & J. J. JURINAK (1972): Cation adsorption in onedimensional flow through soils: A numerical solution. — Water Resour. Res., 8: 99—107; Washington, D.C.

- LAPIDUS, L. & N. R. AMUNDSON (1952): Mathematics of adsorption in beds. VI. The effect of longitudinal diffusion in ion exchange and chromatographic column. — J. Phys. Chem., 56: 984—988; Washington, D.C.
- MANSELL, R. S., S. A. BLOOM & H. M. SELIM (1984): A chromatographic model for multisolute species in soil. Amer. Soc. Agronomy Abstracts: p. 170; Madison, WI.
- RUBIN, J. & R. V. JAMES (1973): Dispersion-affected transport of reacting solutes in saturated porous media: Galerkin method applied to equilibrium-controlled exchange in unidirectional steady water flow. — Water Resour. Res., 9: 1332—1356; Washington, D.C.
- SELIM, H. M. (1978): Transport of reactive solutes during transient, unsaturated flow in multilayered soils. — Soil Sci., 126: 127—135; Baltimore, MD.
- VALOCCHI, A. J. (1980): Transport of ion-exchanging solutes during groundwater recharge. Ph. D. dissertation, Stanford Univ.; Stanford, Calif.
  - , R. L. STREET & P. V. ROBERTS (1981): Transport of ion-exchanging solutes in groundwater: Chromatographic theory and field simulation. — Water Resour. Res., 17: 1517—1527; Washington, D.C.
- VAN GENUCHTEN, M. Th. (1979): Movement of solutes in soils: Computer simulated and laboratory results. Soil. Chemistry, B, Physico-Chemical Models, edited by G. BOLT; 349—386; Amsterdam (Elsevier).
  - M. Th. & P. J. WIERENGA (1976): Mass transfer studies in sorbing porous media I. Analytical solutions. Soil Sci. Soc. Am. J., 40: 473—480; Madison, Wisc.

| Z. dt. geol. Ges. 136 | 397—405<br>3 Abb. | Hannover 1985 |
|-----------------------|-------------------|---------------|
|-----------------------|-------------------|---------------|

# Bedeutung des Bodenskeletts für die Verlagerung und Verteilung von gelösten Stoffen in einer Rendzina

RAINER SCHULIN, H. M. SELIM & HANNES FLÜHLER\*)

Mathematical models, experimental studies, soils, rendzinas, leaching, spatial distribution, solution, color tracers, radioactive tracers, isotope geochemistry, tritium, bromide

K u r z f a s s u n g : Bei makroskopischer Betrachtung des Stofftransports im Boden bedeutet Konvektion die Verlagerung eines gelösten Stoffes mit dem lokalen Durchschnitt der mikroskopischen Fließgeschwindigkeiten der Bodenlösung. Die Abweichungen der mikroskopischen Fließgeschwindigkeiten von ihrem lokalen Durchschnittswert ist die physikalische Ursache makroskopischer Dispersion. In dieser Arbeit wird am Beispiel zweier Rendzina-Monolithen der Einfluß eines hohen Skelettgehaltes auf die Verlagerung und räumliche Verteilung konservativer Tracer-Substanzen (Tritium und Bromid) bei gleichmäßigem ungesättigtem Fluß untersucht. Es ergibt sich, daß die klassische Konvektions-Dispersions-Gleichung, welche die hydrodynamische Dispersion durch ein verallgemeinertes "Fick'sches" Gesetz beschreibt, den Verlauf der experimentellen Durchbruchskurven nicht vollständig erklären kann. Ein Teil der Bodenlösung scheint praktisch immobil und vom konvektiv-dispersiven Stofftransport abgeschnitten zu sein. Die räumliche Verteilung der Tracer in Bezug auf das Skelett spricht für die Hypothese, daß sich in diesem Sinne "immobiles" Wasser teilweise im Strömungsschatten großer Steine befindet.

#### [The Significance of the Soil Skeleton on the Displacement and Spatial Distribution of Solutes in a Renzina]

A b s t r a c t : On the macroscopic level of soil solute transport convection is the displacement of solutes with the local average velocity of the soil solution. The deviations of the microscopic fluid velocities from the local average velocity is the physical cause of macroscopic dispersion. In this paper the significance of a high stone content on the displacement and spatial distribution of conservative tracers (tritium and bromide) under steady unsaturated flow was studied for two monolithic Rendzina columns. It was found that the classical convection-dispersion equation based on a generalized Fick's law of hydrodynamic dispersion cannot completely account

<sup>\*)</sup> Anschriften der Autoren: Prof. Dr. H. FLÜHLER, Dr. R. SCHULIN, Eidgenössische Technische Hochschule, Fachbereich Bodenphysik, HG G 24, CH – 8092 Zürich, Schweiz.

Prof. Dr. H. M. SELIM, Department of Agronomy, Louisiana State University, Baton Rouge, LA 70803, U.S.A.

for the shape of the experimental breakthrough curves. It appears that part of the soil solution was effectively immobile and inaccessible to convective-dispersive solute transport. The spatial distribution of the tracers relative to the soil skeleton indicated that part of this "immobile" water was located in dead zones underneath large stones.

#### Einleitung

Die Verlagerung eines gelösten Stoffes in der Bodenlösung kann grundsätzlich als das Ergebnis zweier Prozesse verstanden werden: Konvektion (passive Verfrachtung durch Massenfluß) und molekulare Diffusion (aktive Ausbreitung relativ zum Massenschwerpunkt der Bodenlösung). Dieser Ansatz entspricht einer mikroskopischen Betrachtungsweise, die dann von Nutzen ist, wenn bodenphysikalische Prozesse auf grundlegendere Mechanismen zurückgeführt werden sollen. Auf mikroskopischer Ebene ist der Boden ein diskontinuierliches Viel-Phasen-Gemisch und daher für die analytische wie experimentelle Behandlung schwer faßbar. In der Praxis wird der Boden im allgemeinen aus einer makroskopischen Sicht betrachtet. Das Konzept des "Repräsentativen Elementar-Volumens" (REV) von BEAR (1969) definiert makroskopische Größen als gleitende Durchschnitte mikroskopischer Größen bezüglich eines Stütz-Volumens geeigneter Größe, des REV. Makroskopisch kann der Boden damit als Kontinuum behandelt werden.

Die Unterscheidung zwischen mikroskopischen und makroskopischen physikalischen Größen ist insbesondere dort wichtig, wo auf beiden Ebenen gleiche Begriffe verwendet werden und dazu verleiten, von Prinzipien, die auf der mikroskopischen Ebene gelten, auf analoge Zusammenhänge für die makroskopischen Größen zu schließen. Betrachten wir den Stofftransport durch Konvektion. Auf beiden Ebenen ist konvektiver Stofffluß als Produkt von Fließgeschwindigkeit (der Bodenlösung) und Konzentration des gelösten Stoffes definiert:

mikroskopisch  $j_c = c v$ makroskopisch  $J_c = C V$ 

wobei

c = lokale Konzentration, mikroskopisch

v = lokale Porenwassergeschwindigkeit, mikroskopisch

 $C = \overline{c} = Konzentration, makroskopisch$ 

 $V = \overline{v}$  = Porenwassergeschwindigkeit, makroskopisch

BEAR (1969) folgend kann leicht gezeigt werden, daß der Durchschnitt des mikroskopischen Konvektionsflusses nicht nur den auf diese Weise definierten makroskopischen Konvektionsfluß  $J_c$  ergibt sondern darüberhinaus einen zusätzlichen Fluß, dessen Größe der Kovarianz der räumlichen Verteilungen von c und v entspricht:

 $\overline{j}_{c} = \overline{c} \ \overline{v} + \overline{(c - \overline{c}) (v - \overline{v})} = J_{c} + J_{d}$ 

Makroskopisch tritt dieser zusätzliche Fluß  $J_d$  als Dispersion in Erscheinung. Anders als für die makroskopische Konvektion ließ sich für die Dispersion bisher keine allgemein gültige theoretische Funktion finden, die diese Größe allein durch makroskopische Größen wie C und V ausdrückt. In Laborversuchen mit relativ homogenen porösen Medien hat es sich als empirischer Ansatz bewährt, eine Analogie zum Fick'schen Gesetz anzunehmen. Dieser Ansatz führt zur bekannten Konvektions-Dispersions-Gleichung als Transport-Gesetz, die sich im Falle eines konservativen (nicht-reaktiven) Tracers für einen homogenen Boden und bei stationärem Wasserfluß in der folgenden Form schreiben läßt:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x}$$

Experimentell sind vor allem bei Böden mit ausgeprägter Struktur häufig Abweichungen von diesem Transport-Modell gefunden worden. Das bisher erfolgreichste Konzept zur Erklärung dieser Abweichungen besteht darin, das Porenwasser in zwei Regionen zu unterteilen, eine "mobile", in der der Stofftransport wie im ersten Modell durch Konvektion und "Fick'sche" Dispersion erfolgt, sowie eine "immobile", deren Beitrag zum Stofftransport sich auf diffusiven Stoffaustausch mit der mobilen Region beschränkt. Unter der Annahme einer Austauschkinetik erster Ordnung lassen sich für dieses Modell die beiden folgenden Transportgleichungen formulieren (VAN GENUCHTEN 1981):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\Theta_a}{\Theta_m} \frac{\partial C_a}{\partial t}$$
$$\frac{\partial C_a}{\partial t} = \frac{\alpha}{\Theta_a} (C - C_a)$$

Die Symbole in den beiden Modellen bedeuten:

$$C = Konzentration des gelösten Stoffes
v = q/ $\Theta_m$  = Porenwassergeschwindigkeit  
D = Dispersions-(Diffusions)-Koeffizient  
 $\Theta_m$  = volumetrischer Wassergehalt  
 $C_a$  = Konzentration des gelösten Stoffes  
 $\Theta_a$  = volumetrischer Wassergehalt  
 $\alpha$  = Austauschkoeffizient  
 $\alpha$  = Austauschkoeffizient$$

>

q = Darcy-Fluß

Im folgenden bezeichnen wir hier das durch die Konvektions-Dispersions-Gleichung gegebene Transport-Modell als "1-Region-Modell" und das zweite Modell als "2-Regionen-Modell". In der vorliegenden Arbeit wurde die Dispersion konservativer Tracer in natürlich gelagerten Monolithen einer Rendzina untersucht. Es wurde von der Hypothese ausgegangen, daß der Strömungsschatten großer, flacher Steine zu Totwasserbereichen führen kann, die vom konvektiv-dispersiven Stofftransport praktisch abgeschnitten sind.

#### Material und Methoden

Die beiden untersuchten Rendzina-Monolithen (42 bzw. 50 cm Länge, 27 cm Durchmesser) entstammen dem (A)-C- bzw. C-Horizont der von RICHARD & LÜSCHER (1983) beschriebenen Lokalform Schitterwald im schweizerischen Jura. Die Monolithen wurden nach der von BUCHTER et al. (1984) beschriebenen Methode präpariert. Bei Infiltrationsraten zwischen 0.16 und 41 cm/d (Darcy-Fluß) wurden Durchbruchskurven der Tracer Tritium und Bromid aufgenommen. Den experimentellen Durchbruchskurven wurden mit dem Programm CFITM von VAN GENUCHTEN (1981) für beide Modelle die jeweils beste Modellkurve angepaßt und auf diese Weise die Modellparameter bestimmt. Am Ende der Versuchsreihen wurde auf die erste Säule ein Tritium-Bromid-Konzentrationspuls von ca. einem halben Porenwasservolumen gegeben. Anschließend wurde die Säule möglichst rasch zerlegt. Dabei wurden Feinerde-Proben von 1—2 g Frischgewicht in Abhängigkeit von ihrer relativen Lage zum Grobskelett genommen und auf ihren Tritium- und Bromid-Gehalt analysiert. Auf die zweite Säule wurde zum Abschluß der Versuche ein Farbtracer (Rhodamin B) gegeben.

## Resultate

Abbildung 1 zeigt repräsentative Beispiele der erhaltenen Durchbruchskurven. Der Kurvenverlauf kann durch das 1-Region-Modell bereits recht genau wiedergegeben werden. Leichte, aber mit Ausnahme der Tritium-Durchbruchskurve im langsamsten Lauf (0.16 cm/d Darcy Fluß) konsistente Abweichungen von den experimentellen Werten werden vor allem am Ende eines Durchbruchs sichtbar. Das 1-Region-Modell ist hier nicht in der Lage, das langsame "Ausschweifen" der experimentellen Kurven nachzuvollziehen. Darüberhinaus weisen die experimentellen Kurven auch eine größere Steilheit im Durchbruch auf. Die Kurvenanpassung mit dem 2-Regionen-Modell ist demgegenüber praktisch perfekt.

In Abbildung 2 sind die durch Kurvenanpassung ermittelten Werte für den mobilen und immobilen Wassergehalt den physikalischen Wassergehaltswerten (bezüglich Ofentrocknung bei 105°C) gegenübergestellt. Für Tritium liegen die Modellwerte jeweils um einen annähernd konstanten Betrag über denen des Bromids. Dies ist die Folge eines Anionen-Ausschluß-Effekts im Falle des Bromids sowie eines geringen scheinbaren Adsorptions-Effekts im Falle des Tritiums. Wie entsprechend diesen beiden bekannten Effekten zu erwarten ist, liegt der gemessene Wassergehalt bei niedrigen Infiltrationsraten zwischen den Modell-Werten ( $\Theta_m$  bzw.  $\Theta_m + \Theta_a$ ) für Tritium und Bromid. Wie aus Abbildung 2 für beide Modelle hervorgeht, sind die als



Abb. 1: Durchbruchskurven von Tritium und Bromid durch eine Rendzina. Meßwerte sind durch Punkte dargestellt. Die durchgezogenen Linien sind optimierte Modellkurven für das 1-Region-Modell (oben) und das 2-Regionen-Modell (unten).

#### **ONE-REGION MODEL**



Abb. 2: Vergleich der durch Kurvenanpassung für verschiedene Infiltrationsraten ermittelten Parameterwerte  $\Theta_m$  und  $\Theta_a$  mit den gemessenen Werten des volumetrischen Wassergehaltes  $\Theta$ .



Abb. 3: Räumliche Verteilung von Tritium und Bromid in einem Rendzina-Monolithen

(Länge L = 50 cm) nach Infiltration eines halben Porenwasservolumens Tracerlösung (Input-Konzentration  $C_0$ ). Die Proben wurden nach ihrer Lage in Bezug auf das Grobskelett in die drei Kategorien "über Stein", "unter Stein" und "zwischen bzw. abseits von Steinen" eingeteilt. Durchschnittskonzentrationen für verschiedene Tiefen X sind durch horizontale Balken bezeichnet. Die durchgezogenen Linien stellen die nach den Durchbruchskurven mit dem

1-Region-Modell theoretisch zu erwartenden Durchschnitts-Verteilungen dar.

Modellparameter optimierten Werte für  $\Theta_m$  und  $\Theta_a$  nahezu unabhängig von der Fließgeschwindigkeit (bei einem Einheitsgradienten), während beim gemessenen Wassergehalt mit wachsendem Darcy-Fluß eine deutliche Zunahme zu verzeichnen ist. Dies bedeutet im Sinne der beiden Modelle, daß ein zunehmender Anteil des immobilen Porenwassers überhaupt nicht am Stofftransport beteiligt ist. Es handelt sich dabei offenbar um solche Bereiche, die innerhalb der zur Verfügung stehenden Zeit nicht durch Diffusion zugänglich sind.

Abbildung 3 zeigt die beim Versuchslauf mit der ersten Rendzina-Säule erhaltene räumliche Verteilung der Tracer in Bezug auf das Grobskelett. Die Proben waren in drei Kategorien eingeteilt worden: a) unmittelbar über einem Stein, b) zwischen und neben, aber weder unmittelbar über noch unter Steinen, c) unmittelbar unter einem Stein. Die Werte zeigen vor allem im Bereich der mit dem 1-Region-Modell vorhergesagten Durchbruchsfront eine erhebliche Streuung. Erwartungsgemäß liegen die Mittelwerte der Tracer-Konzentrationen "über Steinen" stets über denen "unter Steinen", obwohl diese Unterschiede wegen der breiten Streuung statistisch nicht gesichert werden konnten. Mit dem Farbtracer Rhodamin B konnten diese Ergebnisse bei der zweiten Rendzina-Säule qualitativ bestätigt werden.

#### Diskussion und Schlußfolgerungen

Die bessere Kurvenanpassung durch das 2-Region-Modell ist noch kein Beweis für die Richtigkeit des zugrundeliegenden physikalischen Modellkonzepts. Eine bessere Anpassung ist schon deshalb zu erwarten, weil mit der größeren Zahl modifizierbarer Parameter eine größere mathematische Flexibilität verbunden ist. Für das Konzept des 2-Regionen-Modells sprechen aber auch die anderen der hier erhaltenen Resultate. Hervorzuheben ist insbesondere die Tatsache, daß auch das einfache 1-Region-Modell nur unter der Annahme, daß ein Teil des Porenwassers immobil und gänzlich unbeteiligt am Stofftransport ist, brauchbare Vorhersagen liefert. In das Konzept des 2-Regionen-Modells paßt auch die Beobachtung, daß für sehr langsame Fließraten beide Modelle zu gleich guter Kurvenanpassung gelangen. Je mehr sich die Konvektionsgeschwindigkeiten in der Größenordnung der Diffusionsgeschwindigkeiten bewegen, desto mehr verschwimmen die Grenzen zwischen den beiden Regionen. Die räumliche Verteilung der Tracer in Bezug auf das Grobskelett unterstützt die Vermutung, daß das Wasser im Strömungsschatten großer Steine weniger tracerzugänglich ist als andere Bereiche um die Steine. Ein wesentlicher Anteil des immobilen Wassers ist wahrscheinlich durch diesen "Dacheffekt" zu erklären. Auch wenn das 1-Region-Modell konzeptionell unzureichend ist, leistet es für die Simulation des Stofftransports in einem sehr skelettreichen Boden doch erstaunlich gute Dienste.

#### Schriftenverzeichnis

- BEAR, J. (1969): Hydrodynamic Dispersion. In: DE WIEST, J. M. (Ed.): Flow Through Porous Media: 109-199; New York (Academic Press).
- BUCHTER, B., LEUENBERGER, J., WIERENGA, P. J. & RICHARD, F. (1984): Preparation of Large Core Samples from Stony Soils. — Soil Sci. Soc. Am. J., 48: 1460-1462; Chicago, Illinois.
- RICHARD, R. & LÜSCHER, P. (1983): Physikalische Eigenschaften von Böden der Schweiz. Bd. 3. Sonderserie, Ed.: W. BOSSHARD, Eidgenössische Anstalt für das forstliche Versuchswesen, Birmensdorf (Eigenverlag).
- VAN GENUCHTEN, M. TH. (1981: Non-equilibrium Transport Parameters from Miscible Displacement Experiments. — Research Report No. 119: 88 p., U. S. Salinity Laboratory, Riverside, California.

.

.

| Z. dt. geol. Ges. <b>136</b> 5 Abb. Hannover 1985 | Z. dt. geol. Ges. | Ges. 136 | 40/—416<br>5 Abb. | Hannover 1985 |
|---|-------------------|----------|-------------------|---------------|
|---|-------------------|----------|-------------------|---------------|

# Modellvorstellung zum Vorgang der Kalklösung in natürlichen Sanden

HORST D. SCHULZ & JOACHIM BAUMANN\*)

Mathematical models, Fortran, calcite, leaching, meltwater, sand, cations, ion exchange, satured zone, soil profiles

Northwestern German Plain (Segeberger Forst), Schleswig-Holstein TK 25: Nr. 2026

K u r z f a s s u n g : Die kalkhaltigen Schmelzwassersande Norddeutschlands unterliegen seit ihrer Entstehung der Verwitterung — und damit der Entkalkung — durch das Sickerwasser. In einer Modellvorstellung, die in einem FORTRAN-Computermodell programmiert wurde, wird der Langzeitvorgang der Entkalkung nachgebildet. Das Modell berücksichtigt als Eingabedaten den Kalkgehalt des Ausgangsgesteins, die Ionentauscherbelegung des Ausgangsgesteins, die durch Selektivitäten beschriebenen Austauschgleichgewichte, das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht über einen bekannten Partialdruck  $CO_2$  der Bodenluft sowie die chemische Beschaffenheit des Niederschlags. Weiterhin benutzt das in finiten Elementen aufgebaute Modell die für das Gebiet bekannten Daten zur Sickergeschwindigkeit und zur Dispersion. Zur Beschreibung der Lösungskinetik im Grundwasser wird ein von BAUMANN et al. (1985) beschriebenes Verfahren verwendet und als neue Methode die Labormessung einer Sättigungs-Kurve vorgestellt.

#### [Model Conception for the Process of Calcite Dissolution in Natural Sands]

A b s t r a c t : Fluvioglacial sanders in northern Germany with a certain calcite content have been subject to weathering and decalcification by percolating seepage water since their deposition. A model conception programmed in FORTRAN is used to model the longtime process of decalcification from the surface. The model takes into account as input data the original calcite content of the sand, cation composition at the exchange sites, selectivity coefficients describing cation exchange equilibria, partial pressure of  $CO_2$  in the unsaturated zone and chemical composition of the precipitation. The finite element model uses data for seepage velocity and dispersion, which were known for the area. For modelling calcite dissolution kinetics under natural groundwater conditions a conception recently published by BAUMANN et al. (1985) is used and a new method with the determination of a saturation curve is proposed.

<sup>\*)</sup> Anschrift der Autoren: Prof. Dr. H. D. SCHULZ und Dipl. Geol. J. BAUMANN, Geologisch-Paläontologisches Institut der Universität Kiel, Olshausenstr. 40/60, D-2300 Kiel.

#### 1. Einleitung

Die Kinetik der Kalklösung ist unter Laborbedingungen für reine Kalzite und unter definierten Randbedingungen gut bekannt (z. B. PLUMMER et al. 1978). Für die Kalklösungskinetik im Karst stellten BUHMANN & DREYBRODT (1985) eine Theorie vor, die direkt auf dieses natürliche System anzuwenden ist. BAUMANN et al. (1985) erweiterten die Theorie auf die Anwendung beim Durchströmen rein kalzitischer poröser Medien. In natürlichen sandigen Grundwasserleitern sind jedoch meist nur geringe Kalkgehalte vorhanden, so daß eine Reihe anderer Prozesse — hier besonders der quantitativ sehr bedeutsame Kationentausch — mit berücksichtigt werden muß.

Als Untersuchungsgebiet diente im Rahmen der von der Deutschen Forschungsgemeinschaft geförderten Arbeiten (DFG-Schwerpunktprogramm "Hydrogeochemische Vorgänge im Wasserkreislauf in der ungesättigten und gesättigten Zone") der Segeberger Forst in der Geest Schleswig-Holsteins. Dieser Sander der Saale-Vereisung erhebt sich ca. 15—35 m aus den ihn umgebenden Sandern der Weichsel-Vereisung. Das freie Grundwasser im Sander hat eine mittlere Mächtigkeit von 20 m und ist vom tieferen Untergrund wohl durchgehend durch mächtige Geschiebemergel getrennt. Die Flurabstände des Grundwassers liegen meist zwischen 7 und 10 m; an den höchsten Stellen des Segeberger Forstes (Radesforder Berg, hier bearbeitete Lokalität) erreichen sie jedoch mehr als 30 m. Durch die Einwirkung der Verwitterung während der Warmzeiten (Eem-Interglazial und Holozän) ist das Material bis zu Tiefen zwischen 5 und 15 m entkalkt. Die Einwirkungszeit der Verwitterung und Kalklösung während der Warmzeiten paßt gut mit dieser Tiefe der Kalklösungszone und dem heutigen Austrag von Kalzium durch das Grundwasser zusammen.

Im Untersuchungsgebiet wurden an verschiedenen Stellen die für die Kalklösung wesentlichen Einflußgrößen gemessen. In verschiedenen Bohrungen in der ungesättigten Zone erfolgte die chemische Analyse der Bodenfeuchte und der auf den Austauscherplätzen festgelegten Kationen in möglichst engen Abständen (meist ca. 30 cm) durch die entkalkten Bereiche und bis in das noch kalkhaltige Material hinein. Der Partialdruck  $CO_2$  der Bodenluft wurde in Profilen bis zur gleichen Tiefe an diesen Stellen zu verschiedenen Jahreszeiten gemessen. Chemische Analysen des Niederschlags sowie Daten zur Sickergeschwindigkeit liegen aus anderen Arbeiten im Untersuchungsgebiet vor (SCHULZ 1977 sowie EICHINGER & SCHULZ 1984). Ziel der hier vorgelegten Arbeit ist es, alle vorhandenen Informationen zu einem Gesamtmodell der Kalklösung unter Einbeziehung der Kationentausch-Gleichgewichte zusammenzufügen und damit die bestehenden Modellvorstellungen auf Plausibilität zu prüfen.

An dieser Stelle möchten wir uns bei Frau J. SALAMON und Herrn J. LIPPKE für die Ausführung zahlreicher chemischer Analysen im Labor und im Gelände bedanken. Die Geländearbeiten und ihre Auswertung wären nicht möglich gewesen ohne die Unterstützung und Diskussion innerhalb der Arbeitsgruppe um Prof. Dr. G. MATTHESS. Herrn Prof. Dr. W. DREYBRODT (Phys. Inst. Univ. Bremen) danken wir für eine kritische Durchsicht des Manuskripts und zahlreiche notwendige Anregungen.

## 2. Basisdaten und Randbedingungen

Aus einer Reihe von Bohrungen in der ungesättigten Zone des Segeberger Forstes soll hier als typisches Beispiel eine Bohrung vom Radesforder Berg, der höchsten Erhebung des Untersuchungsgebietes, zur Beschreibung der geochemischen Situation dienen. Die ungesättigte Zone hat hier eine Mächtigkeit von etwas über 30 m; die Kalklösungszone liegt in einer Tiefe von ca. 15 m unter Flur. Das Sickerwasser oberhalb der Kalklösungszone ist stark untersättigt für Kalzit, erreicht dann im Bereich der Kalklösungszone innerhalb weniger Dezimeter die Sättigung und ist von da ab bis zur größten durch die Bohrung erschlossenen Tiefe von 32 m unter Flur in Sättigung mit einer leichten Neigung zur Übersättigung. Auch in der Belegung der Kationenaustausch-Plätze spiegeln sich diese Verhältnisse wider. Abb. 1 zeigt über das gesamte Profil dieser Bohrung die prozentuale Belegung der Austauscher-Plätze. Es fällt in diesem Profil besonders auf, daß die überwiegende Belegung der Austauscher-Plätze mit Kalzium nicht erst - wie im Porenwasser - in der Tiefe der Kalklösungszone bei ca. 15 m auf kurzem Abstand erreicht wird, sondern daß vielmehr ein kontinuierlicher Anstieg der Ionentauscher-Belegung von wenigen Prozenten auf einer Tiefe von ca. 5 m bis zu mehr als 90 Prozent auf einer Tiefe von ca. 15 m zu beobachten ist. Dies zeigt deutlich, daß bei der Betrachtung der Kalklösung nicht nur die im Porenwasser gelöste Stoffmenge



Abb. 1: Kationentauscher-Belegung in Äquivalent-Prozenten durch die ungesättigte Zone im Segeberger Forst (Radesforder Berg). In den oberen, für die Kalklösung unbedeutenden Metern wurde ein gemessener Aluminium-Anteil entsprechend auf die dargestellten Ionen verteilt. Auffallend ist, daß im Gegensatz zum Porenwasser der Kalzium-Anteil nahezu kontinuierlich bis zur Kalk-Lösungszone hin ansteigt.

sondern besonders die 20- bis 50-fach höhere Menge an sorbierten Kalzium-Ionen berücksichtigt werden muß. Die sorbierten Mengen an Magnesium-Ionen erreichen oberhalb der Kalklösungszone Werte bis nahe 60 Prozent, gehen jedoch mit dem Anstieg des sorbierten Kalziums auf wenige Prozente zurück. Aluminium ist an den Ionentauschern nur im oberen, für die hier verfolgte Fragestellung wenig bedeutenden Bereich in größeren Anteilen vorhanden und wurde deshalb weggelassen. Seine Anteile wurden auf die anderen Kationen verteilt. Natrium und Kalium sind über das gesamte Profil recht konstant nur in geringen Anteilen am Ionentauscher vorhanden.

Bei der im Folgenden versuchten Modellierung der geochemischen Prozesse, welche dieses Profil erzeugten, soll versucht werden, die in Abb. 1 in der Natur beobachtete Situation durch das Modell abzubilden. Es erschien sinnvoller, die Situation der Ionentauscherbelegung im Modell nachzuvollziehen als die Konzentrationen in der Porenlösung, da die wesentlich größeren Stoffmengen in Sorption ein erheblich stabileres und aussagekräftigeres Bild der geochemischen Situation im untersuchten Profil geben.

Wesentliche Steuergröße für die bei Kalksättigung der Porenlösung für Kalzium erreichten Konzentrationen ist der Partialdruck  $CO_2$  der Bodenluft. Abb. 2 zeigt die Kohlendioxid-Gehalte der Bodenluft zu verschiedenen Jahreszeiten für die untersuchte Lokalität. Es wird aus der Abbildung deutlich, daß nur bis zu einer Tiefe von ca. 10 m



Abb. 2: Prozentuale Gehalte der Bodenluft an Kohlendioxid im Segeberger Forst (Standort Radesforder Berg).

unter Flur — also noch deutlich oberhalb der Kalklösungszone — jahreszeitliche Schwankungen eine Rolle spielen. Unterhalb von ca. 10 m liegt die CO<sub>2</sub>-Konzentration in der Bodenluft nahezu konstant bei 1,1 Prozent entsprechend einem Partialdruck von 0,011. Dieser Wert paßt gut zur Kalzium-Konzentration der Porenlösungen unterhalb der Kalklösungszone von im Mittel ca. 70 bis 90 mg/l, wenn zur Berechnung der Sättigungskonzentration ein nach CO<sub>2</sub> offenes System angenommen wird. Für ein nach CO<sub>2</sub> geschlossenes System müßten die Konzentrationen des Kalziums wesentlich niedriger liegen. In der Modellierung wird deshalb das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht für ein nach CO<sub>2</sub> offenes System berechnet, d. h., es wird angenommen, daß durch die Gleichgewichtseinstellung der CO<sub>2</sub>-Gehalt der Grundluft nicht wesentlich verändert wird.

Die Selektivitäts-Koeffizienten für die untersuchte Lokalität wurden nach der bei SCHULZ & REARDON (1983) beschriebenen Methode am Material bestimmt und zur Berechnung der Gleichgewichte verwendet. Für das Sandermaterial ergaben sich hier Austausch-Kapazitäten zwischen 1,5 und 2 mmol (eq)/100 g.

Verschiedene Methoden zur Bestimmung der Sickergeschwindigkeit ergaben für diesen Standort Werte um 0,5 bis 0,6 m/a (vgl. EICHINGER & SCHULZ 1984). Diese Werte liegen deutlich niedriger als die Mittelwerte für den gesamten Segeberger Forst. Dies liegt daran, daß für diese Untersuchungen gezielt Stellen mit niedriger Sickerrate ausgesucht wurde, bei der die Kalklösungszone noch in einer durch die Bohrung gut erreichbaren Tiefe liegt. An anderen Stellen mit höheren Sickerraten und geringeren Flurabständen des Grundwassers hat die Kalklösungszone meist bereits den Grundwasserspiegel durchschritten.

Als Konzentrationen im Niederschlag nach Anreicherung durch Verdunstung wurden aus der Bearbeitung des Gebietes von SCHULZ (1977) folgende Konzentrationen übernommen: Na: 30 mg/l, K: 3 mg/l, Ca: 9 mg/l Mg: 7 mg/l.

#### 3. Modellierung

Um die prinzipiellen Vorgänge der Gesteinsverwitterung durch das Sickerwasser abzubilden, kann der bei weitem überwiegend vertikale Wasserfluß in der ungesättigten Zone mit hinreichender Genauigkeit eindimensional nachvollzogen werden. Die gesamte ungesättigte Zone dieses Standortes wurde deshalb in eine Säule von 50 übereinanderstehenden Zellen aufgelöst. Beim Start des Rechenprogramms erhalten alle Zellen eine geochemische Ausgangssituation, wie sie heute in den tieferen, noch praktisch unverwitterten Teilen des Sanders zu beobachten ist und wie sie kurz nach der Sedimentation im gesamten Profil bestanden haben mag. Dann wird im Programmablauf diese Säule von Zellen über den Ablauf vieler Zeitschritte den bekannten geochemischen Prozessen der Verwitterung ausgesetzt, wie es prinzipiell Abb. 3 zeigt:

1. Die Austauscherplätze im Gestein sind belegt mit 0.108 mol/l Ca (entsprechend 80 eq. %), 0.0135 mol/l Mg (entsprechend 10 eq. %) und jeweils 0.0135 mol/l Na und K (entsprechend jeweils 5 eq. %).



Abb. 3: Modelliertes Wirkungsgefüge bei der Kalklösung in der ungesättigten Zone. Wesentlich ist die gleichzeitige Einstellung der Kalksättigung und der Austausch-Gleichgewichte sowie die Buchführung über die in jedem Zeitschritt aus dem Gestein herausgelöste Kalkmenge.

2. Das Porenwasser steht damit im Ionentausch-Gleichgewicht mit 96.2 mg/l Ca, 8.0 mg/l Mg, 30.0 mg/l Na und 8.0 mg/l K. Die dazu passenden Selektivitäts-Koeffizienten sind:  $K_{(Ca/Mg)} = 1.088$ ,  $K_{(Ca/Na)} = 0.2836$  und  $K_{Ca/K)} = 0.007$ . Für die Kationen-Austausch-Kapazität wird über das gesamte Profil ein Wert von konstant 1.5 mmol(eq)/100 g gesetzt.

3. Das Porenwasser befindet sich mit einer Konzentration von 96.2 mg/l Ca in Sättigung für Kalzit bei einem Partialdruck von 0.011 und einer Temperatur von 10 Grad Celsius. Für jede Zelle wird ein bestimmter Kalkgehalt gesetzt. 4. Im ersten Zeitschritt erhält nun die erste Zelle die Konzentration des Niederschlags nach Anreicherung durch Verdunstung, und der Lösungsinhalt aller Zellen wird jeweils um eine Position tiefer gebracht. Der Lösungsinhalt der letzten Zelle wird als Austrag in das Grundwasser aus dem System entfernt.

5. Entsprechend der nun veränderten Konzentration in der ersten Zelle wird aus dem Vorrat des Kalkgehalts im Gestein Ca bis zur Sättigung gelöst, wobei iterativ mit diesem Vorgang die Austausch-Gleichgewichte konstant gehalten werden. Der in Lösung gegangene Ca-Anteil wird vom Kalkgehalt des Gesteins abgezogen.

6. In den nun folgenden Schritten wird jeweils der Lösungsinhalt der Zellen wieder eine Position tiefer bewegt, in die obere Zelle die Konzentration des Niederschlags eingegeben und alle Gleichgewichte neu eingestellt. Nach einer gewissen Zahl von Zeitschritten ist der Kalkgehalt einer Zelle aufgebraucht, so daß vom Modell die Kalklösung bis zur Sättigung erst in der folgenden Zelle ausgeführt wird. Die Ionentausch-Gleichgewichte werden aber weiterhin für alle Zellen eingestellt.

7. Da der Austrag ins Grundwasser aus der untersten Zelle für Kalium und Magnesium stets größer ist als der Eintrag aus dem Niederschlag, war es notwendig, für diese Elemente einen weiteren Eintrag in das System vorzusehen, damit die Massenbilanz



 Abb. 4: Ionentauscher-Belegung in der ungesättigten Zone als Ergebnis der Modellrechnung von
 Abb. 3. Die Kalk-Lösungszone ist nach einigen tausend Zeitschritten entsprechend einer über lange Zeit wirkenden Verwitterung tief in das Gestein vorgedrungen.

Die Ionentauscher-Belegung oberhalb der Kalk-Lösungszone entspricht weitgehend der in der Natur gemessenen Situation von Abb. 1.

erhalten bleiben kann. Da für eine Reihe von Mineralen aus den oberen Metern des Profils eine Untersättigung bekannt ist (vgl. OHSE 1983), wurde diese Eingabe entsprechend der Untersättigung hier in jedem Zeitschritt vorgenommen.

Abb. 4 zeigt als Verteilung der Austauscher-Belegung ein Ergebnis des Modells nach einigen tausend Zeitschritten mit einer weit fortgeschrittenen Entkalkung des Profils. Die Darstellung entspricht der im Profil gemessenen Situation von Abb. 1. Aus der nicht nur in den Trends, sondern auch in den absoluten Zahlenwerten nahezu vollkommenen Übereinstimmung darf gefolgert werden, daß die modellierte Vorstellung hier die wesentlichen Prozesse der Verwitterung in der ungesättigten Zone enthält und auch in ihrem quantitativen Gefüge richtig erfaßt.

Auf die Einbeziehung der Kinetik der Kalklösung konnte in diesem Modell verzichtet werden, da bei der nur sehr geringen Sickergeschwindigkeit in sinnvollen Zeitschritten und sinnvollen Zellengrößen immer Kalk bis zur Sättigung gelöst würde.

## 4. Lösungskinetik im Grundwasser, Sättigungslänge und Lösungsrate

Bei den meist um mehrere Zehnerpotenzen höheren Fließgeschwindigkeiten im Grundwasser ist es — im Gegensatz zur ungesättigten Zone — für sinnvolle Zellengrößen häufig notwendig, die Lösungskinetik für Kalk zu berücksichtigen. Wenn die Länge eines Zeitschritts kleiner als einige Tage wird, darf nämlich nicht unbedingt mehr mit Kalklösung bis zur Sättigung gerechnet werden. Es wird dann die Berechnung einer von der jeweils erreichten Konzentration abhängigen Lösungsrate notwendig, die wieder stets mit den sich sehr schnell einstellenden Gleichgewichten des Ionentausches iterativ abgeglichen werden muß.

Die Lösungsrate kann nach den Versuchen und der Theorie von BAUMANN et al. (1985) für das Strömen in kalzitischen porösen Medien abgeschätzt werden, ihre Übertragung auf die unreinen und inhomogenen natürlichen Grundwasserleiter bereitet jedoch eine Reihe von Problemen. Es bestehen nämlich große Unsicherheiten in der Abschätzung der Verteilung von Porengrößen und in der Abschätzung der bei der Kalklösung reagierenden Oberflächen. Beide Größen werden aber wesentlich gebraucht, um nach der Theorie von BAUMANN et al. (1985) die Lösungsrate zu bestimmen. Als direkte Ableitung aus dieser Theorie wird nun hier ein recht einfacher Laborversuch vorgestellt, der am natürlichen Material des Grundwasserleiters in hinreichender Genauigkeit die Lösungsrate bestimmbar macht.

In der in Abb. 5 gezeigten Versuchsanordnung wird ein mit dem zu untersuchenden Material gefülltes Kunststoffrohr (Länge ca. 1 bis 2 m, Durchmesser ca. 3 bis 5 cm) aus einem Vorratsbehälter ständig und gleichmäßig mit Wasser durchflossen. Im Wasser wird durch dosierte Zugabe von Kohlendioxid ein bestimmter Partialdruck für dieses Gas konstant gehalten, der dem im Grundwasser ähnlich sein sollte. Die Fließgeschwindigkeit sollte ebenfalls derjenigen des Grundwassers ähnlich sein, so daß innerhalb des Rohres das durchfließende Wasser bis zur Sättigung Kalk lösen kann. Nach einer Zeit von einigen Tagen stellt sich im Rohr ein Gleichgewicht ein mit einer Lösungs-



Abb. 5: Laborversuch zur Bestimmung der Kinetik der Kalklösung an natürlichem, inhomogenen Material.

In einer mit Wasser langsam durchströmten Materialprobe wird beim Durchfließen Kalk gelöst. Im Gleichgewicht liefern Analysen des Porenwassers die Sättigungskurve.

r = Lösungsrate, k = Konstante der Lösungsraten-Funktion, C<sub>eq</sub> = Sättigungskonzentration, C = jeweils aktuelle Konzentration, S = reagierende Oberfläche,  $\alpha$  = mittlere Steigung der Lösungsraten-Funktion (vgl. BAUMANN et al., 1985), v<sub>p</sub> = Porenvolumen, z = Anfangssteigung der Sättigungskurve, x<sub>s</sub> = Sättigungslänge bis zum Erreichen von 63 Prozent der Sättigung, v<sub>a</sub> = Abstandsgeschwindigkeit des fließenden Wassers.

konzentration von Null am Einstrom und der Annäherung an die Sättigung im Verlauf des Rohrs. Die Lage dieses Gleichgewichts ist bestimmt durch das gleichzeitige Wirken der sehr gut bekannten Fließgeschwindigkeit und der zu bestimmenden Reaktionsgeschwindigkeit. Am Rohr sind nun an vielen Stellen Durchführungen angebracht, die es erlauben, an bestimmten Stellen mit einer kleinen Spritze Wasserproben zu entnehmen. Aus den Ca-Konzentrationen dieser Proben ergibt sich über die Länge des Rohres das Bild des Konzentrationsverlaufs und direkt abgreifbar die Wegstrecke des durchfließenden Wassers bis zum Erreichen von 63 Prozent der Sättigung, die Sättigungslänge (vgl. Abb. 5).

Nach BAUMANN et al. (1985) wird die Lösungsrate (r) bei einer bis dahin erreichten Konzentration (C) berechnet aus der Sättigungskonzentration ( $C_{eq}$ ) und einer Konstanten (k):

$$\mathbf{r} = \mathbf{k} \cdot (\mathbf{C}_{eq} - \mathbf{C})$$

Die Größe k enthält dabei alle schwer am Material bestimmbaren Größen, wie Porenvolumen und reagierende Kalzit-Oberfläche, aber auch den Stofftransport von der Kornoberfläche in die Lösung des Porenraumes. Aus dem in Abb. 5 geschilderten Versuch wird diese Größe jedoch nun direkt abgreifbar und kann auf unterschiedliche Weise aus der Sättigungskurve entnommen werden: 1. Aus der Anfangssteigung (z) der Sättigungskurve, der Sättigungskonzentration  $(C_{eq})$  und der Abstandsgeschwindigkeit  $(v_a)$ . Die Anfangssteigung (z) ergibt sich als gelöste Stoffmenge pro Volumen und Wegstrecke. Aus der in Abb. 5 gegebenen Gleichung ergibt sich dann die Konstante k.

2. Aus der Sättigungslänge  $(x_s)$  und der Abstandsgeschwindigkeit  $(v_a)$  kann ebenfalls die Konstante (k) der Lösungsraten-Funktion berechnet werden (vgl. Gleichung in Abb. 5). Diese Möglichkeit erscheint zuverlässiger als die über die nur ungenau abzugreifende Abfangssteigung (z).

3. Durch Integration der in Abb. 5 gegebenen Beziehung für die Lösungsrate über der Zeit kann die Sättigungskurve nachvollzogen werden. Da die Sättigungskonzentration recht sicher bestimmbar ist, kann eine Anpassung an die gemessene Kurve dann als Parameter-Fitting über die Konstante k erfolgen. Diesem Weg wird hier der Vorzug gegeben, da so zur Bestimmung von k nicht nur bestimmte Teile der Sättigungskurve verwendet werden, sondern ihr gesamter Verlauf.

Die geschilderte Methode zur Bestimmung der Lösungsrate am natürlichen Material hat den prinzipiellen Nachteil, daß in dem komplexen Parameter k viele grundlegende physikalische Vorgänge verborgen bleiben — z. T. möglicherweise unverstanden. Der wesentliche Vorteil des Versuchs besteht jedoch darin, daß ohne großen Aufwand recht sicher für ein bestimmtes kalkhaltiges Material die wesentliche — und modellierbare — Kenngröße zur Erfassung der Lösungskinetik von Kalk erfaßt werden kann. Eine Ausweitung des Verfahrens auf das gleichzeitige Lösen verschiedener Karbonate und auch auf das Lösen von Silikaten im Gestein wird z. Zt. betrieben.

#### 5. Schriftenverzeichnis

- BAUMANN, J., BUHMANN, D., DREYBRODT, W. & SCHULZ, H. D. (1985): Calcite Dissolution Kinetics in Porous Media. — Chemical Geology in press., Amsterdam — Oxford — New York.
- BUHMANN, D. & DREYBRODT, W. (1985): The kinetics of calcite dissolution and precipitation in geologically relevant situations of karst areas. Part 2: Closed System. Chemical Geology in press.
- EICHINGER, L. & SCHULZ, H. D. (1984): Bestimmung der Sickerrate in einem Sander Norddeutschlands durch Messung der Umweltisotopen- und Chlorid-Konzentrationen des Sickerwassers. — Proc. RIZA-Symposium, Bd. 1, S. 155—165, München.
- PLUMMER, L. N., WIGLEY, T. M. L. & PARKHURST, D. L. (1978): The kinetics of calcite dissolution in CO<sub>2</sub>-water systems at 5°C to 60°C and 0.0 to 1.0 atm CO<sub>2</sub>. — Am. J. Science, 278, p. 179—216; New Haven, Conn.
- SCHULZ, H. D. (1977): Über den Grundwasserhaushalt im norddeutschen Flachland Teil IV: Die Grundwasserbeschaffenheit der Geest Schleswig-Holsteins — Eine statistische Auswertung —. Bes. Mitt. z. Dt. Gewkndl. Jb., Bd. 40, S. 1—141, Kiel.
  - & REARDON, E. J. (1983): A Combined Mixing Cell/Analytical Model to Describe Two-Dimensional Reactive Solute Transport for Unidirectional Groundwater Flow. — Wat. Resources Res., Vol. 19, No. 2, p 493—502; Washington, D. C.

| Z. dt. geol. Ges. 136 | 17—427<br>6 Abb. Hannover 1985 |
|-----------------------|--------------------------------|
|-----------------------|--------------------------------|

# Die Rolle der gelösten organischen Substanz beim Transport von Schwermetallen in der ungesättigten Bodenzone

AXEL GRUHN, GEORG MATTHESS, ASAF PEKDEGER & ANDREAS SCHOLTIS\*)

Experimental studies, lysimeter, organic matter, soil solutions, unsaturated zone, podsol, heavy metals

Northwestern German Plain (Segeberger Forst), Schleswig-Holstein TK 25: Nr. 2026

K u r z f a s s u n g : Die organische Substanz der Sickerwässer aus der ungesättigten Bodenzone eines Podsols wurde hinsichtlich ihres Bindungsverhaltens in Bezug auf die Schwermetalle Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb und Zn untersucht.

Hierzu wurden im Labor verschieden lange Monolith-Lysimeter (0.1-1 m), die ungestörte Teilbereiche der Bodenprofile eines Podsols  $(O + A_h, O + A_h + A_e, O + A_h + A_e + B_h + B_s, O + A_h + A_e + B_h + B_s + C)$  enthalten, mit Modellregen beregnet und die anfallenden Sickerwässer gewonnen. Mit Hilfe der Gelchromatographie erfolgte eine Auftrennung der organischen Inhaltsstoffe dieser Sickerwässer in einzelne Fraktionen, deren Schwermetallgehalte bestimmt wurden. Es zeigte sich, daß die Bindungsstärke der Schwermetalle an die gelösten organischen Substanzen für Cu, Fe und Pb hoch, für Cr und Zn gering und für Cd, Co, Mn und Ni als sehr gering zu bezeichnen ist.

#### [Transport of Heavy Metals by Dissolved Organic Substances in the Unsaturated Zone]

A b s t r a c t : The interaction between the dissolved organic matter of soil solutions taken from the unsaturated soil zone of a Podsol and the heavy metals Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn is discussed. Model rain events were simulated on lysimeters of various lengths (0.1-1 m)involving different soil-horizons  $(O + A_h, O + A_h + A_e, O + A_h + A_e + B_h + B_s, O + A_h + A_e + B_h + B_s + C)$ . The seepage waters were collected.

The dissolved organic matter of these soil solutions was fractionated by applying the gel filtration technique. The heavy metal content of the resulting fractions was measured. It could be shown, that the binding force between the heavy metals and the organic substances is very high for Fe, Cu and Pb, low for Cr and Zn and very low for Cd, Co, Mn and Ni.

<sup>\*)</sup> Anschrift der Autoren: Dipl. Geol. A. GRUHN, Prof. Dr. G. MATTHESS, Dr. A. PEKDEGER, Dipl. Geol. A. SCHOLTIS, Geologisch-Paläontologisches Institut und Museum der Universität Kiel, Olshausenstr. 40/60, D — 2300 Kiel.

#### 1. Einleitung

Die hier beschriebenen Untersuchungen setzen Arbeiten über geochemische Wechselbeziehungen zwischen Festsubstanz und Porenlösung an einem Podsolstandort im Segeberger Forst fort. Die früheren Arbeiten befaßten sich mit natürlichen Systemen (FRIESEL et al. 1978; OHSE 1983; OHSE, MATTHESS & PEKDEGER 1983; BAUMANN & SCHULZ 1984).

Schwerpunkt dieses Projektes ist es, etwaige Veränderungen der Schwermetallmobilität unter dem Einfluß des sauren Regens zu erkennen. Für die Mobilität der Schwermetalle spielt nun die organische Substanz eine wesentliche Rolle und ist daher näher zu charakterisieren (STEVENSON 1982; HERMS & BRÜMMER 1984). Dieser Beitrag beschränkt sich auf die Zusammenhänge zwischen den pH-empfindlichen gelösten Huminstoffen und dem Transport der mit ihnen in Wechselbeziehung stehenden Schwermetalle (Komplexbildung) in der ungesättigten Bodenzone eines Podsols.

#### 2. Material und Methoden

#### 2.1. Versuchsaufbau

Für die Untersuchung wurde der Podsolstandort im Versuchsfeld des Geologisch-Paläontologischen Instituts Kiel im Segeberger Forst ausgewählt, weil dieser Bodentyp in Norddeutschland auf quartären Sandablagerungen weit verbreitet ist. Hier wurden insgesamt 32 Monolith-Lysimeter unterschiedlicher Längen (0.1—1 m) entnommen und im Labor aufgestellt. Die Lysimeter wurden durch eine Beregnungsanlage künstlich beregnet. Als jährliche Niederschlagsmenge wurden insgesamt 800 mm in 14tägigen Regenperioden zu je 27 mm aufgegeben. Hierzu wurde ein Modellregenwasser hergestellt, welches die durchschnittliche Niederschlagsbeschaffenheit an diesem Standort enthält (MATTHESS 1973; HOLTHUSEN 1981). Insgesamt wurden vier Beregnungsvarianten verwendet: "normales" und "saures" Regenwasser (pH 5.8 und 3.5), jeweils mit und ohne zudotierten Schwermetallen (Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb und Zn, bei "normalem" Regen mit Schwermetallen jedoch ohne Cr, Cu und Pb). Die Schwermetalle wurden als Chloride in einer Konzentration von etwa 10 mg/l dem Regenwasser zugegeben.

Um ungesättigte Bedingungen auch im unteren Teil der Bodensäule zu gewährleisten und so einen Wasserstau zu vermeiden, wurde das Lysimeter mittels einer Membranpumpe über eine Tensiometerkerze abgesaugt. Der dabei angelegte Unterdruck entsprach der Feldkapazität des Bodens (Abb. 1).

Die gravitativ austretenden Sickerwässer werden chemisch analysiert. Die Analyse der untersuchten Elemente erfolgte durch eine ICP/AES 6000 der Fa. Perkin-Elmer, deren Nachweisgrenze für die Metalle im Zehner ppb-Bereich lag.



Abb. 1: Querschnitt eines Lysimeters.

#### 2.2. Gelchromatographie

Die Gelchromatographie bietet eine Möglichkeit zur Auftrennung polydisperser Lösungen wie beispielsweise Humin- und Fulvosäuren unter Verwendung verschieden eng vernetzter Sephadexgele. Die Trennung beruht darauf, daß kleine Moleküle frei in die Gelpartikel diffundieren und sich gleichmäßig über den gesamten Querschnitt der Säule verbreiten, während die größeren Moleküle nicht in das Gel eindringen können, mit der mobilen Phase zwischen den Gelkörpern transportiert werden und deshalb zuerst im Eluat erscheinen (DETERMANN 1967; Abb. 2).

Die gelchromatographischen Trennungen der gelösten Huminstoffe erlauben jedoch keine exakte Bestimmung der Molekulargewichte der einzelnen Fraktionen, da die aufgezeigten Molekülgrößenspektren auch methodisch bedingt sind und zum Teil



Abb. 2: Schema der Gelchromatographie (nach DETERMANN 1967).

Artefakte darstellen (SWIFT & POSNER 1971; FRIESEL 1984). Deshalb beziehen sich Aussagen über die Molekülgröße immer auf die jeweilige Trennungsmethode, bzw. auf die vordere oder hintere Ausschlußgrenze des Gels. Letztere bezeichnet die Molekülgröße, ab der — durch die Porengröße des Gels bestimmt — das Hineindiffundieren in das Gel und die chromatographische Auftrennung verhindert wird. Sie beträgt in Molekularäquivalentgewichtseinheiten globulärer Proteine (MEG) ausgedrückt für:

> G 100-100.000 MEG G 50- 10.000 MEG G 15- 1.500 MEG

Der Fraktionierungsbereich der Gele wurde durch Auftrennung zwischen sehr großen Molekülen (Dextran blue 2000, Fa. Pharmacia), die von der Fraktionierung vollständig ausgeschlossen werden, und sehr kleinen (NaN<sub>3</sub>), die vollkommen in das Gel hineindiffundieren können, ermittelt.

GHOSH & SCHNITZER (1980) beschrieben unterschiedliche Molekülstrukturen der Huminstoffe, die vorwiegend durch die Faktoren pH, Konzentrationen der Huminstoffe und Ionenstärke der Lösung kontrolliert werden. Fulvosäuren, die bei niedriger Konzentration und hohem pH-Wert als "flexible lineare Polymere" vorliegen, rollen sich bei gleicher Konzentration und niedrigem pH-Wert zu "starren Sphaerokolloiden" auf.

Die Gelchromatographie wurde als "schonendes" Trennungsverfahren eingesetzt, das eine Veränderung im natürlichen Chemismus der Huminstoffe minimiert, um so eine Aussage über das Verhältnis der Schwermetalle zu den pH-empfindlichen, im Sickerwasser gelösten Huminstoffen zu ermöglichen.

> 2.3. Untersuchung der potentiellen Bindungskapazität

Um in einem ersten Schritt die potentielle Bindungskapazität dieser Sickerwässer gegenüber den Schwermetallen Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb und Zn zu charakterisieren,



Abb. 3: Abnahme der organischen Kohlenstoffgehalte der Sickerwässer mit zunehmender Lysimeterlänge und Versuchsdauer (Mittelwerte und Standardabweichungen).

wurde ein Gelfiltrationsverfahren von MANTOURA & RILEY (1975) modifiziert. Die zu untersuchenden Schwermetalle werden in der mobilen Phase gelöst, und die Trennsäule (G 50) wird mit dieser Schwermetallösung ohne Zusatz eines Puffers ins Gleichgewicht gebracht. Organische Makromoleküle komplexieren beim Transport durch die Säule Schwermetalle, bis es zu einem Gleichgewicht mit der freien Metallkonzentration in der mobilen Phase kommt.

Das durch die Aufnahme der organischen Substanz entstandene "Metalldefizit" in der Trennsäule wandert langsamer als die mit den Schwermetallen komplexierten organischen Stoffe. Eine Massenbilanz der mit der mobilen Phase eluierten Schwermetalle ermöglicht eine Aussage über die Bindungskapazitäten der aufgetrennten Huminstoffe.

2.4. Untersuchungen zum Bindungsverhalten der Sickerwässer

In einem zweiten Schritt zur Bestimmung der in den Sickerwässern tatsächlich vorhandenen Schwermetallkonzentrationen und der Schwermetallbindung an die organische Substanz wurden die Bodenlösungen über Sephadex G 15 fraktioniert und die Metallgehalte in den Fraktionen bestimmt. Als Eluat wurde deionisiertes Wasser eingesetzt, welches mit NaOH (2 ml 0.2 m NaOH auf 20 l) versetzt wurde. Dies führte gegenüber der Verwendung von deionisiertem Wasser zu einer Verringerung der Retardation oder Festlegung der organischen Inhaltsstoffe am Gel. Anschließend wurden die Trennsäulen mit HCl zur Freisetzung der sorbierten Metalle und mit NaOH zur Freisetzung der eventuell sorbierten organischen Substanz gespült. Um die meßtechnisch bedingte Nachweisgrenze für Schwermetalle nicht zu unterschreiten, wurden die Sickerwässer im Vakuumrotationsverdampfer bei 30°C von 400 ml auf 50 ml eingeengt.

#### 3. Ergebnisse und Diskussion

Für die Konzentration des gelösten organischen Kohlenstoffs im Sickerwasser ist eine Abnahme mit zunehmender Bodentiefe und Versuchsdauer zu verzeichnen (Abb. 3).

3.1. Gelchromatographische Untersuchungen

Bei einer Auftrennung der gelösten organischen Substanzen der Sickerwässer über Sephadex G 100 mit deionisiertem Wasser als mobiler Phase nehmen mit zunehmender Lysimeterlänge die hochmolekularen organischen Stoffe ab, und das Verhältnis von hoch- zu niedermolekularen Inhaltsstoffen verschiebt sich zu Gunsten der niedermolekularen Fraktionen. Die Beobachtungen stimmen mit denen von PEKDEGER (1977) überein. Unterhalb des B<sub>s</sub>-Horizontes treten bei dieser Fraktionierung keine großmolekularen Komponenten mehr auf (Abb. 4). Die beobachtete Abnahme der Molekülgrößen kann neben einer Sorption der Huminstoffe an die Bodenteilchen, oder einem weiteren Abbau, auch in einer Flockung metallorganischer Komplexe begründet sein, da die Löslichkeit solcher Komplexe mit steigendem Metall/Kohlenstoff-Verhältnis abnimmt (SCHNITZER & KHAN 1978; SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1982).

> 3.2. Untersuchung der potentiellen Bindungskapazität

Um die potentielle relative Bindungskapazität der Schwermetalle an die wasserlöslichen Huminstoffe zu untersuchen (MANTOURA & RILEY 1975), wurde eine Sickerwasserprobe aus einem A<sub>h</sub>-Horizont, die aus einem mit "saurem" Modellregen beregneten Lysimeter stammte, gelchromatographisch über Sephadex G 50 mit einer Schwermetallösung getrennt. Eine Massenbilanz der hierbei eluierten Schwermetalle ergab folgende abnehmende Bindungskapazitäten der Metalle an die hochmolekulare organische Substanz:

Cu, Pb > Cr > Zn > Ni > Mn > Co > Cd

Bei wiederholten Trennungsversuchen mit dieser Methode zeigte sich jedoch eine Sorption der organischen Stoffe am Gel, die zu einer Unterschätzung der Komplexierungskraft führt.



Abb. 4: Molekülgrößenspektren der organischen Inhaltsstoffe von Sickerwässern mit zunehmender Bodentiefe (bei einer Fraktionierung über Sephadex G 100 mit deionisiertem Wasser als mobile Phase).

# 3.3. Untersuchungen zum Bindungsverhalten der Sickerwässer

Die tatsächlich in den Sickerwässern gelösten Metallkonzentrationen und deren organische Bindung wurden an Bodenlösungen aus verschiedenen Podsol-Horizonten untersucht. Diese Sickerwässer stammen aus Lysimetern, die seit etwa anderthalb Jahren mit dem "sauren" Modellregen beaufschlagt werden.

Wie die Fraktionierung einer Sickerwasserprobe aus dem  $A_h$ -Horizont über das Sephadexgel G 15 und die dazu gemessenen Metallgehalte, in relativen Einheiten zeigt, werden die Metalle vorwiegend mit der vorderen Ausschlußgrenze eluiert (Abb. 5). Durch Vorversuche mit dieser Trennmethode ohne organische Substanz wurde festgestellt, daß keine freien Schwermetallionen im Eluat erscheinen, da sie durch negative Oberflächenladungen am Gel sorbiert werden (PHARMACIA FINE CHEMICAIS 1979). Die Sorption der Erdalkalimetalle ist nur semiquantitativ. Da aber Metalle in Gegenwart organischer Substanz im Eluat bei einer Sickerwasserfraktionierung auftreten, ist es wahrscheinlich, daß diese in organischer Bindung vorliegen (Abb. 5).


Abb. 5: Fraktionierung einer Sickerwasserprobe über Sephadex G15 und deren Metallgehalte in relativen Einheiten (Sickerwasserprobe aus dem A<sub>h</sub>-Horizont eines mit Schwermetallen beregneten Lsyimeters).

Die Unterteilung der Metallbindungsformen in eine organische und eine anorganische Komponente ist mit dieser Methode nicht ohne Vorbehalt zu betrachten:

— unter anderem kann durch die Einengung der Sickerwasserproben das Gleichgewicht zwischen den organischen Inhaltsstoffen und den Metallen verändert werden. So wies MEANS et al. (1977) auf eine Überbewertung der organischen Metallkomplexe mit vorkonzentrierten Lösungen hin.

— ebenso kann durch eine Sorption der gelösten organischen Stoffe am Gel die Bindungskapazität der Sickerwässer gegenüber den Schwermetallen unterschätzt werden. Eine Pufferung des Eluenten könnte dies weitgehend vermeiden, greift aber ebenfalls in die dynamischen Gleichgewichte zwischen den Schwermetallen und den gelösten Huminstoffen ein. Deshalb wurde hier auf eine starke Pufferung verzichtet.

— eine quantitative Freisetzung der "freien" Metallionen, die während einer Sickerwasserfraktionierung am Gel sorbiert werden, konnte auch durch eine nachfolgende 0.02 n HCI-Spülung für Pb und teilweise auch für Fe nicht erreicht werden, so daß diese Metalle in nachfolgenden Trennungsvorgängen komplexiert werden. Dies führt zu einer Überbewertung dieser organischen Metallkomplexe.

Trotz dieser Unwägbarkeiten können mit Hilfe einer Massenbilanz Bindungstendenzen der untersuchten Metalle an die gelöste organische Substanz aufgezeigt werden (Abb. 6). Werden auf der Abzisse die Metallgehalte in den Sickerwässern, sowie



Abb. 6: Gesamtgehalt und organisch gebundene Anteile einiger Kationen der im Verhältnis 1:8 eingeengten Sickerwasserproben aus verschieden langen Podsol-Lysimetern.

die aufsummierten organisch gebundenen Metallgehalte in den Eluaten aufgetragen und auf der Ordinate die Bodentiefe bzw. die Bodenhorizonte dargestellt aus denen die Sickerwässer entnommen sind, so sind folgende Aussagen möglich:

Die Cu-Konzentration in den Sickerwässern nimmt stark mit der Bodentiefe ab, die Bodenlösung aus dem  $A_h$ -Horizont enthielt bis zu 20 % organisch gebundenes Cu. Fe liegt im  $A_h$ - und  $A_e$ -Horizont vollständig in organischen Komplexen vor, erst im C-Horizont nehmen Gesamtgehalt und organisch gebundenes Eisen ab. Die Cr-Konzentrationen im Sickerwasser nehmen stark mit der Bodentiefe ab, für den  $A_h$ -Horizont wurde eine 60 % organische Bindung an die gelösten Huminstoffe festgestellt. Zn zeigt im Vergleich zu den vorher besprochenen Elementen nur geringe Tendenz sich organisch zu komplexieren. Die Bildung organischer Komplexe mit den Erdalkalimetallen Mg und Ca nimmt mit zunehmender Bodentiefe zu, dagegen sinkt die Bildung organischer Al-Komplexe trotz zunehmendem Gesamtgehalt in der Bodenlösung. Für die ebenfalls in den Sickerwässern vorhandenen Schwermetalle wie Cd, Co, Mn und Ni wurden nur sehr geringe Tendenzen zur organischen Komplexierung gefunden, jeweils unter 1 % vom Gesamtgehalt der Probe.

In Lysimetern, die mit der gleichen Art von Modellregen beaufschlagt werden und die selben Bodenhorizonte enthalten, sind die Schwermetallkonzentrationen in den Sickerwässern für Cd, Co, Mn, Ni und Zn jeweils um so höher, je niedriger der Gehalt an gelösten organischem Kohlenstoff ist. Damit wird deutlich, daß die organische Substanz in den hier untersuchten Podsolböden für diese Elemente eine eher immobilisierende Wirkung auf den Transport in der ungesättigten Zone besitzt. Für Fe und tendenziell auch für Cu und Pb sind die Konzentrationen um so höher, je höher der jeweilige gelöste organische Kohlenstoffgehalt in den Sickerwässern ist. Die gelösten organischen Substanzen bilden also offenbar mit Fe, Cu und Pb stabilere lösliche Komplexe als mit den anderen hier untersuchten Schwermetallen.

#### 4. Schriftenverzeichnis

- BAUMANN, J. & SCHULZ, H. D. (1984): Lösungskinetik von Kalzit im Sickerwasserbereich von Sanden mit geringem Kalkgehalt. — Proc. RIZA-Symposium; 547—557; München.
- DETERMANN, H. (1967): Gelchromatographie. 204 S.; Berlin, Heidelberg, New York (Springer).
- FRIESEL, P. (1984): Untersuchungen zu Teilprozessen der Podsolierung. Diss. Univ. Kiel: 160 S.; Kiel.
- FRIESEL, G., MATTHESS, G., PEKDEGER, A., SCHULZ, H. & SCHULZ, H. D. (1978): Natürliche organische Substanzen im Sickerwasser. — In: AURAND, K., HÄSSELBARTH, U., LAHMANN, E., MÜLLER, G. & NIEMITZ, W.: Organische Verunreinigungen in der Umwelt: S. 55—67; Berlin (E. Schmidt).
- GHOSH, K. & SCHNITZER, M. (1980): Macromolecular Structures of Humic Substances. Soil Sci., 129: (5): 266—274; New Brunswick, New Jersey.
- HERMS, U. & BRUMMER, G. (1984): Einflußgrößen der Schwermetallöslichkeit und -bindung in Böden. — Z. Pflanzenernähr. Bodenkd., 147: 400—424; Weinheim.
- HOLTHUSEN, H. (1981): Lösungs-, Transport- und Immobilisationsprozesse durch das Sickerwasser in der ungesättigten Bodenzone — Genese der Beschaffenheit des oberflächennahen Grundwassers. — Diss. Univ. Kiel: 340 S.; Kiel.
- MANTOURA, R. F. C. & RILEY, J. P. (1975): The use of gelfiltration in the study of metal binding by humic acids and related compounds. — Anal. Chim. Acta, 78: 193—200; Amsterdam.
- MATTHESS, G. (1973): Die Beschaffenheit des Grundwassers Lehrbuch der Hydrogeologie Bd. 2. — 315 S.; Stuttgart (Schweizerbart).
- MEANS, J. L., CRERAR, D. A. & AMSTER, J. L. (1977): Application of Gel Filtration Chromatographie to Evaluation of Organo-Metallic Interaction in Natural Waters. — Limnol. Oceanog., 22: 957—965; Lawrence, Kans.

- OHSE, W. (1983): Lösungs- und Fällungserscheinungen im System oberflächennahes unterirdisches Wasser/gesteinsbildende Minerale. — Diss. Univ. Kiel: 250 S.; Kiel.
  - MATTHESS, G. & PEKDEGER, A. (1983): Gleichgewichts- und Ungleichgewichtsbeziehungen zwischen Porenwässern und Sedimentgesteinen im Verwitterungsbereich. — Z. dt. geol. Ges., 134: 351—361; Hannover.
- PEKDEGER, A. (1977): Labor- und Felduntersuchungen zur Genese der Sicker- und Grundwasserbeschaffenheit. — Diss. Univ. Kiel: 227 S.; Kiel.
- PHARMACIA FINE CHEMICALS (1979): Gel Filtration-Theory and Practice. Uppsala, Schweden.
- SCHNITZER, M. & KHAN, S. U. (1978): Soil Organic Matter. Elsevier; Amsterdam.
- STEVENSON, F. J. (1982): Humus chemistry. 443 S.; New York (Wiley).
- SWIFT, R. S. & POSNER, A. M. (1971): Gel-Chromatographie of Humic Acid. J. Soil Sci., 22: 237—249; Oxford.

.

·

| Z. dt. geol. Ges. | 136 | 429—439<br>5 Abb., 2 Tab. | Hannover 1985 |
|-------------------|-----|---------------------------|---------------|
|-------------------|-----|---------------------------|---------------|

# Nitrat-Auswaschungsgefahr bei verschiedenen grundwasserfernen Ackerstandorten in Nordwestdeutschland

WILHELMUS H. M. DUYNISVELD & OTTO STREBEL\*)

Environmental geology, nitrates, soils, agriculture, leaching, damage, ground water, climate influence

Northwestern German Plain, Lower Saxony

K u r z f a s s u n g : Geländeuntersuchungen zur Bestimmung von Nitrat-Verlagerung und Nitrat-Auswaschung sind nur in beschränktem Umfang möglich und liefern Ergebnisse, die häufig nur die gegenwärtige Situation charakterisieren. Deterministische Simulationsmodelle ermöglichen, sofern sie sorgfältig kalibriert und validiert sind, einen besseren Einblick in Ursachen und Zusammenhänge der Nitratauswaschung und außerdem auch langfristige Analysen. Wegen unzureichender Kenntnisse verschiedener Teilprozesse der Stickstoff-Dynamik im Boden sind zuverlässige q u a n t i t a t i v e Aussagen (Nitrat-Konzentration der Grundwasserneubildung) zur Zeit noch kaum möglich. Wichtige q u a l i t a t i v e Aussagen ergeben sich aber mit Hilfe von Modellen, die nur Wasserbewegung und Nitrat-Transport beschreiben. Diese Aussagen beruhen auf der mit einem Simulationsmodell berechneten langjährigen mittleren Nitrat-Auswaschungsgefahr und ermöglichen gezielte acker- und pflanzenbauliche Maßnahmen.

Für verschiedene Standorte in Nordwestdeutschland wird der Einfluß von Bodenart, Klima und Fruchtart auf die Nitrat-Auswaschungsgefahr gezeigt. Die Analyse der Daten belegt große Unterschiede der Nitrat-Auswaschungsgefahr zwischen den verschiedenen Klimaräumen. Die Auswaschung von im Herbst zugeführtem oder von mineralisiertem Nitrat hängt auch vom Boden ab. Ohne Erhöhung der Auswaschungsgefahr ist eine Gülleausbringung auf leichteren Böden oft erst wesentlich später möglich als auf bindigeren Böden. Auf diese Weise lassen sich standortspezifische Vorstellungen für Güllesperrfristen entwickeln. Fruchtartenbedingte Unterschiede in der Nitrat-Auswaschungsgefahr spielen im Vergleich zum Einfluß von Boden und Klima eine untergeordnete Rolle.

<sup>\*)</sup> Anschrift der Autoren: Dr. W. H. M. DUYNISVELD, Dr. O. STREBEL, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Postfach 510 153, D — 3000 Hannover 51.

#### [The Nitrate Leaching-Risk under Arable Land with Deep Groundwater Tables at Different Sites in Northwestern Germany]

A b s t r a c t : The determination of nitrate-transport and -leaching by field experiments can only be done to a limited extent and supplies data that only represent the actual situation. Deterministic simulation models enable, if carefully calibrated and validated, a better understanding of relations and causes of nitrate-leaching in field soils and can be used for longterm analyses. Due to the inadequate knowledge of different subprocesses of the nitrogen cycle in soils, reliable q u a n t i t a t i v e predictions (nitrate-concentration in the groundwater recharge) are not yet possible. But important q u a l i t a t i v e predictions can already be made with models which describe water movement and nitrate-transport under field conditions. These qualitative predictions are based on curves of the longterm mean leaching-risk of nitrate as calculated by a simulation model. They enable site- and crop-specific measures to reduce nitrate leaching.

For different regions in the northwestern part of Germany the influence of climate, soil texture and crop type on the nitrate leaching-risk is shown. An analysis of the data reveals substantial differences in the nitrate leaching-risk of the different climatological regions. The leaching-risk of an amount of nitrate, applied or mineralized between the main vegetation periods, also depends strongly on the texture of the soil. This implicates for instance that liquid manure can often be applied to light sandy soils much later than to heavier soils in the same region. Thus site-specific recommendations for the timing of liquid manure application can be proposed to minimize nitrate leaching. The differences in nitrate leaching-risk due to different types of crop are small compared to the differences caused by soil texture and climate.

#### 1. Einleitung

Die Auswaschung von Nitrat aus dem Boden ins Grundwasser ist mit einer Nitratbelastung des Grundwassers verbunden, was zu Qualitätsproblemen bei der Trinkwasserversorgung führen kann. Außerdem geht dem Boden damit ein für die Ertragsbildung von landwirtschaftlichen Kulturen wesentlicher Pflanzennährstoff verloren (DLG 1983). Es ist deshalb dringend notwendig, die Kenntnisse über die verschiedenen Prozesse, die zu einer Nitrat-Auswaschung führen, und deren Wechselwirkungen unter Geländebedingungen zu erweitern. Im letzten Jahrzehnt erfolgten zahlreiche Geländeexperimente und Lysimeterversuche zur Erfassung von Gesetzmäßigkeiten bei Nitrat-Verlagerung und -Auswaschung (z. B. STREBEL & RENGER 1981, 1982; BÖTTCHER 1983; WESSOLEK 1979; THIES 1978; STEFFENS 1980; KOLENBRANDER 1981; STREBEL et al. 1984). Daneben werden seit geraumer Zeit aber auch mathematische Simulationsmodelle zur Beschreibung der Stickstoff-Dynamik im Boden und der damit verbundenen Nitratauswaschung angewandt (z. B. FRISSEL & VAN VEEN 1981; MARTIN et al. 1984; SYRING & SAUERBECK 1985). Diese Modelle tragen zum besseren Verständnis der komplexen Zusammenhänge bei und können auch für Prognosezwecke eingesetzt werden. Eine vollständige Simulation der Stickstoff-Dynamik im Boden ist sehr komplex und für zuverlässige Vorhersagen der Nitrat-Konzentration in der Grundwasserneubildung derzeit nur bedingt geeignet, da verschiedene Prozesse wie N-Mineralisation, N-Immobilisation und Denitrifikation noch ungenügend bekannt sind. Beschränkt man sich aber bei der Anwendung der Simulationsmodelle auf die Simulation von Wasserhaushalt und

Nitrat-Transport im ungesättigten Boden, d. h. auf Prozesse, deren Simulation mittlerweile zuverlässig durchgeführt werden kann (BEESE 1982; DUYNISVELD & STREBEL 1983), ergeben sich wichtige qualitative Aussagemöglichkeiten. Grundlage solcher qualitativen Aussagen ist die langjährige mittlere Nitrat-Auswaschungsgefahr, die mit einem Simulationsmodell berechnet wird. Im nachfolgenden soll dieses Verfahren und seine Aussagemöglichkeiten näher beschrieben werden. Wir beschränken uns dabei auf grundwasserferne Standorte, weil hier kapillarer Wasseraufstieg und damit verbundene Rückkehr von Nitrat in den Wurzelraum während der Vegetationsperiode keine große Rolle spielen (DUYNISVELD & STREBEL 1984).

## 2. Definition der langjährigen mittleren Nitrat-Auswaschungsgefahr

Unser Verfahren konzentriert sich auf die Hauptauswaschungsperiode, d. h. die Periode zwischen der Ernte einer Ackerfrucht und dem Anfang der Hauptvegetationsperiode der darauffolgenden Frucht. Eine Quantifizierung der Nitrat-Auswaschungsgefahr ist deshalb möglich, weil in dieser Periode beim Fehlen einer Zwischenfrucht eine N-Aufnahme durch einen Pflanzenbestand fehlt oder nur gering ist (bei Wintergetreide).

Auswaschungsgefahr besteht in dieser Periode für:

- a. Rest-Nitrat-N-Gehalt im Wurzelraum nach der Ernte,
- b. Nitrat-N, das durch Abbau von organischem Bodenmaterial (Mineralisation und Nitrifikation) entstanden ist, und
- c. Nitrat-N, das zugeführt oder aus Gülle, Stallmist oder Mineral-Düngung freigesetzt wurde.

Betrachten wir z. B. den Zeitraum zwischen der Ernte von Wintergetreide (Mitte August) und dem Anfang der Hauptvegetationsperiode von Zuckerrüben (Ende Juni). Eine Nitratmenge, die sich zu einem gegebenen Zeitpunkt nahe der Bodenoberfläche befindet, wird durch die Wasserbewegung in dem darauffolgenden Zeitraum bis zum Anfang der Hauptvegetationsperiode der Zuckerrüben vertikal nach unten verlagert. Die Berechnung der Nitrat-Verlagerung unter aktuellen Bedingungen (Klimadaten, bodenphysikalische Daten und Pflanzendaten) erfolgt mit einem Simulationsmodell für den Transport (Konvektion, Diffusion und Dispersion) von gelösten Stoffen unter Geländebedingungen (DUYNISVELD & STREBEL 1983). Das Ergebnis der Simulation ist ein vertikales Nitrat-Konzentrationsprofil am Anfang der Hauptvegetationsperiode. Aus dem Konzentrationsprofil läßt sich der relative Anteil (%) der ursprünglichen Nitratmenge ermitteln, der in der anschließenden Hauptvegetationsperiode bereits unterhalb des Wurzelraumes der Zuckerrüben (z. B. tiefer als 1.0 m) liegt. Führt man die Simulation für mehrere Anfangszeitpunkte innerhalb der Hauptauswaschungsperiode durch, dann bekommt man auf diese Weise die für diesen Standort und Zeitraum terminspezifische Nitrat-Auswaschungsgefahr, die sich durch eine Kurve darstellen läßt. Abb. 1 zeigt als Beispiel eine derartige Kurve. Von einer Nitratmenge, die sich Mitte Oktober nahe der Bodenoberfläche befand, werden 74 % bis zum Anfang der Hauptvegetations-



Abb. 1: Terminspezifische Auswaschungsgefahr von oberflächennah vorhandenem Nitrat bei einem Ackerstandort.

periode unterhalb des Wurzelraums der Zuckerrüben verlagert und können nicht mehr aufgenommen werden. Wenn man die Simulation nun für 15 Auswaschungsperioden durchführt, dann erhält man 15 Kurven der Nitrat-Auswaschungsgefahr. Die Kurven werden jedes Jahr anders verlaufen, bedingt durch Unterschiede in Evapotranspiration, Niederschlagsmenge und -verteilung. Die jeweilige terminspezifische Auswaschungsgefahr dieser 15 Jahre wird arithmetrisch gemittelt und ergibt als Kurve aufgetragen eine Darstellung der 1 a n g j ä h r i g e n m i t t l e r e n A u s w a s c h u n g s g e f a h r von oberflächennah vorhandenem Nitrat (siehe b. und c.). Die Auswaschungsgefahr von Rest-Nitrat zum Erntetermin (a.) bezieht sich deshalb nur auf den oberflächennahen Anteil des Rest-Nitrats. Tiefer liegende Anteile werden schneller ausgewaschen und haben eine höhere Auswaschungsgefahr. Aus solchen Kurven lassen sich qualitative Aussagen ableiten, wie in den nachfolgenden Abschnitten gezeigt werden soll.

#### 3. Einfluß des Bodens

Der Einfluß verschiedener Bodenarten auf die Nitrat-Auswaschungsgefahr beruht im wesentlichen auf deren unterschiedlichen Wassergehalten bei Feldkapazität. Ein lehmiger Schluff-Boden z. B. speichert in der Tiefe von 0—1 m etwa 330 mm Wasser, ein feinsandiger Mittelsand-Boden dagegen nur etwa 130 mm. Eine gleiche Niederschlagsmenge wird also bei einem Sandboden wesentlich tiefer eindringen als bei einem Schluffboden. Deshalb wird das anfänglich nahe der Bodenoberfläche befindliche Nitrat in dem Sandboden wesentlich tiefer verlagert als in dem Schluffboden (DUYNIS-VELD & STREBEL 1984). Abb. 2 zeigt den Einfluß des Bodens (Boden aus lehmigem



Abb. 2: Langjährige mittlere Nitrat-Auswaschungsgefahr in Abhängigkeit von der Bodenart (lehmiger Schluff- bzw. feinsandiger Mittelsand-Boden) für grundwasserferne Ackerstandorte im Raum Emden.

Schluff über schluffigem Lehm bzw. Boden aus feinsandigem Mittelsand) auf die langjährige mittlere Nitrat-Auswaschungsgefahr bei großen Grundwasserflurabständen (mehr als 2.0 m unter GOF). Der Simulation liegen Klimadaten des Raumes Emden für den Zeitraum 1. 1. 1957—31. 12. 1976 zugrunde; somit stehen Ergebnisse für 19 Hauptauswaschungsperioden (zwischen Ernte von Wintergetreide und Anfang der Hauptvegetationsperiode von Zuckerrüben) zur Verfügung.

Der Kurvenverlauf für die langjährige mittlere Auswaschungsgefahr zeigt bei dem Sandboden (Abb. 2), daß der Rest-Nitrat-Gehalt nach der Ernte (15. 8.) bei den unterstellten Anbaubedingungen (Schwarzbrache nach Wintergetreide bis zur Saat von Zuckerrüben) vollständig ausgewaschen wird. Um hohe Rest-Nitrat-Gehalte beim Erntetermin und damit eine Nitratbelastung des Grundwassers zu vermeiden, muß man bei Sandböden Menge und Zeitpunkt einer Stickstoffdüngung sehr sorgfältig an dem Pflanzenbedarf orientieren. Die in der Periode zwischen Ernte von Wintergetreide und Ende November aus organischem Bodenmaterial mineralisierte Nitratmenge ist bei dem Sandböden im langjährigen Mittel ebenfalls zu über 98 % auswaschungsgefährdet. Der Anbau einer Zwischenfrucht, die Rest-Nitrat und mineralisiertes Nitrat aufnehmen kann, stellt demnach bei Sandböden zweifellos eine besonders wichtige Maßnahme zur Reduzierung der Nitratbelastung des Grundwassers dar, sofern man diese Zwischenfrucht erst im Frühjahr unterpflügt (oder allenfalls im Herbst erntet). Auch bei dem Schluffboden würde der Anbau einer Zwischenfrucht die Nitratauswaschung reduzieren, da auch hier die Auswaschungsgefahr bis Ende Oktober über 50 % liegt.

Nach Abb. 2 liegt die langjährige mittlere Nitrat-Auswaschungsgefahr für den Schluffboden ab Mitte Dezember unter 10%, für den Boden aus feinsandigem Mittelsand jedoch erst ab Mitte März. Dies hat z. B. bei Gülle-Düngung folgende Konsequenz: Würde man einen Grenzwert von 10% für die langjährige mittlere NitratAuswaschungsgefahr als Maßstab für die Gülleausbringung vorgeben, dann sollte man auf dem Schluffboden zwischen der Ernte von Wintergetreide und Mitte Dezember bzw. auf dem Sandboden zwischen Ernte und Mitte März keine Gülle ausbringen. Eine Ausbringung von Gülle oder Stallmist in diesem Zeitraum kann zu einer erheblichen Nitratbelastung des Grundwassers führen, wie STREBEL & RENGER (1982a) sowie STEFFENS (1980) zeigen.

## 4. Einfluß des Klimas

Klimabedingte Unterschiede in der Nitrat-Auswaschungsgefahr bei sonst gleichen Bedingungen (Boden, Fruchtart und Grundwasserflurabstand) beruhen im wesentlichen auf Unterschieden in Niederschlagsmenge und -verteilung. Der Einfluß von Unterschieden der potentiellen Evapotranspirationsbedingungen bleibt gering, er wird sich hauptsächlich erst während der Vegetationsperiode auswirken. In Nordwestdeutschland findet man Regionen mit deutlichen Unterschieden in den jährlichen Niederschlags- und Grundwasserneubildungswerten (RENGER et al. 1974). Zur Ermittlung der Nitrat-Auswaschungsgefahr wurden 3 unterschiedliche Klimaräume ausgewählt: Raum Emden mit für Nordwestdeutschland relativ hohen, Raum Hannover mit mittleren und Raum Lüchow-Dannenberg mit niedrigen Niederschlags- und Grundwasserneubildungswerten (s. Tab. 1). Abb. 3 zeigt die langjährige mittlere Nitrat-Auswaschungsgefahr bei grundwasserfernen Schluffböden mit Zuckerrüben nach Getreide. Bei Schluffböden im Raum Lüchow ist das nach der Ernte aus organischem Bodenmaterial mineralisierte Nitrat nur wenig auswaschungsgefährdet (unter 10%). Das bedeutet, daß sich dieses Nitrat im nächsten Frühjahr im wesentlichen im Wurzelraum der Folgefrucht befindet und bei der Stickstoff-Düngung berücksichtigt werden sollte (Nmin-Methode). Die Auswaschungsgefahr des Rest-Nitrat-Gehalts zum Erntetermin ist höher, weil dieser Nitratbestand sich nicht nur in Oberflächenähe befindet. Erwartungsgemäß besteht im Raum Emden und Raum Hannover eine wesentlich höhere Auswaschungsgefahr (Tab. 1 und Abb. 3). Vor allem im Raum Emden würde der Anbau einer Zwischenfrucht eine erhebliche Verringerung der ausgewaschenen Nitratmenge zur Folge haben.

|                     |           |          | V (m         | m/a)      |
|---------------------|-----------|----------|--------------|-----------|
| Klimadaten vom Raum |           | N (mm/a) | Schluffboden | Sandboden |
| Emden               | 1957—1976 | 781      | 322          | 398       |
| Hannover            | 1968—1984 | 637      | 180          | 256       |
| Lüchow-Dannenberg   | 1967—1976 | 510      | 72           | 171       |

Tab. 1: Mittlerer Jahresniederschlag N und mittlere jährliche Grundwasserneubildung V für 3 Regionen in Nordwestdeutschland bei grundwasserfernen Standorten mit Sommerweizen



Abb. 3: Langjährige mittlere Nitrat-Auswaschungsgefahr für 3 verschiedene Klimaräume in Nordwestdeutschland bei einem grundwasserfernen Ackerboden aus lehmigem Schluff.

Aus Abb. 3 geht auch hervor, daß die Auswaschungsgefahr von Mitte August bis Ende Dezember im Raum Emden wesentlich höher ist als im Raum Hannover, ab Ende Dezember aber besteht kaum ein Unterschied. Dies zeigt, daß die Niederschlagsverteilung einen wichtigen Einfluß auf die Auswaschungsgefahr hat. Im Raum Emden ist der mittlere Jahresniederschlag um 144 mm höher als im Raum Hannover (s. Tab. 1), 88 mm dieser Differenz entfallen auf den Zeitraum September bis Dezember. Dies bedingt die höhere Auswaschungsgefahr im Raum Emden in diesem Zeitraum. Die übrigen 56 mm mehr an Niederschlag im Raum Emden fallen im wesentlichen während der Vegetationsperiode und verursachen keine höhere Nitrat-Auswaschungsgefahr, weil in der Hauptvegetationsperiode meist ein Evapotranspirationsüberschuß vorliegt. Nach der Ernte ist im Raum Emden das Wasserdefizit im Wurzelraum allerdings wesentlich geringer als im Raum Hannover. Das geringere Wasserdefizit und die höheren Niederschläge von September bis Dezember haben zur Folge, daß im Raum Emden die Grundwasserneubildung wesentlich früher einsetzt als im Raum Hannover. Noch deutlicher zeigt Abb. 4 den Einfluß der Niederschlagsverteilung auf die langjährige mittlere Nitrat-Auswaschungsgefahr. Obwohl bei Sandböden unter Ackernutzung die Grundwasserneubildung im Raum Emden um etwa 150 mm höher ist als im Raum Hannover, unterscheiden sich die Kurven der Auswaschungsgefahr kaum. Auch dies wird verursacht durch die schon erwähnten höheren Niederschläge im Zeitraum von September bis Dezember. Da in diesem Zeitraum die Auswaschungsgefahr aber bereits 100 % beträgt, zeigen die Kurven der beiden Klimaräume keinen Unterschied mehr. Aus Abb. 4 geht hervor, daß der Anbau einer Zwischenfrucht in allen 3 Fällen eine wichtige Maßnahme zur Reduzierung der Nitratauswaschung darstellt. In bezug auf Sperrfristen für Gülleausbringung läßt sich aus Abb. 4 folgendes ableiten: Wenn man einen Grenzwert von 10 % für die langjährige mittlere Nitrat-Auswaschungsgefahr zugrunde legt, dann kann man auf Sandböden bei Zuckerrüben als Folgefrucht im Raum Lüchow-Dannenberg ab Anfang Februar sowie im Raum Emden und Hannover ab Anfang April Gülle ausbringen.



Abb. 4: Langjährige mittlere Nitrat-Auswaschungsgefahr für 3 verschiedene Klimaräume in Nordwestdeutschland bei einem grundwasserfernen Ackerboden aus feinsandigem Mittelsand.

Die aufgeführten Beispiele zeigen auf deutliche Weise die qualitativen Aussagemöglichkeiten des Verfahrens zur Bestimmung der langjährigen mittleren Nitrat-Auswaschungsgefahr. Allerdings kann man aus gleichen qualitativen Aussagen über die Nitrat-Auswaschungsgefahr bei verschiedenen Standorten nicht ohne weiteres auf gleiche quantitative Werte, also die Nitrat-Konzentration der Grundwasserneubildung schließen. Diesen Sachverhalt soll folgendes Beispiel verdeutlichen. Geht man davon aus, daß bei Sandböden im Raum Hannover und Raum Emden sich nach der Ernte von Wintergetreide die gleiche Menge Rest-Nitrat im Wurzelraum befindet und während der Schwarzbrache ohne Zwischenfrucht auch die gleiche Nitratmenge aus organischem Bodenmaterial freigesetzt wird, dann ergibt sich auf Grund der Kurven der langjährigen mittleren Nitrat-Auswaschungsgefahr (Abb. 4) der gleiche Nitratverlust von z. B. 50 kg NO3-N/ha. Dies hätte bei Sandböden im Raum Emden bei einer mittleren jährlichen Grundwasserneubildung von 400 mm (Tab. 1) eine mittlere Nitratkonzentration von 66 mg NO<sub>3</sub>/l zur Folge. Im Raum Hannover bei einer Grundwasserneubildung von 250 mm/a wäre die mittlere Nitratkonzentration mit 106 mg NO<sub>3</sub>/l aber deutlich höher. Aus diesen Daten läßt sich wiederum ableiten, daß in diesem Fall der Anbau einer Zwischenfrucht auf Standorten mit niedrigerer Grundwasserneubildung wichtiger ist als auf Standorten mit höherer Grundwasserneubildung.

#### 5. Einfluß der Fruchtart

Unterschiede in der Nitrat-Auswaschungsgefahr ergeben sich auch durch jahreszeitlich unterschiedliche Lagen der Hauptvegetationsperiode verschiedener Fruchtarten. Als Beispiel dafür sind in Tab. 2 aktuelle Evapotranspiration und Grundwasserneubildung bei einem Schluffboden mit Wintergetreide, Sommergetreide und Zuckerrüben für den Zeitraum vom 1.1.—30.6. aufgeführt. Da die Hauptvegetationsperiode von

| Fruchtart      | ET <sub>a</sub><br>(mm) | V<br>(mm) | Ende der Versickerung |
|----------------|-------------------------|-----------|-----------------------|
| Wintergetreide | 303                     | 102       | ± Ende April          |
| Sommergetreide | 275                     | 130       | ± Ende Mai            |
| Zuckerrüben    | 215                     | 159       | ± Ende Juni           |

 Tab. 2: Mittlere aktuelle Evapotranspiration ET<sub>a</sub> und mittlere Grundwasserneubildung V im Zeitraum 1.1.—30.6. bei verschiedenen Fruchtarten (Klimadaten Raum Hannover 1968—1984; lehmiger Schluff; grundwasserfern)

Wintergetreide wesentlich früher im Jahr liegt, ist die aktuelle Evapotranspiration in den ersten 6 Monaten des Jahres um 88 mm höher und die Grundwasserneubildung um 57 mm niedriger als bei Zuckerrüben im gleichen Zeitraum. Eine Analyse des zeitlichen Verlaufs der Grundwasserneubildung zeigt, daß die Grundwasserneubildung unter Wintergetreide im Raum Hannover im wesentlichen bereits im April, unter Zuckerrüben jedoch erst im Juni zum Stillstand kommt. Die Folge ist, daß Nitrat, das unter Winterweizen gerade noch im Wurzelraum verbleiben würde, unter Zuckerrüben bis Ende Juni noch bis unterhalb des Wurzelraums verlagert werden könnte. Die länger anhaltende Grundwasserneubildung unter Zuckerrüben bewirkt im Vergleich zur Situation bei Winter- und Sommergetreide eine Verschiebung der Kurve der Nitrat-Auswaschungsgefahr nach rechts (Abb. 5). Dies hat zur Folge, daß man bei Sommerweizen als Folgefrucht ab Anfang März, bei Zuckerrüben aber erst ab Anfang April Gülle ausbringen könnte, wenn man einen Grenzwert von 10 % für die langjährige mittlere Nitrat-Auswaschungsgefahr als Maßstab für den Zeitpunkt der Gülleausbringung vorgibt. Die Analysen der Grundwasserneubildung zeigen weiter, daß hohe Niederschlagsmengen im Mai und Juni bei Getreide auf Grund der höheren Wassergehaltsdefizite im Wurzelraum seltener zu einer Versickerung führen, bei Hackfrüchten und Mais aber eine erhebliche Versickerung und damit eine hohe Nitrat-Auswaschung verursachen können. Um hohen Düngerverlusten vorzubeugen, wäre es sinnvoll, die Stickstoffdüngung bei Hackfrüchten in diesem Zeitraum in mehreren Teilgaben zu verabreichen.

Die maximale Durchwurzelungstiefe ist ein weiterer fruchtartspezifischer Faktor, der Unterschiede in der Nitrat-Auswaschungsgefahr ergeben kann. Die in Abb. 5 dargestellten Kurven wurden berechnet unter der Annahme, daß die maximale Durchwurzelungstiefe der verschiedenen Fruchtarten während der Hauptvegetationsperiode 80 cm beträgt. Da Hackfrüchte auf dem gleichen Boden tiefer wurzeln als Getreide, könnte man für Zuckerrüben z. B. eine Durchwurzelungstiefe von 100 cm annehmen. Dies hätte zur Folge, daß sich die Kurve für Zuckerrüben im Mittel um einen halben Monat nach links verschieben und damit näher bei der Kurve für Sommergetreide liegen würde. Daraus kann man ableiten, daß die fruchtartspezifischen Unterschiede



Abb. 5: Einfluß der Fruchtfolge auf die langjährige mittlere Nitrat-Auswaschungsgefahr (Vorfrucht Wintergetreide).

in der Nitrat-Auswaschungsgefahr für diesen Sandboden relativ gering sind. Die maximale Durchwurzelungstiefe hängt auch von Bodenart und -gefüge ab; dadurch ist eine Verschiebung der Kurven nach links (bei größerer Durchwurzelungstiefe) bzw. nach rechts (bei geringerer Durchwurzelungstiefe) möglich. Meliorationsmaßnahmen und dadurch bedingte tiefere Durchwurzelung können ebenfalls die Nitrat-Auswaschungsgefahr verringern.

Wir danken dem Umweltbundesamt für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen.

# 6. Schriftenverzeichnis

- BOTTCHER, J. (1983): Bioelementbilanzen und -transport in Löß- und Sand-Lysimetern bei unterschiedlichen Grundwasserständen. — Göttinger Bodenkdl. Ber., 76: 205 S.; Göttingen.
- BEESE, F. (1982): Gesetzmäßigkeiten beim Transport gelöster Stoffe im Boden. Beitr. Hydrologie, Sonderheft 4: 267—300; Kirchzarten.
- DUYNISVELD, W. H. M. & STREBEL, O. (1983): Entwicklung von Simulationsmodellen f
  ür den Transport von gelösten Stoffen in wasserungesättigten Böden und Lockersedimenten. — Texte 17/83, Umweltbundesamt Berlin, 197 S.; Berlin.
  - & (1984): Tiefenverlagerung und Auswaschungsgefahr von Nitrat bei wasserungesättigten Böden in Abhängigkeit von Boden, Klima und Grundwasserflurabstand. — Landw. Forschung, 37, Kongreßband 1984. Frankfurt/Main. — [Im Druck].
- DEUTSCHE LANDWIRTSCHAFTLICHE GESELLSCHAFT (1983): Nitrat ein Problem für unsere Trinkwasserversorgung? — Arbeiten der DLG 177; 182 S.; Frankfurt/Main (DLG-Verlag).
- FRISSEL, M. J. & VAN VEEN, J. A. (1981): Simulation of nitrogen behaviour of soil-plant systems. — PUDOC, 188 S.; Wageningen.

- KOLENBRANDER, G. J. (1981): Leaching of Nitrogen in Agriculture. In: BROGAN, J. C. (ed.), Nitrogen losses and surface run-off. — ECSC, EEC, EAEC; 199—216; Brussels-Luxembourg.
- MARTIN, D. L., D. G. WATTS & McISAAC, G. F. (1984): Evaluating the feasability and consequence of irrigation and fertilization practices with mathematical models. — Proc. Symp. on Recent Investigations in the Zone of Aeration (RIZA), Tech. Univ. Munich, FRG, 703-712; München.
- RENGER, M., STREBEL, O. & GIESEL, W. (1974): Beurteilung bodenkundlicher kulturtechnischer und hydrologischer Fragen mit Hilfe von klimatischer Wasserbilanz und bodenphysikalischen Kennwerten. — Z. Kulturtechnik und Flurbereinigung, 15: 353—366; Hamburg.
- STEFFENS, G. (1980): Feldversuche und Messungen mit Grundwasserlysimetern auf humosen und lehmigen Sandböden Nordwest-Deutschlands zur Ertragswirkung von N, P, Na, Cl und organisch gebundenem C bei Düngung mit Schweinegülle in steigenden Gaben. — Göttinger Bodenkdl. Ber., 65: 158 S.; Göttingen.
- STREBEL, O., BOTTCHER, J. & W. H. M. DUYNISVELD, (1984): Einfluß von Standortsbedingungen und Bodennutzung auf Nitratauswaschung und Nitrat-Konzentration des Grundwassers. — Landw. Forsch., 37, Kongreßband 1984; Frankfurt/Main. — [Im Druck].
  - & RENGER, M. (1981): Nitrat-Stickstoffauswaschung bei Ackerböden und Beurteilung einer möglichen Grundwasserbelastung. — Mitt. Dtsch. Bodenkundl. Ges., 30: 75—80; Göttingen.
  - & (1982): Stoffanlieferung an das Grundwasser bei Sandböden unter Acker, Grünland und Nadelwald. — Veröff. Inst. für Stadtbauwesen, TU Braunschweig, 34: 131—144; Braunschweig.
  - & (1982a): Vertikale Verlagerung von Nitrat-Stickstoff durch Sickerwasser ins Grundwasser bei Sandböden verschiedener Bodennutzung. — In: Nitrat-Nitrit-Nitrosamine in Gewässern (Symp. 1978) Mitt. Komm. f. Wasserforschung in Verbindg. mit Komm. z. Prüfung von Lebensmittelzusatz- und Inhaltsstoffe der Deutsch. Forschungsgem., 3, 37—50; Weinheim.
- SYRING, K.-M. & SAUERBECK, D. (1985): Ein Modell zur quantitativen Abschätzung des Stickstoffumsatzes im System Boden-Pflanze. – Z. dt. geol. Ges. 136: 461–472; Hannover.
- THIES, W. (1978): Stickstoff- und Wasserhaushalt von Sand-Ackerböden in Nordwestdeutschland. – Diss. Uni. Göttingen: 103 S.; Göttingen. – [Unveröff.].
- WESSOLEK, G. (1979): Versuch einer Bilanzierung von Wasser- und Nährstoffhaushalt auf einem Lößlehmstandort bei unterschiedlicher N-Düngung. — Diss. Uni. Göttingen: 176 S.; Göttingen. — [Unveröff.].

· • .

| Z. dt. geol. Ges. | 136 | 441—450<br>4 Abb. | Hannover 1985 |
|-------------------|-----|-------------------|---------------|
|-------------------|-----|-------------------|---------------|

# Erfassung und Modellierung gasförmiger Stickstoffverluste einer Parabraunerde

GERO BENCKISER & KARL-MARTIN SYRING\*)

Mathematical models, standardization, gaseous nitrogen, alfisols, denitrification, leaching, moisture

K u r z f a s s u n g : Mittels der  $C_2H_2$ -Inhibierungstechnik wurden in einer mit Zuckerrüben bestellten Parabraunerde Denitrifikationsmessungen durchgeführt. Ziel dieser Untersuchungen ist eine Quantifizierung und Modellierung dieses mikrobiellen Prozesses.

Während der Wachstumsperiode (April–Oktober) wurden daher neben den Niederschlägen, der Bodentemperatur, den Bodenwasser- und Nitratgehalten die N<sub>2</sub>O-Flüsse an der Bodenoberfläche und die N<sub>2</sub>O-Konzentrationen im Bodenprofil verfolgt.

Mit steigenden Bodenwassergehalten (> 30 % v/v) und Temperaturen (ab 5–8°C) nahm die Nitratatmung zu. Insgesamt können aus den 1984 gemessenen N<sub>2</sub>O-Flüssen Denitrifikationsverluste von etwa 12 kg ha<sup>-1</sup> abgeschätzt werden. Die an der Bodenoberfläche ermittelten N<sub>2</sub>O-Flüsse werden mit den entsprechenden N<sub>2</sub>O-Konzentrationsprofilen im Boden verglichen, modellmäßig beschrieben und diskutiert.

#### [Measurement and Modelling of Volatile N Losses by Denitrification from a Parabrown Earth]

A b s t r a c t : In order to provide quantitative data for modelling gaseous N losses, denitrification measurements by mean of the  $C_2H_2$  inhibition technique were carried out in a Parabrown earth (Alfisol) planted to sugar beets.

During the growth period (April—October) the influence of precipitation, soil temperature, water and nitrate content on the N<sub>2</sub>O-release from the surface as well as on its concentrations along the soil profile down to 60 cm depth was studied by 48 h-measurements.

Denitrification increased with soil temperature starting from  $5-8^{\circ}$ C and water contents (> 30 % v/v). Losses of about 12 kg N ha<sup>-1</sup> may be estimated from the N<sub>2</sub>O-flux measurements in 1984. The N<sub>2</sub>O-fluxes from the soil surface are compared with the corresponding N<sub>2</sub>O-concentration profiles in soil and a model of these interrelationships is discussed.

<sup>\*)</sup> Anschrift der Autoren: Dr. G. BENCKISER und Dipl. ing. agr. K. M. SYRING, Institut für Pflanzenernährung und Bodenkunde, Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft Braunschweig-Völkenrode (FAL), Bundesallee 50, D — 3300 Braunschweig.

## Einleitung

Stickstoffverluste durch Denitrifikation sind bisher nur unzureichend qantifiziert, weil die Messung dieses Prozesses im Feld erhebliche Schwierigkeiten bereitet (ROLSTON et al. 1979; FOLORUNSO & ROLSTON 1984).

Neuere Methoden zur direkten Messung von Nitratatmungsverlusten sind die <sup>15</sup>N-Technik, bei der mittels Massenspektrometrie <sup>15</sup>N<sub>2</sub> und <sup>15</sup>N<sub>2</sub>O, das aus dem verabreichten Dünger stammt, bestimmt wird, oder die C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Inhibierungsmethode, die auf der Blockierung des enzymatischen Reduktionsschrittes von N<sub>2</sub>O zu N<sub>2</sub> basiert (SIEGEL et al. 1982; RYDEN et al. 1979).

Obwohl die  $C_2H_2$ -Technik keine kontinuierliche Messung über eine längere Periode erlaubt, da die N<sub>2</sub>O-Reduktaseblockierung mit der Zeit unwirksam wird und die Denitrifikanten sich an  $C_2H_2$  adaptieren bzw. dieses als Kohlenstoffquelle verwerten können (HAIDER et al. 1983), hat dennoch diese Methode ihre Vorteile: Sie ist einfach zu handhaben und billig.

Mit einem ähnlichen Verfahren, wie es RYDEN & DAWSON (1982) beschrieben haben, bestimmten wir daher die N<sub>2</sub>O-Flüsse an der Bodenoberfläche eines Zuckerrübenfeldes. Die Abhängigkeit dieser gasförmigen N-Verluste von Temperatur, verfügbarem Kohlenstoff, Wasser- und Nitratgehalten sind bei BENCKISER et al. (1985) im Detail diskutiert. An dieser Stelle sollen vor allem die N<sub>2</sub>O-Mengen, die von der Bodenoberfläche diffundierten, mit den N<sub>2</sub>O-Konzentrationen im Bodenprofil verglichen werden, um Informationen über die im Boden vorhandenen N<sub>2</sub>O-Mengen und ihre Variation bzw. Hinweise für eine modellmäßige Beschreibung der Denitrifikationsprozesse unter Feldbedingungen zu erhalten.

#### Material und Methoden

#### Praktische Messungen der Denitrifikation

Die N<sub>2</sub>O-Messungen wurden bei Neuenkirchen in einer Parabraunerde (uL; Dichte = 1,5 g cm<sup>-3</sup>; pH (CaCl<sub>2</sub>) = 7,2; C<sub>t</sub> = 0,9%; N<sub>t</sub> = 0,09%) der Vorharzbördenlandschaft durchgeführt, die mit 180 kg N ha<sup>-1</sup> einen Monat vor Einsaat der Zuckerrüben gedüngt wurde.

Die Meßmethoden sind ausführlich bei BENCKISER et al. (1985) beschrieben. Offene PVC-Kammern (4 Wiederholungen), die unten mit einem angeschärften Stahlrahmen versehen sind, wurden 5 cm tief in den Boden gedrückt. Für jede Messung wurden um diese Kammern 6 Röhren ( $\emptyset$  10 mm) gebohrt, in die PVC-Lanzetten ( $\emptyset$  6 mm) zur C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Begasung des Bodens 60 cm tief eingesetzt wurden, bis C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Konzentrationen von 0,1 — 1,0 % erreicht waren.

Das an die Bodenoberfläche diffundierende  $N_2O$  wurde anschließend im kontinuierlichen Luftstrom durch 5 Å-Molekularsiebfallen gespült, über 48 h gesammelt und nach Wiederfreisetzung gaschromatographisch analysiert. Zur Vermeidung unerwünschter Nebeneffekte durch das eingeleitete C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (HAIDER et al. 1983) wurde das C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> zur Entfernung des beigemengten Acetons in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gewaschen und die Kammern nach 48stündigen Meßperioden jeweils umgesetzt.

Zur Messung der N<sub>2</sub>O-Konzentrationen in der Bodenluft wurden unten mit 2 Einlaßlöchern versehene PVC-Sonden, die oben mit einem Silikonseptum verschlossen waren, in Tiefen von 5, 10, 20, 30, 40, 50 und 60 cm eingedrückt. Bei den größeren Bodentiefen wurden entsprechende Löcher ( $\oslash$  6 mm) vorgebohrt. Nach Absaugen des inneren Sondenvolumens mit einer Spritze wurde die Bodenluft mittels Vacucontainerröhrchen (5 ml; Becton und Dikinson, France) eine bzw. 24 und 48 Stunden nach der C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Begasung gesammelt. Nimmt man ein Luftporenvolumen von 15 % und eine Dichte von 1,5 g cm<sup>-3</sup> an, dann wurden die 5 ml Bodenluft einem Radius von ca. 2 cm um die Lanzettenöffnung entnommen.

#### Modellkonzept

Bei der Modellierung wurde davon ausgegangen, daß das entscheidende Kriterium für die Nitratatmung ein Absinken der O<sub>2</sub>-Konzentration in der Bodenluft ist. Aufgrund des hohen Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff kann angenommen werden, daß dessen Transport im Boden mit Hilfe der Diffusionsgleichung beschrieben werden kann und der Einfluß von Druckgradienten nicht berücksichtigt zu werden braucht. Der gleiche Ansatz wird für den Transport von N<sub>2</sub>O benutzt:

$$(L + \Theta F) \star \frac{dC}{dt} = \frac{d (D_s \star dC/dz}{dz} + P$$
(1)

- L luftgefülltes Porenvolumen
- K Löslichkeitskoeffizient
- C Gaskonzentration (g/cm<sup>3</sup>)
- **Θ** Wassergehalt
- D<sub>s</sub> Diffusionskoeffizient (cm<sup>2</sup>/d)
- P Produktionsterm (g/cm<sup>3</sup>/d)
- z Abstand von der Bodenoberfläche (cm)
- t Zeit (sec)

Die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vom luftgefüllten Porenvolumen wird nach MILLINGTON & QUIRK (1961) berechnet. Dieser Ansatz wird auch von SALLAM et al. (1984) gegenüber anderen bevorzugt, wobei unter Umständen eine gewisse Modifikation der Koeffizienten erforderlich ist:

$$D_{s} = D_{o} * (L/L_{t})^{2} * L^{4/3}$$
(2)

- D<sub>o</sub> Diffusionskoeffizient des Gases in Luft (cm<sup>2</sup>/d)
- Lt totale Porosität

Zur Beschreibung der biologischen Prozesse der Denitrifikation wurde das Konzept von CHO & MILLS (1979) aufgegriffen und erweitert. Die Reaktionskette

$$NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow N_2O \rightarrow N_2$$

wird durch Reaktionen erster Ordnung beschrieben. Die Substrate der Denitrifikation konkurrieren als Elektronenakzeptoren mit dem Sauerstoff, der jedoch wegen des höheren Energiegewinns der Sauerstoffatmung bevorzugt wird:

$$\frac{d[O_2]}{dt} = -r_{O2} \star [O_2]$$
(3)

$$\frac{d[NO_3]}{dt} = -r_{NO3} \star [NO_3]$$
(4)

$$\frac{d[NO_2]}{dt} = -r_{NO3} \star [NO_3] - r_{NO2} \star [NO_2]^2$$
(5)

$$\frac{d[N_2O]}{dt} = .5 * r_{NO2} * [NO_2]^2 - r_{N20} * [N_2O]$$
(6)

$$\frac{d[N_2]}{dt} = -r_{N20} \star [N_2O]$$
(7)

[...] Konzentrationen (mmol/cm<sup>3</sup>) r... Reaktionsrate (1/d)

Alle Reaktionen werden jedoch gemeinsam durch das Angebot an Elektronen [E] kontrolliert, das heißt vor allem durch das Angebot an umsetzbarer organischer Substanz. Diese Begrenzung des Elektronenverbrauchs wird folgendermaßen formuliert:

$$4 \star \mathbf{r}_{02} \star [O_2] + 2 \star \mathbf{r}_{NO3} \star [NO_3] + \mathbf{r}_{NO2} \star [NO_2]^2 + 2 \star \mathbf{r}_{N20} \star [N_2O] \leq [E] \quad (8)$$

#### Ergebnisse und Diskussion

Die aus dem 1984 untersuchten Zuckerrübenfeld von der Oberfläche diffundierten  $N_2O$ -N-Menge sind in Abbildung 1 dargestellt. Die entsprechenden Wasser- und Luftvolumina sowie die  $N_2O$ -N-Konzentrationen im Bodenprofil bis 60 cm während der 48stündigen Meßperioden sind in Abbildung 2 wiedergegeben.

Bei Temperaturen um 5 – 8° C Anfang April und hohen Nitratgehalten (160 kg  $NO_3$ -N ha<sup>-1</sup>, 0 – 60 cm) setzte die Denitrifikation ein. Trotz zunehmender Boden-



Abb. 1: Tägliche Denitrifikationsverluste von April bis Oktober 1984 in einer mit Zuckerrüben bestellten Parabraunerde (Wassereinzugsgebiet Neuenkirchen, BRD).



erwärmung auf etwa 10° C bei immer noch hohen Nitratgehalten stiegen die gasförmigen N-Verluste aufgrund ausbleibender größerer Niederschlagsereignisse nur geringfügig an. Erst nach mehreren Regenfällen in der zweiten Maihälfte erhöhten sich die Denitrifikationsraten und erreichten ein Maximum von 660 g ha<sup>-1</sup> und Tag<sup>-1</sup> am 29. Mai nach 80 mm Niederschlag. Während der Hauptwachstumsphase der Zuckerrüben von Mitte Juni bis Ende September lagen die maximalen gasförmigen N-Verluste bei 50 bis 70 g ha<sup>-1</sup> und Tag<sup>-1</sup>. Niedrige Nitratgehalte (ca. 20 kg N ha<sup>-1</sup>, 0 – 60 cm) sowie der relativ hohe Luftporenanteil während dieses Zeitraumes dürften Ursache dieser geringen Nitratatmung gewesen sein. Nach der Zuckerrübenernte stiegen die Denitrifikationsraten aufgrund zunehmender Bodenwasser- und Nitratgehalte (80 kg N ha<sup>-1</sup>, 0 – 60 cm) wieder an, obwohl die Bodentemperaturen auf ca. 10° C sanken.

Durch Interpolation der nicht gemessenen Zeiträume (Abb. 1, gestrichelte Linie) lassen sich für April bis Oktober Denitrifikationsverluste von ca. 12 kg N ha<sup>-1</sup> abschätzen, wobei jedoch eine hohe räumliche Variabilität mit Varianzkoeffizienten, die teilweise mehr als 100 % betragen, zu berücksichtigen ist (BENCKISER et al. 1985).

Im Vergleich zu den N<sub>2</sub>O-Flüssen von der Bodenoberfläche zeigen die Messungen im Bodenprofil (Abb. 2), daß 48 Stunden nach Niederschlagsereignissen die N<sub>2</sub>O-N-Mengen in 20 – 40 cm Tiefe noch zunahmen bzw. konstant blieben. Dies weist darauf hin, daß die tatsächlichen Denitrifikationsverluste noch höher liegen könnten.

Neben dieser Beobachtung, daß die N<sub>2</sub>O-Produktion im Boden sogar 48 Stunden nach einem Regenereignis noch zunimmt, beeinflussen auch bodenphysikalische Faktoren wie Gasdiffusionsprozesse oder N<sub>2</sub>O-Verlagerung mit dem Wasser die Denitrifikationsmessungen im Feld. Dies weist darauf hin, daß die hier gewählte Meßdauer von 48 h an der Bodenoberfläche noch nicht ausreichend lang war.



- Abb. 2: Prozentualer Anteil der Bodenluft- und Wasservolumina im Vergleich zu den N<sub>2</sub>O-N Konzentrationen (bis 60 cm) einer mit Zuckerrüben bestellten Parabraunerde (Neuenkirchen) während verschiedener Meßzeiträume von April bis Oktober, 1984.
- Fig. 2: Percentage of soil air- and water volumina compared to the  $N_2O$ -concentrations (until 60 cm) of a Parabrown earth planted with sugar-beets.

Aus den  $N_2O$ -Konzentrationen in 30 cm Profiltiefe läßt sich unter Annahme eines linearen Gradienten nach dem 1. Fickschen Gesetz der  $N_2O$ -Fluß an der Bodenober-fläche theoretisch berechnen.

Legt man hierbei einen Diffusionskoeffizienten von  $10^{-3}$  cm<sup>2</sup> sec<sup>-1</sup> zugrunde (RICHTER & GROSSGEBAUER 1978), der jedoch in Abhängigkeit von Bodenart, Bodenbearbeitung und Wassergehalt von  $3 \times 10^{-2}$  bis  $3 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup> sec<sup>-1</sup> variieren kann (ALBRECHT et al. 1970; ROLSTON & BROADBENT 1977; BALL et al. 1981; COLBOURN et al. 1984; SALLAM et al. 1984), so zeigt sich, daß die so errechneten N<sub>2</sub>O-Flüsse geringer sind als die tatsächlich gemessenen N<sub>2</sub>O-Mengen. Während sich zum Beispiel Mitte April beide Größen etwa um den Faktor 20 unterscheiden, divergieren diese Ende Mai um etwa den Faktor 50. Den Messungen im April ging jedoch das Abtauen einer 10 cm mächtigen Schneedecke bei Bodentemperaturen um 8°C und denen von Ende Mai Niederschläge von 80 mm bei ca. 15°C voraus. Dies würde sogar für einen noch niedrigeren Diffusionskoeffizienten als  $10^{-3}$  cm<sup>2</sup> sec<sup>-1</sup> sprechen.

In der relativ hohen Wassersättigung beider Termine (Abb. 2) dürfte die Hauptursache für die Diskrepanz zwischen den N<sub>2</sub>O-Konzentrationen in der Bodenluft und dem N<sub>2</sub>O-Fluß von der Bodenoberfläche liegen, da zum einen bei relativ niedrigen Temperaturen ein hoher Anteil des produzierten N<sub>2</sub>O im Bodenwasser gelöst wird







(MORAGHAN & BURESH 1977) und zum anderen bei solchen Bedingungen eine erhöhte Nitratatmung auch in unmittelbarer Nähe der Bodenoberfläche zu vermuten ist (RYDEN 1983; COLBOURN et al. 1984). Trocknet anschließend der Boden wieder ab, werden diese N<sub>2</sub>O-Mengen rasch an die Atmosphäre abgegeben.

#### b) Modellierung

Bei der modellmäßigen Berechnung des N<sub>2</sub>O-Flusses bzw. der N<sub>2</sub>O-Konzentration im Bodenprofil hat sich ebenfalls herausgestellt, daß eine Übereinstimmung mit den tatsächlich gemessenen Werten nur dann erreicht wird, wenn von einem Diffusionskoeffizienten in der Größenordnung von  $1,7 \cdot 10^{-2}$  ausgegangen wird, d. h. daß dieser deutlich größer sein muß als der zuvor angenommene Wert von  $10^{-3}$  cm<sup>2</sup> sec<sup>-1</sup>. Die so berechnete Abb. 3 ähnelt im wesentlichen den konkreten Meßwerten der Abb. 2.

In Abbildung 4 sind die nach dem Modell im Bodenprofil produzierten N<sub>2</sub>O-Mengen den daraus resultierenden N<sub>2</sub>O-Flüssen (F N<sub>2</sub>O) gegenübergestellt. Es zeigt sich, daß bei dem hier verwendeten Diffusionskoeffizienten von 1,7  $\cdot$  10<sup>-2</sup> cm<sup>2</sup>  $\cdot$  sec<sup>-1</sup> der zeitliche Verzug zwischen der Bildung im Boden und dem Austritt an der Boden-



Abb. 4: Berechnete, kumulative N<sub>2</sub>O-Flüsse an der Bodenoberfläche im Vergleich zur NO<sub>2</sub>-, N<sub>2</sub>O- und N<sub>2</sub>-Bildung sowie zum O<sub>2</sub>- und NO<sub>3</sub>-Verbrauch.

Fig. 4: Simulated cumulative  $N_2O$ -fluxes from the soil surface compared to the  $NO_2$ -,  $N_2O$ and  $N_2$ -formation as well as to the  $O_2$ - and  $NO_3$ -consuption. Aus den N<sub>2</sub>O-Konzentrationen in 30 cm Profiltiefe läßt sich unter Annahme eines linearen Gradienten nach dem 1. Fickschen Gesetz der N<sub>2</sub>O-Fluß an der Bodenoberfläche theoretisch berechnen.

Legt man hierbei einen Diffusionskoeffizienten von  $10^{-3}$  cm<sup>2</sup> sec<sup>-1</sup> zugrunde (RICHTER & GROSSGEBAUER 1978), der jedoch in Abhängigkeit von Bodenart, Bodenbearbeitung und Wassergehalt von  $3 \times 10^{-2}$  bis  $3 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup> sec<sup>-1</sup> variieren kann (ALBRECHT et al. 1970; ROLSTON & BROADBENT 1977; BALL et al. 1981; COLBOURN et al. 1984; SALLAM et al. 1984), so zeigt sich, daß die so errechneten N<sub>2</sub>O-Flüsse geringer sind als die tatsächlich gemessenen N<sub>2</sub>O-Mengen. Während sich zum Beispiel Mitte April beide Größen etwa um den Faktor 20 unterscheiden, divergieren diese Ende Mai um etwa den Faktor 50. Den Messungen im April ging jedoch das Abtauen einer 10 cm mächtigen Schneedecke bei Bodentemperaturen um 8°C und denen von Ende Mai Niederschläge von 80 mm bei ca. 15°C voraus. Dies würde sogar für einen noch niedrigeren Diffusionskoeffizienten als  $10^{-3}$  cm<sup>2</sup> sec<sup>-1</sup> sprechen.

In der relativ hohen Wassersättigung beider Termine (Abb. 2) dürfte die Hauptursache für die Diskrepanz zwischen den N<sub>2</sub>O-Konzentrationen in der Bodenluft und dem N<sub>2</sub>O-Fluß von der Bodenoberfläche liegen, da zum einen bei relativ niedrigen Temperaturen ein hoher Anteil des produzierten N<sub>2</sub>O im Bodenwasser gelöst wird







oberfläche nur relativ gering sein kann. Legt man dagegen z. B. einen Diffusionskoeffizienten von  $1,7 \cdot 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>  $\cdot$  sec<sup>-1</sup> zugrunde, so würde der zeitliche Verzug mehrere Tage betragen.

Die zuvor beschriebene, bei den nur 48 Stunden lang währenden Messungen zu Tage getretene Diskrepanz zwischen dem N<sub>2</sub>O-Konzentrationsanstieg in 30 cm Bodentiefe und dem N<sub>2</sub>O-Fluß an der Bodenoberfläche ist nach diesen Modellberechnungen dadurch zu erklären, daß sich gemäß der Abb. 3 ein Fließgleichgewicht zwischen N<sub>2</sub>O-Produktion im Boden und -Flußrate an der Oberfläche erst einige Zeit nach Beginn eines Denitrifikationsprozesses einstellen kann.

Sowohl diese Modellrechnungen als auch die tatsächlichen Denitrifikationsmessungen machen deutlich, daß es zur Klärung der Zusammenhänge zwischen der Intensität bzw. dem Ort der Nitratatmung im Boden und der N<sub>2</sub>O-Diffusion an der Bodenoberfläche noch weiterer Untersuchungen unter Feldbedingungen bedarf.

Danksagung

Wir möchten Herrn Prof. D. SAUERBECK und Herrn Dr. K. HAIDER für die Durchsicht des Manuskriptes sowie Frau A. OEHNS für ihre ausgezeichnete technische Unterstützung herzlichst danken. Die Untersuchungen wurden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), Bonn, gefördert.

#### Schriftenverzeichnis

- ALBRECHT, B., JUNGE, C. & ZAKOSEK, H. (1970): Der N<sub>2</sub>O-Gehalt der Bodenluft in drei Bodenprofilen. Z. Pflanzenernähr. Bodenkd., 125: 205—211, 2 Abb.; Weinheim.
- BALL, B. C., HARRIS, W. & BURFORD, J. R. (1981): A laboratory method to measure gas diffusion and flow in soil and other porous materials. — J. Soil Sci., 32: 323—333, 2 Abb., 2 Taf.; Oxford.
- BENCKISER, G., HAIDER, K. & SAUERBECK, D. (1985): Field measurements of gaseous nitrogen losses from a Parabrown earth planted with sugar beets. Z. Pflanzenernähr. Bodenkd.: 2 Abb., 4 Taf.; Weinheim. [Im Druck].
- COLBOURN, P., HARPER, I. W. & JQBAL, M. M. (1984): Denitrification losses from <sup>15</sup>N-labelled calcium nitrate fertilizer in a clay soil in the field. J. Soil Sci., 35: 539—547, 5 Abb., 2 Taf.; Oxford.
- CHO, C. M. & MILLS, J. G. (1979): Kinetic formulation of the denitrification processes in soil. Can. J. Soil Sci., **59**: 249—257, 4 Abb.; Ottawa.
- FOLORUNSO, C. A. & ROLSTON, D. E. (1984): Spatial variability of field-measured denitrification gas fluxes. — Soil Sci. Soc. Am. J., 48: 1214—1219, 4 Abb., 6 Taf.; Madison.

- HAIDER, K., MOSIER, A. R. & HEINEMEYER, O. (1983): Side effects of acetylene on the conversion of nitrate in soil. — Z. Pflanzenernähr. Bodenkd., 146: 623—633, 2 Abb., 6 Taf.; Weinheim.
- MILLINGTON, R. J. & QUIRK, J. P. (1961): Permeability of porous solids. Trans. Faraday Soc., 57: 1200—1207, 3 Abb., 1 Taf.; Philadelphia.
- MORAGHAM, J. T. & BURESH, R. (1977): Correction for dissolved nitrous oxide in nitrogen studies. — Soil Sci. Soc. Am. J., 41: 1201—1203, 2 Taf.; Madison.
- RICHTER, J. & GROSSGEBAUER, A. (1978): Untersuchungen zum Bodenlufthaushalt in einem Bodenbearbeitungsversuch. 2. Gasdiffusionskoeffzienten als Strukturmaße für Böden. — Z. Pflanzenernähr. Bodenkd., 141: 181—202, 12 Abb., 5 Taf.; Weinheim.
- ROLSTON, D. E. & BROADBENT, F. E. (1977): Field measurement of denitrification. U.S. Environmental Protection Agency Technical Report No EPA-600/2-77-233. U.S.E.P.A. Ada, Oklahoma.
  - -, & GOLDHAMER, D. A. (1979): Field measurement of denitrification: II. Mass balance and sampling uncertainty. - Soil Sci. Soc. Am. J., 43: 703-708, 5 Abb., 7 Taf.; Madison.
- RYDEN, J. C. (1983): Denitrification loss from a grassland soil in the field receiving different rates of nitrogen as ammonium nitrate. — J. Soil Sci., 34: 355—365, 4 Abb., 1 Taf.; Oxford.
  - LUND, L. J. & FOCHT, D. D. (1979): Direct measurement of denitrification loss from soils.
     I. Laboratory evaluation of acetylene inhibition of nitrous oxide reduction. Soil Sci. Soc. Am. J., 43: 104—110, 1 Abb., 6 Taf., Madison.
  - & DAWSON, K. P. (1982): Evaluation of the acetylene-inhibition technique for the measurement of denitrifikation in grassland soils. J. Sci. Food Agri., 33: 1197—1206, 1 Abb., 6 Taf.; Oxford.
- SALLAM, A., JURY, W. A. & LETEY, J. (1984): Measurement of gas diffusion coefficient under relatively low air-filled porosity. — Soil Sci. Soc. Am. J., 48: 3-6, 5 Abb., 1 Taf.; Madison.
- SIEGEL, R. S., HAUCK, R. D. & KURTZ, L. T. (1982): Determination of <sup>30</sup>N<sub>2</sub> and application to measurements of N<sub>2</sub> evolution during denitrification. — Soil Sci. Soc. Am. J., 46: 68—74, 3 Abb., 4 Taf.; Madison.

# Feldversuchsergebnisse zur quantitativen Abschätzung des Stickstoffumsatzes im System Boden-Pflanze

CHRISTIAN WENTZIEN, FRIEDEL TIMMERMANN & HORST SÖCHTIG\*)

Field experiments, mathematical methods, nitrogen, fertilisation, loess, luvisol, plants, adsorption, balance, agriculture

Northern German Hills (Schladen), Lower Saxony TK 25: Nr. 3929

K u r z f a s s u n g : In einem Feldversuch auf tiefgründiger Löß-Parabraunerde mit steigender N-Düngung von 50–200 kg/ha (in bis zu 3 Gaben) zu Winterweizen wurde der zeitliche Verlauf der N<sub>min</sub>-Gehalte im Boden und der N-Aufnahme der Pflanzen sowie die Erträge gemessen. Als Folge der unterschiedlichen N-Gaben stiegen die N<sub>min</sub>-Gehalte in der oberen Bodenschicht von 0–30 cm insbesondere nach dem ersten Düngungstermin an. In den tieferen Bodenzonen 30–60 und 60–90 cm zeigten sich dagegen keine signifikanten düngungsbedingten Unterschiede. Die N-Aufnahme der Pflanzen verhielt sich gegenläufig zu den N<sub>min</sub>-Gehalten im Boden. Zu Vegetationsende war der durchwurzelte Boden bei allen Varianten bis auf einen ungefähr gleich großen N<sub>min</sub>-Rest von 30 kg/ha ausgeschöpft.

Der Kornertrag folgte in Abhängigkeit von der N-Düngung einer Optimumskurve, die bei 170 kg N/ha in 3 Gaben von 50—60—60 ihren Höchstwert erreichte. Zwischen dem N-Entzug durch Korn und Stroh und der N-Düngung wurde eine lineare Beziehung nachgewiesen. Die N-Düngerausnutzung lag in allen Varianten bei etwa 68 %. Bei einer überschlägigen N-Bilanz errechnete sich für die verschiedenen Varianten ein Defizit bzw. ein Überschuß von —11 bis + 35 kg N/ha, wobei der Bilanzgewinn vor allem bei höheren späten Gaben zu verzeichnen war. Ein Vergleich der gemessenen Werte mit Modellrechnungen zeigt, daß der Verlauf der N<sub>min</sub>-Gehalte im Boden und die N-Aufnahme der Pflanzen hinreichend genau beschrieben werden.

#### [Field Experiments to Prove a Model for Quantitative Evaluation of the Nitrogen Turnover in the Soil-Plant System]

A b s t r a c t : In a field experiment on a deep Parabraunerde from loess (luvisol) the effect of increasing N-fertilization from 50 to 200 kg/ha (added in up to 3 doses) on the time

<sup>\*)</sup> Anschrift der Autoren: C. WENTZIEN, Dr. F. TIMMERMANN, Prof. Dr. H. SÖCHTIG, Institut für Pflanzenernährung und Bodenkunde, Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft Braunschweig-Völkenrode (FAL), Bundesallee 50, 3300 Braunschweig.

#### CHRISTIAN WENTZIEN, FRIEDEL TIMMERMANN & HORST SÖCHTIG

dependent N<sub>min</sub>-content of the soil, the N-uptake of the plants and the yield of winter wheat were determined. According to the various N-doses the N<sub>min</sub>-content in the upper soil layer (0—30 cm) increased particularly after the first application. On the other hand there were no significant differences in the deeper zones (30—60 and 60—90 cm) depending upon the N-fertilization. The N-uptake of the plants behaved inversely to the N<sub>min</sub>-contents of the soil. At the end of the growth period only 30 kg/ha N<sub>min</sub> remained in the root zone without significant differences between the N-treatments.

The grain yield as a function of the N-fertilization followed an optimum curve, with the highest yield at 170 kg N/ha (in 3 doses of 50-60-60). The N-uptake by grain plus straw correlated linearly with the N-fertilization. The nitrogen efficiency reached about 68 % in all treatments. In an approximate N-balance a deficit resp. a surplus, depending on the particular treatment, in the range of -11 to +35 kg N/ha has been calculated. The surplus increased with higher and late N-doses.

A comparison of the measured data with model calculations shows that the  $N_{\rm min}\mbox{-}content$  in the soil and the N-uptake of the plants can be fairly well described by the mathematical simulation procedure.

#### 1. Einleitung

Zur Beschreibung ökosystemarer Stoff-Flüsse und -Bilanzen sind mathematische Modelle entwickelt worden, die auch schwierige bzw. nur sehr aufwendig zu messende Parametergrößen als Entscheidungshilfen für Umweltvorsorgemaßnahmen zum Bodenund Grundwasserschutz zu berechnen gestatten. Auch für die Stickstoffumsetzungsund -verlagerungsvorgänge im komplexen System Klima-Boden-Pflanze wurden Modellansätze erarbeitet (FRISSEL & VAN VEEN 1981; KRUH et al. 1978; DUYNISVELD 1983; NUSKE 1983), die allerdings der Forderung nach allgemeiner Anwendbarkeit für verschiedene Standortbedingungen und Bewirtschaftungsverhältnisse noch nicht in allen Fällen genügen.

Bei dem im Beitrag von SYRING & SAUERBECK (1985) vorgestellten Modell zur quantitativen Abschätzung des Stickstoffumsatzes im System Boden-Pflanze wird ein besonderes Augenmerk auf die befriedigende Beschreibung der Systemreaktionen auf N-Düngungsmaßnahmen gelegt. Zur Modellvalidierung wurden u. a. die Daten des nachfolgend beschriebenen Feldversuchs mit variierter N-Düngung herangezogen. In diesem wurde insbesondere die Dynamik der pflanzlichen N-Aufnahme und die Nitratentwicklung im Boden über die Vegetationsperiode hin messend verfolgt.

#### 2. Standort und Versuchsanlage

Der Feldversuch wurde im Vorharzgebiet auf einer tiefgründigen Löß-Parabraunerde über Emscher-Mergel angelegt (Tab. 1). Der Boden enthält aufgrund regelmäßiger Kalkung zu den Zuckerrüben noch freies CaCO<sub>3</sub> und weist bei einem für derartige Böden charakteristischen Gehalt von etwas über 2 % organischer Substanz ein enges C/N-Verhältnis auf. Die acker- und pflanzenbaulichen Maßnahmen wurden, ausgenommen die N-Düngung, einheitlich durch den Betrieb in ortsüblicher Weise auf dem gesamten Versuchsschlag durchgeführt.

452

Tab. 1: Versuchsstandort und Fruchtfolge Site and crop rotation of the field experiment

| Ort:            | Gemarkung Schladen  |  |  |
|-----------------|---|--|--|
| Klima:          | mittl. Jahresniederschlag: 630 mm; 1984: 600 mm; langjähr. mittl<br>Jahrestemperatur: 8,3°C   |  |  |
| Boden:          | tiefgründige Parabraunerde aus Löß über Emscher Mergel<br>A <sub>p</sub> -Horizont: 30 cm<br>pH: 7,2 fr. CaCO <sub>3</sub> = 2 %<br>C: 1,19 %<br>Gesamt-N: 0-30 cm = 1,20 mg/g TS Boden<br>30-60 cm = 0,78 mg/g TS Boden<br>60-90 cm = 0,40 mg/g TS Boden<br>C/N: 9,9 |  |  |
| Fruchtfolge:    | Rüben — Weizen — Weizen/Gerste,<br>Rübenblatt und Stroh verbleiben i. d. R. auf dem Feld  |  |  |
| Versuchsfrucht: | Winterweizen (Sorte Vuka) nach Weizen   |  |  |

Durch unterschiedlich hohe N-Gaben zu den Vegetationsstadien "Wachstumsbeginn" (21/22), "Schossen" (30/32) und "Ährenschieben" (39/49) ergaben sich 12 Düngungsvarianten (Tab. 2), die in vierfacher Wiederholung statistisch auf der Versuchsfläche verteilt angeordnet wurden. Für die erste N-Gabe zu Vegetationsbeginn wurden als Sollwerte nach der N<sub>min</sub>-Methode (SCHARPF & WEHRMANN 1975) 90, 120 und 150 kg N/ha zugrunde gelegt.

Wassergehalts- und  $N_{min}$ -Bestimmungen wurden an repräsentativen, mit dem Bohrstock entnommenen Bodenproben durchgeführt. Die pflanzliche N-Aufnahme wurde durch N-Analysen der mehrfach während der Vegetationsperiode gezogenen Aufwuchsproben verfolgt.

#### 3. Witterungsverlauf und Bodenwassergehalte

Das Jahr 1984 war durch eine relativ gleichmäßige, dem Wasserbedarf der Pflanzen gut angepaßte Niederschlagsverteilung und verhältnismäßig niedrige Temperaturen mit nur wenigen ausgeprägten Sonnentagen gekennzeichnet. Erst ab Mitte April stiegen die Temperaturen über 5°C an und hielten sich bis Ende Mai unterhalb von 15°C. Bis zur Ernte Ende August wurden zwar zeitweise bis 20°C erreicht, jedoch lagen die Temperaturen zumeist um 15°C. Das führte beim Weizen zu einem verzögerten Wachstum mit einer späten Abreife gegen Ende August. Entscheidend für die Ertragsbildung war allerdings, daß die Pflanzenentwicklung weder durch Wassermangel noch Hitzestreß beeinträchtigt wurde.

| Variante . | 1. Gabe*)<br>21/22 | 2. Gabe<br>zu Vegetationsstadiu<br>30/32 | 3. Gabe<br>um<br>39/49 | Summe |
|------------|--------------------|--|------------------------|-------|
|            |                    |  |                        |       |
| 1          | 20                 | 30                                       |                        | 50    |
| 2          | 20                 | 60                                       | _                      | 80    |
| 3          | 20                 | 30                                       | 60                     | 110   |
| 4          | 20                 | 60                                       | 60                     | 140   |
| 5          | 50                 | 30                                       |                        | 80    |
| 6          | 50                 | 60                                       | _                      | · 110 |
| 7          | 50                 | 30                                       | 60                     | 140   |
| 8          | 50                 | 60                                       | 60                     | 170   |
| 9          | 80                 | 30                                       |                        | 110   |
| 10         | 80                 | 60                                       |                        | 140   |
| 11         | 80                 | 30                                       | 60                     | 170   |
| 12         | 80                 | 60                                       | 60                     | 200   |

| Tab. 2: | N-Düngung      | (kg / ha) | und deren    | Verteilung |
|---------|----------------|-----------|--------------|------------|
| N       | -fertilization | (kg/ha)   | and its spli | tting      |

\*) Var. 1–4: 90– $N_{min}$ ; Var. 5–8: 120– $N_{min}$ ; Var. 9–12: 150– $N_{min}$ 

```
N<sub>min</sub> Probenahme am 20. 02. 1984
0—30 cm: 22
30—60 cm: 21 0—90 cm: 71
60—90 cm: 28
```

Aus diesem Grunde sanken die Bodenwassergehalte erst im Juni stärker ab, wie aus den beispielhaft dargestellten Verläufen für zwei unterschiedlich hoch gedüngte Varianten abzulesen ist (Abb. 1). Hieraus wird ebenfalls deutlich, daß bei hoher N-Düngung von Ende Juni bis zur Ernte aus allen 3 untersuchten Bodenschichten signifikant mehr Wasser entzogen wurde als bei niedriger N-Gabe.

## 4. N<sub>min</sub>-Gehalte im Boden

Der gegenläufige Einfluß von N-Düngung und -Pflanzenaufnahme auf die N<sub>min</sub>-Gehalte im Boden läßt sich aus den in Abbildung 2 dargestellten Kurven für 3 Düngungsvarianten erkennen. Als unmittelbare Reaktion auf die N-Düngung stiegen die N<sub>min</sub>-Gehalte in der oberen Bodenschicht deutlich an. Insbesondere nach der ersten N-Gabe Ende Februar verblieben je nach Düngungshöhe über einen längeren Zeitraum beachtliche N<sub>min</sub>-Mengen in der oberen Bodenzone. Durch die zweite N-Gabe von

60 kg/ha Anfang Mai wurden die N<sub>min</sub>-Gehalte nur noch in den zuvor mit 20 bzw. 50 kg N/ha angedüngten Varianten merklich angehoben. Die dritte N-Gabe von 60/ha Anfang Juni wurde dagegen so rasch von den Pflanzen aufgenommen, daß sich in den N<sub>min</sub>-Gehalten der oberen Bodenschicht nur noch ein schwacher Anstieg andeutet.







In den Bodentiefen 30–60 und 60–90 cm unterschieden sich die Düngungsvarianten im N<sub>min</sub>-Gehalt kaum voneinander. Der für alle Varianten gleichsinnige Abfall ab Ende März und noch stärker ausgeprägt ab Ende April weist aus, daß ab diesen Zeitpunkten die Pflanzenwurzeln Stickstoff auch aus den tieferen Bodenschichten entzogen. In allen Varianten verblieb ab Mitte Juli ein nahezu einheitlicher N<sub>min</sub>-Restbestand von etwa 30 kg/ha im durchwurzelten Boden.

#### 5. N-Aufnahme der Pflanzen, Erträge und N-Entzüge

Gegensätzliche Verläufe zu den  $N_{min}$ -Gehalten im Boden kennzeichnen die pflanzliche N-Aufnahme (Abb. 3). Bei wenig ausgeprägten Unterschieden zwischen den Varianten ist die stärkste N-Aufnahme von Beginn der Schoßphase Anfang Mai bis zur Blüte Ende Juni zu beobachten. In dieser Zeit nahmen auch die  $N_{min}$ -Gehalte im Boden sehr rasch auf ihr niedrigstes Niveau von etwa 30 kg/ha ab.



Abb. 3: N-Entzug durch Winterweizen (Korn und Stroh) N-uptake by winter wheat (grain and straw)

Der Kornertrag folgte in Abhängigkeit von der N-Düngungshöhe einer Optimumskurve (Abb. 4), wobei der Höchstertrag bei einer Düngung von 170 kg/ha in drei Gaben von 50—60—60 erreicht wurde. Bei der höchsten Gabe von 200 kg N/ha war der Kornertrag schon leicht rückläufig. Die Strohmenge stieg dagegen bis zur höchsten Düngungsstufe an und übertraf dann sogar den Kornertrag.



Abb. 4: Winterweizenertrag (Korn und Stroh) bei steigender N-Düngung Yield of winter wheat (grain and straw) in relation to increasing N-fertilization

Neben dem Korn- und Strohertrag ist der N-Gehalt des Pflanzenmaterials (Abb. 5) die bestimmende Größe für den N-Entzug. Durch die gesteigerte N-Düngung wurden sowohl die N-Gehalte im Korn als auch in etwas geringerem Maße im Stroh erhöht.



Abb. 5: N-Gehalt von Winterweizen (Korn und Stroh) bei steigender N-Düngung N-content of winter wheat (grain and straw) related to increasing N-fertilization



Abb. 6: N-Entzug des Winterweizens in Abhängigkeit von der N-Düngung N-uptake by winter wheat in relation to N-fertilization



Abb. 7: Vergleich von Meß- und Simulationsergebnissen a) für die N<sub>min</sub>-Gehalte im Boden (0—90 cm); b) für die N-Aufnahme der Pflanzen Comparison of measured and simulated data a) of the N<sub>min</sub>-content in soil (0—90 cm); b) of the N-uptake by plants
Zwischen den N-Entzügen durch die oberirdische Pflanzenmasse und der N-Düngungshöhe wurde eine lineare Beziehung mit einem Korrelationskoeffizienten von r = 0,99 ermittelt (Abb. 6). Für die N-Düngung ergab sich unabhängig von der Düngungshöhe ein gleichmäßiger Ausnutzungsgrad von 68 %.

# 6. Überschlägige N-Bilanzierung

Unter der Annahme, daß Denitrifikationsverluste durch den N-Eintrag mit trokkenen und feuchten Depositionen und die nichtsymbiontische N-Fixierung kompensiert werden und eine N-Auswaschung während der Hauptwachstumszeit wegen der vorwiegend aufwärts gerichteten Wasserbewegung vernachlässigt werden kann, ergibt sich unter Berücksichtigung der N<sub>min</sub>-Gehalte zu Anfang und am Ende der Vegetation ein Bilanzverlust bzw. -überschuß von —11 bis +35 kg N/ha (Tab. 3), wobei der Überschuß mit später und höherer N-Düngung zunimmt. Für den Fall, daß das Stroh auf dem Feld belassen wird, errechnet sich eine N-Anreicherung im Boden von 3 bis 77 kg/ha.

Tab. 3: N-Bilanz (kg/ha) N-balance (kg/ha)

| Variante | N <sub>min</sub> (Veg. Beg.)<br>+ Düngung<br>(A) | Entzug +<br>N <sub>min</sub> (nach d. Ernte)<br>(B) | Differenz<br>(AB) |
|----------|--|---|-------------------|
|          | 121  | 120   |                   |
| 1        | 121  | 130   | - 9               |
| 2        | 151  | 157   | — 6               |
| 3        | 181  | 175   | 6                 |
| 4        | 211  | 202   | <u> </u>          |
| 5        | 151  | 162   | —11               |
| 6        | 181  | 176   | 5                 |
| 7        | 211  | 200   | 11                |
| 8        | 241  | 219   | 22                |
|          | 181  | 168   | 13                |
| 10       | 211  | 102   | 19                |
| 10       | 211  | 183   | 28                |
| 11       | 241  | 217   | 24                |
| 12       | 271  | 236   | 35                |

Eine abschließende Bodenuntersuchung Ende November brachte keine signifikanten Unterschiede im N<sub>min</sub>-Gehalt zwischen den Düngungsvarianten. Für die Bodentiefe 0—90 cm wurden ziemlich einheitlich etwa 45 kg N/ha gemessen. Es ist davon auszugehen, daß auch bei den hochgedüngten Varianten der im Boden angereicherte Stickstoff noch nicht wieder in auswaschungsgefährdetes Nitrat umgesetzt wurde.

# 7. Vergleich mit Modellrechnungen

Für den Verlauf der  $N_{min}$ -Gehalte im Boden und der N-Aufnahme in die oberirdischen Pflanzenteile konnte eine befriedigende Beschreibung durch den Simulationsansatz gefunden werden. In der Abbildung 7 wurden für die ertragsoptimale Düngungsvariante die gemessenen Werte dem in Kurvenform dargestellten Simulationsergebnis gegenübergestellt. Die mangelnde Übereinstimmung mit dem  $N_{min}$ -Meßwert zum Erntezeitpunkt weist auf die Schwierigkeit hin, bei der weitgehenden Vereinfachung im Modellansatz zu Übereinstimmungen mit allen Einzelergebnissen zu gelangen.

# 8. Schriftenverzeichnis

- DUYNISVELD, W. H. M. (1983): Entwicklung von Simulationsmodellen für den Transport von gelösten Stoffen in wasserungesättigten Böden und Lockersedimenten. — UBA Berlin, UBA-FB 82—162.
- FRISSEL, M. J. & J. A. VAN VEEN (1981): Simulation of nitrogen behavior of soil-plant systems. PUDOC, Wageningen.
- KRUH, G., J. HAGIN & S. SHARON (1978): Simulation of nitrogen processes in soils for estimating fertilizer requirements. Soil Sci., 125: 255—260; Baltimore.
- NUSKE, A. (1983): Ein Modell für die Stickstoff-Dynamik von Acker-Lößböden im Winterhalbjahr — Messungen und Simulationen. — Diss. T. U. Hannover: 164 S.; Hannover.
- SYRING, K.-M. & D. SAUERBECK (1985): Ein Modell zur quantitativen Beschreibung des Stickstoffumsatzes im System Boden-Pflanze. – Z. dt. geol. Ges., 136: 461–472; Hannover.

| Z. dt. geol. Ges. | 136 | 461—472<br>3 Abb. | Hannover 1985 |
|-------------------|-----|-------------------|---------------|
|-------------------|-----|-------------------|---------------|

# Ein Modell zur quantitativen Beschreibung des Stickstoffumsatzes im System Boden-Pflanze

KARL MARTIN SYRING & DIETER SAUERBECK \*)

Mathematical models, standardization, nitrogen, soils, plants, balance

K u r z f a s s u n g : Ein Modell zur Beschreibung der N-Aufnahme der Pflanzen, der niederschlagsabhängigen N-Verlagerung bzw. Auswaschung und der N-Bindungs- und Freisetzungsvorgänge im Boden wird dargestellt. Die Berechnung der Verdunstung beruht auf dem durch Pflanzenfaktoren korrigierten PENMAN-Ansatz, die der Wasserbewegung im Boden auf der RICHARDS-Gleichung, die durch Newton-Raphson-Iteration gelöst wird. Der N-Transport im Boden wird durch die Advektions-Dispersions-Gleichung beschrieben, die zusätzliche Quellenund Senkenterme für Mineralisation, Immobilisierung und Stickstoffaufnahme durch die Pflanzenwurzeln enthält. Die N-Aufnahme der oberirdischen Pflanzensubstanz folgt einem prinzipiell sigmoiden Verlauf, der durch die aktuelle Verdunstung modifiziert werden kann. Ein Vergleich von Modellberechnungen mit den Daten eines Feldversuchs zeigt, daß der Wechselwirkung Mineralisation-Immobilisierung im Boden und der Stickstoffaufnahme durch Pflanzen besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden muß. Die aus dem Modell resultierenden Nitratkonzentrationen im Sickerwasser und die ausgewaschenen N-Mengen werden dargestellt und diskutiert.

#### [A Model for Quantitative Assessment of Nitrogen Turnover in the Soil-Plant-System]

A b s t r a c t : A model describing the N-uptake by plants, the rainfall dependent Ntranslocation (resp. leaching) and the mobilisation-immobilisation of N in soils is presented. The calculation of the evapotranspiration is based on the PENMAN-approach corrected by plant coefficients. The water movement in the soil is calculated by the RICHARDS-equation, which is solved by Newton-Raphson-iteration. The N-transport in the soil is described by the advectiondispersion equation, which includes additional source and sink terms for mineralisation, immobilisation and N-uptake by the roots. The N-incorporation by the above-ground plant parts follows a principally sigmoid course, which can be modified by the actual evapotranspiration. A comparison between model results and data obtained from a field trial is carried out. It can be concluded, that the interaction between mineralisation-immobilisation in soil and the nitrogen uptake by plants requires further consideration. The nitrate concentrations in the percolating water and the leached amounts of N, as calulated by the model, are shown and discussed.

<sup>\*)</sup> Anschrift der Autoren: Dipl. ing. agr. K. M. Syring, und Prof. Dr. D. SAUERBECK, Institut für Pflanzenernährung und Bodenkunde (FAL), Bundesallee 50, D – 3300 Braunschweig.

# 1. Einleitung

Vor dem Hintergrund der Nitratproblematik im Trinkwasser und der Frage, in welchem Umfang die Stickstoffdüngung landwirtschaftlich genutzter Flächen hierfür verantwortlich ist, sind in jüngerer Zeit zahlreiche Modelle zur Beschreibung des Nitrataustrages aus Böden entwickelt worden. Sofern es dabei vornehmlich um die Tiefenverlagerung von Nitratstickstoff in verschiedenen Böden geht, läßt sich dieser Prozeß bei Kenntnis der Wasserbewegung dank des nicht-interaktiven Verhaltens von Nitrationen im Boden relativ gut mathematisch simulieren (DUYNISVELD 1983).

Wesentlich schwieriger wird es, wenn man dabei nicht nur das Nitrat, sondern die ganze komplexe Umsetzungsdynamik des Stickstoffs im Boden zu berücksichtigen sucht, angefangen von der Stickstoffnachlieferung aus der organischen Bodensubstanz durch Mineralisierungsvorgänge über die gleichzeitig oder zeitversetzt ablaufende Immobilisierung von mineralischem Stickstoff in Humusbestandteilen und mikrobieller Biomasse, die von Nitratgehalt und der Feuchte bzw. dem Vorhandensein organischer Substanzen abhängige mikrobielle Denitrifikation bis hin zu der entwicklungsgesteuerten Stickstoffaufnahme wachsender Pflanzen (FRISSEL & VAN VEEN 1981; KNISEL 1980; WILLIAMS et al. 1983).

Nachfolgend wird solch ein umfassendes, eine Vielzahl von Umsetzungsprozessen im System Boden-Pflanze explizit berücksichtigendes Stickstoffmodell vorgestellt und die hierdurch berechneten Resultate mit den Ergebnissen eines Felddüngungsversuches verglichen. Mit Rücksicht auf die praktische Anwendbarkeit wurde hierbei besonderer Wert darauf gelegt, die Anzahl zu kalibrierender Modellparameter möglichst klein zu halten bzw. den Bedarf an standortabhängigen Eingabedaten, so weit eben möglich auf allgemein verfügbare und/oder ausreichend genau abschätzbare Größen zu beschränken.

#### 2. Modellkonzeption

# 2.1. Niederschlag und Verdunstung

Zur Erfassung des Niederschlages und der Verdunstung werden die Synop-Daten des deutschen Wetterdienstes herangezogen, die für zahlreiche Orte der Bundesrepublik Deutschland verfügbar sind. Die Evapotranspiration läßt sich nach dem durch entwicklungsabhängige Pflanzenfaktoren korrigierten Ansatz von PENMAN (LÖPMEIER & V. HOYNINGEN-HUENE 1982) wie folgt berechnen (Gl. 1):

$$ETP = f_{p} \star \frac{\delta \star R_{n} + \varrho \star c_{p} \star (e_{s} - e)/r_{a}}{\lambda \star (\delta + \gamma)}$$
 (1)

| ETP               | Evapotranspiration (mm)                         |
|-------------------|---|
| $f_p$             | entwicklungsabhängiger Pflanzenfaktor           |
| δ                 | Steigung der Sättigungsdampfdruckkurve (mbar/K) |
| R <sub>n</sub>    | Strahlungsbilanz (J/cm²)                        |
| γ                 | Psychrometerkonstante (mbar/K)                  |
| 6                 | Dichte der Luft (g/cm³)                         |
| c <sub>p</sub>    | spezifische Wärme der Luft (J/g/K)              |
| λ                 | Verdunstungsenthalpie des Wassers (J/g)         |
| e, e <sub>s</sub> | Dampfdruck, Sättigungsdampfdruck (mbar)         |
| r <sub>a</sub>    | aerodynamischer Widerstand (d/cm)               |
|                   |   |

Falls für spezielle Versuchsstandorte konkrete Meßwerte für Niederschlag, Verdunstung (Einstrahlung, Luftfeuchtigkeit, Windgeschwindigkeit, Temperatur) und Entwicklung der Pflanzenbestände vorhanden sind, können natürlich auch diese verwendet werden. Eine Verbesserung der Modellergebnisse ist vor allem durch die Verwendung lokaler Niederschlagsdaten zu erwarten, da diese von Ort zu Ort besonders stark schwanken.

# 2.2. Wasserbewegung im Boden

Die Beschreibung der Wasserbewegung im Boden basiert auf der allgemein verwendeten RICHARDS-Gleichung (Gl. 2). Die bei der numerischen Lösung solcher nichtlinearen Differentialgleichungen entstehenden Linearisierungsprobleme lassen sich umgehen, wenn man diese in ein System nichtlinearer Gleichungen überführt, das durch Newton-Raphson-Iteration gelöst werden kann (REMSON et al. 1971). Der Vorteil dieses Verfahrens ist, daß dabei kein rechnerischer Bilanzfehler auftritt. Gleichzeitig wird hierdurch eine ausreichend grobe räumliche Kompartimentierung (= 10 cm) und ein vergleichsweise großer Zeitschritt (= 1 Tag) ermöglicht:

$$\frac{d\Theta}{dt} = \frac{d(k(\psi) \star d(\psi-z)/dz)}{dz} - A(z)$$
(2)  

$$\Theta \quad \text{vol. Wassergehalt } (\text{cm}^3/\text{cm}^3)$$

$$t \quad \text{Zeit } (d)$$

$$\psi \quad \text{Matrixpotential } (\text{cm})$$

$$k(\psi) \quad \text{hydr. Leitfähigkeit } (\text{cm/d})$$

$$z \quad \text{Tiefe } (\text{cm})$$

Als obere Randbedingung wurde eine reine Flußbedingung gewählt: d. h. es wird vereinfachend angenommen, daß der gesamte Niederschlag infiltriert. Als untere Randbedingung wird entweder eine konstante Saugspannung oder eine das Wasser stauende Schicht in der untersten vom Modell betrachteten Bodenschicht vorausgesetzt. 2.3. Wasseraufnahme durch die Pflanzen

Zur Berechnung der pflanzlichen Wasseraufnahme wird eine von MOLZ & REMSON (1970) angegebene Beziehung verwendet. Die Evapotranspiration wird hierbei der räumlichen Wurzelverteilung und der hydraulischen Leitfähigkeit entsprechend auf die verschiedenen Bodentiefen verteilt (Gl. 3):

$$A(z) = ETP * R(z) * k(\psi) / \int_{0}^{1} R(z) * k(\psi) * dz$$
(3)

R(z) Wurzeldichte (cm/cm<sup>3</sup>)
l Tiefe des durchwurzelten Profils (cm)

Dieser vereinfachte Ansatz hat den Vorteil, daß er das Problem der Unterscheidung von Transpiration, Interzeption und Evaporation umgeht, ohne hierdurch einen für das Modell wesentlichen Fehler einzuführen. Da die Durchwurzelung unmittelbar unterhalb der Bodenfläche am dichtesten ist, wird aus dieser obersten Schicht so lange bevorzugt Wasser aufgenommen, bis der sinkende Wassergehalt des Bodens diesen Entzug begrenzt.

## 2.4. Generelle Beschreibung der N-Dynamik

Die Wassergehalte und -einflüsse im Boden sind Grundlage für die Berechnung des Nitrattransportes. Seine Beschreibung beruht auf der Advektions-Dispersionsgleichung (DUYNISVELD 1983) und schließt zusätzliche Quellen- und Senkenterme für die Stickstoffaufnahme der Pflanzen sowie für die Mineralisierung, die Immobilisierung und die Denitrifikation im Boden ein (Gl. 4).

$$\frac{d(\Theta \star C)}{dt} = \frac{d(\Theta \star D \star (dC/dz))}{dz} - \frac{d(q \star C)}{dz} + M - I - P - V \quad (4)$$

- C Nitratkonzentration i. d. Bodenlösung (g/cm<sup>3</sup>)
- D Dispersionskoeffizient (cm<sup>2</sup>/d)
- q Wasserfluß (cm/d)
- M Mineralisierung (g/cm<sup>3</sup>/d)
- I Immobilisierung (g/cm<sup>3</sup>/d)
- P N-Aufnahme durch die Wurzel (g/cm<sup>3</sup>/d)
- V Denitrifikation (g/cm<sup>3</sup>/d)

464

Hierbei wird angenommen, daß vorhandenes  $NH_4^+$  rasch nitrifiziert, so daß auf eine Beschreibung des Verhaltens von Ammonium im Boden verzichtet werden kann.

## 2.4.1. Mineralisierung und Immobilisation

Die Stickstoffnachlieferung wird in Anlehnung an RICHTER et al. (1982) durch 2 Reaktionen erster Ordnung beschrieben, nämlich der Mineralisierung aus der bodeneigenen organischen Substanz (großer Pool, kleine Rate) und der aus leicht abbaubaren Ernterückständen bzw. der organischen Düngung (kleiner Pool, große Rate). Gleichzeitig muß jedoch auch eine beträchtliche Immobilisierung von Mineralstickstoff angenommen werden, da anderenfalls gravierende Abweichungen zwischen Modellergebnissen und gemessenen Daten bestehen (Gl. 5 und 6):

$$M = k_{aos} \star N_{aos} + k_{fos} \star N_{fos}$$
(5)

$$I = k_{im} * C \tag{6}$$

N<sub>aos</sub> org. Stickstoff (langsam mineralisierbar) (g/cm<sup>3</sup>)
 N<sub>fos</sub> org. Stickstoff (schnell mineralisierbar) (g/cm<sup>3</sup>)
 k(...) Reaktionskoeffizienten (d<sup>-1</sup>)
 T Temperatur (C)

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionskoeffizienten k(...) wird als Arrheniusfunktion formuliert:

 $\begin{array}{rcl} k_{aos} &= 4.0 \ \star \ 10^9 \ \star \ e^{(-8400/(T+273))} \\ k_{afs} &= 5.6 \ \star \ 10^{12} \ \star \ e^{(-9800/(T+273))} \\ k_{im} &= 7.2 \ \star \ 10^{10} \ \star \ e^{(-8400/(T+273))} \end{array}$ 

### 2.4.2. Denitrifikation

In der Literatur existiert noch kein unter Freilandbedingungen validiertes Rechenmodell zur Beschreibung der Denitrifikation. Da die auf diese Weise entstehenden Stickstoffverluste allgemein nicht sehr groß zu sein scheinen (BENCKISER et al. 1985; BENCKISER & SYRING 1985), wurde bisher vereinfachend angenommen, daß die Abgabe von gasförmigen Stickstoff als Folge der Denitrifikation durch den Eintrag von Stickstoffverbindungen aus der Atmosphäre bzw. durch die Tätigkeit asymbiontischer Stickstoffbinder annähernd aufgewogen wird. Auf dieser Prämisse beruht jedenfalls bislang das hier beschriebene Modellkonzept.

Neuerdings wird jedoch auch die Entwicklung eines Modells zur Beschreibung der Denitrifikation angestrebt, das nach seiner Validierung als Submodul in das Gesamtmodell integriert werden soll. Einzelheiten hierzu sind in dem Paralellbeitrag von BENCKISER & SYRING (1985) beschrieben. An dieser Stelle sei daher zusammenfassend lediglich darauf hingewiesen, daß zur Berechnung des Denitrifikationsablaufes

$$NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow N_2O \rightarrow N_2$$

eine entsprechende Verkettung von Reaktionen erster Ordnung dient, die von der Bodentemperatur und dem Sauerstoffgehalt einerseits und der verfügbaren Menge an umsetzbarem Kohlenstoff andererseits, sowie von der dichte- und feuchteabhängigen Gasdiffusion im Boden gesteuert werden.

## 2.4.3. Stickstoffaufnahme der Pflanzen

## 2.4.3.1. N-Bedarf der Pflanzen

Der Modellansatz für die N-Aufnahme der oberirdischen Pflanzensubstanz folgt einem sigmoiden Verlauf, der durch die Intensität der Verdunstung modifiziert werden kann (Gl. 7):

$$dN/\underline{dt} = f_n \star ETP \star N \star (N_{max} - N)$$
<sup>(7)</sup>

N N in der oberirdischen Pflanzensubstanz (g/cm<sup>2</sup>) N<sub>max</sub> potentielle N-Aufnahme (g/cm<sup>2</sup>) f<sub>n</sub> pflanzenspezifische Konstante

Wie auch von RAO & WAGENET (1983) festgestellt wurde, erwies es sich als notwendig, den N-Umsatz der Wurzeln zu berücksichtigen. Es wird dabei angenommen, daß 60 % des insgesamt aufgenommenen N in den Sproß verlagert wird, während 40 % davon in den Wurzeln festgehalten wird. Etwa <sup>1</sup>/<sub>3</sub> hiervon bleibt dort längerfristig erhalten, <sup>2</sup>/<sub>3</sub> werden bereits während der Vegetationszeit wieder mineralisiert.

#### 2.4.3.2. Nitrataufnahme durch die Wurzeln

Eine spezielle Anwendung vorhandener Modellansätze für das Nährstoffverhalten in der Rhizosphäre (CUSHMAN 1984) auf das Nitrat läßt erkennen, daß dessen Transport zur Wurzel — im Gegensatz zu den Nährstoffen P und K — wegen des hohen Diffusionskoeffizienten auch bei relativ großen Wurzelabständen kein die Aufnahme wesentlich limitierender Faktor ist. Daraus ist zu schließen, daß die Nitrataufnahme durch den Bedarf der Pflanze und durch die Tatsache bestimmt wird, ob in einer bestimmten Bodenschicht Wurzeln vorhanden sind oder nicht. Es wird daher eine ähnliche Formulierung wie für die Wasseraufnahme verwendet (Gl. 8):

466

$$P = dG/dt * C * \Theta * R(z) / \int_{0}^{1} C * \Theta * R(z) * dz$$
(8)

G N in der Gesamtpflanze (g/cm<sup>2</sup>)

Die Stickstoffaufnahme aus verschiedenen Bodentiefen erfolgt entsprechend der Wurzelverteilung und der jeweils vorhandenen Nitratmenge. Begrenzt wird die Aufnahme durch die Nitratkonzentration in der Bodenlösung, die von den Pflanzen auf etwa 5 ppm abgesenkt werden kann.

### 3. Modellergebnisse und Diskussion

Das Modell berechnet den zeitlichen Verlauf der

- aktuellen Evapotranspiration
- Sickerwassermengen
- N-Aufnahme der Pflanzen
- Nitratmengen im Boden
- Nitratkonzentrationen im Sickerwasser
- àusgewaschenen N-Mengen

Die Abbildungen 1 und 2 zeigen einen Vergleich von berechneten Modellergebnissen mit den gemessenen Daten eines Feldversuchs mit Winterweizen aus dem Jahre 1979 (Parabraunerde aus Löß), einerseits für eine ungedüngte (Abb. 1), andererseits für eine mit 115 kg N/ha gedüngte Variante (Abb. 2). Die Kurven entsprechen den berechneten Werten, während die Einzelsymbole die konkreten Meßwerte kennzeichnen. Sowohl beim Verlauf der Nitratgehalte im Boden (a) als auch bei der N-Aufnahme durch die Pflanzen (b) ist eine recht gute Übereinstimmung zu konstatieren.

Besondere Beachtung verdient die Tatsache, daß die Zufuhr von 115 kg/ha Dünger-Stickstoff nur zu einer Erhöhung des N-Entzuges durch die Pflanzen um 30 kg/ha

Abbildungsunterschriften der folgenden Abb. 1 und 2 auf den nächsten Seiten:

Abb. 1: Messung und Simulation der NO<sub>3</sub>-N-Gehalte im Boden (a), der N-Aufnahme durch die Pflanzen (b) und des Nitrataustrages mit dem Sickerwasser (c).
 — Kontrollvariante, ungedüngt —

Abb. 2: Messung und Simulation der NO<sub>3</sub>-N-Gehalte im Boden (a), der N-Aufnahme durch die Pflanzen (b) und des Nitrataustrages mit dem Sickerwasser (c).
 — N-Düngung 115 kg N/ha —





geführt hat. Da sich die restlichen 85 kg nach der Ernte nicht mehr als Nitrat-N im Boden wiederfanden, eine Auswaschung während der Vegetationszeit jedoch ausgeschlossen werden kann, muß eine andere Erklärung für dieses Phänomen gesucht werden. Diese fehlende Beziehung zwischen dem Restnitratgehalt im Boden und der aktuell gedüngten N-Menge wurde auch von anderen Versuchsanstellern festgestellt (SCHARF 1977; WENTZIEN et al. 1985).

Als Erklärung für dieses "Verschwinden" von Düngerstickstoff kommen die Denitrifikation, eine Fixierung von  $NH_4^+$  an Tonminerale und die Überführung von anorganischem N in organische Bindung (Immobilisierung) in Frage. Die Ergebnisse verschiedener Autoren (JANSSON 1958; CAPELLE 1976; SMITH et al. 1982; AULAKH et al.1984; SAUERBECK 1984; NANNIPIERI et al. 1985; BENCKISER et al. 1985) lassen zu dem Schluß kommen, daß dieser Immobilisierung eine entscheidende Bedeutung für das Verständnis der N-Dynamik zugemessen werden muß. Dieser auch in der Praxis beobachtete Prozeß läßt allerdings zwei Eigenschaften erkennen, die nicht den gängigen Vorstellungen entsprechen: zum einen steigt die immobilisierte Menge mit gesteigerter Zufuhr von Mineral-N, ohne daß gleichzeitig eine entsprechende Zufuhr von kohlenstoffreichen organischem Material erkennbar wäre, zum anderen scheint der in organische Bindung überführte Stickstoff nur relativ langsam remineralisierbar zu sein.

Dieser Prozeß hat allem Anschein nach zur Folge, daß die aus dem Boden ausgewaschene N-Menge nicht unmittelbar von der aktuellen N-Düngung abhängt (Abb. 1c und 2c), oder anders formuliert, er scheint die Nitratkonzentration in der Bodenlösung weitgehend zu stabilisieren. Andererseits folgt daraus, daß der Vorrat an organischem N im Boden bei reichlicher Mineraldünger-N-Zufuhr entsprechend gesteigert wird. Dies führt dann auf längere Sicht doch zu einer Erhöhung der durch Mobilisierungs-



Abb. 3: Berechnete Sickerwasserabflüsse und Nitratkonzentrationen im Sickerwasser.

vorgänge aus dem Boden zur Verfügung gestellten Stickstoffmenge, d. h. mittelbar auch zu entsprechend vermehrter N-Auswaschung.

Umgekehrt läßt sich auf diese Weise erklären, weshalb eine Verminderung der N-Düngung nur längerfristig zu einer Senkung der aktuellen N-Auswaschungsverluste führt. Tatsächlich hat bereits CERATZKI (1973) festgestellt, daß sich die N-Auswaschung vor allem durch den aus dem Humus mineralisierten Stickstoff speist.

In Abb. 3 sind die vom Modell berechneten Werte für den Sickerwasserabfluß und die  $NO_3$ -N-Konzentration in 2 m Tiefe dargestellt. Die Konzentration zeigt demnach keinen starken jahreszeitlichen Gang und stimmt, wie auch die in Abb. 1c und 2c gezeigte ausgewaschene Nitratmenge, gut mit den an einem ähnlichen Versuchstandort erhaltenen Ergebnissen von WESSOLEK (1979) überein.

Hieraus kann der Schluß gezogen werden, daß nur bei einer N-Düngung in Höhe des N-Entzugs durch die Pflanzen der Grenzwert von 50 ppm Nitrat im Sickerwasser auf Lößstandorten langfristig eingehalten werden kann. Eine weitere Reduktion scheint, wenn überhaupt, nur im Lauf von Jahrzehnten durch die Verringerung des Vorrates an organisch gebundenem Stickstoff im Boden möglich zu sein.

## 4. Schriftenverzeichnis

- AULAKH, M. S., RENNIE, D. A. & PAUL, E. A. (1984): The Influence of Plant Residues on Denitrification Rates in Conventional and Zero Tilled Soils. — Soil Sci. Soc. Am. J., 48: 790—794; Madison.
- BENCKISER, G. & SYRING, K. M. (1985): Erfassung und Modellierung gasförmiger Stickstoffverluste einer Parabraunerde. – Z. dt. geol. Ges., 135: 441–450; Hannover.
- CAPELLE, A. (1976): Ausnutzung, Umsetzung, Wanderung und Verbleib von Düngerstickstoff (<sup>15</sup>N) im bearbeiteten und unbearbeiteten Ackerboden aus Löß in Abhängigkeit von ökologischen Faktoren. — Diss. Univ. Göttingen: 85 S.; Göttingen.
- CERATZKI, W. (1973): Die Stickstoffauswaschung in det landwirtschaftlichen Pflanzenproduktion. — Landbauforsch. Völkenrode, 23: 1—18; Braunschweig.
- CUSHMAN, J. H. (1984): Nutrient Transport Inside and Outside the Root Rhizosphere: Generalized Model. — Soil. Sci., 138: 164—179; Baltimore.
- DUYNISVELD, W. H. M. (1983): Entwicklung von Simulationsmodellen f
  ür den Transport von gelösten Stoffen in wasserungesättigten Böden und Lockersedimenten. — UBA Berlin, FB 82 — 162: 197 S.; Berlin.
- FRISSEL, M. J. & VAN VEEN, J. A. (ed.) (1981): Simulation of Nitrogen Behavior of Soil-Plant Systems. — 277 S.; Wageningen (PUDOC).
- JANSSON, S. L. (1958): Tracer Studies on Nitrogen Transformation in Soil with Special Attention to Mineralisation-Immobilization Relationships. — Kungl. Lantbrukshögskolans Annaler, 24: 361 S.; Uppsala.

- KNISEL, W. G. (1980): CREAMS, a Field Scale Model for Chemicals, Runoff, and Erosion from Agricultural Management Systems. — USDA Conserv. Res. Rep., 26: 634 S.; Washington DC.
- LOPMEIER, F. J. & v. HOYNINGEN-HUENE, H. (1982): Bericht der Verdunstungs-Arbeitsgruppe zur Anwendung der "Penman-Verdunstung" in der agrarmeteorologischen Praxis. — Deutscher Wetterdienst: ZAMF Braunschweig.
- MOLZ, F. J. & REMSON, I. (1970): Extraction term model of soil moisture use by transpiring plants. — Water Resour. Res., 6: 1346—1356; Washington DC.
- NANNIPIERI, P., CIARDI, C. & PALAZZI, T. (1985): Plant Uptake, Microbial Immobilization, and Residual Soil Fertilizer of Urea-Nitrogen in a Grass-Legume Association. — Soil Sci. Soc. Am. J., 49: 452—457; Madison.
- REMSON, I., HORNBERGER, G. M. & MOLZ, F. J. (1971): Numerical methods in subsurface hydrology. -- 389 S.; New York (Wiley).
- RICHTER, J., NUSKE, A., HABENICHT, W. & BAUER, J. (1982): Optimized N-Mineralisation Parameters of Loess Soils from Incubation Experiments. — Plant and Soil, 68: 379—388; Den Haag.
- SAUERBECK, D. (1984): Gefährdung des Bodens durch landwirtschaftliche und außerlandwirtschaftliche Einflüsse — verstärkte Düngungsmaßnahmen. — In: Boden schützen — eine Daueraufgabe der Landwirtschaft, Arbeitsunterlagen der DLG D/1984: 56—70; Frankfurt.
- SCHARPF, H. C. (1977): Der Mineralstickstoffgehalt des Bodens als Maßstab für den Stickstoffdüngerbedarf. — Diss. TU Hannover: 172 S.; Hannover.
- SMITH, S. J., DILLOW, D. W. & YOUNG, L. B. (1982): Disposition of Fertilizer Nitrate Applied to Sorghum-Sudangrass in the Southern Plains. — J. Environ. Qual., 11: 341—344; Madison..
- WAGENET, R. J. & RAO, B. K. (1983): Description of Nitrogen Movement in the Presence of Spatially Variable Soil Hydraulic Properties. — Agricultural Water Management, 6: 227—242; Amsterdam.
- WENTZIEN, C., TIMMERMANN, F. & SÖCHTIG, H. (1985): Feldversuche zur Abschätzung des Stickstoffumsatzes im System Boden-Pflanzen. — Z. dt. geol. Ges., 135: 451—460; Hannover.
- WESSOIEK, G. (1979): Versuch einer Bilanzierung von Wasser- und Nährstoffhaushalt auf einem Lößlehmstandort bei unterschiedlicher N-Düngung. — Diss. Univ. Göttingen, 165 S.; Göttingen.
- WILLIAMS, J. R., DYKE, P. T. & JONES, C. A. (1983): EPIC A Model for Assessing the Effects of Erosion on Soil Productivity. — Proc. Third Internl. Conf. on State-of-the-Art in Ecological Modeling: 553—572; Colorado State Univ. 1982.

| Z. dt. geol. Ges. | 136 | 473—480<br>2 Abb., 4 Tab. | Hannover 1985 |
|-------------------|-----|---------------------------|---------------|
|-------------------|-----|---------------------------|---------------|

# Wasser- und Elementtransport in unterschiedlich gedüngten, geschädigten Waldökosystemen

RALPH HANTSCHEL, MARTIN KAUPENJOHANN, RAINER HORN & WOLFGANG ZECH\*)

Environmental geology, atmospheric precipitation, fertilizers, elements, infiltration, soils, podzols, brown soils, parent materials, phyllites, damage, forests.

Bavarian Massif, Fichtelgebirge (Oberwarmensteinach, Wülferstreuth), Bavaria, Upper Franconia TK 25: Nr. 5936; 6036

K u r z f a s s u n g : Es werden die Wasser- und Stoffdynamik zweier belasteter Fichtenstandorte (Oberwarmensteinach: Podsol aus Phyllit, Wülfersreuth: Podsol-Braunerde aus Phyllit) im Fichtelgebirge (NO-Bayern) vergleichend untersucht und Beziehungen zwischen der Bodendynamik, dem Stoffein- und -austrag sowie der Schadensintensität der Fichte hergestellt. Dabei wurde auf beiden Standorten jeweils das gleiche Düngerexperiment angelegt, um zusätzlich die Dynamik der verschiedenen Dünger im Boden sowie deren Auswirkungen auf den Ernährungszustand der Pflanzen verfolgen zu können.

#### [Water- and Element Transport in Differently Fertilized Damaged Forest Ecosystems]

A b s t t a c t : The water and element balance of two stressed spruce stands (Oberwarmensteinach: podzol, Wülfersreuth: podzolic cambisol, both derived from phyllite) in the 'Fichtelgebirge' is investigated. Correlations of the soil dynamics, the element input and output and the spruce decline phenomena are shown. Additionally the same fertilization experiment was installed on both stands to get an idea of the dynamics of the different fertilizers in the soils as well as the effects on the plant nutrition.

## 1. Projekt und Versuchsflächenbeschreibung

Die Versuchsflächen (Düngerexperiment siehe Abb. 1) liegen im Fichtelgebirge (NO-Bayern); Oberwarmensteinach liegt 760 m ü. NN in SE-Exposition direkt hinter einem Kamm und Wülfersreuth 680 m ü. NN in NW-Exposition. In Oberwarmensteinach stocken die 20-40jährigen Fichten auf Podsolen aus Phyllit, in Wülfersreuth

<sup>\*)</sup> Anschrift der Autoren: Dipl. Geoök. R. HANTSCHEL, Dipl.-Ing. agr. M. KAUPENJOHANN, Prof. Dr. R. HORN, Prof. Dr. W. ZECH, Lehrstuhl für Bodenkunde und Bodengeographie, Postfach 3008, 8580 Bayreuth.



Abb. 1: Düngerexperiment im Fichtelgebirge vom Mai 1983.

auf podsolierten, stellenweise leicht pseudovergleyten Braunerden aus Phyllit. Einige wichtige bodenphysikalische Parameter sind für beide Standorte in Tab. 1 aufgeführt.

Im folgenden werden erste Ergebnisse zum Input und Output ausgewählter Elemente für das zweite Halbjahr 1984 dargestellt.

#### 2. Input-Situation

In Tab. 2 sind die Elementeinträge an  $H^+$ ,  $SO_4$ -S, K, Ca und Mg für Oberwarmensteinach und Wülfersreuth mit dem Freilandniederschlag für das zweite, sehr niederschlagsreiche Halbjahr 1984 (2. 7.—31. 12.) aufgelistet. Zum Vergleich ist auch der Eintrag derselben Elemente für das ganze Jahr 1983 in anderen bayerischen Waldlandschaften dargestellt (HÜSER & DUNKEL 1985). Bodenmais ist der Standort mit dem Maximaleintrag an Protonen und Kemnath weist die höchsten SO<sub>4</sub>-S-Einträge auf. Bei der Interpretation der Tabelle muß berücksichtigt werden, daß das zweite Halbjahr 1984 sehr niederschlagsreich war und mit seiner Niederschlagssumme fast das Jahresmittel dieser Region von 1103 mm erreichte. Auffällig ist der hohe Protoneneintrag und

| Horizont Tiefe<br>(cm)                | Boden-<br>art<br> | Skelett<br>(%) | TS         | pF / WC<br>TA | G<br>TB | KS    | k/ψ |      |
|---------------------------------------|-------------------|----------------|------------|---------------|---------|-------|-----|------|
| (cm)                                  | art               | (%)            | TS         | TA            | TB      | KS    | V۸  | Tro  |
|                                       | nsteinach 76      |                |            |               |         |       | КЛ  | KB   |
| — Profil Oberwarmer                   |                   | 0 m ü. NN      | (Podsol)   |               |         |       |     |      |
| A <sub>e</sub> 0— 1                   | 8 slU             | 41.6           | 0.52       | 5.1           | 1.99    | 620.6 | 0.0 | 0.76 |
| B <sub>s</sub> 18— 3                  | 8 slU             | 41.8           | 0.58       | 5.5           | 1.84    | 389.2 | 0.5 | 1.57 |
| B <sub>v</sub> C <sub>v</sub> 1 38— 5 | 4 slU             | 61.2           | 0.47       | 5.3           | 2.14    | 286.0 | 1.1 | 1.41 |
| B <sub>v</sub> C <sub>v</sub> 2 54— 7 | 6 slU             | 53.6           | 0.45       | 2.3           | 1.38    | 562.5 | 0.1 | 1.23 |
| C <sub>v</sub> 76 +                   | slU               | 73.3           | 0.46       | 3.0           | 1.64    | 354.7 | 0.1 | 0.89 |
| — Profil Wülfersreut)                 | n 680 m ü.        | NN (Podsol     | -Braunerde | )             |         |       |     |      |
| A <sub>eh</sub> 0—                    | 5 slU             | 43.7           | 0.65       | 3.9           | 1.46    | 810.1 | 0.5 | 1.90 |
| B <sub>v</sub> 5— 2                   | 3 slU             | 43.7           | 0.57       | 2.4           | 1.38    | 965.4 | 0.4 | 1.62 |
| $B_v C_v 1$ 23— 6                     | 0 slU             | 67.9           | 0.47       | 3.3           | 1.71    | 701.3 | 0.3 | 1.33 |
| $B_v C_v 2$ 60—11                     | 0 sU              | 51-3           | 0.50       | 5.0           | 2.41    | 617.8 | 0.2 | 1.24 |
| C <sub>v</sub> 110 +                  | sU                | 64.6           | 0.46       | 37.4          | 3.62    | 79.0  | 1.2 | 1.36 |

Tabelle 1: Bodenphysikalische Grundparameter (VACHAUD-Parameter, nach VAUCLIN et al. 1975 berechnet)

der die anderen bayerischen Werte übertreffende SO<sub>4</sub>-S-Input, der die Belastung dieses Gebietes verdeutlicht. Der Eintrag an basischen Kationen liegt für K und Ca deutlich unter den Vergleichswerten, während er für Mg im Bereich von Bodenmais und Kemnath liegt.

Vergleicht man die Elementareinträge im Freiland mit denen im Bestand mit Hilfe der Schwankungsbreiten, wobei die Freilandwerte als 100 % angesetzt werden, so liegt die untere Schwankungsgrenze der Standorte im Fichtelgebirge meist im selben Bereich wie sie HÜSER & DUNKEL (1985) für andere bayerische Waldlandschaften ermittelt hat, während die obere Schwankungsbreite in Oberwarmensteinach und besonders in Wülfersreuth deutlich unter deren Werten liegt (s. Tab. 2). Besonders interessant ist dieser Unterschied für den Eintrag an Protonen, denn der Eintrag in den Boden ist nur geringfügig größer als der Eintrag mit den Freilandniederschlägen und damit deutlich unter den Vergleichswerten aus anderen Gebieten. Da der Unterschied zwischen Freiland- und Bestandesniederschlagsfrachten durch partikuläre, für H<sup>+</sup> und SO<sub>4</sub>-S auch durch gasförmige Deposition und durch Leaching bedingt ist, zeigt sich, Tabelle 2: Elementeinträge mit dem Freilandniederschlag (alle Angaben in kg/ha)

| Standort                | Höhe<br>(m) | Niederschlag<br>(mm) | H+         | SO <sub>4</sub> -S | К          | Ca   | Mg  |
|-------------------------|-------------|----------------------|------------|--------------------|------------|------|-----|
| Oberwarmen-<br>steinach | 760         | 976                  | 0.46       | 19.51              | 8.0        | 7.1  | 2.4 |
| Wülfersreuth            | 680         | 851                  | 0.42       | 19.99              | 6.8        | 6.1  | 1.5 |
|                         | Für bei     | de Standorte Jahr    | esbilanz 1 | .983 aus Hi        | üser (1985 | )    |     |
| Bodenmais               | 1215        | 1934                 | 1.00       | 25.0               | 20.7       | 11.9 | 1.3 |
| Kemnath                 | 840         | 1206                 | 0.47       | 36.0               | 20.8       | 15.1 | 2.1 |

Für beide Standorte Halbjahresbilanz vom 2. 7. – 31. 12. 1984

daß unsere Bestände niedrige Filterkapazitäten und damit niedrigere Depositionswerte aufweisen, was wahrscheinlich mit der Einbettung des etwa 30 m breiten Jungfichtenstreifens zwischen Fichtenaltbeständen zu erklären ist.

## 3. Verlauf der Wasserflüsse

Der quantitative Verlauf der Wasserflüsse in den einzelnen Kompartimenten ist in Abb. 2 exemplarisch für Oberwarmensteinach aufgezeichnet. Besonders auffällig sind die starken Niederschläge im Sommer und Frühherbst. Außer in der letzten Dezemberwoche fielen die Niederschläge stets als Regen. Der Korrelationskoeffizient der Regressionsgeraden zwischen Bestandes- und Freilandniederschlag beträgt 0,997, wobei der Verlauf der Regressionsgeraden durch die Bestandesinterzeption bestimmt wird. Diese beträgt in Oberwarmensteinach etwa 10—15 % der Freilandmenge. Vergleicht man diesen Interzeptionsverlust mit Literaturwerten (z. B. BENECKE 1978 gibt für den Solling 28,8 % an), so liegen die Werte unserer Versuchsfläche sehr niedrig, was wahrscheinlich mit der Altersstruktur der Fichten und dem Bestockungsgrad der Fläche zu erklären ist.

Die Korrelation zwischen Bestandesniederschlag und Mineralbodeninput-liegt niedriger als die zwischen Freiland- und Bestandesniederschlag, was durch Inhomogenitäten von Auflagenmächtigkeit und Mikrorelief zu erklären ist. Der Mineralbodeninput beträgt 32-56 % des Bestandesniederschlags. Damit liegen die Werte der Streuinterzeption in Oberwarmensteinach deutlich höher als die bei HOFFMANN (1982)



Abb. 2: Verlauf der Flüsse (mm) in Oberwarmensteinach (Juli - Dezember 1984)

beschriebenen Werte, der für einen stark durchforsteten Fichtenbestand 25 % Streuinterzeptionsverlust feststellte. Die hohen Interzeptionswerte können zum einen durch die sehr hohen Wasserabsorptionsraten des Rohhumus, wie sie GRELEWICZ & PLICHTA (1985) beschreiben, bedingt sein und zum anderen durch die starke Durchwurzelung der Auflage an diesem Standort (-70 % der Gesamtwurzelmasse befinden sich in der Auflage).

|                    | Oberwarmensteinach | Wülfersreuth | Hüser   |
|--------------------|--------------------|--------------|---------|
| Niederschlagsmenge | 85 93              | 77— 92       | 57— 86  |
| H+                 | 152—217            | 88—117       | 56—478  |
| SO <sub>4</sub> -S | 141—264            | 87—106       | 183—430 |
| К                  | 229—449            | 150—224      | 331—759 |
| Ca                 | 148—389            | 100-210      | 162—234 |
| Mg                 | 138—217            | 114—235      | 153—250 |

Tabelle 3: Vergleich von Elementeinträgen im Bestand und im Freiland in % (Freiland = 100%)

|                        | Н    | [+ kg/] | ha   | SC   | 9 <sub>4</sub> -S kg | /ha  | I    | K kg/h | a    | (    | Ca kg/1 | ha    | Ν    | ig kg/h | na  |
|------------------------|------|---------|------|------|----------------------|------|------|--------|------|------|---------|-------|------|---------|-----|
|                        | Ι    | II      | V    | I    | Π                    | V .  | I    | II     | V    | I    | II      | V     | Ι    | II      | V   |
| INPUT                  |      |         |      |      |                      |      |      |        |      |      |         |       |      |         |     |
| Freiland               | 0.46 | 0.46    | 0.46 | 19.5 | 19.5                 | 19.5 | 8.0  | 8.0    | 8.0  | 7.1  | 7.1     | 7.1   | 2.4  | 2.4     | 2.4 |
| Deposition             |      |         |      |      |                      |      |      |        |      |      |         |       |      |         |     |
| — partikulär           | 0.19 | 0.16    | 0.16 | 8.2  | 6.3                  | 10.9 | 3.3  | 2.7    | 2.7  | 3.0  | 2.4     | 2.4   | 1.0  | 0.8     | 0.8 |
| — gasförmig            | 0.36 | 0.52    | 0.68 | 5.8  | 8.3                  | 21.1 |      |        |      |      |         |       |      |         |     |
| Pufferung              | 0.20 | 0.27    | 0.10 |      |                      |      |      |        |      |      |         |       |      |         |     |
| Leaching               |      |         |      |      |                      |      | 24.6 | 15.9   | 16.7 | 3.5  | 4.9     | 18.1  | 0.3  | 1.9     | 1.6 |
| Bestand                | 0.81 | 0.87    | 1.20 | 33.5 | 34.1                 | 51.5 | 35.9 | 26.6   | 27.4 | 13.6 | 14.4    | -27.6 | 3.7  | 5.1     | 4.2 |
| Mineralboden-<br>input | 0.38 | 0.46    | 0.03 | 19.0 | 26.1                 | 21.9 | 10.6 | 14.3   | 5.7  | 4.9  | 5.1     | 4.9   | 1.0  | 2.1     | 4.9 |
| OUTPUT                 |      |         |      |      |                      |      |      |        |      |      |         |       |      |         |     |
| 60—80 cm               | 0.14 | 0.14    | 0.18 | 13.6 | 36.6                 | 14.8 | 7.1  | 1.6    | 10.6 | 2.9  | 3.5     | 4.0   | 0.65 | 13.0    | 4.3 |

Tabelle 4: Input-Output-Bilanz (vom 2. 7. - 31. 12. 1984) Oberwarmensteinach (760 m ü. NN)

Der Versickerungsaustrag wurde mit einem einfachen Bilanzierungsmodell ohne numerische Gleichungssysteme aus den im Gelände gemessenen Saugspannungen und Wassergehalten berechnet. Der Output ist für dieses niederschlagsreiche Halbjahr mit 300 mm sehr hoch.

# 4. Elementbilanz

Tab. 4 zeigt eine erste Input-Output-Bilanz für die Nullparzelle, die MgSO<sub>4</sub>- und die Dolomitparzelle in Oberwarmensteinach über den Zeitraum 2. 7. — 31. 12. 1984. Die Deposition, die Pufferung sowie das leaching wurden nach ULRICH, MAYER & KHANNA (1979) berechnet. Der Protoneneintrag durch Deposition und die Abpufferung im Kronendach ist im Vergleich zum Solling gering (ULRICH, MAYER & KHANA 1979; MATZNER & ULRICH 1984). Dasselbe gilt für die Deposition des Schwefels. Parzelle V zeigt aufgrund seines Mikroklimas erhöhte Depositionsraten für H<sup>+</sup> und SO<sub>4</sub>-S. Die Werte der Protonen im Mineralbodeninput zeigen die Abpufferung durch die Humuslage, vor allem auf der mit Dolomit gedüngten Parzelle. Die Gehalte im Output liegen deutlich unter den Inputwerten. Der SO<sub>4</sub>-S-Wert des Mineralbodeninputs auf Parzelle II läßt nur noch undeutliche Spuren der MgSO<sub>4</sub>-Düngung erkennen, während die sehr hohen Werte in 65 cm Tiefe anzeigen, daß die Auswaschung des Düngers bereits den C<sub>v</sub>-Horizont erreicht hat.

Betrachtet man die Leaching-Werte, so liegen die K-Werte deutlich über denjenigen aus dem Freilandinput und der Deposition und zeigen damit die Bedeutung des internen Kreislaufes für den Bodeninput auf. Mg erreicht auf den gedüngten Parzellen höhere Werte, wobei auf Parzelle II mit den höheren Leaching-Werten auch die höchsten Mg-Gehalte in den Nadeln gekoppelt sind. Vergleicht man diese Werte mit den von ULRICH, MAYER & KHANNA (1979) im Solling ermittelten Daten, so sind unsere Werte für K und Mg größer, während sie für Ca mit Ausnahme unserer gekalkten Parzelle V niedriger liegen. Beim Mg läßt sich wie beim SO<sub>4</sub>-S die nach 1 Jahr nur noch geringfügig erhöhte Wirkung der MgSO<sub>4</sub>-Düngung (II) an den Mineralbodeninputwerten erkennen. Die hohen Werte in 70 cm Tiefe zeigen bereits deutliche Auswaschungen des Düngers. Auch Parzelle V zeigt bis zum C<sub>v</sub>-Horizont die Düngerverlagerung an.

# 5. Zusammenfassung

Die Bilanz des zweiten Halbjahres 1984 zeigt für die Fichtelgebirgsstandorte Oberwarmensteinach und Wülfersreuth einen weit über dem Durchschnitt liegenden Niederschlagseintrag. Dieser ist mit sehr hohen Frachten an Protonen und  $SO_4$ -S verbunden, was im Vergleich zu anderen bayerischen Waldlandschaften die Belastungssituation des Fichtelgebirges widerspiegelt. Die beiden Fichtenstandorte zeichnen sich durch geringe partikuläre Elementdepositionen aus. Die Humuslage bedingt durch ihre starke Durchwurzelung eine hohe Streuinterzeption und eine deutliche Verringerung der Elementfrachten. An den Outputfrachten lassen sich die Düngerverlagerungen, speziell des schnell löslichen MgSO<sub>4</sub>, erkennen.

# 6. Dank

Diese Untersuchungen wurden im Rahmen des vom BMFT geförderten Forschungsprogrammes "Saurer Regen KFA 03 7334 6" durchgeführt, wofür an dieser Stelle recht herzlich gedankt sei.

#### 7. Literaturverzeichnis

- BENECKE, P. (1978): Zum Wasserhaushalt eines Buchen- und eines Fichtenwaldökosystems im Hochsolling. — Habilitat. arbeit, Forstl. Fak. d. Univ. Gött., 225 S., Göttingen. — [Unveröff.].
- GRELEWICZ, A. & PLICHTA, W. (1985): Water absorption in samples of different types of forest humus. — Forest Ecology and Management 10: 1—10; Amsterdam.
- HOFFMANN, H. D. (1982): Die Interzeption einer Fichtenstreudecke im Freiland und im Bestand. — in: HOFFMANN, D. (ed.): Beiträge zur Hydrologie, Sonderheft 4, 103—115; Kirchzarten.
- MATZNER, E. & ULRICH, B. (1984): Raten der Deposition, der internen Produktion und des Umsatzes von Protonen in zwei Waldökosystemen. — Z. Pflanzenernähr. Bodenk., 147: 290—308; Weinheim.
- ULRICH, B., MAYER, R. & KHANNA, P. K. (1979): Deposition von Luftverunreinigungen und ihre Auswirkungen in Waldökosystemen im Solling. — Schr. Forstl. Fak. Univ. Göttingen, 38: 292 S.; Göttingen.
- VAUCLIN, G., VACHAUD, G. & KHANJI, J. (1975): 2-dimensional numerical analysis of transient water transfer in saturated and unsaturated soils. — in G. C. VAN STEENKISTE (ed.): Modelling and simulation of water resource systems: 299—323; Amsterdam.

# Chemische Transportmechanismen in der Ungesättigten Zone — Untersuchung mit Markierungsmitteln

WERNER KÄSS\*)

Soils, unsaturated zone, moisture, leaching, parent materials, clastic sediments, karst, joints, physicochemical properties, tracer test, chemical mechanism, transport, artificial tracer, natural tracer

K u r z f a s s u n g : Im humiden Klimabereich ist in der Ungesättigten Zone die Wasserbewegung in der Regel abwärts gerichtet. Die chemischen, physikalischen und biologischen Abläufe sind dort wesentlich vielgestaltiger und intensiver als in der Gesättigten Zone.

Aus der Vielzahl der Untersuchungsmöglichkeiten soll jene mit künstlichen und natürlichen Markierungsmitteln herausgegriffen werden, um einen Einblick in die Geschehnisse in der Ungesättigten Zone zu erlangen.

#### [Chemical Mechanism of Transport in the Unsaturated Zone – Investigations with Tracer Tests]

A b s t r a c t : In the humid zone the waterflow usually goes downwards. An upward waterstream is possible in times of dryness or as a result of intensive transpiration of plants.

The reactions in the unsaturated zone are more intensive and more manifold than in the groundwater zone.

The frequently changing contents of nitrate in leakage water are a good example for the continual variations of chemical and microbiological processes.

The unsaturated zone protects the groundwater against most of the harmful substances. Some materials which penetrate this zone are stopped in the fluctuation zone when the groundwaterlevel falls.

The behaviour of infiltrating water and the transport of material are shown by the means of some examples with artificial and natural tracer.

<sup>\*)</sup> Anschrift des Autors: Regierungsdirektor Dr. W. Käss, Geologisches Landesamt Baden-Württemberg, Albertstraße 5, D — 7800 Freiburg/Br.

# 0. Einleitung

Die Grundwassererneuerung findet fast ausschließlich durch die Durchsickerung von infiltriertem Niederschlagswasser durch die Ungesättigte Zone statt. Bodenbildung, Verwitterung, Krustenbildungen an oder Ausscheidungen unter der Erdoberfläche sind nicht ohne chemische oder biochemische Umsetzungen und nicht ohne Stofftransport in der wässrigen Phase denkbar. Auch die Beschaffenheit des Wassers in der Gesättigten Zone ist in hohem Maß von den Vorgängen in der Ungesättigten Zone abhängig.

Erstmals stellte MAINZER (1923) die Ungesättigte Zone (zone of aeration) der Gesättigten Zone (zone of saturation) eindringlich gegenüber. In manchen Lehrbüchern der Grundwasserkunde blieb die Ungesättigte Zone noch 1968 ohne Berücksichtigung. Ab 1970 widmeten jedoch verschiedene Fachrichtungen ihre Aufmerksamkeit der Ungesättigten Zone. Schwerpunkte der Erforschung der Vorgänge in der Ungesättigten Zone sind in der Bundesrepublik Deutschland heute in Kiel und München. Seit 1983 läuft das Schwerpunktprogramm der Deutschen Forschungsgemeinschaft "Hydrogeochemische Vorgänge in der Ungesättigten und in der Gesättigten Zone". Im Herbst 1984 wurde in München das Internationale Symposium "Recent Investigation in the Zone of Aeration" abgehalten.

# 1. Begriffe

In DIN 4049, Teil I, Abschnitt 4 sind jene Begriffe festgelegt, die auch bei der Beschreibung der Ungesättigten Zone vorkommen. Zur Vermeidung von Mißverständnissen ist die Beachtung dieser Norm zu empfehlen (Tab. 1). Nach dieser Norm wird zwischen Boden im bodenkundlichen Sinn und dem darunter folgenden lufterfüllten Gesteinskörper nicht unterschieden. Die Ungesättigte Zone kann auch als Sickerraum bezeichnet werden. Der Begriff "Aquifer" soll nicht verwendet werden, da er mehrdeutig ist.

# 2. Sickerwasserbewegung

Auf das Gebiet der Bundesrepublik Deutschland fallen jährlich im Durchschnitt 800 mm Niederschlag. Etwas mehr als die Hälfte davon geht durch Verdunstung wieder in die Atmosphäre. Die restliche Niederschlagsmenge fließt als Oberflächen- oder Grundwasser dem Meer zu. Die Grundwasserneubildung erfolgt zum allergrößten Teil durch Einsickerung von Flurwasser in die Ungesättigte Zone. Nur ein kleiner Grundwasseranteil kommt durch hydraulischen Kurzschluß durch Flußversickerungen, aktive Dolinen oder Uferfiltration unmittelbar in den Grundwasserraum.

Die Sickerwasserbewegung ist in der Ungesättigten Zone nach Geschwindigkeit und Richtung ausschließlich vom Ausmaß und von der Verteilung der Wassersättigung abhängig. Je nach Untergrundbeschaffenheit und Wassersättigung liegt die Sickergeschwindigkeit zwischen 1 m im Jahr und mehreren Metern im Tag (MATTHESS 1984).

è

#### Tab. 1: Begriffe zu Ort, Wasserart und Vorgang für das unterirdische Wasser nach DIN 4049 I

|  | Niederschlag       |                |
|--|--------------------|----------------|
| Erdoberfläche                                  | Flurwasser         | ——Infiltration |
| Sickerraum oder<br>Ungesättigte Zone           | Sickerwasser       | Durchsickerung |
| Kapillarraum                                   | Kapillarwasser     |                |
| Freie GW-Oberfläche                            |                    | – Zusickerung  |
| Grundwasserraum oder<br>Grundwasserkörper oder | Freies Grundwasser |                |

Bei starker Austrocknung der Bodenoberfläche oder bei kräftiger Transpiration der Pflanzendecke kann auch eine Aufwärtsbewegung des kapillaren Wassers eintreten.

Gesättigte Zone

Die allgemeine Formel für die ungesättigte Filtergeschwindigkeit lautet nach MATTHESS & UBELL (1983):

 $v_u = k_u \cdot \text{grad } \psi$ 

Der Durchlässigkeitsbeiwert  $k_u$  ist eine Funktion der Wassersättigung. Mit steigendem Wassergehalt nimmt auch der Zahlenwert von  $k_u$  zu. Bei völliger Sättigung wird  $k_u = k_f$ . Der Potentialgradient grad  $\psi$  setzt sich zusammen aus mehreren Potentialen: Gravitationspotential + Matrixpotential + osmotisches Potential + . . .

Mathematische Modelle für die Bodenwasserbewegung wurden vom Arbeitskreis Grundwasserneubildung der Fachsektion Hydrogeologie in der Deutschen Geologischen Gesellschaft entwickelt (ALTMANN u. a. 1977).

Die hauptsächlichsten Unterschiede zwischen Ungesättigter und Gesättigter Zone bestehen in:

- 1. Die Phasenanteile fest/flüssig sind in der Gesättigten Zone stets gleich. In der Ungesättigten Zone sind sie wechselnd, da die 3. Phase Grundluft noch mitwirkt.
- 2. Die Transportgeschwindigkeit ist in der Gesättigten Zone nur vom GW-Gefälle abhängig, in der Ungesättigten Zone nur von der Wassersättigung.
- 3. Wegen der ständig wechselnden Durchfeuchtung und Sickerwasserbewegung ist die Beschaffenheit des Sickerwassers starken Schwankungen unterworfen. Dazu kommt ein bedeutender jahreszeitlicher Einfluß.

# 3. Die chemischen Vorgänge

Das einsickernde Flurwasser weist gegenüber dem Sicker- und Grundwasser einen bescheidenen Lösungsinhalt auf. Es ist daher besonders lösefreudig. Der Lösungsdruck wird noch gesteigert durch die saure Reaktion infolge Freier Kohlensäure und durch den Gehalt an Schwefel- und Stickoxiden aus Verbrennungsanlagen.

Auf seinem Weg in die Tiefe strebt das Sickerwasser einem Gleichgewichtszustand zwischen Lösungsinhalt und dem chemisch-mineralogischen sowie biologischen Bestand der festen Phase zu. Solche Gleichgewichtsbeziehungen können durch eine Anzahl von Rechenprogrammen beschrieben werden. Die bekanntesten davon sind WATEQF, GEOCHEM und PHREEQE. Um mit den Programmen arbeiten zu können, sind möglichst vollständige und genaue Wasseranalysen erforderlich.

Beispiele für die quantitative Erfassung von Sickerwasserbeschaffenheit im deutschsprachigen Schrifttum finden sich bei SCHULZ (1970), PEKDEKER (1979), HOLTHUSEN (1982), ALBERTSEN, MATTHESS & SCHULZ (1980) und STREBEL & RENGER (1982).

Zur Untersuchung des Stofftransportes in der Ungesättigten Zone muß neben dem Sickerwasser auch die feste und die gasförmige Phase untersucht werden. Neben den Untersuchungen über den chemischen und mineralogischen Bestand der festen Phase dienen vor allem rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Erhärtung der durch Rechnung erzielten Gleichgewichtsbeziehungen. Bei angeschlossenen energiedespersiven Analysengeräten können dabei gleichzeitig noch Aussagen über den Stoffbestand gemacht werden (OHSE, MATTHESS & PEKDEKER 1983). Ganz entscheidend für die Löslichkeit von Eisen- und Manganverbindungen ist der Redoxzustand, der durch mikrobiologische Aktivitäten gesteuert wird (GOTTFREUND & SCHWEISFURTH 1983). Komplexierungsvorgänge können ebenfalls die Löslichkeit von Schwermetallen erhöhen (GRUHN, MATTHESS, PEKDEKER & SCHOLTIS 1985).

Zur Gewinnung von Untersuchungswasser aus der Ungesättigten Zone bedient man sich verschiedenster Verfahren, die je nach Gegebenheiten verändert und kombiniert werden können. Einen Überblick gibt Tabelle 2.

Die Untersuchung der Wasserinhaltsstoffe und der physiko-chemischen Sickerwasserbeschaffenheit unterscheidet sich nicht sehr wesentlich von der Grundwasseruntersuchung. Zu beachten ist, daß die Stoffkonzentrationen allgemein höher liegen als in der Gesättigten Zone und daß nach Zeit und Ort starke Schwankungen vorliegen können. Aus der Vielzahl der Untersuchungsarten soll hier jene mit Hilfe der Markierungstechnik näher beschrieben werden (Tab. 3).

# 4. Markierungsversuche in bindigen Böden

MUNNICH, ROETHER & THILO beschreiben 1967 die Einsickerung von Bombentritium in einen Lößboden der Kölner Bucht. Dabei ist zwar deutlich zu sehen, daß das Maximum der Tritiumkonzentration zwischen Juli und November 1963 bis in 0,4 m Tiefe

• ? :

| Untersuchungsobjekt           | Hilfsmittel   | Probenahmevorgang  |  |
|-------------------------------|---|--|--|
| Boden                         | Bodenproben<br>Lysimeter<br>Saugkerzen<br>Oberflächennahes GW | Eluieren, Auspressen<br>Sammelgefäße<br>Absaugen<br>Abpumpen |  |
| Klastisches<br>Lockermaterial | Lysimeter<br>Oberflächennahes GW                              | Sammelgefäße<br>Abpumpen                                     |  |
| Kluftgestein                  | Stollen   | Auffanggefäße,<br>Sickerwasserabfluß                         |  |
| Karst                         | Tropfwasser in Höhlen<br>Karstquellen                         | Auffanggefäße<br>Wasserproben                                |  |

### Tab. 2: Probenahmemethoden zur Untersuchung von Wasser- und Stofftransport in der Ungesättigten Zone

gewandert ist. Im August 1974 ist dieses Maximum jedoch nur noch unsicher bei 0,7 m Tiefe auszumachen. Besser ist es, die Einsickerung durch eine Tritiumaufgabe an der Bodenoberfläche nachzuvollziehen (MÜNNICH 1968). Die Untersuchungen wurden am gleichen Ort wie der zuvor beschriebene Versuch durchgeführt. Es zeigte sich, daß nach 214 Tagen das geimpfte Tritium sich auf die Tiefe zwischen 0,4 m und 1,1 m mit einem Maximum bei 0,7 m verteilte.

An einem Horizontal-Lysimeter 5 m unter einer Parabraunerde im Alpenvorland wurde ein kombinierter Färbversuch mit Uranin und Eosin durchgeführt. Dabei wurden die Farbstoffe über der vordersten und über der hintersten Kammer versprüht (Abb. 1). Die Ergebnisse zeigen, daß zunächst nur Spuren Uranin durchsickerten. Dann blieben die Lysimeterkammern über 3 Monate lang trocken, bevor kräftige Eosingefärbte Sickerwässer in den Kammern 1 und 2 austraten. Die Uraninkonzentrationen in der Kammer 3 blieben dagegen bescheiden. Die Kammer 4 war während der gesamten Beobachtungszeit trocken. Ab September 1979 trat wieder Trockenheit in allen Kammern auf. Erst Jahre später sickerte wieder Wasser mit Farbstoffspuren in die Kammern.

In der Obertheinebene wurden in einem ungedüngten Laubwaldgelände intensive Nitratbestimmungen in der Ungesättigten Zone und im oberflächennahen Grundwasserraum durchgeführt. Die Entnahme der Sickerwasserproben aus einem anmoorigen Boden geschah mittels Saugkerzen nach CZERATZKI (1971). Überraschend war der hohe Nitratgehalt im Sickerwasser mit Gehalten bis über 700 mg/l (Abb. 2, Mitte). Zusätzlich wurden im gleichen Versuchsgebiet an einem Stichtag in einem begrenzten



| Physikalisch-chemisch<br>und physikalisch | Temperatur,<br>pH, Redox, Wasserdampfo             | lruck            |
|---|--|------------------|
| Anorganische Hauptbestandteile            | Na   | Cl               |
|   | К  | NO <sub>3</sub>  |
|   | Ca   | SO <sub>4</sub>  |
|   | Mg   | HCO <sub>3</sub> |
| Anorganische Nebenbestandteile            | Fe   | NO <sub>2</sub>  |
|   | Mn   | F                |
|   | NH <sub>4</sub>                                    | PO <sub>4</sub>  |
| Spurenstoffe                              | Schwermetalle                                      |                  |
| Organische Stoffe                         | CSB, UV-Abs., Humin- un<br>Aminosäuren             | nd Fulvosäuren,  |
| Gasförmige Stoffe                         | O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> |                  |
| Natürliche Markierungsstoffe              | Tritium, Deuterium, Schw                           | erer Sauerstoff  |
| Künstl. Markierungsmittel                 | Uranin, Eosin                                      |                  |

#### Tab. 3: Parameter zur Untersuchung des Stofftransports in der Ungesättigten Zone

Gebiet die Nitratgehalte im oberflächennahen Grundwasser bestimmt. Dazu wurden aus Grundwassermeßstellen von 38 mm Durchmesser in 0,2 m Wassertiefe Wasserproben durch sanftes Abpumpen entnommen (Abb. 2, unten). Aus den Ergebnissen kann folgendes geschlossen werden:

- 1. Die Nitratproduktion in einem mit vielen Erlen bestandenen Laubwald ist hoch. Im Durchschnitt 10 mal höher als im oberflächennahen Grundwasser.
- 2. Die Nitratgehalte in der Ungesättigten Zone sind in 0,25 m Tiefe im Winter am geringsten. In den tieferen Bodenzonen sind sie regellos.

Abb. 1: Färbversuche beim Lysimeter Egelsee.

- oben: Querschnitt durch den Horizontallysimeter
- Mitte: Draufsicht auf den Horizontallysimeter mit den farbbesprühten Flächen am 3. April 1979.
- unten: Auftreten der Farbstoffe Eosin (ausgezogen) und Uranin (gerissen) in den Kammern 1–4.





3. Die in das oberflächennahe Grundwasser eingespeisten Nitratmengen sind örtlich stark unterschiedlich. Eine einzelne GW-Meßstelle sagt über die Nitratbelastung des Grundwassers nichts aus.

Bevor auf die Markierung der Ungesättigten Zone in nichtbindigem Untergrund eingegangen wird, sollen die wesentlichsten Unterschiede zum bindigen Boden herausgestellt werden: Bindige Böden weisen im allgemeinen eine geringere Durchlässigkeit, eine geringere Mächtigkeit, eine höhere biologische Aktivität und einen höheren Gehalt an organischer Substanz auf. Diese Punkte spielen eine bedeutende Rolle bei der Beurteilung der Schutzwirkung für das Grundwasser.

# 5. Markierungsversuche im klastischen Lockergestein

Das Grundwasser, das sich im klastischen Lockergestein befindet, wird auch als Porengrundwasser bezeichnet. Die Grundwasserleiter im klastischen Lockergestein stellen in Mitteleuropa die wichtigsten Grundwasservorkommen dar. Wegen der größeren aktiven Oberfläche im Gegensatz zu Kluft- und Karstgrundwasserleitern weisen sie eine größere Reinigungswirkung und ein langsameres Grundwasserfließen auf.

Abb. 3 zeigt eine stark vergrößerte Pore in verschiedenen Sättigungszuständen. Mit steigendem Wassergehalt wird die Wasserhaut auf den Gesteinskörpern immer stärker, so daß die letzten Reste Grundluft sich in der Mitte der Pore befinden. Je weiter weg sich ein Wasserteilchen von der Kornoberfläche befindet, desto beweglicher ist es.

EICHINGER & SCHULZ veröffentlichten 1984 ein eindrucksvolles Beispiel mit einer natürlichen Markierung in einem Sander. Sie konnten bis zu einer Tiefe von über 10 m die Chloridgehalte des Sickerwassers eindeutig den Niederschlagsmengen von 1969—1983 zuordnen. Dabei ergaben geringere Jahresniederschläge höhere Chloridgehalte als reiche Jahresniederschläge. Eine Wandergeschwindigkeit von rd. 0,6 m/Jahr kann mit dieser Methode ermittelt werden.

Versuche im Alpenvorland zeigten, daß bei einem k<sub>f</sub>-Wert von  $2 \times 10^{-2}$  (m/s) die Durchsickerungsgeschwindigkeit durch die rd. 5 m mächtige Ungesättigte Zone sehr stark von den Niederschlagsverhältnissen abhängt. Die ersten Farbspuren gelangten bereits in weniger als 24 Stunden in das Grundwasser. Es dauerte jedoch 6 Tage, bis das Maximum eines ersten Farbschubes in einem 11 m entfernten Beobachtungsrohr

| ٩b | b. | 2: | Nitratgeha | lte im | Versuchsfeld | Merdin | gen |
|----|----|----|------------|--------|--------------|--------|-----|
|----|----|----|------------|--------|--------------|--------|-----|

- oben: Profil durch die Ungesättigte Zone. Wasserprobe — Entnahme aus Saugkerzen bei 0,25, 0,50 und 0,75 m Tiefe, sowie aus einem Grundwasserbeobachtungsrohr in 0,2 m Wassertiefe.
- Mitte: Nitratgang bei den 4 Entnahmetiefen.
- unten: Nitratgehalte im oberflächennahen Grundwasser aus 0,2 m Wassertiefe am 21. April 1985.



Abb. 3: Stark vergrößerter schematischer Hohlraum in einem Porengrundwasserleiter. Äquipotentiallinien gleicher Saugspannung.

ankam. Wegen der folgenden niederschlagsarmen Zeit verging fast 1 Jahr, bis der zweite Farbschub mit einem achtfach höheren Konzentrationsmaximum zu beobachten war. Ein weiterer Versuch mit dem Bakterium *Serratia marcescens* ergab nur bei Verwendung sehr großer Nachspülmengen einen Nachweis nach 5 Wochen im Grundwasser.

# 6. Markierversuche im Kluftgestein

Im Schrifttum sind m. W. bis jetzt keine Markierungsversuche im Ungesättigten Bereich beschrieben worden. Nachstehende Ausführungen verdanke ich CH. LEIBUND-GUT, der im Berner Molassesandstein seit einigen Jahren solche Versuche durchführt. Dort wurden zur Trinkwassergewinnung eine Vielzahl von Stollen in den Burdigal-Sandstein getrieben. Über einem aufgelassenen Stollen sind die Farbstoffe Uranin und Eosin eingegeben worden.

Bei Entfernungen zu den Beobachtungsstellen von 100 und 160 m kamen die ersten Farbspuren erst nach mehreren Tagen bzw. Wochen an.

Bei der kürzeren Entfernung war das Farbmaximum nach einem Monat erreicht. Bei der weiteren war die Farbstoffkonzentration stark von der Wasserführung abhängig, so daß eine Vielzahl von Maxima auftraten. Nach 10 Monaten Beobachtungszeit waren immer noch Farbstoffe im Stollenwasser nachweisbar. Die Ausbeute betrug bis dahin für beide Markierungsmittel weit unter 1 %.

## 7. Markierversuche im Karstgestein

Versuche im Karst werden meist in der Ungesättigten Zone angesetzt. Man wählt dort entweder aktive Dolinen oder aufgewältigte Dolinen oder offene Klüfte in Steinbrüchen als Einspeisestellen. In ersterem Fall ist ein hydraulischer Kurzschluß mit dem Karstgrundwasser durch das ständig versickernde Oberflächenwasser, in den übrigen Fällen durch große Mengen an Spülwasser hergestellt. Bei einem kombinierten Markierungsversuch im Bereich des Einzugsgebiets der größten Quelle Deutschlands, der Aachquelle, wurden nahe des ostwärtigen Randes des Einzugsgebiets am 26. August 1969 50 kg Uranin in eine Spalte eines aufgelassenen Kalksteinbruchs eingespeist (BATSCHE u. a. 1970). Wegen der Höhenlage der Einspeisestelle von mindestens 150 m über dem Karstwasserspiegel erscheint die Nachspülmenge von 125 cbm Wasser bei nachträglicher Betrachtung für eine Einspülung in den Karstwasserraum als kaum ausreichend. Gleichzeitig mit dem Farbstoff Uranin wurde an der Fridinger Versickerungsstelle unterhalb Tuttlingen das radioaktive Markierungsmittel Chrom-51 in das versickernde Donauwasser eingegeben (Abb. 4, oben). Das Maximum des Chrom-51 erschien in der Aachquelle nach 3 Tagen. Das Uranin war im Wasser der Aachquelle nur mit Aktivkohleanreicherung zu erfassen. Es trat mit beträchtlicher Verzögerung erst Ende September auf. Im November und Dezember 1969 sowie im März 1970 sind 3 flache Maxima auf Abb. 4 unten zu erkennen.

# 8. Die zeitweilig Ungesättigte Zone (Grundwasserschwankungsbereich)

Die Untergrenze der Ungesättigten Zone ist nur für jeweils einen bestimmten Zeitpunkt feststellbar. Wegen der Grundwasserspiegelschwankungen gibt es einen Bereich, der zeitweilig der Gesättigten oder der Ungesättigten Zone zuzurechnen ist. Bei fallendem Grundwasser werden zunächst die innersten Teile der größten Hohlräume entwässert. Dabei hört das horizontale Fließen auf und es findet nur noch ein sehr verlangsamtes Vertikalfließen statt. Bei steigendem Grundwasserspiegel wird der horizontale Flüssigkeits- und Stofftransport wieder in Gang gesetzt. Beispiele wurden von KASS für einen Porengrundwasserleiter 1984 und für einen Karstwasserleiter 1965, S. 44 veröffentlicht.

# 9. Mehrphasenfließen in der Ungesättigten Zone

Flüssige Schadstoffe, die mit Wasser nicht mischbar sind, wie z. B. Mineralöle oder chlorierte Kohlenwasserstoffe, ergeben beim Eindringen in den Untergrund ein Mehrphasenfließen.

Es ist hier nicht Raum, um näher auf diese verwickelten Vorgänge einzugehen. Zahlreiche Feldversuche wurden vom Geologischen Landesamt Baden-Württemberg in den 60er Jahren mit Mineralölen in der Ungesättigten und in der Gesättigten Zone durchgeführt (HAHN & PRIER 1963; BARTZ, KÄSS & PRIER 1969; BARTZ & KÄSS 1972). Versuche im Labormaßstab mit Mineralölprodukten und mit chlorierten Kohlenwasserstoffen wurden in der Bundesanstalt für Gewässerkunde vorgenommen (Schwille 1971, 1982). Theoretische Betrachtungen sind von Schiegg (1977) und von Zilliox, MUNTZER & KRESSER (1982) angestellt worden.



Abb. 4: Zwei Markierversuche im südwestdeutschen Karst.

- oben: Lageplan der Einspeisestellen im Bereich der Donauversickerung — Aachquelle. Cr-15 = Einspeisestelle von radioaktivem Chrom-51 in die Schluckstelle der Fridinger Donauschleife. Urania = Einspeisestelle von 50 kg Uranin in den Weißjura-Kalk bei Buchheim. Zahlen = Höhenangaben in m.
- unten: Niederschläge beim Versuch, Schüttungen der Aachquelle. Durchgangskurven für Chrom-51 und für Uranin.





Abb. 5: Schematische Darstellung von Schutzgebietsabgrenzungen in Karstgebieten.

# 10. Schlußbetrachtungen

KNORR legte 1951 fest, daß die Verweildauer des Wassers an der Grenze der Wasserschutzgebietszone II mindestens 50 Tage betragen soll. Er sagte jedoch nichts darüber aus, ob dabei die maximale, die dominierende oder die mittlere Abstandsgeschwindigkeit in Betracht zu ziehen sei. Er machte auch keine Angaben darüber, ob nur die Verweilzeit im Grundwasser oder zusätzlich die Verweilzeit in der Ungesättigten Zone anzusetzen wäre.

RENNER machte 1973 darauf aufmerksam, daß die Schutzzone II verkleinert werden könne, wenn der Aufenthalt des Sickerwassers in der "durchlüfteten Zone" berücksichtigt würde. Er ermittelte bei Salzburg-St.Leonhard unter ungünstigen Bedingungen einen Abstrich von 16 Tagen an der 50-Tage-Linie bei einer Grundwasserüberdeckung von 5 Metern. Leider machte er keine Angaben über die Beschaffenheit des dortigen Untergrunds. Später machte RHEESE 1977 genauere Angaben zur überschlägigen Berechnung der Einsickerungszeit in der Ungesättigten Zone.

Bei der Festlegung von Schutzzonen in Karstgebieten ist man wegen der hohen Karstgrundwassergeschwindigkeiten geneigt, das gesamte Einzugsgebiet einer Karstwasserfassung zur Schutzzone II zu erklären. HARRESS wies 1974 jedoch auf die schützende Wirkung von lehmigen Überdeckungen hin, so daß die Zone II verringert werden könne. Lediglich Erdfallgebiete sollten auch insulär in der Zone III ausgeschieden werden (Abb. 7).

| gering                      |   | groß                           |
|-----------------------------|---|--------------------------------|
| dreiwertige Kationen        | _ | Anionen                        |
| stark sauerstoffempfindlich | _ | unempfindlich gegen Sauerstoff |
| rasch biologisch abbaubar   | _ | biologisch nicht abbaubar      |
| leichtflüchtig              | _ | schwerflüchtig                 |
| schlecht wasserlöslich      | — | gut wasserlöslich              |
| polar                       | _ | unpolar                        |

Tab. 4: Einsickerungsmöglichkeit von Schadstoffen in der Ungesättigten Zone

Je mächtiger und je feinkörniger die Ungesättigte Zone ausgebildet ist, desto besser ist die Schutzwirkung für das Grundwasser. Auf die physikalischen, chemischen und mikrobiologischen Vorgänge beim Abbau und bei der Sorption von Schadstoffen in der Ungesättigten Zone geht GOLWER (1985) detailliert ein. Einen Schritt zur quantitativen Betrachtung dieser Vorgänge macht EL BASSEM (1982). Er gibt eine Reihenfolge einiger Schwermetalle mit steigender Beweglichkeit in Böden: Cr-Pb-Cu-Cd-Zn-As-Se. MATTHESS gibt 1984 mathematische Ansätze, um die Verminderung von Schadstoffen bei der Durchsickerung quantitativ zu erfassen. Wenn für jene Parameter, die für die Durchsickerung bestimmend sind, quantitative Werte ermittelt werden, müßte es möglich sein, für bestimmte Schadstoffe oder Schadstoffgruppen einen Grundwassereinfluß für einen bestimmten Untergrund zu errechnen.

In der Tabelle 4 werden wertungsfrei die wichtigsten Schadstoffeigenschaften aufgelistet, die für eine solche Betrachtung in Frage kommen. Dabei könnten Markierversuchen eine wichtige Rolle zukommen.

#### Schriftenverzeichnis

- ALBERTSEN, M., MATTHESS, G., PEKDEKER, A. & SCHULZ, H. D. (1980): Quantifizierung von Verwitterungsvorgängen. — Geol. Rdsch., 69: 532—545, 10 Abb.; Stuttgart.
- ALTMANN, K., ARMBRUSTER, J., EBHARDT, G., VON EDLINGER, G., EINSSELE, G., JOSOPAIT, V., VON KAMP,
  H., LAMPRECHT, K., LILICH, W., MULL, R., PETERS, G., SCHEKORR, E., SCHULZ, H. D.,
  WROBEL, J.-P. (1977): Methoden zur Bestimmung der Grundwasserneubildungsrate. —
  Geol. Jb., C 19: 98 S., 30 Abb., 9 Tab.; Hannover.
- BARTZ, J., KÄSS, W. & PRIER, H. (1969): Öl- und Benzinversickerungsversuche in der Oberrheinebene. — Das Gas- und Wasserfach-Wasser-Abwasser, 110: 592—595, 5 Abb.; München.
  - & (1972): Heizölversickerungsversuche in der Oberrheinebene. Abh. Geol. Landesamt Baden-Württemberg, 7: 63 S., 37 Abb., 5 Tab.; Freiburg/Br.
- BATSCHE, H., BAUER, F., BEHRENS, H., BUCHTELA, H., DOMBROWSKI, H. J., GEISLER, R., GEYH, M. A., HÖTZL, H., HRIBAR, F., KÄSS, W., MAIRHOFER, J., MAURIN, V., MOSER, H., NEUMAIER, F., SCHMITZ, J., SCHNITZER, W. A., SCHREINER, A., VOGG, A. & ZÖTL, J. (1970): Kombinierte Karstwasseruntersuchungen im Gebiet der Donauversickerung (Baden-Württemberg) in den Jahren 1967—1969. — Steir. Beitr. z. Hydrogeologie, 1970: 1—165, 72 Abb., 15 Tab., 5 Taf.; Graz.
- CZERATZKI, W. (1971): Saugvorrichtung für kapillar gebundenes Bodenwasser. Landbauforschung Völkenrode, 21: 13—14, 1 Abb.; Braunschweig-Völkenrode.
- DIN Deutsches Institut f
  ür Normung e. V. (1979) DIN 4049, Teil I Hydrologie, Begriffe quantitativ. Abschnitt 4: Unterirdisches Wasser; S. 26—51; Berlin-Köln.
- EICHINGER, L. & SCHULZ, H. D. (1984): Bestimmung der Sickerrate in einem Sander Norddeutschlands durch Messung der Umweltisotopen- und Chloridkonzentrationen des Sickerwassers.
  Proc. Intern. Symp. "Recent Investigations in the Zone of Aeration", 1: 155—165, 4 Abb.; München.
- EL BASSAM, N. (1982): Kontamination von Pflanzen, Böden und Grundwasser durch Schwermetalle aus Industrie- und Siedlungsabfällen. — Das Gas- und Wasserfach — Wasser-Abwasser, 123: 539—549, 5 Abb., 7 Tab.; München.
- GOLWER, A. (1985): Qualitätsaspekte der Versickerung. Mitt. Institut für Wasserwirtschaft, Hydrologie und landwirtschaftlicher Wasserbau, 57: 175–196, 2 Abb., 5 Tab.; Hannover.
- GOTTFREUND, J. & SCHWEISFURTH, R. (1983): Mikrobiologische Oxidation und Reduktion von Manganspezies. — Fresenius Z. Anal. Chem., 316: 634—638, 2 Abb.; Heidelberg-Wien-New York.
- GRUHN, A., MATTHESS, G., PEKDEKER, A. & SCHOLTIS, A. (1985): Die Rolle der gelösten organischen Substanz beim Transport von Schwermetallen in der Ungesättigten Zone. Z. dt. geol. Ges., 136: 417–427, 6 Abb.; Hannover.
- HAHN, W. & PRIER, H. (1963): Heizöl-Versickerungsversuche im Löß. Jh. Geol. Landesamt Baden-Württemberg, 6: 583—590, 2 Abb., 2 Taf.; Freiburg/Br.
- HARRES, H. M. (1974): Wasserschutzgebiete im Karst. Das Gas- und Wasserfach Wasser-Abwasser, 115: 125—127, 2 Abb.; München.
- HOLTHUSEN, H. (1982): Lösungs-, Transport- und Immobilisationsprozesse im Sickerwaser der ungesättigten Bodenzone-Genese der Beschaffenheit des oberflächennahen Grundwassers.
   — Meyniana, 34: 29—93, 30 Abb., 15 Tab.; Kiel.
- Käss, W. (1965): Erfahrungen bei Färbversuchen mit Uranin. Steir. Beitr. z. Hydrogeologie, 1965: 21—65, 16 Abb.; Graz.
  - (1984): Wasser- und Stofftransport im Grenzbereich Ungesättigte/Gesättigte Zone.
     Proc. Intern. Symp. "Recent Investigations in the Zone of Aeration", 2: 509-515, 4 Abb.; München.
- KNORR, M. (1951): Zur hygienischen Beurteilung der Ergänzung und des Schutzes großer Grundwasservorkommen. Das Gas- und Wasserfach-Wasser, 92: 104—110, 151—155, 9 Abb.; München.

- LEIBUNDGUT, CH. (1985): (Briefliche Mitteilung über Vorarbeiten zum 5. Internationalen Symposium für die markierung unterirdischer Wasserwege SUWT, 1986, Athen).
- MAINZER (1923): The occurrence of groundwater in the United States. U.S. Geological Survey; Water supply paper 489 (zitiert nach W. KOEHNE: Grundwasserkunde, Stuttgart 1948).
- MATTHESS, G. (1984): Transportverhalten von Schadstoffen im Boden. Gewässerschutz-Wasser-Abwasser, 65: 413—438, 5 Tab.; Aachen.
  - & UBELL, K. (1983): Allgemeine Hydrogeologie Grundwasserhaushalt, 438 S., 214 Abb., 75 Tab.; Berlin-Stuttgart (Borntraeger).
- MÜNNICH, K. O. (1968): Moisture Movement in Unsaturated Zone. Guidebook on Nuclear Techniques in Hydrology, IAEA: 109—117, 3 Abb.; Wien.
  - -, ROETHER, W. & THILO, L. (1967): Dating of Groundwater with Tritium and <sup>14</sup>C. In: Isotopes in Hydrology, IAEA: 304-320, 10 Abb.; Wien.
- OHSE, W., MATTHESS, G. & PEKDEKER, A. (1983): Gleichgewichts- und Ungleichgewichtsbeziehungen zwishen Porenwässer und Sedimentgesteinen im Verwitterungsbereich. — Z. dt. geol. Ges., 134: 345—361, 7 Abb., 2 Taf.; Hannover.
- PEKDEGER, A. (1979): Labor- und Felduntersuchungen zur Genese der Sicker- und Grundwasserbeschaffenheit. — Meyniana, 31: 25—57, 12 Abb., 5 Tab.; Kiel.
- RENNER, H. (1973): Zur Frage der Berücksichtigung nichtbindiger überdeckender Schichten bei der Bemessung von Wasserschutzgebieten. — Das Gas- und Wasserfach — Wasser-Abwasser, 114: 461—467, 12 Abb.; München.
- SCHIEGG, H. O. (1977): Methode zur Abschätzung der Ausbreitung von Erdölderivaten in mit Wasser und Luft erfüllten Böden. — Mitt. Vers.-Anst. Wasserbau, Hydrologie und Glaziologie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich, 22: 256 S., 22 Abb., 1 Tab., 1 Tafel; Zürich.
- Schulz, H. D. (1970): Chemische Vorgänge beim Übergang von Sickerwasser zum Grundwasser. — Diss. 114 S., 28 Abb., 9 Tab.; Kiel.
- Schwille, F. (1971): Die Migration von Mineralöl in porösen Medien. Das Gas- und Wasserfach, 112: 307—311, 331—339, 465—472, 43 Abb., 4 Tab.; München.
  - (1982): Die Ausbreitung von Chlor-Kohlenwasserstoffen im Untergrund erläutert an Hand von Modellversuchen. — DVWG-Schriftenreihe Wasser, 31: 203—232, 20 Abb., 2 Tab.; Eschborn.
- STREBEL, O. & RENGER, M. (1982): Stoffanlieferung an das Grundwasser bei Sandböden unter Acker, Grünland und Nadelwald. — Veröff. Institut für Stadtbauwesen T.U. Braunschweig, 34: 131—144, 4 Abb., 3 Tab.; Braunschweig.
- ZILLIOX, L., MUNTZER, P. & KRESSER, W. (1982): Beitrag zur Frage der Grundwasserverschmutzung. — Österr. Ingenieur- und Architektenzeitschrift, 127: 1—8, 12 Abb., 3 Tab.; Wien-New York.

|--|

# Dränwassergüte und Nährstoffaustrag im nordwestdeutschen Raum auf Marsch, Moor und Geest

PETER FOERSTER, BERNHARD SCHEFFER & HEINRICH NEUHAUS\*)

Drainage, water quality, leaching, loess, nutrients, nitrates, potassium, phosphorus, marshes, peat bogs, sandy upland

Northwestern German Plain, Lower Saxony

K u r z f a s s u n g : Seit ca. 10 Jahren werden im nordwestdeutschen Niederungsgebiet auf den Standorten Marsch, Geest und Moor Dränwasseruntersuchungen zur Erfassung des Nitrat-, Kalium- und Phosphataustrages durchgeführt. Unter Berücksichtigung üblicher Düngungsintensität zeichnet sich das Dränwasser im Marschboden sowohl bei Acker- als auch Grünlandnutzung durch geringe Nitratgehalte aus (im Mittel 10 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N/l). Dränwässer aus als Ackerland genutzten Geestböden enthalten zwischen 20–60 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N/l. Werden Geest-, Hoch- und Niedermoorböden als Grünland genutzt, liegen die Nitratgehalte im Dränwasser deutlich unter 10 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N/l.

Kalium zeigt aufgrund seiner Wasserlöslichkeit ähnliche standortspezifische Unterschiede wie Nitrat und ist daher bei durchlässigen Sandböden gut als Nachweisindikator für die Düngungsintensität eines solchen Standortes geeignet.

Im Mittel enthalten Dränwässer aus Geest-, Marsch- und Niedermoorstandorten Phosphatgehalte um 0,5—1,0 mg P/l, dagegen können aus sauren Hochmoorböden bis zu 22 kg P/ha  $\cdot$  a bei Ackernutzung ausgewaschen werden.

#### [Drainage Water Quality and Leaching Losses from Various Soil Types in North West Germany on Marsh, Moor Land and Sandy Upland]

A b s t r a c t : Drainage water for the determination of nitrate potassium and phosphorus leaching was collected in the costal plains of North West Germany for about a decade. Sandy uplands, moorlands and marshes have been studied in dependence of the utilization intensity.

<sup>\*)</sup> Anschrift der Autoren: Dr. P. FOERSTER, Landwirtschaftskammer Weser-Ems, Mars-la-Tour-Str., 2900 Oldenburg. Dr. B. SCHEFFER, Bodentechnologisches Institut des Niedersächsischen Landesamtes für Bodenforschung, Friedrich-Mißler-Str. 46—50, 2800 Bremen 1. Dr. H. NEUHAUS, Grünlandlehranstalt und Marschversuchsstation für Niedersachsen in Infeld, 2890 Nordenham 1.

#### 498 PETER FOERSTER, BERNHARD SCHEFFER & HEINRICH NEUHAUS

Marshes used as grassland as well as with conventional tillage showed little nitrate losses under common fertilizer practice (10 mg  $NO_3^-$ -N/l average). Leachate from cultivated (ploughed) sandy soils 20—60 mg nitrate-N/l, where-as under grassland less than 10 mg  $NO_3^-$ -N/l were measured. Also lowland and raised bog soils used as grassland were low in nitrate determined in the drainage (< 10mg  $NO_3^-$ -N/l). Potassium exhibits similar local behavior as nitrate. Due to its water solubility and adsorption it serves as a good indicator for fertilizing intensity on sandy soils.

Phosphorus mean concentrations in the drainage ranged from 0.5 to 1.0 mg P/l for most sandy marsh and low moor soils. However, raised bog soils may up to 22 kg P/ha  $\cdot$  a when used with tillage.

# 1. Einleitung

In den letzten Jahren wurden im nordwestdeutschen Niederungsgebiet in Marsch, Geest und Moor mehrjährige Untersuchungen über Stoffgüte und Stoffausträge im Dränwasser durchgeführt (Scheffer et al. 1980, 1982, 1983; KUNTZE et al 1979; NEUHAUS 1983; FOERSTER 1982, 1984).

Die bisherigen Untersuchungsergebnisse geben für den nordwestdeutschen Raum standortsspezifische Hinweise über den Einfluß des Bodenaufbaues, des Witterungsverlaufes, der Kulturart, der Anbaufrüchte und der Düngung auf die Höhe und den zeitlichen Verlauf von Stoffgehalten und Stoffausträgen im Dränwasser. Die folgenden Ausführungen beschränken sich auf eine zusammenfassende Darstellung über den Einfluß der Standortfaktoren Boden und Kulturart auf die jweils mittleren Konzentrationen und Austräge der Stoffe Nitrat, Kalium und Phosphat. Aufgrund mehrjähriger Untersuchungen können die bislang ermittelten Stoffgehalte und Stoffausträge als derzeitige bodenspezifische Basiswerte angesehen werden.

# 2. Material und Methoden

Die Angaben beziehen sich auf landwirtschaftlich genutzte Acker- und Grünlandflächen mit einem in der Regel praxisüblichen, d. h. dem pflanzlichen Bedarf angepaßten Düngungsniveau. Weitergehende Angaben über den Einfluß unterschiedlicher Düngungsmengen und Düngungsformen auf Dränwassergüte und Stoffaustrag sind der inzwischen veröffentlichten Literatur zu den nordwestdeutschen Dränwasseruntersuchungen zu entnehmen.

Die Probenahme und die Abflußmessungen erfolgten meistens 14-tägig. Die chemischen Untersuchungen wurden nach den Deutschen Einheitsverfahren für Wasseruntersuchungen durchgeführt.

Für die Berechnung der Stoffausträge wurde eine aus der klimatischen Wasserbilanz ermittelte mittlere Sickerwassermenge in Höhe von 250 mm (= mittlerer Nährstoffaustrag) zugrunde gelegt. Sie kann im Mittel mehrerer Jahre für die nordwestdeutschen klimatischen Verhältnisse als typisch angesehen werden. Die Dränperioden reichten von November bis April/Mai. Infolge erhöhter Evapotranspiration bzw. Absenkung des Grundwasserspiegels treten im Sommerhalbjahr im allgemeinen keine Dränwasserabflüsse auf bzw. nur gelegentlich und kurzfristig nach Starkregen.

Die Herkunft des Dränwassers ist zum Teil auf das unter nordwestdeutschen Boden- und Klimaverhältnissen im Winterhalbjahr häufig bis in Dräntiefe ansteigende Grund- oder Stauwasser, zum Teil auf das Sickerwasser in der wassergesättigten Bodenzone, zum Teil aber auch, beispielsweise im Marschboden, auf das zeitweise nach Trockenperioden in Schwundrissen in die ungesättigte Bodenzone abfließende Sickerwasser zurückführen. Laterale Fremdwasserzuflüsse sind an einigen Untersuchungsorten bei dem grundwasserbürtigen Dränwasseranteil außerdem nicht auszuschließen. — Die Stoffausträge im Dränwasser können somit auf recht unterschiedliche, im einzelnen nicht immer erfaßbare Herkunft zurückgehen.

Die Untersuchungsstandorte der mehrjährigen Dränwasseruntersuchungen liegen in der Marsch mit jeweils 4 Untersuchungsflächen (2 Flächen auf Brackmarsch, 2 Flächen auf Seemarsch), auf der Geest ebenfalls mit 4 Untersuchungsflächen und im Moor mit 2 Hochmoor- und 2 Niedermoorflächen. Weitere standortsspezifische Angaben sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

| Ort         | Bodentyp    | Boden-<br>art | Kultur-<br>art | Zeit     | N–Dũngung<br>kg N/ha ∙a | ØNO3-N<br>mg/I | NO₃-N<br>kg/ha ∙a | Literatur              |
|-------------|-------------|---------------|----------------|----------|-------------------------|----------------|-------------------|------------------------|
| MARSCH      |             |               |                |          |                         |                |                   |                        |
| Infeld      | Brackmarsch | tU            | G              | 1977-83  | 270                     | 5,9            | 15                | Neuhaus, 1983          |
| Infeld      | Brackmarsch | tU            | G              | 1977-83  | ohne                    | 1,4            | 3,6               | Neuhaus, 1983          |
| Norden      | Seemarsch   | μT            | A              | 1979-81  | 165                     | . 4            | 10                | Foerster, 1982         |
| Norden      | Seemarsch   | tU            | G              | 1979-81  | 310                     | 6              | 15                | Foerster, 1982         |
| **********  |             |               | *******        | ******** |                         |                | **********        |                        |
| GEEST       |             |               |                |          |                         |                |                   |                        |
| Bokern      | Podsol      | S             | А              | 1973-78  | 160                     | 22             | 55                | Scheffer/Bartels, 1980 |
| Lingen      | Podsol-Gley | s             | А              | 1976-81  | 285                     | 24             | 60                | Foerster, 1984         |
| Oldenburg   | Podsol-Gley | S             | А              | 1982-84  | 130                     | 17             | 43                | nicht veröffentlicht   |
| Westerstede | Pseudogiey  | S             | G              | 1982-84  | 180                     | 1,4            | 3,4               | nicht veröffentlicht   |
|             |             | ========      | ********       |          |                         |                |                   |                        |
| MOOR        | ( (         |               | · (            |          |                         | 1 1            |                   |                        |
| Königsmoor  | Hochmoor    | hH            | А              | 1975-81  | 120                     | 3              | 7,5               | nicht veröffentlicht   |
| Oberende    | Hochmoor    | hH            | G              | 1974-80  | 120                     | 5              | 12,5              | nicht veröffentlicht   |
| Hüde        | Niedermoor  | ٩H            | G              | 1982-83  | 22o (Gülle)             | 2              | 5                 | nicht veröffentlicht   |
| Hüde        | Niedermoor  | AH            | A              | 1982 84  | 198 (Gülia)             | 20             | 70                | nicht veröffentlicht   |

Tabelle 1: Nitrat, Konzentration (mg/l), Austrag (kg/ha · a) — Mittelwerte — Sickerwassermenge: 250 mm/a

# 3. Ergebnisse

# 3.1. Nitrat (NO<sub>3</sub>-N mg/l)-Konzentration

Unter den untersuchten Dränwassern zeichnet sich das Dränwasser in der Marsch sowohl bei Grünland als auch bei Ackernutzung durch vergleichsweise geringe, annähernd gleichhohe mittlere Nitrat-N-Gehalte zwischen 4 und 6 mg/l aus. Die vergleichsweise niedrigen Nitrat-N-Konzentrationen führt NEUHAUS (1983) insbesondere auf eine verminderte Stickstoffmineralisierung und/oder stärkere Denitrifizierung in den oft länger anhaltenden Feuchtphasen dieser Böden zurück.

Auch die Hochmoordränwässer zeichnen sich durch vergleichsweise niedrige Nitrat-N-Gehalte ( $\emptyset$  3—5 mg/l) aus, sowohl bei Grünland- als auch bei Ackernutzung. Auch hier dürften die relativ geringen Nitratgehalte im Dränwasser auf eine verminderte Stickstoffmineralisierung sowohl durch die stärkere Durchfeuchtung als auch durch das saure Milieu bzw. auch auf eine stärkere Denitrifizierung im ohnehin von Natur aus stickstoffarmen Hochmoorboden zurückzuführen sein.

Bei den beiden im Entwässerungszustand vergleichbaren von Natur aus stickstoffreichen Niedermoorstandorten führt dagegen Acker — im Vergleich zur Grünlandnutzung — zu einer deutlichen Erhöhung der mittleren Nitrat-N-Gehalte im Dränwasser. Dieser Unterschied dürfte insbesondere auf die zwangsläufig im Niedermoor-Ackerland höhere Stickstoffmineralisation zurückzuführen sein. Die Kulturarten Acker und Grünland wirken sich somit im Niedermoor entscheidend auf die Höhe der Nitratgehalte im Dränwasser aus.

Weitgehend entsprechend wie im Niedermoor verhalten sich auch die Dränwässer der Geeststandorte in Abhängigkeit von der Kulturart. Unter Ackernutzung liegen die mittleren Nitrat-N-Gehalte im Dränwasser der Geeststandorte überwiegend zwischen 20—30 mg/l, während sie unter Grünlandnutzung unter 5 mg/l absinken. Die höheren Nitratgehalte im Dränwasser der Acker-Geestböden im Vergleich zur Grünlandnutzung dürften neben einer geringeren Denitrifizierung in den im allgemeinen gut wasser- und luftdurchlässigen Sandböden, insbesondere auch auf die wesentlich kürzere jahreszeitliche pflanzliche Stickstoffentzugsperiode zurückzuführen sein. Dazu kommen unter Grünland im Vergleich zur Ackernutzung sicherlich auch zusätzlich erhöhte Nitratverluste durch Denitrifikation.

Eine Auswertung des zeitlichen Verlaufs der Nitratgehalte in den einzelnen Dränperioden zeigt bei dem Dränwasser in der Marsch überwiegend Werte unter 10 mg  $NO_3^{-}$ -N/l, nur an wenigen Terminen oder in kürzeren Zeitperioden tritt allerdings auch ein kurzfristiges Ansteigen der Nitratgehalte bis etwa 20 mg  $NO_3^{-}$ -N/l auf. Durch eine vergleichsweise hohe Schwankungsamplitude zeichnet sich dagegen der zeitliche Nitrat-N-Verlauf des Geestdränwassers unter Ackernutzung aus. Die Extremwerte reichen von rd. 10–80 mg  $NO_3^{-}$ -N/l. Das Geestdränwasser unter Grünland (Standort Westerstede) zeigt dagegen einen recht ausgeglichenen zeitlichen Nitrat-N-Konzentrationsverlauf generell unter 5 mg/l. Entsprechend wie in der Geest verhalten sich auch die beiden Niedermoorstandorte.

Die Nitratkonzentrationen der Dränwässer aus den beiden Hochmoorstandorten Königsmoor und Oberende schwanken zwischen 1 und 10 mg  $NO_3^-$ -N/l. Zu Beginn des Winters können kurzfristig noch höhere Werte auftreten (bis 20 mg  $NO_3^-$ -N/l).

# 3.2. Nitrat $(NO_{3} - N kg/ha a) - A ustrag$

Der Stoffaustrag ist von der Höhe der Stoffkonzentration und von der Abflußmenge abhängig. Bei der Beziehung Austrag zur Abflußmenge stellte NEUHAUS (1983) fest, daß im gedüngten Marschboden der Nitrataustrag schon bei geringen Abflüssen relativ stark ansteigt, bei 200 mm ein Maximum erreicht, dann ebenso stark wieder absinkt und ab einem Abfluß von etwa 270 mm nahezu gleichbleibt.

Im Marschboden beträgt der jährliche Austrag der gedüngten Fläche etwa 10—15 kg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N/ha, während auf der ungedüngten Brackmarschfläche lediglich ein Austrag von 3,6 kg/ha festgestellt wurde. Der Wert von 3,6 kg/ha stellt somit ausschließlich den bodenbürtigen Stickstoffaustrag eines als Grünland genutzten Brackmarschbodens dar.

Im Dränwasser der Geest liegen die mittleren Jahresausträge an Nitrat bei Ackernutzung mit rd. 40—60 kg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N/ha entschieden höher als in der Marsch. Über das übliche Maß hinausgehende Mineraldüngung oder auch organische Düngung in Form von Gülle können den Nitrataustrag im Dränwasser des Geestbodens noch erheblich erhöhen (SCHEFFER et al. 1983; FOERSTER 1973, 1978). Unter Grünlandnutzung in der Geest ist der mittlere Nitrataustrag mit 3,4 kg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N/ha · a vergleichsweise gering.

Unter Hochmoor, sowohl bei Acker- als auch bei Grünlandnutzung, sind die Nitratausträge etwa vergleichbar wie in der Marsch. Im Niedermoor wirkt sich die Kulturart gravierend auf den Nitrataustrag aus. Unter Ackernutzung ist im Vergleich zum Grünland im Niedermoor die 14fache Austragsmenge festzustellen.

# 3.3. Kalium (mg/l)-Konzentration

Die Kaliumverlagerung und der Kaliumaustrag über das Dränwasser ist nach den bisherigen Ergebnissen bei Schluff-, Lehm- und Tonböden im Vergleich zu Sandböden relativ gering. Aufgrund des schwächeren Sorptionsvermögens zeichnen sich dagegen in Ackernutzung stehende Sandböden durch deutlich höhere Kaliumgehalte im Dränwasser aus. Aufgrund seiner Leichtlöslichkeit eignet sich Kalium bei durchlässigen Sandböden gut als Nachweisindikator für die Düngungsintensität eines Standortes.

Auf dem Marschstandort Infeld sind die Kaliumgehalte im Dränwasser unter ungedüngtem bzw. gedüngtem Grünland mit 5 bzw. 7 mg/l praktisch nahezu gleich. Pflanzlich nicht aufgenommenes Kalium wird offensichtlich in diesem Boden weitgehendst sorbiert. Um das 2- bis 3fache höher als in der Marsch liegen die Kaliumgehalte im Dränwasser der Geeststandorte unter Ackernutzung (= 10-20 mg/l). Entsprechend wie beim Nitrat ist in der Geest unter Grünland der mittlere Kaliumgehalt im Dränwasser mit 1,4 mg/l sehr niedrig.

Im Hochmoor, unter Acker- und unter Grünlandnutzung und im Niedermoor bei Grünlandnutzung liegen die mittleren Kaliumgehalte im Dränwasser im vergleichbaren Konzentrationsbereich wie im Dränwasser von Geestböden. Bemerkenswert ist

| Ort         | Bodentyp    | Kultur-<br>art | K-Düngung<br>kg K/ha ∙a | K<br>mg/l | K<br>kg/ha-a | P-Düngung<br>kg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ha | POP<br>mg/I | P<br>kgPO <sub>4</sub> -P/ha-a |
|-------------|-------------|----------------|-------------------------|-----------|--------------|---|-------------|--------------------------------|
| MARSCH      |             |                |                         |           |              |   |             |                                |
| Infeld      | Brackmarsch | G              | 160                     | 7,3       | 18,3         | 80  | 1,5         | 3,7                            |
| Infeld      | Brackmarsch | G              | ohne                    | 5,2       | 13,1         | ohne  | 1,1         | 2,7                            |
| Norden      | Seemarsch   | Α              |                         | -         |              | 95  | o,2         | o,5                            |
| Norden      | Seemarsch   | G              | -                       | -         | -            | 148   | o,2         | o,5                            |
| GEEST       |             |                |                         |           |              |   |             | *****************              |
| Bokern      | Podsol      | A              | 240                     | 20        | 50,0         | 120   | o,o3        | 0,1                            |
| Lingen .    | Podsol-Gley | A              | 92                      | 19,7      | 49,2         | 34  | o,3         | 0,7                            |
| Oldenburg   | Podsol-Gley | Α              | 160                     | 11,5      | 28,7         | 92  | 0,6         | 1,5                            |
| Westerstede | Pseudogley  | G              | 60                      | 3,6       | 9,0          | 60  | o,3         | o,7                            |
| MOOR        |             |                |                         |           |              |   |             |                                |
| Königsmoor  | Hochmoor    | A              | 240                     | 14,4      | <u>36,o</u>  | 80  | 8,6         | 21,5                           |
| Oberende    | Hochmoor    | G              | 240                     | -         |              | 80  | 2,1         | 5,2                            |
| Hüde        | Niedermoor  | G              | 11o<br>(Gülle)          | 12,6      | 31,5         | -   | -           | -                              |
| Hüde        | Niedermoor  | Α              | 1oo<br>(Gülle)          | 31,6      | 79,o         | 15o<br>(Gülle)                                    | 0,06        | 0,1                            |

Tabelle 2: Kalium, Phosphor, Konzentration (mg/l), Austrag (kg/ha · a) — Mittelwerte — Sickerwassermenge: 250 mm, Probenentnahme: 14tägig

der vergleichsweise recht hohe mittlere Gehalt in Höhe von 31,6 mg K/l im Niedermoor bei Ackernutzung. Die kulturartenbedingten Unterschiede decken sich in der Tendenz bei den beiden Niedermoorstandorten wiederum mit den Unterschieden der mittleren Nitratgehalte.

Der zeitliche Verlauf der Kaliumgehalte pro Dränperiode zeigt im Dränwasser der Marsch und der Geest zu Beginn der Dränperiode in der Regel höhere Kaliumgehalte, zum Ende der Dränperiode im allgemeinen deutlich geringer werdende Kaliumgehalte. Die Dränwässer der beiden Niedermoorstandorte zeigen dagegen einen vergleichsweise gleichbleibenden Konzentrationsverlauf pro Dränperiode.

# 3.4. Kalium (kg/ha·a)-Austrag

Die mittleren Kaliumausträge liegen mit 13—18 kg K/ha · a in der Marsch am niedrigsten. In der Geest unter Ackernutzung, im Hochmoor unter Acker- und im Niedermoor unter Grünlandnutzung betragen nach den bisherigen Ergebnissen die Kaliumausträge 30—50 kg K/ha · a. Der niedrigste mittlere Kaliumaustrag mit 9 kg K/ha weist die als Grünland genutzte Geestfläche, den höchsten mit 89 kg K/ha der als Acker genutzte Niedermoorstandort auf.

# 3.5. Phosphor (PO<sub>4</sub> - Pmg/l) - Konzentration

Phosphat wird in Mineralböden und in Niedermoorböden infolge seiner schweren Löslichkeit, seiner Sorbierbarkeit und geringen Mobilität weitgehendst im Krumenbereich festgehalten. Daher ist ein spezifischer Einfluß der Kulturart oder auch der Düngung auf die Phosphatkonzentration im Dränwasser im allgemeinen nicht zu erwarten.

Im Dränwasser der Geest- und der Niedermoorböden liegen die Phosphatkonzentrationen fast ausschließlich unter 1 mg P/l. Phosphatgehalte im Bereich von 0,1--0,3 mg P/l wurden ebenfalls im Sickerwasser und im oberflächennahen Grundwasser auf unterschiedlich hoch mit Mineraldüngung und mit Gülle abgedüngten Sandböden Nordwestdeutschlands festgestellt (FOERSTER 1973, 1978, 1982, 1984). Die festgestellten Phosphatkonzentrationen dürften der Gleichgewichtskonzentration in der Bodenlösung entsprechen.

Die höheren Phosphatgehalte im Dränwasser des Brackmarschbodens werden durch eine Abschwemmung phosphathaltigen Krumenmaterials über das Sickerwasser in Schwundrissen verutsacht.

Im Dränwasser der beiden Hochmoorstandorte wurden hohe Phosphatgehalte ermittelt, die auf den geringen Gehalt an phosphatadsorbierenden Verbindungen im Hochmoortorf zurückzuführen sind.

Der zeitliche Verlauf der Phosphatgehalte im Dränwasser der Geest- und der Niedermoorstandorte ist in der Dränperiode recht uneinheitlich. Die absoluten Werte liegen generell unter 1 mg P/l. Im Dränwasser der Brackmarsch schwanken diese in der Regel zwischen 1 und 2 mg P/l. Die Schwankungsamplitude der beiden Hochmoorstandorte reicht im Königsmoor von 6—9 mg P/l, in Oberende von 2—4 mg P/l.

# 3.6. Phosphor (kg/ha·a) - Austrag

Der Phosphataustrag ist verglichen zur Düngung bei Marsch-, Geest- und Niedermoorstandorten sehr gering und liegt in der Mehrzahl der Untersuchungsflächen unter 1 kg P/ha. Lediglich der Brackmarschstandort weist einen geringfügig erhöhten Phosphataustrag auf. Da die beiden Brackmarschflächen — mit und ohne Düngung nur wenig im Austrag variieren, ist eine Düngungsbeeinflussung auch hier weitgehendst auszuschließen.

Mit 21,5 kg P/ha · a liegt der mittlere Phosphataustrag im Hochmoor bei Ackernutzung bemerkenswert hoch. Bezogen auf die durchschnittliche Phosphatdüngung in Höhe von 80 kg  $P_2O_5$ /ha beträgt dieser 61 %.

### Schriftenverzeichnis

- FOERSTER, P. (1973): Einfluß hoher Güllegaben und üblicher Mineraldüngung auf die Stoffbelastung im Boden- und Grundwasser in Sandböden Nordwestdeutschlands. — Z. Ackerund Pflanzenbau, 137; 270—286; Berlin.
  - (1978): Einfluß gestaffelter Gaben von Schweinegülle auf den Nitrat-, Ammoniumund Phosphatgehalt im Boden- und oberflächennahen Grundwasser von Sandböden.
     Z. Acker- und Pflanzenbau, 146: 20–26; Berlin.

- FOERSTER, P. (1982): Dränwasseruntersuchungen in einer nordwestdeutschen Ackermarsch. Kali-Briefe (Büntehof), 16 (3): 159—174; Hannover.
  - (1984): Stoffgehalte im Drän- und im Grundwasser und Stoffausträge in einem Sandboden Nordwestdeutschlands bei Mineraldüngung und bei zusätzlicher Gülledüngung. – Kali-Briefe (Büntehof) 17 (5): 373–405; Hannover.
- KUNTZE, H. & SCHEFFER, B. (1979): Die Phosphatmobilität im Hochmoorboden in Abhängigkeit von der Düngung. – Z. Pflanzenernährung und Bodenkunde, 142: 155–168; Weinheim.
- NEUHAUS, H. (1983): Nährstoffaustrag aus gedränten schweren Marschböden unter Grünlandnutzung (Gülle und Mineraldüngung). — Veröff. Inst. für Stadtbauwesen, TU Braunschweig, 34: 263—276; Braunschweig.
- SCHEFFER, B. & BARTELS, R. (1980): Stickstoffaustrag aus gedränten Sandböden. Kali-Briefe (Büntehof), 15 (2): 123–128; Hannover.
  - & (1982): K-Düngung auf Hochmoor bei mehrschittiger Wiesennutzung. Einfluß auf den K-Gehalt im Boden und den K-Austrag über Dräne. – Kali-Briefe (Büntehof), 16: 91–104; Hannover.
  - & BLANKENBURG, J. (1983): Phosphataustrag aus Niedermoorböden. Ergebnisse eines Lysimeterversuches ohne Pflanzenbewuchs. — Z. Pflanzenernährung und Bodenkunde, 146: 275—284; Weinheim.

# Nitratgehalte im Poren- und Dränwasser einiger landwirtschaftlich genutzter Flächen in Baden-Württemberg

HILDEGARD GÖLZ, BERND HUWE & RIENK RINDERT VAN DER PLOEG\*)

Trace element, nitrates, concentration, soil, pore water, drainage water, agriculture Southwestern German Hills, Upper Rhine Valley, Baden-Wurttemberg

K u r z f a s s u n g : Experimentelle Untersuchungen an verschiedenen Standorten Baden-Württembergs zur Nitratproblematik sowie die Auswertung von Datenmaterial aus bereits früher durchgeführten Meliorationsversuchen ergaben folgendes vorläufiges Bild:

Die Konzentrationen unterhalb der Wurzelzone liegen z. T. erheblich über dem neuen Grenzwert von 50 ppm. Dies betrifft vor allem ein Spargelanbaugebiet in Bruchsal. Überschlägige Berechnungen für einen Meliorationsversuch in Raboldshausen ergaben in den Jahren 1968—74 mittlere Jahreskonzentrationen von deutlich unter 50 ppm.

Die im Poren- bzw. Dränwasser gemessenen Konzentrationen sind abhängig von Düngung, Aufnahme durch Pflanzen, Mineralisierung und pflanzenbaulichen Maßnahmen.

Der Zusammenhang zwischen N-min-Daten und gemessenen Konzentrationen ist nicht eng genug um für wissenschaftliche Fragestellungen auf Saugkerzenanlagen verzichten zu können.

# [Nitrate Contents in Soil Pore and Soil Drainage Water in some Agricultural Soils of Baden-Württemberg]

A b s t r a c t : Experimental research at some places in Baden-Württemberg concerning the problem of nitrate pollution of ground-water and evaluation of experiments from 1968—1974, gave the following first results:

The concentrations below the plant roots sometimes considerably exceed the new limit of 50 ppm for drinking water, especially in the area of Bruchsal with asparagus cultivation. Calculations for the years 1968—74 show concentrations which are usually below the limit.

<sup>\*)</sup> Anschrift der Autoren: Dipl.-Agrarbiologin H. Gölz, Agrar-Biologe B. HUWE, Prof. Dr. R. R. VAN DER PLOEG, Institut für Bodenkunde und Standortskunde, PF 700562, 7000 Stuttgart 70.

The measured concentrations in pore- and drainage-water depend on fertilizer, plant-uptake, mineralisation and cultivation.

The correlation between measured concentrations and concentrations calculated from Nmin-data is not good enaugh to be able to renounce installations of suction-cups for scientific problems.

# Einleitung

In den vergangenen Jahren wurden vielerorts steigende Nitratgehalte im Grundund Trinkwasser beobachtet. Verschärft wird die Situation noch dadurch, daß der Grenzwert für Trinkwasser 1985 entsprechend den EG-Richtlinien von 90 auf 50 mg/l herabgesetzt wird (Pressemitteilung des Ministerium für Ernährung Landwirtschaft, Umwelt und Forsten Baden-Württemberg vom 25. 12. 1982).

Das Institut für Bodenkunde und Standortslehre der Universität Hohenheim arbeitet zur Zeit an 4 Standorten mit unterschiedlichen Schwerpunkten an der Nitratproblematik. Zusätzlich werden Daten aus bereits früher durchgeführten Versuchen mit anderen Zielen unter diesem aktuellen Aspekt neu ausgewertet.

Ziel der Untersuchungen in ihrer Gesamtheit ist neben der Erfassung der momentanen Aus- bzw. Einträge die Ermittlung von kausalen Zusammenhängen. Hierzu sollen unter anderem auch Simulationsmodelle nach Eichung anhand experimentell erhobener Daten eingesetzt werden.

### Material und Methoden

Standorte und Böden

Die Untersuchungen werden an folgenden Standorten durchgeführt:

- Standort Ihinger Hof, eine Versuchsstation der Universität bei Magstadt nordöstlich von Stuttgart. Bodentyp ist eine pseudovergleyte Parabraunerde. Auf der Versuchsfläche wurde 1984 Winter-Weizen angebaut. Zur Ermittlung von realer Verdunstung und Sickerung, sowie Austrägen steht ein wägbarer Lysigraph zur Verfügung.
- Standort Goldener Acker auf dem Versuchsgelände der Universität Hohenheim. Der Bodentyp ist hier als Parabraunerde-Pseudogley anzusprechen . Dieser Grünlandstandort wird als extensive 2-Schnitt-Wiese genutzt.

Forschungsschwerpunkt bei diesen beiden Standorten ist die Eichung und Validierung von Simulationsmodellen.

— Standort Bruchsal. Hierbei handelt es sich um Fallstudien in einem als besonders problematisch erachteten Gebiet. Untersucht wird schwerpunktmäßig eine Gley-Braunerde, die 1984 mit Winterweizen bestanden war und eine Bänderparabraunerde, auf der Spargelanbau betrieben wird.  Standort Platzhof bei Öhringen im Hohenlohekreis. Der Bodentyp dieses Standortes ist ein Parabraunerde-Pseudogley über Keuper-Ton. Der Schwerpunkt der Untersuchungen liegt hier auf dem Vergleich der Austräge aus unterschiedlich gedüngten und meliorierten Flächen.

Die Versuchsanlage basiert auf einem früher auf der gleichen Fläche durchgeführten Meliorationsversuch, wobei die Parzellen in unterschiedlichen Abständen gedränt bzw. tiefgelockert oder tiefgepflügt wurden. Die Dränrohre wurden auf der wasserundurchlässigen Ku-Schicht in 105—130 cm Tiefe verlegt. Alle Teilflächen sind derart mit Fangdräns ausgestattet, daß das Dränwasser jeder Parzelle getrennt aufgefangen werden kann. Die Sammeldränrohre werden in einem zentralen Meßschacht zusammengeführt (PARASHER 1973).

Dieser Meßschacht wurde für die laufenden Versuche wieder freigelegt und über dem Meßschacht eine Meßhütte errichtet.



Abb. 1: Lageplan der Versuchsparzellen/Platzhof.

In das Versuchsprogramm wurden folgende Parzellen einbezogen:

- D8 Parzelle mit Rohrdränung auf 8 m Abstand,
- D24 Parzelle mit Rohrdränung auf 24 m Abstand,
- TL Parzelle mit Tieflockerung und nachträglich eingebrachter Bedarfsdränung auf 24m Abstand,
- K0 Kontrollparzelle ohne Melioration.

Die Versuchsparzellen haben eine Fläche von je 0.5-0.8 ha. Aus der D24-Parzelle wurde zusätzlich eine Kleinparzelle ausgegrenzt, die mit Alzon 22 gedüngt wurde.

# Methodik

An allen Standorten werden, soweit dies durchführbar ist, die wichtigsten Größen zur Charakterisierung des Wasser-, Stoff- und Wärmehaushalts bestimmt.

Es wurden Saugkerzenanlagen mit automatischer Vakuumregelung zur Gewinnung von Porenwasser in verschiedenen Bodentiefen installiert. In regelmäßigen Abständen werden N-min-Proben gezogen.

Am Standort Platzhof werden die Dränabflüsse registriert und auf einem Drucker stündlich ausgedruckt.

# Ergebnisse

# Nitratkonzentrationen im Poren-bzw. Dränwasser der einzelnen Standorte

Die Nitratkonzentrationen in verschiedenen Bodentiefen am Ihinger Hof (Abb. 2) zeigen einen ausgeprägten Jahresgang.

Die relativ hohen Konzentrationen im Frühjahr nehmen im Laufe der Vegetationsperiode ab, erreichen in den Sommermonaten die geringsten Werte und steigen, allerdings nur im Oberboden nach der Ernte wieder langsam an. Dieser Anstieg deutet auf eine verstärkte Mineralisation der Ernterückstände hin.

Die Konzentrationsabnahme im Frühjahr ist nach Bodentiefe gestaffelt. Zunächst gehen die Gehalte in 30 cm, dann in 65 cm und zuletzt in 90 cm zurück. Mit dem Vordringen der Pflanzenwurzeln wird das Nitrat aus immer größeren Tiefen aufgenommen. Die Konzentrationen der für die Versickerung und damit für den Stoffaustrag wichtigen Unterboden erreichen nur im Frühjahr Gehalte die an den neuen Grenzwert heran kommen.

Am Grünlandstandort Goldener Acker zeigen die Nitratkonzentrationen im Frühjahr ein Maximum, fallen ebenfalls ab Anfang Juni stark ab (Abb. 3). Im Herbst wird



Abb. 2: Nitratkonzentrationen im Porenwasser / Ihinger Hof.

allerdings kein erneuter Anstieg in 30 cm Tiefe beobachtet, mineralisierter Stickstoff wird weiter von den Pflanzen aufgenommen.

Im Frühjahr ist eine Phasenverschiebung der Maxima von 30 cm nach 60 cm Tiefe zu erkennen, was auf eine Stoffverlagerung hindeutet.

Die Konzentrationen in 90 cm Tiefe lagen mit etwa 25 mg/l deutlich unter dem neuen Grenzwert.



Abb. 3: Nitratkonzentrationen im Porenwasser/Goldener Acker.

In Abbildung 4 sind für den Standort Bruchsal die Porenwassergehalte in 140 cm Tiefe unter verschiedenen Kulturarten dargestellt.

Auffallend vor allem die extrem hohen Konzentrationen unter Spargel, auch unter Winter-Weizen noch beachtliche Konzentrationen von bis zu 200 mg/l und die vergleichsweise geringen Werte unter Ödland.

Für den Standort Platzhof sind in Abbildung 5 die Nitratkonzentrationen der D8, D24 und TL-Parzellen zusammengestellt.

Die Konzentrationen zeigen einen ähnlichen Jahresgang wie am Ihinger Hof beobachtet wurde, mit sehr hohen Gehalten im Frühjahr, einer deutlichen Abnahme im Laufe der Vegetationsperiode und einem allmählichem Anstieg im Herbst/Winter.

Die im Frühjahr gefundenen Konzentrationsunterschiede zwischen den verschiedenen Parzellen spiegeln die unterschiedlichen Düngungsstufen wieder. Die am höchsten gedüngte Parzelle weist auch die höchsten Nitratkonzentrationen im Dränwasser auf, die geringer gedüngte die niedrigsten Gehalte.

An allen Standorten wurden N-min-Gehalte in verschiedenen Bodentiefen in regelmäßigen Abständen ermittelt (WEHRMANN & SCHARPF 1979).



Abb. 4: Nitratkonzentrationen im Bodenwasser/Bruchsal.



Abb. 5: Nitratkonzentrationen im Dränwasser/Platzhof.

Am Platzhof verlaufen die N-min-Gehalte in 60—90 cm Tiefe der beiden gleich gedüngten K0- und TL-Parzellen parallel (Abb. 6).

Die Gehalte der höher gedüngten D8-Parzelle liegen fast immer über denen der geringer gedüngten D24-Parzelle. Der Zeitverlauf stimmt ungefähr mit den im Dränwasser gefundenen Konzentrationsverläufen überein. Einem leichten Anstieg im Frühjahr folgt ein deutlicher Abfall im Sommer.

Errechnet man aus den N-min-Werten mit Hilfe des Wassergehalts die Konzentrationen in der Bodenlösung und vergleicht diese mit gleichzeitig gemessenen Konzentrationen im Poren- und Dränwasser, so findet man eine hohe Korrelation von etwa 0.7–0.8. Die Korrelation ist allerdings nicht so gut, daß Saugkerzenmessungen durch N-min-Messungen ersetzt werden könnten. Die Steigung der Regressionsgeraden ist außerdem deutlich von 1 verschieden.

Zurückzuführen sind diese Unterschiede möglicherweise auf die Konzentrationsverteilung im Porenquerschnitt sowie auf schnellen Wassertransport im Makroporensystem.

Mittlere Nitratkonzentrationen

Entscheidend für die Ab- bzw. Anreicherung des Grundwassers mit Nitrat sind nun nicht die aktuellen Konzentrationen und Austräge, sondern letztlich die mittle-



Abb. 6: N-min-Gehalte in 60-90 cm/Platzhof.

ren Konzentrationen, d. h. die Gesamtausträge dividiert durch Gesamtversickerung. Diese wurden für den Standort Raboldshausen, an dem in den 70iger Jahren ähnliche Untersuchungen wie am Platzhof durchgeführt wurden, für die verschiedenen Jahre errechnet.

In der Tabelle sind die mittleren Konzentrationen in mg/l angegeben. Nur in wenigen Fällen erreicht die mittlere Konzentration bedenkliche Werte.

|      |     | Parze | ellen |    |
|------|-----|-------|-------|----|
| Jahr | D 8 | D 24  | TL    | K0 |
| 1968 | 4   | 6     | 8     | _  |
| 1969 | 12  | 13    | 18    | _  |
| 1970 | 14  | 12    | 16    | —  |
| 1971 | 33  | 24    | 40    | 52 |
| 1972 | 21  | 29    | 32    | 32 |
| 1973 | 15  | 24    | 24    | 22 |
| 1974 | 6   | 7     | 7     | 6  |

## Tab. 1: Mittlere Nitratkonzentrationen / Raboldshausen Mittlere NO<sub>3</sub>-Konzentration im Dränwasser

512

# Schriftenverzeichnis

- MELUF (1982): Pressemitteilung des Ministeriums für Ernährung, Landwirtschaft, Umwelt und Forsten vom 25. 12. 1982.
- PARASHER, C. D. (1973): Auswirkungen der Gefüge-Melioration eines Acker-Pseudogley aus Löss über Keuperton auf dessen Standorteigenschaften. — Diss. Univ. Hohenheim: 93 S.; Hohenheim.
- WEHRMANN, J., H. C. & SCHARPF (1979): Der Mineralstickstoffgehalt des Bodens als Maßstab für den Stickstoffdüngerbedarf (N-min-Methode) Plant and Soil, 52: 109—126; Den Haag.

·

.

·

# Wechselwirkung von Grundluft und Sickerwasser in carbonatischen Schottern der Münchener Schotterebene

Broder Merkel, Lorenz Eichinger, Gabriel Nemeth, Rudolf Prömper & Peter Udluft \*)

Hydrometry, soil gas, seepage water, leaching, nitrates, nitrites, ammonium, sulfates, carbon, dioxide, C 13, C 14, gravel, carbonate, solution, groundwater

Alpenvorland (Munich Gravel Plain), Bavaria

K u r z f a s s u n g : Im Bereich der Münchener Schotterebene werden seit 1982 kontinuierlich Sickerwasser- und Bodengasproben aus Tiefen zwischen 0,2 und 9 m gewonnen und untersucht. Aus den gemessenen Konzentrationen der Stickstoff-, Schwefel- und Kohlenstoffspecies im Sickerwasser und im Bodengas sowie aus den mit Hilfe von Druckaufnehmertensiometern gemessenen Sickerwasserraten wird eine Jahresbilanz für die drei Speciesgruppen durchgeführt.

#### [Interaction between Soil Gas and Seepage Water within Carbonatic Gravels of the Munich Gravel Plain]

A b s t r a c t : In the area of the Munich Gravel Plain seepage water and soil-gas samples from depths between 0.2 and 9 m have been continuously collected and analysed since 1982. With the measured concentrations of nitrogen-, sulphur- and carbon-species in seepage water and soil-gas and with the seepage water velocity monitored using pressure transducer tensiometer an annual balance calculation was made for the three groups.

# 1. Einleitung

Auf dem Gelände des Institutes für Wasserchemie der Technischen Universität München sind die quartären Kiese der Münchner Schotterebene durch einen begehbaren Schachtbrunnen für Probenahmen und Messungen in der ungesättigten Zone zugänglich (MERKEL et al. 1982). Seit 1982 werden hier neben bodenphysikalischen

<sup>\*)</sup> Anschrift der Autoren: Dr. B. MERKEL, Dipl. Geol. G. NEMETH, Dipl. Geogr. R. PRÖMPER, Priv. Doz. Dr. P. UDLUFT, Lehrstuhl für Hydrogeologie und Hydrochemie, Technische Universität München, Marchioninistr. 17, 8000 München 70.

Dr. L. EICHINGER, GSF-Institut für Radiohydrometrie, 8042 Neuherberg b. München.

Parametern (Temperatur, Saugspannung) kontinuierlich Sickerwasser- und Bodengasproben bis zu Tiefen von 9 m gewonnen. Im Bodengas werden die Gehalte an  $CO_2$  und  $O_2$ , im Sickerwasser Temperatur und Leitfähigkeit gemessen und auf Datenträgern aufgezeichnet. Haupt- und Nebenbestandteile sowie Isotopengehalte im Sickerwasser und im Bodengas werden, soweit die Probenmengen ausreichen, wöchentlich bestimmt. Auf Grund der hohen zeitlichen Auflösung der Messungen ist es möglich, eine Bilanzierung für Stickstoff, Schwefel und Kohlenstoff im Bereich der ungesättigten Zone durchzuführen.

Im Bereich des begehbaren Schachtbrunnens beträgt die Mächtigkeit der carbonatischen Schotter 13 m. Der Boden besteht aus einer ca. 40 cm mächtigen braunen Rendzina unter früherer Ackernutzung, die seit 15 Jahren als Rasenfläche genutzt wird. Der Standort wird nicht gedüngt, so daß der Eintrag von Stickstoff, Schwefel und Kohlenstoff ausschließlich über die Atmosphäre erfolgt. Meßtechnisch erfaßt werden nur die wässtigen Depositionen.

# 2. Stickstoff-Spezies

Die Abbildung 1 zeigt die Tiefenprofile der Konzentrationen von Ammonium  $(NH_4^+)$ , Nitrit  $(NO_2^-)$  und Nitrat  $(NO_3^-)$  im Sickerwasser. Es handelt sich bei den aufgetragenen Werten um Mittelwerte aus 70-130 Analysen je Tiefe, jeweils unterschieden nach Sommer- und Winterhalbjahr. Die Konzentrationen der im Sickerwasser gemessenen Stickstoffspecies NH4+, NO2- und NO3- unterscheiden sich jeweils um eine Zehnerpotenz. Zusätzlich sind in Abbildung 1 die mittleren Konzentrationen von NH4<sup>+</sup> und NO3<sup>-</sup> im Niederschlagswasser des Standortes eingezeichnet, wobei eine Anreicherung durch Verdunstung (ca. 60 % des Niederschlags) berücksichtigt ist. Sehr deutlich zeigt sich, daß bereits in einer Tiefe von 20 cm der größte Teil des atmosphärisch eingetragenen Stickstoffs umgewandelt bzw. in der Biomasse eingebaut ist. Ammonium wird durch die relativ starke Fixierung an Austauscherplätzen des Bodens dem Sickerwasser entzogen und direkt in den biologischen Kreislauf einbezogen, während NO<sub>2</sub><sup>-</sup> eine Zwischenstufe der Nitrifizierung bzw. Denitrifizierung mit kurzer Verweilzeit in der wässrigen Phase darstellt. Die relativ niedrigen NO2-- und NO3--Konzentrationen in der oberen Zone bis 2 m Tiefe weisen darauf hin, daß der Stickstoff hier bei hoher Bioaktivität vorwiegend in der Biomasse fixiert ist; der Umbau organischer Substanz erfolgt hauptsächlich unmittelbar unter Umgehung der wässrigen Phase.

In der darunter liegenden Zone dominiert der Abbau organischer Substanz bzw. von fixiertem  $NH_4^+$ . Auffällig ist das Ansteigen der Nitritkonzentration in den Tiefen von 3.5 und 6 m: offenbar können hier die Nitrifizierer der 2. Stufe ( $NO_2^-$  zu  $NO_3^-$ ) vorübergehend mit dem Abbau des angelieferten  $NO_2^-$  nicht Schritt halten, sei es durch ungenügendes C-Angebot (vgl. DOC-Tiefenprofil, Abbildung 2) oder durch Sauerstoffmangel in einem weniger stark oxidierenden Milieu. Während das Nitrit bis zum Grundwasser weitgehend abgebaut wird, bleiben die Nitratkonzentrationen ab 6 m Tiefe ziemlich konstant und werden ins Grundwasser ausgewaschen. Parallel zu diesen Nitrifikationsprozessen entstehen gleichzeitig in anaeroben Mikroporen durch Denitrifikation die gasförmigen Produkte  $NO_2$ ,  $N_2O$  und  $N_2$ .



Abb. 1: Tiefenprofil der Konzentrationen von Ammonium, Nitrit, Nitrat und Sulfat im Sickerwasser. (Mittelwerte aus 70 bis 130 Messungen je Tiefe).

Es ist wichtig zu bemerken, daß Nitratbestimmungen im Sickerwasser der ungesättigten Zone zur Abschätzung der Grundwasserbelastung nur dann zu exakten Schlüssen führen können, wenn die Proben in ausreichender Tiefe genommen werden. Im vorliegenden Fall stellt sich ein relatives Gleichgewicht erst bei ca. 6 m Tiefe ein. Eine Probenahme bei beispielsweise 2 m würde zu Fehlschlüssen führen, obwohl der "eigentliche" Boden nur eine Mächtigkeit von ca. 40 cm hat.

# 3. Schwefel-Spezies

Das Tiefenprofil der im Sickerwasser gemessenen Sulfatkonzentrationen ist im rechten Teil der Abbildung 1 zu sehen. Der Niederschlagseintrag von Sulfat wird, ebenso wie der von Ammonium und Nitrat, bereits in den obersten 20 cm weitgehend aus der flüssigen Phase entfernt und in Biomasse eingebaut bzw. an mineralische Bodenaggregate sorbiert, so daß die durchschnittliche Sulfatkonzentration in 20 cm Tiefe nur 2 mg/l beträgt gegenüber ca. 8 mg/l im obersten Bereich des Bodens (Niederschlags-Eintrag). Die Zunahme des Sulfats im Sickerwasser bis in eine Tiefe von 3,5 m ist nicht geogenen Ursprungs (MERKEL 1978) sondern ergibt sich aus dem Abbau organischer Substanz (vergl. DOC-Tiefenprofil in Abbildung 2) und der gleichzeitigen Freisetzung und Oxidation des in ihr enthaltenen Schwefels. Der leichte Rückgang von 6 bis 9 m um ca. 1 mg/l kann auf Reduktionsvorgänge in anaeroben Mikroporen und Bildung von H<sub>2</sub>S zurückgeführt werden.



Abb. 2: links: Tiefenprofil der DOC-Gehalte im Sickerwasser für Sommer- und Winterhalbjahre (Mittelwette) rechts: Tiefenprofil der CO<sub>2</sub>-Produktionsraten, berechnet aus dem DOC-Abbau (Piston-Flow-Modell).

# 4. Kohlenstoff-Spezies

Die Zusammensetzung der Sickerwässer wird durch die Carbonat- und Dolomitlösung dominiert, die vom  $CO_2$ -Partialdruck der Bodenluft gesteuert wird. Der Gehalt an Hydrogencarbonat variiert im Jahresverlauf zwischen 180 und 360 mg/l mit jahreszeitlich wechselnden Maxima. Die Härtebildner Calcium und Magnesium unterscheiden sich im Tiefenprofil deutlich voneinander: während die Magnesium-Konzentrationen auf Grund der langsamen Lösungskinetik bis in eine Tiefe von etwa 3.5 m nahezu kontinuierlich zunehmen, entsprechen die Calcium-Konzentrationen im wesentlichen den  $CO_2^{--}$  bedingten Variationen. Der pH-Wert im Sickerwasser reicht von pH 7,2 bis pH 8,3 in Abhängigkeit vom aktuellen  $CO_2$ -Partialdruck.

Die Produktion von  $CO_2$  erfolgt durch Respiration von Pflanzenwurzeln und Mikroorganismen, wobei im hier untersuchten Standort die  $CO_2$ -Produktion im wesentlichen durch Mikroorganismen bedingt sein dürfte. Die Produktivität der Mikroorganismen ist abhängig von der Bodentemperatur, dem Wasserangebot und der Verfügbarkeit organischer Substanz. Die organische Substanz kann in partikulärer und in gelöster Form im Sickerwasser (DOC) enthalten sein. Die Bestimmung der Variabilität des Angebots organischer Substanz in partikulärer Form ist nicht durchführbar. Die Abbildung 2 zeigt dagegen die Veränderung des DOC-Gehalts im Sickerwasser mit der Tiefe in Abhängigkeit von Sommer- und Winterhalbjahr. Es zeigt sich dabei jeweils eine exponentielle Abnahme mit der Tiefe; keineswegs ist aber der Abbau des DOC auf die oberste Bodenzone (40 cm) beschränkt. Im rechten Teil der Abbildung 2 ist die Tiefenverteilung der CO<sub>2</sub>-Produktion dargestellt. Sie wurde mit Hilfe eines Piston-Flow-Modells unter Annahme einer jährlichen Grundwasserneubildung von 400 mm berechnet. Danach ergibt sich eine CO<sub>2</sub>-Produktion aus dem DOC des Sickerwassers von 8,5 g/m<sup>2</sup> a für den Bereich von 20 cm bis zum Grundwasserspiegel in 13 m Tiefe unter Annahme eines DOC-Inputs lediglich im Bereich von 0 bis 20 cm Tiefe.

Die Abbildung 3 zeigt die Tiefenverteilungen der monatlichen Mittelwerte von  $CO_2$  im Bodengas. Minimalwerte von ca. 0,3 Vol % werden in den Monaten Januar und Februar erreicht. In den Sommermonaten bilden sich Maxima im Bereich von 1 und 6 m aus. Das von Mikroorganismen gebildete  $CO_2$  wird einerseits zur Carbonatlösung verbraucht, zum überwiegenden Teil diffundiert es aber in Richtung Atmosphäre. Die aus dem Boden diffundierende Gasmenge kann mit Hilfe der FICK'schen Diffusionsgesetze bei Kenntnis des spezifischen Diffusionskoeffizienten D' berechnet werden.



Abb. 3: Jährliche Änderung der Tiefenverteilung von  $CO_2$  im Bodengas (Mittelwerte aus ca. 13.000 Meßwerten je Tiefe).



Abb. 4: Tiefenprofil der Methankonzentrationen im Bodengas, Mittelwerte mit einfacher Standardabweichung.

Die Abbildung 4 zeigt die Tiefenverteilung der Mittelwerte (15–17 Messungen je Tiefe) der Methan-Konzentrationen im Bodengas mit der Standardabweichung vom Mittelwert. Die Messungen erfolgten mit einem Gaschromatographen bei einer Meßgenauigkeit von  $0,1 \cdot 10^{-6}$  (cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/cm<sup>3</sup> Luft). Es ist eine deutliche CH<sub>4</sub>-Abnahme von im Mittel  $1,4 \cdot 10^{-6}$  in 0,2 m Tiefe auf  $0,35 \cdot 10^{-6}$  in 1 m Tiefe mit einem signifikanten Anstieg bis auf 0,73  $10^{-6}$  in 6 m Tiefe festzustellen.

Der relativ hohe  $CH_4$ -Gehalt im obersten Bodenbereich ist auf diffusiven Eintrag von atmosphärischem  $CH_4$  (Gehalt der Atmosphäre ca.  $2 \cdot 10^{-6}$ ) zurückzuführen. Dieses Methan wird aber sehr rasch mikrobiell zersetzt. Der Anstieg ab 1 m Tiefe wird auf bakteriellen Abbau von organischen Substanzen im Mikromilieu von "dead end" Poren bei teilweiser O<sub>2</sub>-Unterversorgung zurückgeführt. Diese Produktion von Methan deckt sich mit der Zunahme der Nitrit- und Nitratkonzentrationen in dem Bereich von 3-6 m. Sowohl das Auftreten von Methan als auch von Nitrit können als eindeutige Indikatoren für die Anwesenheit von anaeroben Mikroorganismen interpretiert werden.

# 4.1. <sup>14</sup>C - und <sup>13</sup>C - Gehalte

Der im Bodengas und im Sickerwasser vorhandene anorganische Kohlenstoff ist zum Teil biogener Herkunft, zum Teil stammt er aus dem Carbonatgestein. Beide Quellen unterscheiden sich in ihrem Kohlenstoffisotopengehalt deutlich voneinander. So kann für den Untersuchungszeitraum für das von den Pflanzen freigesetzte CO<sub>2</sub> ein mittlerer <sup>14</sup>C-Gehalt von 125 % modern — ähnlich dem <sup>14</sup>C-Gehalt der Atmosphäre — angesetzt werden. Die Carbonate können als <sup>14</sup>C-frei angenommen werden. Der <sup>13</sup>C-Gehalt des organischen Anteils im Boden liegt bei —27,0  $\delta^{13}$ C-%, der des Carbonats bei etwa + 1  $\delta^{13}$ C-%.

In der Abbildung 5 sind die aus 2 bis 4 Messungen je Horizont gemittelten <sup>14</sup>C-Gehalte des Bodengas-CO<sub>2</sub> mit maximalem und minimalem Meßwert sowie die <sup>14</sup>C-Gehalte des DIC (Dissolved Inorganic Carbon) von drei Sickerwasserproben aus drei verschiedenen Tiefen dargestellt. Dabei zeigt sich, daß die mittleren <sup>14</sup>C-Gehalte im Bodengas-CO<sub>2</sub> der einzelnen Horizonte untereinander wie auch der mittlere <sup>14</sup>C-Gehalt im DIC des Sickerwassers nicht voneinander unterscheidbar sind. Daraus folgt, daß Bodengas-CO<sub>2</sub> und DIC des Sickerwassers isotopisch im Gleichgewicht stehen.

Die Abbildung 6 zeigt die <sup>13</sup>C-Gehalte des organischen Anteils im Boden (-27,0%, Mittelwert aus 9 Bestimmungen), des Bodengas-CO<sub>2</sub> und des DIC im



Abb. 5: <sup>14</sup>C-Gehalt im  $CO_2$  der Grundluft (Bandbreite der maximalen und minimalen Werte) und von im Sicker- und Grundwasser (GW) gelöstem anorganischem Kohlenstoff.



Abb. 6: <sup>13</sup>C-Gehalt von Pflanzen, Bodengas-CO<sub>2</sub> und von im Sicker- und Grundwasser (GW) gelöstem anorganischem Kohlenstoff mit einfacher Standardabweichung.

Sickerwasser. Im Bodengas-CO<sub>2</sub> zeigen sich mit Ausnahme von Horizont 0,2 m Tiefe für die verschiedenen Tiefen einheitliche  $\delta^{13}$ -C-Werte. In 0,2 m Tiefe kann ein Teil des CO<sub>2</sub> über Grobporen aus der Atmosphäre ( $\approx -8 \delta^{13}$ C-%) angesaugt worden sein und somit zu höheren  $\delta^{13}$ C-Werten geführt haben. Der über alle Messungen gemittelte Wert des Bodengas-CO<sub>2</sub> liegt bei -23,5 % und ist deutlich höher als der in organischen Proben gemessene  $\delta^{13}$ C-Wert.

Die  $\delta^{13}$ C-Mittelwerte des Sickerwassers aus den verschiedenen Horizonten liegen zwischen —15 und —12,6 % (5—49 Proben je Horizont). Ein über alle entnommenen Proben gemittelter Wert liegt bei —13,8 %. Dieser Wert ist ähnlich den an Grundwasserproben dieses Untersuchungsgebietes gemessenen Werten.

#### 5. Bilanzierung

5.1. Stickstoff- und Schwefel-Spezies

Für die Bilanzierung von Stickstoff und Schwefel werden folgende Vereinfachungen festgelegt:

a) Es wird keine langfristige Vorratsänderung berücksichtigt.

b) Die Ernteentzüge des regelmäßig gemähten und zum überwiegenden Teil auf der Fläche verteilten Grases werden dem gasförmigen Austrag zugerechnet.

c) Der N-Eintrag durch biologische N-Fixierung liegt in der Größenordnung von einigen mmol $/m^2 \cdot a$  (POSTGATE 1982) und wird vernachlässigt.

d) Der bei der Verwitterung freigesetzte geogene Schwefel liegt für die Hauptkomponenten der anstehenden Carbonatschotter nach Lösungsversuchen (MERKEL 1978) unter 1 mg/l Sulfat. Dieser Anteil wird vernachlässigt.

e) Es werden lediglich wässrige Depositionen berücksichtigt.

Es zeigt sich, daß der Niederschlagseintrag den Austrag ins Grundwasser beim Stickstoff um 100 %, beim Schwefel um 50 % übersteigt, so daß mit einem entsprechenden Austrag in gasförmiger Form gerechnet werden muß. Während gasförmige Stickstoffemissionen aus Böden seit langem bekannt und für verschiedene Ökosysteme zahlenmäßig belegt sind, existieren für gasförmige Schwefelemissionen (H<sub>2</sub>S, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S, CH<sub>3</sub>SH, COS und CS<sub>2</sub>) von Landböden nur wenige Messungen. Nach CRUTZEN (1983) liegen die wenigen Messungen im Bereich von 0,5 bis 10 mmol/m<sup>2</sup> · a, so daß der Gasaustrag in München-Großhadern mit 10 mmol/m<sup>2</sup> · a an der Obergrenze des Variationsbereiches liegt. Dieses scheint bei einer Mächtigkeit der ungesättigten Zone von 13 m durchaus möglich, da eine sehr große Reaktionsgrenzfläche zwischen anaeroben und aeroben Kompartimenten vorhanden ist, und somit gute Voraussetzungen für die Schwefelreduktion einerseits und den Gastransport andererseits gegeben sind. Die Abbildung 7 zeigt in Form von Säulendiagrammen die prozentuale molare Verteilung der einzelnen Hauptkomponenten für die drei Elementgruppen. Dabei sind Eintrag und Austrag jeweils als 100 % aufgetragen.

# 5.2. Kohlenstoff-Spezies

Um die aus dem Boden diffundierende Gasmenge aus dem Konzentrationsgradienten bestimmen zu können, muß der spezifische Diffusionskoeffizient D' bekannt sein. Dieser ist eine gesteinsspezifische Konstante, die in hohem Maße vom aktuellen Wassergehalt des Lockergesteins abhängig ist. Für die quartären Schotter kann nach MERKEL (1983) der spezifische Diffusionskoeffizient für CO<sub>2</sub> durch die empirische Beziehung

$$D' = \frac{0.02}{1 + e^{-1.84 \ln (\psi) + 8.52}}$$
(1)

 $D' = Diffusionskoeffizient (cm^2/s)$ 

 $\psi$  = Saugspannung (hPa)



Abb. 7: Bilanz der j\u00e4hrlichen Stoffums\u00e4tze f\u00fcr C, N und S am Schachtbrunnen in M\u00fcnchen Gro\u00dfhadern (alle Angaben in mol/m<sup>2</sup> · a).

approximiert werden. Durch Einsetzen der im 2 Stunden Takt gemessenen Saugspannungswerte können mit genügend hoher zeitlicher Auflösung die Veränderungen des Diffusionskoeffizienten nachgebildet werden und die  $CO_2$ -Diffusion berechnet werden. Für den Standort München-Großhadern ergibt sich nach dieser Berechnung ein  $CO_2$ -Transport vom Boden in die Atmosphäre von ca. 360 g/m<sup>2</sup> · a. Weitere 40 g/m<sup>2</sup> · a an  $CO_2$  werden für die Carbonatlösung durch das Sickerwasser verbraucht. Ein Vergleich der Gesamtproduktion an  $CO_2$  mit dem Anteil, der direkt aus dem DOC des Sickerwassers stammt, zeigt, daß dieser nur ca. 2,5 % ausmacht. De facto dürfte dieser Anteil aber höher sein; es muß also mit einem Eintrag von DOC in das Sickerwasser auch in Tiefen von mehr als 20 cm durch Zersatz partikulärer organischer Substanz gerechnet werden.

Als Quellen für gasförmigen und gelösten anorganischen Kohlenstoff sind der organische Anteil [Or] und der carbonatische Anteil [Ca] in der wasserungesättigten Zone zu sehen. Senkenterme sind das in das Grundwasser eintretende Sickerwasser mit dem DIC sowie das in die Atmosphäre austretende  $CO_2$  [ $CO_{2g}$ ].

Daraus ergeben sich für <sup>14</sup>C- und <sup>13</sup>C-Betrachtungen folgende Beziehungen:

$$[DIC] \cdot {}^{14}C_{DIC} + [CO_{2g}] \cdot {}^{14}C_{g} = [Or] \cdot {}^{14}C_{org} + [Ca] \cdot {}^{14}C_{ca}$$
(2)

$$[DIC] \cdot \delta^{13}C_{DIC} + [CO_{2g}] \cdot \delta^{13}C_{g} = [Or] \cdot \delta^{13}C_{org} + [Ca] \cdot \delta^{13}C_{ca}$$
(2')

mit

$$[Ca] = 1/2 [HCO_3^{-}]$$
(3)

$$[CO_{2g}] = [Or] - [DIC] + 1/2 [HCO_3^-]$$
 (4)

$${}^{14}C_{\text{DIC}} = {}^{14}C_{\sigma} + \epsilon \left[{}^{14}C\right] \tag{5}$$

wobei  $\epsilon$  [<sup>14</sup>C]  $\approx$  2 % modern ist.

Unter der Annahme einer Sickerrate von z. B. 330 mm/am<sup>2</sup> und einem mittleren DIC- und HCO<sub>3</sub>-Gehalt von 5 bzw. 4,5 mmol/l ergibt sich aus den Gleichungen (1), (2), (3) und (4) eine CO<sub>2</sub>-Produktionsrate aus der organischen Quelle von 8,2 mol/ $m^2a$ . Diese aus den gemessenen <sup>14</sup>C-Gehalten berechnete Produktionsrate von 8,2 mmol/m<sup>2</sup> a deckt sich sehr gut mit der aus der CO<sub>2</sub>-Diffusion und der Carbonatlösung berechneten CO2-Produktion von 400 g/m2a. Aus der Bilanz folgt, daß 92 % des im Bodengas-CO<sub>2</sub> und im DIC des Sickerwassers vorhandenen organischen Kohlenstoffes biogener Herkunft sind. Eine Abschätzung der CO2-Produktionsrate aus den Ergebnissen der <sup>13</sup>C-Gehaltsbestimmungen ergibt unter der Annahme, daß der δ<sup>13</sup>C-Wert im Bodengas- $CO_2$  gleich dem des in die Atmosphäre austretenden  $CO_2$  ist, eine wesentlich niedrige CO2-Produktionsrate. Das kann daran liegen, daß bei der CO2-Diffusion durch ein Diaphragma in ein gut durchmischtes Reservoir mit der Konzentration Null eine <sup>13</sup>C-Anreicherung um 4 % im Diaphragma auftritt (CRAIG 1954), das in die Atmosphäre diffundierende CO<sub>2</sub> also bis zu 4  $\delta^{13}$ C-% leichter als das Bodengas-CO<sub>2</sub> ist. Auf Grund dieser Fraktionierung ergibt sich aus Gleichung (2) bis (5) ein mittlerer  $\delta^{13}$ C-Wert für das in die Atmosphäre austretende CO2 von -27,2%. Das in die Atmosphäre austretende CO<sub>2</sub> wäre somit im Mittel um 2.7  $\delta^{13}$ C-% gegenüber Bodengas-CO<sub>2</sub> abgereichert.

# 6. Zusammenfassung

Die Transportprozesse und Umsetzungen, denen die Bioelemente C, N und S in ihren Kreisläufen zwischen Atmosphäre und Grundwasser unterworfen sind, zeigen deutlich, daß biologischen Prozessen im gesamten Bereich der wasserungesättigten Zone erhebliche Bedeutung für den Stoffhaushalt zukommt. Der Hauptanteil des Niederschlagseintrags an Stickstoff und Schwefel wird im Bereich des Untersuchungsgebietes bereits in den obersten Zentimetern des Bodens biologisch umgesetzt und/oder festgelegt. Der Abbau organischer Substanz erstreckt sich über einen mehrere Meter mächtigen Bereich und ist nicht auf die belebte Bodenzone beschränkt. Dem Austrag von gasförmigen Abbauprodukten kommt dabei eine besondere Bedeutung zu. Mit Hilfe von Isotopengehaltsbestimmungen konnte die  $CO_2$ -Bilanz des Standortes verifiziert werden.

# 7. Dank

Die Arbeiten wurden zum Teil durch Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert (UD 3/8-x).

## 8. Schriftenverzeichnis

- CRAIG, H. (1954): Carbon-13 in plants and the relationship between Carbon-13 and Carbon-14 in nature. J. Geology, 62: 115—149, 2 Abb., 2 Tab.; Chicago.
- CRUTZEN, P. J. (1983): Atmospheric Interactions Homogeneous Gas Reactions of C, N and S Containing Compounds. — In: The Major Biochemical Cycles and Their Interactions. SCOPE 21. Hrsg.: B. Bolin, R. B. Cook: 67—114, 1 Abb., 3 Tab., Chichester (Wiley & Sons).
- MERKEL, B. (1983): Untersuchungen zum Kohlenstoffhaushalt im gesättigten und ungesättigten Bereich quartärer Carbonatschotter. — Hydrochem. hydrogeol. Mitt., 6: 219 S., 60 Abb., 27 Tab.; München.
  - -, NEMETH, G., UDLUFT, P. & GRIMMEISEN, W. (1982): Hydrogeologische und hydrochemische Untersuchungen in der ungesättigten Zone eines Kies-Grundwasserleiters. – Z. Wasser Abwasser Forsch., 15: 191–195, 6 Abb., 1 Tab.; Weinheim.
- MERKEL, B. (1978): Hydrogeologische Untersuchungen im Schwarzenbachtal bei Lenggries unter besonderer Berücksichtigung hydrochemischer Aspekte. — Dipl.-Arb. Fachbereich Chemie, Biologie und Geowissenschaften TU München: 93 S., 29 Abb., 4 Tab.; München. — [Unveröff.].
- POSTGATE, J. R. (1982): The Fundamentals of Nitrogen Fixation. 252 S.; Cambridge (Cambridge University Press).

# Nährstoffausträge im hydrologischen Jahr 1983/84 aus Pelosol-Landschaften der Baar

RICHARD VEIT, VOLKER SCHWEIKLE & MOUNIR BANOUB\*)

Pelosol, pseudogley, leaching, nutrients, nitrates, phosphate, K, adsorption, feu, accumulation, drainage patterns.

Southwestern German Hills (Baar), Baden-Wurttemberg TK 25: Nr. 8117

K u r z f a s s u n g : Aus Mergel-Pelosol- bis Pelosol-Pseudogley-Bodenschaften unterschiedlichen Waldanteils (26 bzw. 74 % Wald) wurden je ha und Jahr aus den Waldlandschaften die 1,5-fache Masse an PO<sub>4</sub>-P, die 2,2-fache Masse an Nitrat-Stickstoff und die 4,2-fache Masse an Kalium ausgetragen. Die Nährstoffe wurden in ein Niedermoor eingetragen, in dem sie nicht akkumuliert werden, da die Torfe abgebaut werden.

#### [Export of Nutrients in the Hydrologic Year 1983/84 from Pelosol-Soilscapes of the Baar]

A b s t r a c t : From marly Pelosol to Pelosol-Pseudogley-Soilscapes with varied portions of forested area (26 and 74 % forested area, resp.) has been exported per ha and a from the mainly forested area the 1,5 fold mass of  $PO_4$ -P, the 2,2 fold mass of  $NO_3$ -N and the 4,2 fold mass of K. The nutrients has been imported in a fen, where they are not accumulated due to the decomposition of the peat.

## 1. Einleitung

Die Frage war:

1) in welchem Umfang Landschaftsnutzung Pflanzennährstoffgehalte in Vorflutern bestimmt,

2) ob die Pflanzennährstoffgehalte der Vorfluter beim Passieren eines Niedermoores verändert werden und

3) ob Prognosen zum Nährstoffexport aufgrund von Kenntnissen zur Verbreitung und Qualität der Böden richtig sind.

<sup>\*)</sup> Anschrift der Autoren: Dr. M. BANOUB, Dr. V. SCHWEIKLE, R. VEIT, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Griesbachstr. 3, 7500 Karlsruhe 21.

## 2. Methodik

2.1. Untersuchte Landschaft

- Lage: Das Untersuchungsgebiet liegt im Bereich 8° 31′ bis 8° 36′ östlicher Länge und 47° 49′ bis 47° 53′ nördlicher Breite in Höhen über NN von 700 bis 900 m.
- Klima: Der durchschnittliche Jahresniederschlag beträgt 870 mm, die durchschnittliche Jahrestemperatur um 7°C. Frostfreie Monate in den Senken gibt es nicht.
- Gestein: Es stehen Mergeltone bis Tonmergel mit und ohne Kalksteinbänke, gebankte, verkarstete Kalksteine und Kalkschotter über Mergelton bis Tonmergel an. Am Hangfuß und in der Aue liegen tonige, ± karbonatische Sedimente. Senken sind fast immer vermoort.
- Nutzung: Die Nutzung im Einzugsgebiet der Vorfluter ist wie folgt:

|                        |            | Wald             | Grünland               | Acker            | Siedlung <sup>1</sup> ) | Summe     |
|------------------------|------------|------------------|------------------------|------------------|-------------------------|-----------|
| Vorfluter              |            |                  |                        | ha (%)           |                         |           |
| Mühlen-<br>graben      | a)<br>b)²) | 211(26)<br>6(26) | 309(38)<br>10(38)      | 269(33)<br>8(33) | 29(3)<br>1(3)           | 818<br>25 |
| Wolfental              |            | 117(69)          | 23(14)                 | 4(2)             | 26(15)                  | 170       |
| Krebsbach              |            | 225(74)          | 30(10)                 | 49(16)           | 0(0)                    | 304       |
| Aitrach <sup>3</sup> ) |            | 55(39)           | 41(29) <sup>4</sup> )  | 43(31)           | 1(1)                    | 140       |
| Graben <sup>5</sup> )  |            | 352(65)          | 113(21) <sup>6</sup> ) | 53(10)           | 26(4)                   | 544       |

Auf Ackerflächen überwiegen Getreide- und Feldfutterbau. Erosionsfördernde Früchte wie Mais und Rüben fehlen wegen der kühlen Sommer und/oder der ungünstigen Bodenbedingungen.

2.2. Methoden

Bodenkartierung: Nach der Kartieranleitung der geologischen Landesämter (1971) im Maßstab 1:25 000.

<sup>1)</sup> Anschluß an die öffentliche Entwässerung; Abfluß in die Vorfluter nur bei Starkregen

<sup>2)</sup> Anteiliger Abfluß in's Ried (aus etwa 5 % der Fläche)

<sup>3)</sup> Einschließlich des Einzugsgebiets des Vorfluters Mühlengraben b)

<sup>4)</sup> Einschließlich Flugplatzgelände mit geringer Mineraldüngung

<sup>5)</sup> Einschließlich des Einzugsgebiets der Vorfluter Wolfental und Krebsbach

<sup>6)</sup> Einschließlich Niedermoor (Ödland) ohne Mineraldüngung

Bodenanalysen: Wasserleitfähigkeit und Porengrößenverteilung nach HARTGE (1971), Körnung, Gehalt an organischer Substanz und nasse K-Fixierung nach Schlich-TING & BLUME (1966), pflanzenverfügbares K und P im NH<sub>4</sub>-Laktat-Extrakt, Kationenaustauschkapazität nach RHOADES (1982).

*Wasseranalysen:* 15tägige Entnahme von Wasserproben, die gekühlt transportiert und bei  $-20^{\circ}$ C aufbewahrt wurden. Schätzen der Abflußraten aus Gerinnequerschnitt und Strömungsgeschwindigkeit nach Bos (1978). Wasseranalysen nach den deutschen Einheitsverfahren, und zwar NO<sub>3</sub>-N, PO<sub>4</sub>-P und K.

## 3. Ergebnisse

# 3.1. Böden

Auf Tonmergeln und Mergeltonen haben sich auf Plateaus Mergel-Pelosole, auf Kuppen und am Oberhang braune Mergel-Rendzinen bis Mergel-Pelosole, an Mittelhang Mergel-Pelosole bis Pelosole und am Unterhang Pseudogley-Pelosole entwickelt, die zur Senke hin in Pseudogley-Pelogleye (bis Niedermoor) übergehen. Auf Kalkschotter und Kalkstein dominieren in jeder Reliefposition braune Rendzinen.

Braune Rendzina

| Ah | 0— 5 cm  | graubraun, Krümel, Lehm, moderartiger Mull        |
|----|----------|---|
| Ba | 5—15 cm  | gelbbraun, Polyeder, lehmiger Ton                 |
| Bv | 15—20 cm | gelbbraun, kohärent, lehmiger Ton                 |
| С  | > 20 cm  | gebankter Kalkstein, Kalkschotter oder Mergeltone |

A- und B-Horizonte zusammen können (in seltenen Fällen) bis 50 cm mächtig sein. Sie sind in der Regel noch karbonathaltig. Genutzt werden die Braunen Rendzinen reliefabhängig als Acker auf Plateaus und flachen Hängen und als Wald an steileren Hängen. Bei lithogen hohem Eisengehalt (Fe-Oolithe) spielen die Farben ins Braunrot.

Mergelpelosol

| Ap0-20 cm    | braungrau, Feinpolyeder, lehmiger Ton, karbonathaltig            |
|--------------|--|
| Ba120—50 cm  | dunkelbraun, Polyeder bis Prismen, lehmiger Ton, karbonathaltig, |
|              | Konkretionen und Rostflecken                                     |
| Ba 2 5075 cm | hellbraun bis orange gefleckt, Prismen, sandiger Lehm bis Lehm,  |
|              | karbonathaltig   |
| Cv > 75 cm   | hellbraun bis orange gefleckt, kohärent, sandiger Lehm bis Lehm, |
|              | karbonathaltig   |

Mergelpelosole sind auf Fe-Oolith-reichem, karbonatreichem Gestein (Ornatenton) schwarz, auf Fe-Oolith-reichem, karbonatfreiem Gestein braunrot bis rot und ansonsten braun bis braungelb. Teilweise liegen im Solum Kalksteine oder Kalkschotter. Unter Wald ist die Horizontabfolge Ah (0-5 cm, Krümel), Ba wie oben. Trotz deutlicher Karbonatgehalte enthalten Ba-Horizonte Konkretionen, deren Menge zum Unterhang hin zunimmt.

# Pseudogley-Pelogley

| $Ah_1$ | 0—10 cm   | schwarzgrau, Krümel, lehmiger Ton                             |
|--------|-----------|---|
| $Ah_2$ | 10—25 cm  | braungrau, Polyeder bis Prismen, lehmiger Ton, karbonathaltig |
| Go-Bga | 25—70 cm  | dunkelbraun, Prismen, lehmiger Ton, karbonathaltig,           |
|        |           | Konkretionen  |
| Gor    | 70—90 cm  | dunkelbraun bis grau marmoriert, kohärent, lehmiger Ton,      |
|        |           | karbonathaltig, Konkretionen und Rostflecken                  |
| fAh-Go | r > 90 cm | schwarzgrau, kohärent, lehmiger Ton oder                      |
| fTh    | > 90 cm   | schwarz, Torf   |
|        |           |   |

Gley-Pelosole liegen in Senken und sind Pseudogleyen im GoBa-Horizont recht ähnlich.

Alle Böden sind grobporenreich trotz hoher Tongehalte, so daß Sickerwasset lateral in den Böden abfließen (sofern das Gestein dicht ist) und hinreichend lange im karbonathaltigen Milieu der Unterböden (sofern der Oberboden kalkfrei ist) strömen kann. In Senken mit kalkfreiem Oberbodenmaterial sind Sesquioxide akkumuliert. Alle Böden sind erosionsstabil. Die Versorgung der Böden mit pflanzenverfügbarem Phosphor ist unter Acker und Grünland besser als unter Wald, jedoch insgesamt nur mittel bis gering und mit pflanzenverfügbarem Kalium unter Acker und Grünland mittel bis sehr hoch und unter Wald gering. Die Kalium-Fixierung ist, auch bei karbonatreicheren Böden, hoch bis sehr hoch.

# 3.2. Vorfluter

Die Schüttung der Vorfluter folgt der Witterung.

Die Austräge betragen:

|              | К    | $NO_3-N$ | $PO_4$ -P | K   | NO3-N   | PO <sub>4</sub> -P |
|--------------|------|----------|-----------|-----|---------|--------------------|
| Vorfluter    |      | kg/a     |           |     | kg/ha.a |                    |
| Mühlengraben | 4500 | 2000     | 14        | 5,5 | 2,5     | 0,017              |
| Wolfental    | 620  | 240      | 3         | 3,8 | 2,8     | 0,015              |
| Krebsbach    | 390  | 1640     | 4         | 1,3 | 5,4     | 0,014              |
| Aitrach      | 260  | 290      | 2         | 1,8 | 2,1     | 0,014              |
| Graben       | 1700 | 2200     | 9         | 3,1 | 4,0     | 0,016              |

530

.
Danach sind die Austräge, auf die Fläche bezogen, bei P überall gleich, bei NO<sub>3</sub>-N aus Waldflächen und aus Niedermoorflächen höher als aus landwirtschaftlich genutzten Flächen und bei K aus landwirtschaftlichen Flächen höher als aus Waldflächen.

# 4. Diskussion

Aus Bodeneigenschaften und Nutzung war zu schließen, daß wasserlösliches P in den Böden als Kalzium und/oder  $R_2O_3$ -Phosphat fast vollständig gefällt wird, der Austrag also sehr gering ist. Prognose und geringe Phosphorgehalte in den Vorflutern stimmen überein.

Überraschend ist der hohe Nitrat-N Austrag aus dem überwiegend waldbaulich genutzten Einzugsgebiet des Krebsbaches gegenüber dem überwiegend landwirtschaftlich genutzten Einzugsgebiet des Mühlengrabens, bedingt wahrscheinlich durch verstärkte Zersetzung der organischen Substanz unter Wald infolge der trockenen Jahreswitterung.

Überraschend ist auch der hohe Kalium-Austrag besonders aus dem überwiegend landwittschaftlich genutzten Einzugsgebiet des Mühlengrabens. Eine Prognose, gestützt auf die K-Fixierungsrate bzw. den Tongehalt, hätte, auch bei K-gedüngten Flächen, geringere Austräge erwarten lassen. Wahrscheinlich wäre es günstiger, die K-Düngung nicht wie üblich im Herbst, sondern analog zu N im Frühjahr auszubringen, um K-Verluste zu verringern.

Zusammengehörige Vorflutsysteme sind der Mühlengraben, der zur Aitrach wird und Wolfental mit Krebsbach, die zum Graben werden. Beim System Mühlengraben-Aitrach sind Einträge und Austräge gleich. Zwischengeschaltet sind mit Mineralboden abgedeckte Niedermoortorfe, die die Ein- und Austräge nicht beeinflussen. Beim System Wolfental-Krebsbach-Graben wird das 1,5fache an K, das 1,2fache an NO<sub>3</sub>-N und das 1,25fache an PO<sub>4</sub>-P ausgetragen, obwohl das dazwischengeschaltete Niedermoor nicht gedüngt wird. Die erhöhten Austräge sind bedingt durch eine Torfzersetzung, was durch Vegetationsaufnahmen bestätigt worden ist.

# 5. Schriftenverzeichnis

- Arbeitsgem. Bodenkunde der geolog. Landesämter (Hrsg.) (1971): Kartieranleitung, Anleitung zur Herstellung der Bodenkarte 1:25000: 169 S.; Hannover.
- Bos, M. E. (1978): Discharge measurement structures. Laboratory hydraulics and catchment hydrology. Wageningen. The Nederlands.
- HARTGE, K. H. (1971): Die physikalische Untersuchung von Böden. Stuttgart (Enke).
- RHOADES, J. D. (1982): Cation Exchange Capacity, in Page, A. L. (ed) Methods of soil analysis. Agr. Series, 9: 149–158, Madison, Wisconsin (Am. Soc. Agr.).
- SCHLICHTING, E. & BLUME, H. P. (1966): Bodenkundliches Praktikum. Hamburg und Berlin (Paul Parey).

| Z. dt. geol. Ges. | 136 | 533—541<br>3 Abb., 4 Tab. | Hannover 1985 |
|-------------------|-----|---------------------------|---------------|
|                   |     |                           |               |

# Stoffbilanzen im Grundwasser eines Einzugsgebietes als Hilfsmittel bei Klärung und Prognose von Grundwasserqualitätsproblemen (Beispiel Fuhrberger Feld)

OTTO STREBEL, JÜRGEN BÖTTCHER & WALTER KÖLLE\*)

Protected well zones, drainage patterns, leaching, nutrients, nitrates, chlorides, sulfates, balance, groundwater, water quality, pollution Northwestern German Plain (Fuhrberg), Lower Saxony

TK 25: Nr. 3425

K u r z f a s s u n g : Zur Klärung quantitativer Grundwasserqualitätsprobleme (z. B. Stoffanlieferung an das Grundwasser und Stoffumsetzungen im Grundwasser) lassen sich Stoffbilanzen im Grundwasser heranziehen. Als Beispiel dienen Meßdaten für den Anströmungsstreifen eines Förderbrunnens im Fuhrberger Feld bei Hannover. Bei det Chloridbilanz ergibt sich eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Eintrag in das Grundwasser und Austrag mit dem geförderten Rohwasser. Die Nitratbilanz weist eine beträchtliche Senke für Nitrat im Grundwasser aus. Sie beruht auf einer mikrobiellen Denitrifikation (*Thiobacillus denitrificans*) mit reduzierten Schwefelverbindungen als Energiematerial. Bei dieser Reaktion wird Nitrat abgebaut und Sulfat gebildet. Die Sulfatbilanz ergibt einen Fehlbetrag von > 50 % des Eintrags, auch wenn die denitrifikationsbedingte Sulfatbildung einbezogen wird. Dieser Fehlbetrag wird quantitativ abgedeckt durch zusätzliche Nitrateinträge (bzw. nach Denitrifikation Sulfatmengen), die durch großflächige Umwandlung von Dauergrünland in Ackerland bedingt sind.

#### [The Use of Input-Output Balances of Solutes in Groundwater in a Recharge Area for Evaluation and Prediction of Groundwater Quality Problems]

A b s t r a c t : Input-output balances of solutes in groundwater can be very useful in solving quantitative problems of groundwater quality. This approach is applied to the recharge area of a water-supply well in the Fuhrberg area, near Hannover. The correspondence between input into the groundwater and output in extracted well water is fairly close in the case of chloride. The nitrate balance shows a considerable nitrate sink within the groundwater. This is due to microbial denitrification (*Thiobacillus denitrificans*) with reduced sulfur compounds as energy

<sup>\*)</sup> Anschrift der Autoren: Dr. O. STREBEL, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Stilleweg 2, 3000 Hannover 51. Dr. J. BÖTTCHER, Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung, Stilleweg 2, 3000 Hannover 51. Dr. W. Kölle, Stadtwerke Hannover AG/ Wasserwerke, Auf der Papenburg 18, 3000 Hannover 91.

source. By this reaction, nitrate is removed as gaseous nitrogen and sulfate is produced. The sulfate balance shows that the output is > 50 % higher than the input even if the sulfate produced by denitrification is included. The difference is equivalent to the amount of sulfate produced by an additional input of nitrate; this is caused by the ploughing of larger areas of permanent grassland and their conversion to arable land.

# 1. Einleitung

Bei der Auswirkung von diffusen, flächenhaft wirksamen Stoffeinträgen auf die Grundwasserqualität spielen sehr komplexe Zusammenhänge eine Rolle. Deshalb ist es oft schwierig, z. B. die Ursachen eines Konzentrationsanstiegs im Rohwasser eines Förderbrunnens quantitativ zu erfassen oder Prognosen über die weitere Entwicklung der Konzentration zu geben. Die Rohwasserqualität hängt ab von der Bodennutzungsverteilung im Einzugsgebiet, der boden- und nutzungsspezifischen Grundwasserneubildung und Stoffanlieferung an das Grundwasser und schließlich von chemisch-mikrobiellen Stoffumsetzungen im Grundwasser selbst. Eine Möglichkeit, den komplexen Gesamtzusammenhang wenigstens annähernd quantitativ zu erfassen, besteht in der Aufstellung von Stoffbilanzen im Grundwasser. Solche Stoffbilanzen im Grundwasser für Chlorid, Nitrat und Sulfat behandelt der folgende Beitrag.

# 2. Methoden und Untersuchungsgebiet

Unser Ansatz geht von einem räumlich abgegrenzten Grundwasserneubildungsgebiet aus, dem kein Fremdwasser zuströmt und dessen Grundwasserkörper aus inertem, unlöslichem Gesteinsmaterial aufgebaut ist. Für solche Bedingungen gilt die allgemeine Bilanzgleichung:

Stoffeintrag in das Grundwasser ± Stoffvorratsänderungen im Grundwasser (1) = Stoffaustrag mit dem Rohwasser

Ergibt sich ein Stoffbilanzdefizit, weist dies auf einen vielleicht zu niedrig angesetzten Stoffeintrag oder einen Quellterm im Grundwasser selbst hin. Ein Stoffbilanzüberschuß dagegen kann durch zu hohen Stoffeintrag oder einen Senkenterm im Grundwasser verursacht sein. Voraussetzung für einen Stoffbilanz-Ansatz sind also eine genaue Abgrenzung des Einzugsgebietes sowie zuverlässige Daten für die bodenund nutzungsspezifische Grundwasserneubildung und deren Stoffkonzentration und schließlich zuverlässige Daten über die geförderte Rohwassermenge und deren Stoffkonzentration.

Als Beispiel benutzen wir das Einzugsgebiet des Förderbrunnens 1 (Wasserwerk Fuhrberg der Stadtwerke Hannover) im Wassergewinnungsgebiet Fuhrberger Feld nordöstlich von Hannover. Es handelt sich um einen Lockergesteins-Grundwasserkörper im Bereich der Wietze-Niederung, der aus etwa 20 bis 30 m mächtigen Sanden und kiesigen Sanden des Quartärs besteht. Darin sind unregelmäßig verteilt braunkohleartige Geröllchen (überwiegend mit < 5 mm  $\emptyset$ ) und seltener größere Holzreste enthalten. Meist bilden Ton- und Tonmergelsteine der Kreide die Basis des Grundwasserkörpers (vgl. LILLICH et al. 1973). Je nach Grundwasserflurabstand sind in dem fein- bis mittelsandigen Ausgangsmaterial grundwassernahe Gley-Podsol- oder grundwasserferne Podsol-Böden ausgebildet (GROSSE & NIKLASCH 1969, 1970). Neben Wald, vor allem Kiefern- und kleineren Schwarzerlen-Beständen, haben Ackerflächen eine große Verbreitung. Der Grünlandanteil ist in den letzten 25 Jahren stark zurückgegangen und jetzt auf meist ortsnahe Restflächen beschränkt.



Abb. 1: Hydraulische Grenzen und Grundwasserfließrichtung für den Anströmungsbereich von Brunnen 1/Wasserwerk Fuhrberg

Der in Abb. 1 dargestellte Anströmungsbereich des Brunnens 1 mit einer Größe von 965 ha ist anhand detaillierter Grundwasserstandspläne von der nördlichen Wasserscheide bis zu einer südlichen Grundwassermeßstelle abgegrenzt. Er repräsentiert etwa 40 % der Gesamtfläche des Einzugsgebietes von Brunnen 1. Die nutzungsspezifische jährliche Grundwasserneubildung für diesen Bereich wurde mit einem mathematischen Simulationsmodell berechnet (vgl. WESSOLEK et al. 1985). Die direkte Probenahme aus dem obersten Grundwasserbereich (1 bis 2 dm unterhalb des Grundwasserspiegels, STREBEL et al. 1984), die mehrmals jährlich an 43 Punkten in den in Abb. 1 durch Balken gekennzeichneten Streifen erfolgte, liefert uns flächenrepräsentative mittlere Stoffkonzentrationen der jährlichen Grundwasserneubildung (Tab. 1). Es wird unterstellt, daß die Konzentrationen in den letzten 2 Jahrzehnten nicht wesentlich von diesen Daten abweichen. Für die Stoffanlieferung mit dem südlichen Grundwasserzustrom liegen Daten einer Grundwassermeßstelle mit ausreichender Schichtauflösung vor (vgl. Abb. 6 in BOTTCHER et al. 1985). Weitere Grundwasser. Fördetmengen und Stoffkonzentrationen des Rohwassers sind bekannt. Der Bilanzierungszeitraum beträgt 18 Jahre, nämlich die Periode von 1965 bis 1982.

|                                    | Chlorid | Konzentration mg<br>Nitrat | /l<br>Sulfat |
|------------------------------------|---------|----------------------------|--------------|
| Nadelwald (meist Kiefern-Bestände) | 22      |                            | 100          |
| Schwarzerlen-Bestände              | 13      | 33                         | 100          |
| Grünland                           | 10      | 25                         | 70           |
| Ackerland                          | 30      | 120                        | 58           |
| Ortschaft                          | 5       | 45                         | 100          |

bei Böden aus Mittel- bis Feinsand im Anströmungsbereich von Brunnen 1 (Daten für Grünland und Ortschaft sind Näherungswerte)

Tab. 1: Nutzungsspezifische mittlere Konzentrationen der jährlichen Grundwasserneubildung

# 3. Ergebnisse und Diskussion

Als erstes soll die Chlorid-Bilanz ermittelt werden. Chlorid entspricht am ehesten einem konservativen Stoff, d. h. Senken- oder Quellterme sollten ausgeschlossen sein. In Tab. 2 sind die einzelnen Posten der Chlorid-Bilanz aufgelistet. Der Chlorid-Eintrag setzt sich aus der Anlieferung mit der Grundwasserneubildung und aus dem Eintrag mit dem südlichen Grundwasserzustrom (also aus dem übrigen Teil des Einzugsgebietes) zusammen. Die Chlorid-Vorratsänderungen sind nicht genau bekannt, weil Konzentrationsdaten im Grundwasser für den Beginn des Bilanzierungszeitraums fehlen. Die Wasservorratsänderungen im Aquifer sind im jährlichen Mittel aber nahezu Null. Deswegen sind vermutlich auch die Chlorid-Vorratsänderungen nur gering und zu vernachlässigen. Bei Berücksichtigung der möglichen Fehlerquellen zeigt die Chlorid-Bilanz eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Eintrag und Austrag.

536

|                    |  | t        |
|--------------------|--|----------|
| Chlorid-Einträge:  | Chlorid-Anlieferung mit der<br>Grundwasserneubildung | 787      |
|                    | Chlorid-Eintrag mit südlichem<br>Grundwasserzustrom  | 2398     |
| Summe Chlorid-E    | inträge:   | 3185     |
| Chlorid-Vorratsän  | derung im Aquifer:                                   | ≈ 0      |
| Chlorid-Austrag n  | nit Rohwasserförderung von<br>Brunnen 1:             | 3266     |
| Chlorid-Bilanz: 31 | 85—3266 =  | <u> </u> |

#### Tab. 2: Chlorid-Bilanz für das Grundwasser des Anströmungsbereichs von Brunnen 1/Wasserwerk Fuhrberg für den Zeitraum 1965–1982, in Tonnen (t)

#### Tab. 3: Nitrat-Bilanz für das Grundwasser des Anströmungsbereichs von Brunnen 1/Wasserwerk Fuhrberg für den Zeitraum 1965–1982, in Tonnen (t)

|                   |   | t      |
|-------------------|---|--------|
| Nitrat-Einträge:  | Nitrat-Anlieferung mit der<br>Grundwasserneubildung | 2937   |
|                   | Nitrat-Eintrag mit südlichem<br>Grundwasserzustrom  | 48     |
| Summe Nitrat-E    | inträge:  | 2985   |
| Nitrat-Vorratsän  | derung im Aquifer:                                  | ~ 0    |
| Nitrat-Austrag n  | nit Rohwasserförderung von<br>Brunnen 1:            | ≈ 80   |
| Nitrat-Bilanz: 29 | 985—80 =  | + 2905 |

Tab. 3 enthält die einzelnen Positionen der Nitrat-Bilanz. Dem Nitrat-Gesamteintrag von 2985 t steht ein außerordentlich geringer Austrag von nur 80 t gegenüber. Es liegt also eine beträchtliche Senke für Nitrat, ein fast vollständiger Nitratverlust im Grundwasser vor. Der Nitratverlust beruht in unserem Fall überwiegend auf einer mikrobiellen Denitrifikation mit sulfidischen Eisenverbindungen als Elektronendonator (vgl. Kölle et al. 1983, 1985). Diese Denitrifikationsreaktion bis zu gasförmigem Stickstoff bei gleichzeitiger Bildung von Sulfat wird von dem Bakterium *Thiobacillus denitrificans* katalysiert. Es ist typischerweise mit einer Besatzdichte von  $\geq 10^4$ Organismen/ml Grundwasser in dem reduzierenden Grundwasserleiter nachgewiesen (WERNER 1984). Eine weitere Voraussetzung, nämlich das Vorhandensein reduzierter Schwefelverbindungen im Sediment, ist ebenfalls erfüllt. Abb. 2 zeigt die Tiefenfunktion für drei verschiedene Schwefelfraktionen bei 3 Testbohrungen im Bereich des Anströmungsstreifens. Neben dem Gesamt- und dem an kohlige Teilchen gebundenen Schwefel ist auch der im etwa 8monatigen Laborbrutversuch umsetzbare Schwefel ("Sulfatbildungsvermögen") dargestellt. Der "kohlegebundene" Schwefel ist für das "Sulfatbildungsvermögen" offensichtlich ohne Bedeutung. Bisherige Daten für insgesamt 4 Bohrprofile ergaben ein mittleres Sulfatbildungsvermögen von 0.25 kg Sulfat-S/m<sup>3</sup> Sediment. Die Ursache der unvollständigen und unterschiedlichen Umsetzung des Gesamtschwefels in Sulfat im Laborbrutversuch wird derzeit untersucht.





In Tab. 4 sind die einzelnen Positionen der Sulfat-Bilanz zusammengestellt. Zusätzlich zu den bisherigen Positionen ist die Sulfat-Bildung durch Denitrifikation der Nitrat-Anlieferung mit der Grundwasserneubildung aufgeführt. Dazu wurde dieser Nitrat-Eintrag entsprechend der Stöchiometrie dieser Reaktion (Gl. 1 bei Kölle et al. 1985) quantitativ in Sulfat umgerechnet. Die Sulfat-Vorratsänderung im Aquifer ist mit einer Unsicherheit von etwa  $\pm$  50 % behaftet. Die Sulfat-Bilanz weist einen beträchtlichen Fehlbetrag von rund 4600 t auf.

|                   |  | t        |
|-------------------|--|----------|
| Sulfat-Einträge:  | Sulfat-Anlieferung mit der<br>Grundwasserneubildung  | 2146     |
|                   | Sulfat-Eintrag mit südlichem<br>Grundwasserzustrom   | 3357     |
|                   | Sulfat-Bildung durch Denitri-<br>fikation der in Tab. 3 erfaßten<br>Nitrat-Anlieferung mit der Grundwasserneubildung | 3231     |
| Summe Sulfat-E    | inträge:   | 8734     |
| Sulfat-Vorratsän  | derung im Aquifer:   | ≈ 572    |
| Sulfat-Austrag n  | nit Rohwasserförderung von<br>Brunnen 1:   | 12756    |
| Sulfat-Bilanz: 81 | 62—12756 =   | <u> </u> |

Tab. 4: Sulfat-Bilanz für das Grundwasser des Anströmungsbereichs von Brunnen 1/Wasserwerk Fuhrberg für den Zeitraum 1965–1982, in Tonnen (t)

Bei der Suche nach den Ursachen dieses Bilanzdefizits muß man die Folgen von großflächigen Grünlandumbrüchen berücksichtigen. Eine Analyse der Nutzungsänderungen anhand von verschieden alten topographischen Karten zeigte, daß in dem Anströmungsbereich im Bilanzierungszeitraum insgesamt 240 ha Dauergrünland in Acker umgewandelt worden sind (vgl. STREBEL & BÖTTCHER 1985), das entspricht rund 25 % der in Abb. 1 abgegrenzten Fläche. Vergleichende Untersuchungen über die Stickstoffvorräte der sandigen Böden im A-Horizont von Dauergrünland und verschieden alten Grünlandumbruchflächen in unserem Gebiet belegen eine Abnahme des Stickstoffvorrats von etwa 10 t N/ha bei Dauergrünland auf ca. 5 t N/ha bei altem Ackerland. Nach den in Abb. 3 zusammengestellten Ergebnissen erfolgt dieser Abbau in wenigen Jahren. Etwa 75 bis 80 % der mineralisierten Stickstoffmenge kann man als vorübergehend stark erhöhten, zeitlich befristeten zusätzlichen Nitrateintrag in das Grundwasser ansetzen, der Rest entfällt auf gasförmige Stickstoffverluste und pflanzlichen Entzug. Für 240 ha Grünlandumbruchfläche ergibt sich dadurch ein zusätzlicher Nitrat-Eintrag von ca. 4000 t Nitrat. Bei quantitativer mikrobieller Denitrifikation im Grundwasser entspricht dies 4400 t Sulfat. Bezieht man diesen zusätzlichen Sulfat-Eintrag in die Sulfat-Bilanz der Tab. 4 ein, ist das Bilanzdefizit praktisch ausgeglichen.



Abb. 3: Zeitlicher Verlauf der Abnahme des N-Vorrats im A-Horizont von Böden aus Fein- bis Mittelsand nach Umwandlung von Dauergrünland in Acker im Raum Fuhrberg.

Die Stoffbilanzen im Grundwasser liefern also den Nachweis, daß der diskontinuierliche starke Anstieg der Sulfatkonzentration im Rohwasser des Brunnens 1 um rund 200 mg Sulfat/1 in den letzten 2 Jahrzehnten (Kölle et al. 1985) im wesentlichen durch großflächigen Grünlandumbruch verursacht ist. Sie ermöglichen aber auch eine Prognose über die zukünftige Entwicklung der Grundwasserqualität. Da in unserem Fall Grünlandumbrüche größeren Umfangs nicht mehr zu erwarten sind, ist bei sonst gleichbleibenden Nutzungs- und Förderbedingungen mit einem Rückgang der Sulfatkonzentration im Rohwasser bzw. des Sulfat-Austrags mit der Rohwasserförderung zu rechnen. Tatsächlich beginnt die Sulfatkonzentration nach dem 1981 erreichten Maximalwert von 269 mg Sulfat/1 langsam abzufallen. Nach Abklingen der Auswirkungen der Grünlandumbrüche wird eine Sulfatkonzentration des Rohwassers von etwa 120 mg Sulfat/1 prognostiziert (STREBEL & BOTTCHER 1985).

Die vorgestellten Stoffbilanzen im Grundwasser bedeuten natürlich nur eine grobe Annäherung an einen komplexen Gesamtzusammenhang. Sie belegen aber die Brauchbarkeit eines solchen Bilanzierungsansatzes bei Klärung und Prognose von Grundwasserqualitätsproblemen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen.

#### 4. Schriftenverzeichnis

- BÖTTCHER, J., STREBEL, O. & DUYNISVELD, W. H. M. (1985): Vertikale Stoffkonzentrationsprofile im Grundwasser eines Lockergesteins-Aquifers und deren Interpretation (Beispiel Fuhrberger Feld). — Z. dt. geol. Ges. 136 (2); 543—552; Hannover.
- GROSSE, B. & NIKLASCH, E. (1969): Bodenkarte von Niedersachsen: Bl. 3424 Mellendorf (Wedemark). — Hannover (Nieders. L.-Amt Bodenforsch.)
  - & (1970): Bodenkarte von Niedersachsen, Bl. 3425 Fuhrberg (Wettmar). Hannover (Nieders. L.-Amt Bodenforsch.)

- Kölle, W., WERNER, P., STREBEL, O. & BÖTTCHER, J. (1983): Denitrifikation in einem reduzierenden Grundwasserleiter. – Vom Wasser, 61, 125–147; Weinheim.
  - -, STREBEL, O. & BOTTCHER, J. (1985): Formation of sulfate by microbial denitrification in a reducing aquifer. Wat. Supply, 3, (Berlin "B",): 35-40; Oxford/London.
- LILLICH, W., KUCKELKORN, K. F. & HOFMANN, W. (1973): Untersuchungen zum Grundwasserhaushalt im repräsentativen Lockergesteinsgebiet Fuhrberger Feld bei Hannover — Bilanzjahre 1967 und 1968. — Beih. Geol. Jb., 107; 67 S., Hannover.
- STREBEL, O., BOTTCHER, J. & RENGER, M. (1984): Einfluß von Boden und Bodennutzung auf die Stoffanlieferung an das Grundwasser. — Proc. Intern. Symp. on "Recent investigations in the zone of aeration" (RIZA): 663—669; München.
  - & (1985): Einfluß von Bodennutzung und Bodennutzungsänderungen auf die Stoffbilanz eines reduzierenden Aquifers im Einzugsgebiet eines Förderbrunnens. — Wasser und Boden, 37; 111—114; Hamburg.
- WERNER, P. (1984): Orientierende mikrobiologische Untersuchungen an Sediment- und Grundwasserproben der Meßstelle Fuhrberg N 12. — Ber., Engler-Bunte-Inst. TH Karlsruhe — [Unveröff.]
- WESSOLEK, G., RENGER, M., STREBEL, O. & SPONAGEL, H. (1985): Einfluß des Grundwasserflurabstandes auf die Grundwasserneubildung unter Acker, Grünland und Nadelwald. — Z. Kulturtechn. Flurber., 26: 130–137; Hamburg.

.

·

| Z. dt. geol. Ges. | 136 | 543—552<br>9 Abb. | Hannover 1985 |
|-------------------|-----|-------------------|---------------|
|-------------------|-----|-------------------|---------------|

# Vertikale Stoffkonzentrationsprofile im Grundwasser eines Lockergesteins-Aquifers und deren Interpretation (Beispiel Fuhrberger Feld)

Jürgen Böttcher, Otto Strebel & Wilhelmus H. M. Duynisveld\*)

Protected well zones, aquifer, clastic sediments, concentration, nitrates, sulfates, chlorides, heavy metals, hydrometry, depth, isochrone, section

Northwestern German Plains (Fuhrberg), Lower Saxony TK 25: Nr. 3435

K u r z f a s s u n g : Bei Lockergesteins-Grundwasserkörpern können ausgeprägte vertikale Stoffkonzentrationsprofile im Grundwasser auftreten. Am Beispiel von Meßdaten für den Anströmungsbereich eines Förderbrunnens im Fuhrberger Feld bei Hannover wird gezeigt, daß die Kenntnis des vertikalen Grundwasserströmungsfeldes eine wesentliche Voraussetzung zur Interpretation der Tiefenfunktionen darstellt. Aus dem Strömungsfeld läßt sich die Altersschichtung des Grundwassers (Isochronen) ableiten, sie wird durch die Position des Tritium-Maximums überprüft.

Die Abnahme der Nitratkonzentration im Grundwasser mit der Tiefe wird z. T. durch Unterströmung von nitratreichem Grundwasser (aus Ackerflächen) durch nitratarmes Grundwasser (aus Nadelwaldflächen) verursacht. Eine erhebliche Bedeutung hat aber die mikrobielle Denitrifikation (*Thiobacillus denitrificans*) mit reduzierten Schwefelverbindungen als Energiematerial, mit der Abnahme der Nitratkonzentration ist ein Anstieg der Sulfatkonzentration verbunden. Nach einer vorläufigen Auswertung auf der Basis der Grundwasserisochronen entspricht die Kinetik dieser Denitrifikation einer Reaktion 1. Ordnung.

#### [Solute Concentrations as a Function of Depth in Groundwater in Unconsolidated Sediments and their Interpretation]

A b s t t a c t : Distinct vertical concentration profiles can occur in groundwater in unconsolidated sediments. This is shown by data for the recharge area of a water-supply well in the Fuhr-

<sup>\*)</sup> Anschrift der Autoren: Dr. J. Böttcher, Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung, Stilleweg 2, 3000 Hannover 51.

Dr. O. STREBEL, Dr. W. H. M. DUYNISVELD, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Stilleweg 2, 3000 Hannover 51.

berg area, near Hannover. Determination of the vertical groundwater flow pattern is an important prerequisite for interpretation. From this, lines of equal groundwater age are deduced and checked by depth positions of the bomb-maximum in the tritium profiles.

In distinct cases the decrease in nitrate concentration in groundwater with depth is due to layering caused by low-nitrate groundwater from areas with coniferous forest flowing beneath high-nitrate groundwater from areas with arable land. However, an important role is played by microbial denitrification (*Thiobacillus denitrificans*) with reduced sulfur compounds as energy source. By this reaction nitrate is removed as gaseous nitrogen and sulfate is produced. Preliminary results show that this is a first order kinetic reaction.

# 1. Einleitung

Die zunehmende Verbesserung der Probenahmetechnik bei der Entnahme von tiefenspezifischen Grundwasserproben ermöglicht die Bestimmung von vertikalen Stoffkonzentrationsprofilen mit hoher Schichtauflösung. Dabei zeigt sich z.B. in Lockergesteins-Aquiferen, daß häufig nicht über die ganze Tiefe des Grundwasserkörpers die gleiche Stoffkonzentration vorliegt, sondern ausgeprägte, teilweise komplizierte Tiefenfunktionen auftreten. Die Interpretation solcher Tiefenfunktionen stößt oft auf Schwierigkeiten, weil sowohl räumliche und zeitliche Unterschiede in der Stoffanlieferung an das Grundwasser im Oberstrom einer Meßstelle als auch Stoffumsetzungen während der Verweilzeit im Grundwasser selbst beteiligt sein können. Unser Beitrag behandelt die Interpretation von Ergebnissen, die bei Messungen der Tiefenfunktion verschiedener Stoffe an mehreren Grundwassermeßstellen im Einzugsgebiet eines Förderbrunnens erzielt wurden.

#### 2. Untersuchungsgebiet und Methoden

Als Beispiel benutzen wir das Einzugsgebiet des Förderbrunnens 1 (Wasserwerk Fuhrberg der Stadtwerke Hannover) im Wassergewinnungsgebiet Fuhrberger Feld nordöstlich von Hannover. Es handelt sich um einen Lockergesteins-Grundwasserkörper, der aus 20 bis 30 m mächtigen quartären Sanden und kiesigen Sanden mit unregelmäßig verteilten braunkohleartigen Geröllchen besteht und von Festgesteinen der Kreide unterlagert wird.

Abb. 1 zeigt den Anströmungsbereich des Brunnens 1 von der nördlichen Wasserscheide bis zu einer südlichen Grundwassermeßstelle S 1. Er ist anhand von Grundwasserstandsplänen abgegrenzt und repräsentiert mit 965 ha etwa 40 % des gesamten Einzugsgebietes von Brunnen 1. In diesem Anströmungsbereich sind 7 Grundwassermeßstellen mit Gesamttiefen zwischen 15 und 26 m installiert. Dort werden die Tiefenfunktion der Stoffkonzentrationen im Grundwasser mit hoher Schichtauflösung nach dem Mini-Screens-Verfahren (SNELTING 1979) bestimmt. In maximal 28 verschiedenen Tiefen sind dazu kleine Filterröhrchen mit Schlauchverbindungen zur Bodenoberfläche jeweils in einem einzigen Bohrloch eingebaut. Die Probenahme erfolgt mit einer einfachen Handpumpe.



Abb. 1: Hydraulische Grenzen und Grundwasserfließrichtung für den Anströmungsbereich von Brunnen 1 / Wasserwerk Fuhrberg

# 3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Grundwasserströmungsfeld

Um den Weg des Grundwassers vom Ort der Neubildung durch den Grundwasserkörper bis zum Förderbrunnen verfolgen zu können, muß das Strömungsfeld bekannt sein. Die Berechnung des zweidimensional-vertikalen Strömungsfeldes geht von einem vereinfachten Ansatz aus: Für gleiche Abschnitte des Grundwasserleiters wird die horizontal strömende Wassermenge aus der jeweiligen Wasserbilanz für stationäre Bedingungen abgeleitet. Bei Annahme von Isotropie und einer vertikal gleichen Leitfähigkeits- und Geschwindigkeitsverteilung lassen sich Stromlinien berechnen, zwischen denen eine konstante Wassermenge (hier 53.6 m<sup>3</sup>/a) fließt. Dieser praktikable Ansatz zur Berechnung des Strömungsfeldes wurde durch Vergleichsrechnungen mit dem Grundwassermodell von KONIKOW & BREDEHOEFT (1978) bestätigt. Abb. 2 zeigt das berechnete Strömungsfeld im zweidimensionalen Vertikalschnitt 100fach überhöht von der südlichen Meßstelle S1 bis zum Brunnen 1. Das ausgeprägte Relief der Grundwassersohle übt einen starken Einfluß auf den Verlauf der Stromlinien aus.



Abb. 2: Vertikales Grundwasserströmungsfeld des Untersuchungsgebietes

In Abb. 3 ist die Altersschichtung des Grundwassers dargestellt. Die Linien gleichen Alters (Isochronen) wurden durch Integration der Abstandsgeschwindigkeiten entlang der Stromlinien ermittelt. Da nur ein Teil der Stromlinien im Untersuchungsgebiet neugebildet wird, ist diese Berechnung nur bis zu einem maximalen Grundwasseralter von 40 Jahren möglich. Bis zur 20-Jahres-Isochrone ist die Altersschichtung etwa parallel zur Grundwasseroberfläche, bei älterem Grundwasser wird der Reliefeinfluß der Grundwassersohle deutlich.

Zur Kontrolle des berechneten Grundwasseralters wurden Tritium-(<sup>3</sup>H-) Untersuchungen von 1983/84 herangezogen. Kernwaffentests führten 1963/64 zu einem weltweiten Maximum der Tritium-Konzentration im Niederschlag, das auch heute noch in entsprechend altem Grundwasser nachweisbar ist. Abb. 4 zeigt die Tritium-Konzentration als Funktion der Tiefe für die 7 Grundwassermeßstellen. Im Vergleich zu Daten von MEINARDI (1983) ist die Ausprägung der Maxima normal und typisch.



Abb. 3: Linien gleichen Grundwasseralters (Isochronen) im Untersuchungsgebiet

Die Pfeile in Abb. 4 kennzeichnen jeweils die Tiefenlage der berechneten 20-Jahres-Isochrone (bei Meßstelle S3 Tiefenlage der 15-Jahres-Isochrone, da diese Tritium-Untersuchung aus 1978 stammt). Die Übereinstimmung mit den gemessenen Tritium-Maxima ist, von kleinen örtlichen Abweichungen wie z. B. bei N10 abgesehen, meist gut. Die berechneten Grundwasser-Isochronen und das zugrundeliegende berechnete Strömungsfeld geben die hydraulische Situation demnach richtig wieder.



Abb. 4: Tiefenfunktion der Tritium-Konzentration im Grundwasser (Pfeile: Position der berechneten 20-Jahres-Isochrone bzw. bei S3 der 15-Jahres-Isochrone)



Meßstelle S3

Abb. 5: Tiefenfunktionen im Grundwasser bei Grundwassermeßstelle S3 (Acker)

# 3.2. Vertikale Stoffkonzentrationsprofile im Grundwasser

Die Konzentrationen von Nitrat, Sulfat, Chlorid, Aluminium, zweiwertigem Eisen und Mangan sowie Redoxpotential und pH-Wert als Funktion der Tiefe für die Grundwassermeßstelle S3 unter Ackernutzung zeigt Abb. 5. Eingetragen ist meist der Mittelwert von 4 Probenahmen im Zeitraum von 2 Jahren sowie dessen Streubereich  $(\overline{x} \pm s)$ . Im oberen Bereich bis etwa 4 m Tiefe liegen die für Ackernutzung typische erhöhte Nitratkonzentration (STREBEL et al. 1984) sowie ein hoher pH-Wert und eine niedrige Aluminiumkonzentration vor. Nach der Tiefe zu erfolgt jedoch eine sprunghafte Änderung bei diesen Grundwasserinhaltsstoffen. Ursache dafür ist, daß entsprechend dem Grundwasserströmungsfeld (Abb. 2) ab dieser Tiefe ein qualitativ anderes Grundwasser anströmt. Es entspricht unter Wald neugebildetem Grundwasser mit sehr geringer Nitratkonzentration, hoher Aluminiumkonzentration und niedrigem pH-Wert, wie die Daten der Grundwassermeßstelle S1 unter Wald ausweisen (Abb. 6, oberer Grundwasserbereich). Aus Abb. 7 ist zu entnehmen, daß der Sprung in der Nitratkonzentration bei S3 genau mit der Obergrenze des nitratarmen Waldgrundwassers zusammenfällt. Vor der im Unterstrom folgenden Grundwassermeßstelle S4 liegt eine (nicht eingezeichnete) extensive Grünlandfläche. Unter dieser Fläche wird das von S3 zu S4 strömende, unter Acker neugebildete Grundwasser nahezu nitratfrei.

548



#### Meßstelle S1





Abb. 7: Tiefenfunktion der Nitratkonzentration im Grundwasser unter Nadelwald (S1) sowie unter Acker mit Unterströmung von "Wald-Grundwasser" (S3) bzw. bei mikrobieller Denitrifikation im Grundwasser (S4)

Der Nitratverlust beruht in unserem Fall auf einer mikrobiellen Denitrifikation mit sulfidischen Eisenverbindungen als Elektronendonator. Diese Reaktion bis zu gasförmigem Stickstoff bei gleichzeitiger Bildung von Sulfat wird vom Bakterium *Thiobacillus denitrificans* katalysiert (vgl. Kölle et al. 1983, 1985; STREBEL et al. 1985). Das Vorhandensein dieses Bakteriums im Grundwasser sowie von entsprechenden Vorräten an reduzierten Schwefelverbindungen im Sediment ist nachgewiesen.



Meßstelle N10

Abb. 8: Tiefenfunktion im Grundwasser bei Grundwassermeßstelle N10 (Acker)

Besonders deutlich läßt sich die Auswirkung dieser mikrobiellen Denitrifikation an den Tiefenprofilen der Grundwasserinhaltsstoffe für die Grundwassermeßstelle N10 belegen (Abb. 8). Diese Meßstelle liegt mitten in einem größeren Gebiet mit Ackerflächen. Oberflächennah vorhandenes Nitrat wird zwischen 4 und 8 m Tiefe denitrifiziert. Gleichzeitig steigt die Sulfatkonzentration wegen der mit der Denitrifikation verbundenen Oxidation von Eisensulfiden stark an. Konzentrationen von über 300 mg Sulfat/l wurden durch Denitrifikation einer nach Grünlandumbruch vor ca. 15 Jahren stark erhöhten Nitratanlieferung an das Grundwasser (STREBEL & BOTTCHER 1985) erreicht. An den charakteristischen Verlauf des Redoxpotentials ist die Konzentration von zweiwertigem Eisen und Mangan geknüpft; sie nimmt mit stärker reduzierenden Milieubedingungen zu. Das gemessene Redoxpotential stellt in allen Tiefen ein Mischpotential dar, das sich nicht mit der Nernst'schen Gleichung definierter Redoxsysteme beschreiben läßt. Der mit der Tiefe ansteigende pH-Wert wird durch mikrobielle Reaktionen auf einen Endwert von pH 6.5 stabilisiert (Kölle et al. 1985).

Die sorgfältige Analyse der Tiefenfunktion von Nitrat im Grundwasser auf der Basis des Grundwasserströmungsfeldes hat bei mehreren Grundwassermeßstellen den eindeutigen Nachweis einer Denitrifikation erbracht. Bezieht man zusätzlich die Altersschichtung des Grundwassers (Abb. 3) mit ein, lassen sich auch Aussagen über die Kinetik dieser mikrobiellen Denitrifikationsreaktion machen. In Abb. 9 ist anhand von Daten der Grundwassermeßstellen N5, N10 und N12 (vgl. Abb. 1) die Nitratkonzentration in Abhängigkeit vom Grundwasseralter dargestellt. Es ist eine deutliche Abnahme der Nitratkonzentration in dem Zeitraum zwischen 4 und 12 Jahren Verweilzeit im Grundwasser erkennbar. An die Einzelwerte wurde jeweils eine Reaktionsgleichung 0. und 1. Ordnung zur Beschreibung der Reaktionskinetik angepaßt. Die Korrelationskoeffizienten sind mit r = -0.86 und r = -0.89 zwar ähnlich. Die Reaktionsgleichung 1. Ordnung beschreibt die Situation aber eindeutig besser, weil die damit errechnete Ausgangsnitratkonzentration von  $A_0 = 318$  mg Nitrat/1 die nach Grünlandumbruch zeitlich befristet auftretende, erhöhte Nitratanlieferung zutreffender widergibt. Auch in anderen Fällen entsprachen mikrobielle Stoffumsetzungen in porösen Medien meist einer Reaktionskinetik 1. Ordnung (z. B. Übersicht bei



Abb. 9: Abnahme der Nitratkonzentration im Grundwasser als Funktion des Grundwasseralters.

TANJI 1982). Die Ergebnisse unserer reaktionskinetischen Überlegungen beruhen auf einer vorläufigen Auswertung, sie bedürfen weiterer Überprüfung und Absicherung. Erst danach können sie zur modellhaften Beschreibung von Stoffumsetzungen im Aquifer herangezogen werden.

Die in Abb. 5, 6 und 8 dargestellten Beispiele für Stoffkonzentrationsprofile im Grundwasser machen deutlich, daß isolierte Konzentrationsbestimmungen im Grundwasser ohne gute Schichtauflösung und genauen Tiefenbezug bei Grundwasserqualitätsproblemen manchmal wenig aussagekräftig sein können. Vertikale Stoffkonzentrationsprofile dagegen ermöglichen bei sorgfältiger Analyse und Interpretation einen Einblick in wichtige kausale Zusammenhänge.

Wir danken Herrn Dr. GEYH (Hannover) für Tritium-Bestimmungen an Grundwasserproben und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung.

#### 4. Schriftenverzeichnis

- Kölle, W., P. WERNER, O. STREBEL & J. BÖTTCHER (1983): Denitrifikation in einem reduzierenden Grundwasserleiter. — Vom Wasser, 61: 125—147; Weinheim.
  - -, O. STREBEL & J. BÖTTCHER (1985): Formation of sulfate by microbial denitrification in a reducing aquifer. Wat. Supply, 3, (Berlin "B"): 35-40; Oxford/London.
- KONIKOW, L. F. & J. D. BREDEHOEFT (1978): Computer model of two-dimensional solute transport and dispersion in groundwater. — Techniques of Water Resourc. Investigations of the U. S. geol. Survey, Book 7, Chapter C 2: 38 S.; Washington.
- MEINARDI, C. R. (1983): De gehalten aan natuurlijke isotopen gemeten in het projekt "Kwaliteitsvariaties grondwater". — hy. h. 83—24 Nat. Inst. for Water Supply, Hydrol. Div., Netherlands: 73 S., Leidschendam.
- SNELTING, H. (1979): Mini-screens sampling system. Quarterly Report No. 16, Nat. Inst. Water Supply/Netherlands: 2 S.; Leidschendam.
- STREBEL, O., J. BÖTTCHER & M. RENGER (1984): Einfluß von Boden und Bodennutzung auf die Stoffanlieferung an das Grundwasser. — Proc. Intern. Symp. on "Recent investigations in the zone of aeration" (RIZA): 663—669; München.
  - -, & W. Kolle (1985): Stoffbilanzen im Grundwasser eines Einzugsgebietes als Hilfsmittel bei Klärung und Prognose von Grundwasserqualitätsproblemen (Beispiel Fuhrberger Feld). - Z. dt. geol. Ges., 136 (2): 533-541; Hannover.
  - & (1985): Einfluß von Bodennutzung und Bodennutzungsänderungen auf die Stoffbilanz eines reduzierenden Aquifers im Einzugsgebiet eines Förderbrunnens. — Wasser und Boden, 37: 111—114; Hamburg.
- TANJI, K. K. (1982): Modeling of the soil nitrogen cycle. In: STEVENSON, F. J., (Ed.): Nitrogen in agricultural soils. — Agronomy Monograph, 22: 721—772; ASA — CSSA — SSSA Publisher, Madison/Wisconsin.

# Mikrobiell beeinflußte Stoffverschiebungen zwischen Grundwasser und Grundwasserleiter in einem pleistozänen Aquifer

WOLFGANG LEUCHS \*)

Section, depth, Bacteria, oxidation, organic matter, biodegradation, O, nitrates, sulfates, ground water influence, aquifer, clastic sediments, Pleistocene

Rhenish-Westphalian Basin, Münsterland (Bocholt area), North Rhine Westphalia TK 25: Nr. 4105

K u r z f a s s u n g : Mit zunehmender Grundwasser- und Sedimenttiefe werden durch die bakterielle Oxidation organischer Substanz nacheinander Sauerstoff, Nitrat und Sulfat abgebaut. Die unvollständig entwickelte Sulfatreduktionszone ist wahrscheinlich mit einer Neubildung von Eisenmonosulfid und Calciumphosphat verbunden. Darüberhinaus wird der Grundwasserchemismus durch Karbonatlösung, Neubildung von sideritischem Mischkarbonat und Ionenaustauschreaktionen beeinflußt.

#### [Interrelations between Ground Water and Aquifer Sediments (Pleistocene) influenced by Bacteria]

A b s t t a c t : With increasing depth of an aquifer bacterial oxidation of organic matter involves the subsequent consumption of oxygen, nitrate and sulfate. The incompletely developed sulfate reduction zone is probably associated with the authigenic formation of iron monosulfide and calcium phosphate. Furthermore carbonate dissolution, formation of Fe-rich mixed carbonate and ion exchange reactions affected ground water chemistry.

# 1. Einleitung

In verschiedenen Tiefen eines pleistozänen Aquifers werden anorganische und organische (mikrobielle) Wechselbeziehungen zwischen Grundwasser und Grundwasserleiter untersucht. Der Raum Bocholt in Westfalen (Niederrheinische Bucht) ist hierfür ein geeignetes Arbeitsgebiet, da dessen hydrogeologische und hydrochemische Verhältnisse durch die Bearbeitung von OBERMANN (1982) bereits gut bekannt sind.

<sup>\*)</sup> Anschrift des Autors: Dipl.-Geol. W. LEUCHS, Institut für Geologie der Ruhr-Universität Bochum, Universitätsstr. 150, D-4630 Bochum 1.

Seit 1983 wurden in einem ausgewählten Bereich dieser Region (Schüttensteiner Wald) mehrere, ungefähr in Grundwasserfließrichtung angeordnete Bohrungen durch das 1. Grundwasserstockwerk (gesamtes Quartär) niedergebracht und schichtweise Sedimentmaterial sichergestellt. Der Ausbau der Bohrungen erfolgte zu sog. Multi-Level-Brunnen, die die Entnahme von Wasserproben aus definierten Tiefen zulassen (s. HACK et al. 1984). Die so aus den einzelnen Tiefenlagen gewonnenen Sediment- bzw. Wasserproben wurden petrographisch bzw. hydrochemisch sowie ergänzend auf bakteriologische Parameter untersucht (Hygiene-Institut, Bochum).

Die Berechnung der hydrochemischen Daten mit dem Computerprogramm WATEQF (PLUMMER et al. 1976), welches Über- bzw. Untersättigungszustände für verschiedene Mineralphasen aus einer Wasseranalyse bestimmt, zeigte zusätzlich, thermodynamisch mögliche, anorganische Stoffumsatzreaktionen an. Einige relevante Mineralphasen, an denen das Grundwasser hiernach übersättigt ist, konnten durch kombinierte elektronenmikroskopische und mikrochemische Untersuchungen (REM/EDAX) von Sedimentpartikeln identifiziert werden.

# 2. Hydrogeologische und hydrochemische Situation

Das Grundwasser des Untersuchungsgebietes durchströmt quartäre, 25 bis 40 m mächtige, sandig-kiesige Terrassensedimente des Rheins, die nach unten durch wasserundurchlässige, tertiäre Tone bis Schluffe und oben durch grundwasserfreie, ca. 2 m mächtige, feinkörnige Flugsande begrenzt sind. Der Mineralbestand des Grundwasserleiters setzt sich überwiegend aus Quarz (70 bis 90%), Feldspat (4 bis 16%), Karbonat (0 bis 15% als Calcit) und Tonmineralen bzw. Glimmern (1 bis 6%) zusammen. Organische Bestandteile (Driftholz- und Holzkohlepartikel) kommen in untergeordneten Mengen vor (max. 1,5%).

Der in den letzten Jahrzehnten ansteigende Auftrag von Düngemitteln der überwiegend landwirtschaftlich genutzten Flächen führte zu einem Anstieg vieler Wasserinhaltsstoffe im oberflächennahen, jungen Grundwasser bis derzeit ca. 15 m Tiefe. Die tieferen und älteren Schichten weisen demgegenüber geringere Lösungsgehalte auf (HACK et al. 1984: Abb. 6 u. 7). Neben dieser Ursache steuern aber auch Stoffumsatzreäktionen in der ungesättigten und gesättigten Zone die Konzentrationstiefenverteilungen im Grundwasser.

#### 3. Stoffumsatzreaktionen

In der gesättigten Zone konnten folgende Typen von Stoffumsatzreaktionen unterschieden werden:

- Mikrobielle Abbauprozesse,
- mikrobiell beeinflußte, anorganische Gleichgewichtssysteme,
- anorganische Stoffumsetzungen.

554

### Mikrobielle Abbauprozesse

Organischer Kohlenstoff, der im Grundwasserleiter überwiegend als Holz vorliegt und in gelöster Form aus der Bodenzone dem Grundwasser zusickert (z. B. Huminstoffe), kann von Bakterien unter Energiegewinn abgebaut (oxydiert) werden. Dazu werden verschiedene anorganische Oxidationsmittel in einer bestimmten Reihenfolge benutzt (CLAYPOOL & KAPLAN 1974; FROELICH et al. 1979 und andere). Zunächst wird das Oxidationsmittel verbraucht, dessen Reduktion den höchsten Energiebetrag pro Mol umgesetzten organischen Kohlenstoff liefert. Nachdem dieses Oxidationsmittel reduziert ist, kann die nächste, energetisch weniger effiziente, anorganische Spezies zur Oxidation herangezogen werden. Dieser Prozeß setzt sich solange fort, bis alle Oxidationsmittel oder der metabolisierbare organische Kohlenstoff umgesetzt sind.

Auf diese Weise ergibt sich eine Abfolge mikrobieller Abbauprozesse, bei denen nacheinander, d. h. mit zunehmender Sediment- und Wassertiefe, bei gleichzeitig abnehmenden Redoxpotentialen, Sauerstoff, Nitrat, (Mangan-IV, Eisen-III) und Sulfat reduziert werden. Als Konsequenz kommt es in den einzelnen Abbaustufen häufig zur Neubildung charakteristischer Mineralphasen im Sediment (z. B. BERNER 1981; EMERSON 1976).

Im Vergleich zu marinen Environments weisen wasserdurchströmte Grundwasserleiter hinsichtlich Vollständigkeit und Intensität der bakteriellen Abbauvorgänge z. T. erhebliche Unterschiede auf. Hohe Gehalte an metabolisierbarem organischem Kohlenstoff in anoxischen marinen Sedimenten bewirken, daß das Sulfat weitgehend innerhalb einer Sedimenttiefe von ca. 1 m reduziert wird, bevor der organische Kohlenstoff verbraucht ist (z. B. BERNER 1981). Der niedrige und schwer abbaubare Kohlenstoffgehalt im System Grundwasser/Grundwasserleiter (WESTRICH & BERNER 1984) sowie die besondere hydraulische Eigenschaft von Grundwasserleitern führen dagegen zu tieferen Abbauzonen (u. U. einige m bis > 10 m), in denen vor allem bei geringmächtigen Grundwasserkörpern nur eine Nitratreduktionszone ausgebildet ist. ÖBERMANN (1982) konnte für das Einzugsgebiet des Wasserwerks Mussum (Bocholt) belegen, daß die Nitratabbaukapazität des Untergrundes durch den steigenden Eintrag des Nitrats an der Grundwasseroberfläche (Düngung) bzw. durch den weitgehend erfolgten Verbrauch des metabolisierbaren Kohlenstoffs im Sediment bereits stark abgenommen hat. Im überwiegend anaeroben Grundwasserkörper dieses Untersuchungsgebietes, wo nur geringe Nitratgehalte (max. 10 mg/l) an der Grundwasseroberfläche des näheren Einzugsgebietes auftreten, ist dagegen noch eine unvollständig ausgebildete Sulfatreduktionszone entwickelt

Abb. 1 zeigt die für die mikrobiellen Abbaustufen relevanten Parameter. Sauerstoff und Nitrat sind bereits in 4 m u. Gel. durch die Bakterienatmung verbraucht (Abb. 1a). Entsprechend nehmen nitratreduzierende Keime nach unten hin ab und waren unterhalb 4 m nicht nachweisbar (frdl. mdl. Mitt. A. HACK). Die mit fehlenden Nitratgehalten korrespondierenden relativ hohen Stickstoffkonzentrationen (Reaktionsprodukt beim Nitratabbau) in größeren Tiefen (Abb. 1a) deuten auf Nitratreduktionsprozesse im Oberstrom hin.



Abb. 1: Tiefenprofile (Bohrung DFG 1) von NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und Gasen im Grundwasser (a, b) sowie organischen Summenparametern (c) in Wasser (aq) und Sediment (s). S-Isotopenmessungen von Prof. Dr. H. PUCHELT.

In Tiefen > 4 m setzt nach dem vollständigen Umsatz von Sauerstoff und Nitrat der bakterielle Abbau des Sulfats ein. Sulfatreduzierende Keime, die diese Stoffwechselleistung erbringen, konnten im Wasser nachgewiesen werden (frdl. mdl. Mitt. A. HACK, Bochum). Da diese Bakterien bevorzugt das leichte S-Isotop (<sup>32</sup>S) umsetzen, nehmen die  $\delta^{34}$ S-Werte des Sulfats mit abnehmenden Sulfatkonzentrationen nach unten hin zu (Abb. 1b; CLAYPOOL & KAPLAN 1974).

Im Gegensatz zur Sauerstoff- und Nitratatmungszone ist die Sulfatabbauzone nur unvollständig entwickelt, da vermutlich der gelöste und sedimentäre organische Kohlenstoff in Tiefen > 15 m schwerer aufschließbar ist (Rest-TOC gelöst: 3 mg/l, hohes C/N-Verhältnis im Sediment) als im oberflächennahen Untergrund (Abb. 1 c). Dadurch werden große Tiefen (d. h. große Zeiträume) benötigt, um geringe Sulfatmengen zu reduzieren.

Mikrobiell beeinflußte, anorganische Gleichgewichtssysteme

Der beim Sulfatabbau als Reaktionsprodukt anfallende  $H_2S$ -Gehalt wird wahrscheinlich durch die Fällung mit gelöstem  $Fe^2$  + oder durch die Sulfidisierung von Eisen-III-Mineralphasen im Grundwasser kontrolliert. Aus diesem Grund dürften die  $H_2S$ -Konzentrationen erheblich niedriger als die Sulfatgehalte sein (Abb. 1 b, 2a).



Abb. 2: Tiefenprofile (Bohrung DFG 1) der H<sub>2</sub>S- und Fe<sup>2+</sup>-Konzentration (a) sowie des Ionenaktivitätsprodukts (als Logarithmus) für Fe-Sulfide (b).
Den Ionenaktivitätsprodukten und zugehörigen Löslichkeitskonstanten liegen die Reaktionsgleichungen FeS + H<sup>+</sup> ≠ Fe<sup>2+</sup> + HS<sup>-</sup> (amorphes FeS, Mackinawit) und Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub> + 4H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup>

 $\Rightarrow$  3Fe<sup>2+</sup> + 4HS<sup>-</sup> (Greigit) zugrunde (Berechnung WATEQF).

Labor- und Geländeuntersuchungen von BERNER (1970) und RICKARD (1974) haben gezeigt, daß bei der Neubildung von Eisensulfid zunächst amorphes FeS, Mackinawit (Fe<sub>1+x</sub>S) oder Greigit (Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>) entsteht, die sich dann zur thermodynamisch stabilen Modifikation Pyrit (FeS<sub>2</sub>) umbilden können.

Entsprechend ist mit dem Einsetzen der Sulfatreduktionszone in ca. 5 m Tiefe das Grundwasser an amorphem FeS und Mackinawit übersättigt (Abb. 2b).

Im Sediment konnten vereinzelt neugebildete 4 bis 10  $\mu$ m große, kugelige Eisenmonosulfidaufwüchse identifiziert werden. Sie besitzen relativ niedrige S/Fe-Verhältnisse (um 1,4) und unterscheiden sich dadurch von den umgelagerten, tertiären Framboidalpyriten (S/Fe-Verhältnis um 2).

Die Eisenmonosulfide treten häufig in Vergesellschaftung mit ca. 2  $\mu$ m großen, vermutlich amorphen Calciumphosphat-Sphäroiden auf, die sich durch geringe Ca/P-Verhältnisse auszeichnen. Solche Phasen bilden sich bei hoher Übersättigung als instabile Vorläufer zum Apatit (EANES et al. 1965). Nach den Löslichkeitskonstanten dürften die Apatitvorläufer (amorphes -, Tri-, Octa-Calciumphosphat) bei den niedrigen Calcium- und Phosphataktivitäten des Grundwassers jedoch nicht stabil sein. Die Fällungsvoraussetzungen für Calciumphosphat sind möglicherweise durch organisch gebundenes Phosphat, das bei den physiologischen Prozessen freigesetzt wird, in unmittelbarer Nachbarschaft der sulfatreduzierenden Bakterienpopulation gegeben. Die Paragenese von Calciumphosphat und Eisenmonosulfid spricht für diese Deutung.

# Anorganische Stoffumsetzungen

Bis ca. 2 m unterhalb des Grundwasserspiegels sind die Sedimente des Untersuchungsgebietes von Karbonatlösungsprozessen betroffen. Dies zeigt sich am kalkaggressiven, sauren Grundwasser der Grundwasseroberfläche, welches sich nach unten bei ca. 4 bis 5 m Tiefe u. Gel. dem Kalk-Kohlensäuregleichgewichtszustand angenähert hat (Abb. 3a, 4b).

Der Karbonatgehalt im Sediment nimmt in dieser Richtung entsprechend von fast 0 % an der Grundwasseroberfläche auf ca. 10 Gew.-% (gerechnet als Calcit) zu Abb. 3 c). Das gelöste Kohlendioxid ist durch die Lösung der "alten", marinen Karbonate ( $\delta^{13}$ C ca. 0 bis 1<sup>0</sup>/<sub>00</sub>, <sup>14</sup>C = 0 pmc) am <sup>12</sup>C und <sup>14</sup>C-Isotop verarmt (Abb. 3 b).

Neben der Karbonatlösung wirken sich mikrobielle Abbauprozesse (Produktion von leichtem C) sowie Karbonatneubildungsreaktionen (Entzug von schwerem C) auf die isotopische Zusammensetzung des gelösten  $CO_2$  aus.



Abb. 3: Tiefenprofile (Bohrung DFG 1) von a) pH-Wert, CO<sub>2</sub> (kalkaggressiv, gesamt), b)  $\delta^{13}$ C und <sup>14</sup>C des gelösten CO<sub>2</sub>-gesamt (Messung Dr. H. DÖRR) c) Calcit im Sediment, d) Selektivitätskoeffizienten lg K<sub>Ca/Mg</sub>, lg K<sub>Ca/K</sub>.

Unterhalb 5 m Tiefe wurden Mischkarbonatneubildungen gefunden, die z. T. mit knolliger Wuchsform primäre Calcite umkrusten, von denen sie sich durch eine andere Licht- und Doppelbrechung unterscheiden. Die Aufwüchse besitzen nach EDAX-Analysen eine überwiegend sideritische Komponente, wobei das FeCO<sub>3</sub> durch jeweils 10 bis 20 Mol-% MnCO<sub>3</sub> und CaCO<sub>3</sub> substituiert wird. Bezogen auf die Endglieder Calcit, Rhodochrosit und Siderit ist das Grundwasser gesättigt, untersättigt bzw. übersättigt (Abb. 4). Für den sideritischen Mischkristall dürfte sich daraus eine schwache Übersättigung ableiten lassen.

Der chemische Charakter des Grundwassers hinsichtlich der Kationen Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> und K<sup>+</sup> wird darüberhinaus durch die Einstellung von Ionenaustauschgleichgewichten beeinflußt. Bis ca. 5 m Tiefe sind die Austauscher zu 70—90 % (Austauschkapazität AK: ca. 2 bis 8 mval/100 g) darunter nur zu 34—62 % (mittlere AK von 0.5 mval/100 g) mit Ca belegt. Der Na- und vor allem der K-Anteil steigen in dieser Richtung auf zusammen 42 % der Austauschkapazität an.



Abb. 4: Tiefenprofile (Bohrung DFG 1) der Mn<sup>2+</sup>-, Fe<sup>2+</sup>-, Ca<sup>2+</sup>-Konzentration (a) und dem Ionenaktivitätsprodukt (als Logarithmus) für Calcit, Siderit und Rhodochrosit (b).
Den Ionenaktivitätsprodukten und zugehörigen Löslichkeitskonstanten liegt die allgemeine Reaktionsgleichung MeCO<sub>3</sub> ≠ Me<sup>2+</sup> + CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> zugrunde (Berechnung WATEQF).

Mit den Äquivalentbrüchen der adsorbierten Kationen sowie den zugehörigen Aktivitäten (mol/l) dieser Ionen im Grundwasser wurden Selektivitätskoeffizienten für den Ionenaustausch Ca/Mg, Ca/Na und Ca/K nach den Beziehungen

#### WOLFGANG LEUCHS

$$K_{Ca/Mg} = \frac{X_{Ca} [Mg^{2+}]}{X_{Mg} [Ca^{2+}]} , \qquad \qquad K_{Ca/Na} = \frac{X_{Ca} [Na^{+}]^{2}}{X_{Na}^{2} [Ca^{2+}]} , \text{ etc.}$$

bestimmt. Dabei bezeichnet X den Äquivalentbruch des adsorbierten Kations ( $X_{Ca}$  +  $X_{Mg}$  +  $X_{Na}$  +  $X_K$  = 1) und eckige Klammern die Aktivität in Lösung.

Die Selektivitätskoeffizienten zeigen generell, daß das Ca gegenüber Mg und Na auf den Austauschern stärker bevorzugt wird als gegenüber K (vgl. REARDON et al. 1983). Dabei liegt die Größenordnung aller Koeffizienten bis 5 m Tiefe um das 10- bis 100fache über der der übrigen Tiefen (Abb. 3d).

Dieses Verhalten wird möglicherweise durch organische Austauscher bewirkt, die neben Tonmineraloberflächen im oberen Profilteil von Bedeutung sind (C-org: 0.2-1.5%), während sie in tieferen Schichten des Aquifers gegenüber Tonmineralen zurücktreten (C-org durchschnittlich 0.04%).

Daneben steuert sicherlich auch der Sättigungszustand des Grundwassers bezüglich Calcit die Austauscherbelegung bzw. die Selektivitätskoeffizienten. Mit abnehmender Kalkaggressivität des Grundwassers wird weniger Ca aus Calciten mobilisiert (geringe Lösungsrate), was den Ca-Anteil der Austauschkapazität sowie die Größe der Selektivitätskoeffizienten verringert (Abb. 3d). Die fehlende Ca-Quelle (Calcitlösung) führt im Bereich der Calcitsättigung (ab 5 m Tiefe) zu einer geringeren und einheitlichen Ca-Belegung der Austauscher bzw. zu relativ niedrigen und konstanten Koeffizienten (Abb. 3d).

# 4. Danksagung

Für die finanzielle Förderung dankt der Autor der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Schwerpunktprogramm seit 1982: Hydrochemische Vorgänge . . .). Herr Dr. H. DÖRR, Institut für Umweltphysik der Universität Heidelberg, Herr Dipl.-Biol. A. HACK, Institut für Hygiene der Ruhr-Universität Bochum und Herr Prof. Dr. H. PUCHELT, Institut für Petrographie und Geochemie der Universität Karlsruhe, stellten freundlicherweise wichtige Meßwerte und Informationen zur Verfügung.

# 5. Schriftenverzeichnis

BERNER, R. A. (1970): Sedimentary pyrite formation. - Am. Jour. Sci., 268: 1-23; New Haven.

- (1981): Authigenic mineral formation resulting from organic matter decomposition in modern sediments. — Fortschr. Miner., 59: 117—139; Stuttgart.
- CLAYPOOL, G. E. & KAPLAN, I. R. (1974): The origin and distribution of methane in marine sediments. — In: Kaplan, I. R. (ed.): Natural gases in marine sediments: 99—139; New York.
- EANES, E. D., GILLESSEN, I. H. & POSNER, A. S. (1965): Intermediate stages in the precipitation of hydroxyapatite. — Nature, 208: 365—367; London.

- EMERSON, S. (1967): Early diagenesis in anaerobic lake sediments: chemical equilibria in interstitial waters. — Geochim. Cosmochim. Acta, 40: 925—934; Oxford — New York.
- FROELICH, P. N., KLINKHAMMER, G. P., BENDER, M. L., LUEDTKE, N. A., HEATH, G. R., CULLEN, D., DAUPHIN, P., HAMMOND, D. & HARTMANN, B. (1979): Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. — Geochim. Cosmochim. Acta, 43: 1075—1090; Oxford — New York.
- HACK, A., LEUCHS, W. & OBERMANN, P. (1974): Der Salzsprung im Grundwasser. Geowiss. uns. Zeit, 6: 194—200; Weinheim.
- OBERMANN, P. (1982): Hydrochemische/hydromechanische Untersuchungen zum Stoffgehalt von Grundwasser bei landwirtschaftlicher Nutzung. — Besond. Mitt. Dt. Gewässerk. Jahrb., 42: 217 S.; Bonn.
- PLUMMER, N. L., JONES, B. F. & TRUESDELL, A. H. (1976): WATEQF A Fortran IV Version of WATEQ. — U. S. Geol. Survey, Water Res. Invest., 76-13: 63 pp.; Washington D. C.
- REARDON, E. J., DANCE, J. T. & LOLCAMA, J. L. (1983): Field determination of cation exchange properties for calcareous sand. Ground Water, 21: 421—428; Worthington.
- RICKARD, D. T. (1974): Kinetics and mechanisms of the sulfidation of goethite. Am. Jour. Sci., 274: 941—952; New Haven.
- WESTRICH, J. T. & BERNER, R. A. (1984): The role of sedimentary organic matter in bacterial sulfate reduction: the G-model tested. Limnol. Oceanogr., 29: 236—249; Baltimore.

∩ .

. .

# Abiotische und biotische Stoffumsatzprozesse in pleistozänen Grundwasserkörpern

JOACHIM WOLFF, JÜRGEN EBELING & ROLF NÄVEKE\*)

Agriculture, irrigation, waste water, fresh water, nutrient seepage, abiotical process, biotical process, denitrification, influence, aquifer, multilayer system, clastic sediments, preventive measures

> Northwestern German Plain (Hankensbüttel, Jembke), Lower Saxony TK 25: Nr. 3229, 3530

K u r z f a s s u n g : Im Bereich von Verregnungsflächen mit kommunalem Abwasser (Wolfsburg/Jembke) und Klarwasser (Hankensbüttel Krs. Gifhorn) lassen die laufenden Untersuchungen folgende Aussagen zu:

a.) die Feldberegnung mit kommunalem Abwasser und mit Klarwasser führt in den gut durchlässigen pleistozänen Sedimenten zu Stoffeinträgen, insbesondere Nitratauswaschungen, in das oberflächennahe Grundwasser.

Areale, in denen das tiefere Grundwasser (unterer Grundwasserleiter) nicht von schwer wasserdurchlässigen, bindigen Sedimenten (Grundmoräne) überdeckt wird, müssen hinsichtlich einer Grundwasserbelastung als potentiell gefährdet eingeschätzt werden. Hier sollte man den anthropogen bedingten Stoffeintrag vermindern.

b.) das geochemische Milieu bestimmt den Stoffumsatz durch bakteriell gesteuerte oder lithotrophe Prozesse. Ob und in welchem Umfang geeignete Milieubedingungen für eine Nitrateliminierung insbesondere durch mikrobielle Prozesse vorliegen, muß standortspezifisch untersucht werden.

c.) zur Einschätzung der Entwicklung der Grundwassergüte sind hydrogeologische, bodenkundliche und mikrobielle Untersuchungen bereits im Vorfeld von Wasserwerken bzw. in den für die Trinkwassererschließung vorgesehenen Gebieten durchzuführen. Nur dadurch können unseres Erachtens die Belastbarkeit eines Grundwasserkörpers gegenüber Stoffeinträgen und seine Reinigungsleistung beurteilt werden.

<sup>\*)</sup> Anschrift der Autoren: Dr. J. WOLFF, Dipl. Geol. J. EBELING, Institut für Geologie und Paläontologie, TU-Braunschweig, Pockelsstraße 4, 3300 Braunschweig; Prof. Dr. R. NÄVEKE, Institut für Mikrobiologie, TU-Braunschweig, Gaußstraße 7, 3300 Braunschweig.

#### [Abiotical and Biotical Transmutation Processes within Pleistocene Aquifers]

In regions of sprinklet irrigation areas using urban sewage (Wolfsburg/Jembke) and freshwater (Hankensbüttel, Krs. Gifhorn) current research allows following statements to be made:

a.) in the very permeable pleistocene sediments landtreatment using waste water and freshwater causes entry of substances, especially nitrate extractions, into the groundwater near to surface. Areas in which the lower groundwater is not covered with poorly permeable and cohesive sediments (groundmoraine) must be considered to be potentially endangered regarding groundwater contaminations.

Here, the anthropogene conditioned entry of substances should be reduced.

b.) the geochemical environment defines the seepage by lithotrophic or bacterial controlled processes. Whether and to which extent suitable environmental conditions for nitrate elimination are present must be determined at each specific site.

c.) in order to estimate the development of groundwater quality hydrogeological, pedological and microbiological investigations should be conducted already in areas of groundwater recharge or in areas planned for drinking water development. These investigations are very important for evaluation of the development of the groundwater quality.

### 1. Einleitung

Der versorgliche Schutz des Grundwassers ist heute ein zentrales Thema der Umweltforschung. Wirksame Maßnahmen des Grundwasserschutzes können sich nicht allein auf administrative Beschlüsse wie die Festlegung von Grundwasserschutzzonen oder den Einsatz von Aufbereitungstechnologien beschränken, sondern sie müssen auch prognostische Einschätzungen bezüglich der Entwicklung von Güte und Menge der Grundwasserresourcen im Vorfeld von Wassergewinnungsanlagen und in potentiellen Grundwassererschließungsgebieten beinhalten. Für die Beurteilung der zulässigen Belastung von Böden und Grundwasserleiterdeckschichten und die daraus ableitbaren Auswirkungen auf die Grundwasserqualität sind Kenntnisse über die Stoffumsatz- und Stofftransportprozesse sowohl im Boden als auch im Grundwasserbereich nötig.

Im folgenden sollen erste Untersuchungsergebnisse bezüglich des Nitratumsatzes in pleistozänen Grundwasserkörpern unter intensiver landwirtschaftlicher Berregnung mit kommunalem Abwasser (Abwasserverregnungsverbände Wolfsburg und Braunschweig) und einem Klarwasserberegnungsgebiet (Raum Hankensbüttel) vorgestellt werden (Abb. 1).

Aufgrund der negativen klimatischen Wasserbilanz in der Vegetationsperiode und der hohen Wasserdurchlässigkeit der sandigen Böden werden in Ostniedersachsen erhebliche Grundwassermengen für die Feldberegnung benötigt, die oftmals die Förderraten der örtlichen Wasserwerke zur Trinkwasserversorgung bei weitem übertreffen (z. B. Landkreise Gifhorn und Uelzen). Das landwirtschaftlich genutzte Beregnungswasser wird zum Teil aus dem gleichen (unteren) Grundwasserleiter wie das Trinkwasser entnommen (Nutzungskonkurrenz).



Abb. 1: Lage der Untersuchungsgebiete.



b)



Abb. 2: Geologische Profile durch die Untersuchungsgebiete a) Wolfsburg/Jembke b) Hankensbüttel

# 2. Hydrogeologische Situation

Die hydrogeologische Situation der Untersuchungsgebiete wird gekennzeichnet durch die weitverbreitete Unterteilung des Grundwasserkörpers in 2, vereinzelt in 1-3
Grundwasserleiter (ältere und jüngere saalekaltzeitliche Schmelzwassersande) und die sie trennende Drenthe-stadiale Grundmoräne (Abb. 2). Die Grundmoräne stellt einen Grundwasserhemmer (quasi Stauer) dar, der den oberen Grundwasserleiter (GWL 1) vom unteren Grundwasserleiter (GWL 2) trennt. Sie setzt sich hauptsächlich aus Schluff mit wechselnden Anteilen von Ton, Sand und Geröllen zusammen und ist flächenhaft aber nicht lückenlos durchhaltend verbreitet. Das Liegende des unteren Grundwasserleiters bilden vorwiegend tonig-mergelige Ablagerungen des Tertiärs und Mesozoikums.

Der ca. 20—40 m mächtige, aus Kiessanden bestehende untere Grundwasserleiter ist gut durchlässig (T =  $1.3-1.5 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ ) und bildet sowohl im Raum Wolfsburg (5 Wasserwerke, 19 Mio m<sup>3</sup>/a Wasserentnahme genehmigt) als auch in Hankensbüttel die Basis für die Trinkwasserversorgung. Er wird aber auch intensiv für die Feldberegnung genutzt.

Die allgemeinen geologischen Verhältnisse der Untersuchungsgebiete sind, abgesehen von Unterschieden in der Geometrie der Grundwasserkörper und der Hydromechanik (Grundwasserspiegellagen, Grundwassergefälle), vergleichbar. Im geochemischen Milieu deuten sich jedoch signifikante Unterschiede an.

# 3. Geochemisches Milieu - Stoffumsatzprozesse

Petrographische und lithologische Standortverhältnisse, Geometrie und Hydromechanik des Grundwasserkörpers sowie anthropogen und geogen bedingter Stoffeintrag prägen das hydrogeochemische Milieu und die darin verlaufenden Stoffumsatzprozesse. Die Erfassung der wichtigsten standortspezifischen Milieuparameter sollte nach Möglichkeit in situ erfolgen.

Im Rahmen unserer Untersuchungen werden pH-Wert, Redoxpotential (Eh-Wert), Sauerstoff  $(O_2)$ , elektrische Leitfähigkeit, kalkaggressive und überschüssige Kohlensäure sowie Karbonat- und Gesamthärte unmittelbar im Gelände festgestellt.

Im Folgenden soll auf Nitratkonzentration und -umsatz etwas näher eingegangen werden, da dies von aktueller wasserwirtschaftlicher Bedeutung ist. Für die Stoffbilanz eines Grundwasserleiters sind natürlich noch eine Anzahl anderer Stoffumsatz- und Stofftransportprozesse (Schwefel, Eisen, Kalkkohlensäuregleichgewicht u. a.) wichtig, auf die hier nicht eingegangen werden kann, die jedoch bei den laufenden Untersuchungen berücksichtigt werden.

Die Untersuchungsgebiete sind im Sickerwasserbereich zumeist gut belüftet, es herrschen oxidative Milieubedingungen vor. Im Grundwasserbereich nimmt mit zunehmender Tiefe der Sauerstoffgehalt ab (Abb. 6, Tab. 1). Wie die durchgeführten Meßreihen des Sauerstoffgehaltes und Redoxpotentials verdeutlichen, unterscheiden sich jedoch die geochemischen Milieuverhältnisse der Standorte (Wolfsburg/Jembke, Braunschweig und Hankensbüttel. Während im Bereich der Abwasserverregnung, Standorte Wolfsburg/Jembke und Braunschweig mit zunehmender Teufe zumeist



Abb. 3: Häufigkeitsverteilungen von Nitrat, Chlorid und Sauerstoff der Untersuchungsgebiete Wolfsburg/Jembke und Hankensbüttel im Vergleich; Wolfsburg/Jembke: 107 Werte; Hankensbüttel: 87 Werte.

reduzierende Milieuverhältnisse vorherrschen, ist der Sauerstoffgehalt im oberen Grundwasserleiter des Bereiches Hankensbüttel relativ hoch (Abb. 3, Tab. 1).

Typisch für pleistozäne Grundwasserleiter Ostniedersachsens sind erhöhte Eisenund Mangankonzentrationen sowie oftmals ein relativ hoher KMnO<sub>4</sub>-Verbrauch (Huminstoffe, Eisen-(II)-Verbindungen). Die mittleren pH-Werte (5.2–6,5) signalisieren ein saures Milieu. Die anthropogenen Belastungen des oberen Grundwasserleiters durch Stoffeintragungen sind sowohl unter den Abwasserverregnungsflächen (Wolfsburg/Jembke) als auch in Gebieten mit Feldberegnung aus dem Grundwasser (Hankensbüttel) deutlich an den erhöhten Konzentrationen von Nitrat, Chlorid, Sulfat und jeweils hohem  $KMnO_4$ -Verbrauch erkennbar (Tab. 1). Dies trifft für den unteren Grundwasserleiter, der für die Trinkwasserversorgung wichtig ist, gegenwärtig nicht zu.

Tab. 1: Arithmetische Mittelwerte der chemischen Analysedaten aus Grundwasserbeobachtungspegeln des Abwasserverregnungsgebietes Jembke (Abwasserverband Wolfsburg) und des Klarwasserverregnungsgebietes Hankensbüttel, Leitfähigkeit in  $\mu$ S/cm (25° C), Entnahmezeiträume: Jan. 1984 bis Dez. 1984.

|                      |      | Abwasserverregnungsfläche<br>Wolfsburg / Jembke |       |            |             | Klarwasserverregnungsfläche<br>Hankensbüttel |            |    |             |                |    |       |            |
|----------------------|------|---|-------|------------|-------------|--|------------|----|-------------|----------------|----|-------|------------|
|                      |      | OBERER GWL                                      |       |            | UNTERER GWL |  | OBERER GWL |    | UNTERER GWL |                | L  |       |            |
|                      |      | N   | x     | s <u>+</u> | N           | x  | s <u>+</u> | N  | x           | s <u>t</u>     | N  | x     | s <u>+</u> |
| 02 (ма               | G/L) | 50  | 0,22  | 0.098      | 18          | 0.16   | 0,050      | 45 | 5.9         | 1,75           | 20 | 1,93  | 1.18       |
| Ен (и                | MV ) | 81  | 396,2 | 53,44      | 20          | 339.   | 61,9       | 49 | 420.7       | 39,83          | 25 | 376.  | 32,8       |
| ΡН                   |      | 84  | 5,47  | o,362      | 27          | 6,73   | 0,722      | 51 | 5,55        | o <b>.</b> 377 | 25 | 7.06  | 0,628      |
| N03 <sup>-</sup> (ма | G/L) | 105   | 90.7  | 61,3       | 26          | 3.0  | 1.5        | 48 | 88,3        | 8,97           | 28 | 4.5   | 2,61       |
| №2 <sup>-</sup> (ма  | G∕L) | 79  | 0.033 | 0.037      | 23          | 0.02   | 0.02       |    |             |                |    |       |            |
| NH4 <sup>+</sup> (ma | G/L) | 47  | 0,49  | 0,036      | 21          | 0.48   | 0.109      |    |             |                |    |       |            |
| Сьт (ма              | G/L) | 9o  | 98,1  | 16,33      | 29          | 62,9   | 34,67      | 48 | 76,7        | 8.71           | 28 | 16,8  | 4.06       |
| NO3/C∟               |      | 100   | 0.844 | o.552      | 19          | 0,039  | 0.016      | 48 | 1,24        | o,399          | 28 | o.357 | 0.3024     |
| LEITFÄHIGK           | EIT  | 101   | 646.  | 139,2      | 29          | 464,4  | 116.71     | 45 | 47o,        | 39.8           | 22 | 191.5 | 15,89      |
| КМN04 (ма            | G∕∟) | 12  | 17.   | 11,3       | 7           | 4,5  | 0,65       |    |             |                |    |       |            |

Die oberflächennahen Bereiche des oberen Grundwasserleiters weisen unter ackerbaulicher Nutzung in den Untersuchungsgebieten generell Nitratkonzentrationen auf, die weit über dem EG-Richtwert von 50 mg/l liegen (Abb. 4a und b).

Lokalitäten mit hydraulischer Verbindung zwischen oberen und unteren Grundwasserleiter ("Fenster" in der Grundmoräne) müssen allgemein als potentielle Gefährdungsareale bezüglich künftiger Nitratbelastung des unteren Grundwasserleiters betrachtet werden, trotz der zu erwartenden Dispersion (Verdünnung). Allerdings deuten unsere Untersuchungsergebnisse darauf hin, daß Nitratabbau- und Nitratumsatzvorgänge (vor allem Denitrifikation- bzw. Nitratreduktionsvorgänge) im tieferen Grundwasser durchaus zu erwarten sind (Abb. 5). Unter Denitrifikation versteht man die bakteriell katalysierte Reduktion von Nitrat oder Nitrit zu molekularem Stickstoff ( $N_2$ ) oder Distickstoffoxid ( $N_2O$ ).

Diese Reduktionen stehen im Zusammenhang mit einem oxidativen Energiestoffwechsel, bei dem Nitrat bzw. Nitrit als Oxidans (Elektronenakzeptor) verwertet wird. Als Elektronendonatoren können organische Stoffe, H<sub>2</sub> und bei einer Thiobazillus-Art



auch Schwefelverbindungen dienen. Da die Denitrifizierer fakultativ anaerobe Bakterien sind, reduzieren sie Nitrat nur unter den entsprechenden geochemischen Milieubedingungen, d. h. geringen Sauerstoffgehalten und dem Vorhandensein von oxidierbaren Elektronendonatoren, wie organischen Verbindungen (C-org.). Die durchgeführten mikrobiologischen Untersuchungen (NävEKE, WIELAND) zeigen, daß abhängig vom Sauerstoffgehalt insbesondere im oberflächennahen Grundwasserbereich Nitratreduktions- und Nitrifikationsvorgänge durchaus parallel verlaufen können (Abb. 5). So wurden sowohl die Reduktion von NO<sub>3</sub> zu NO<sub>2</sub> als auch die Oxidation von NH<sub>4</sub> zu NO<sub>2</sub> und NO<sub>3</sub> festgestellt. Beim Übergang zu anaeroben Milieubedingungen und Vorhandensein von Elektronendonatoren erfolgt Nitrateliminierung durch Denitrifikation.

Der Nachweis von Denitrifizierern ist zwar nur ein Hinweis auf die Denitrifizierungspotenz eines Biotops; bei ausreichend hohem Anteil von Denitrifizierern an einer Gesamtbakterienpopulation weist dies jedoch auf tatsächliche Denitrifizierung hin. Dies gilt insbesondere, wenn eine beträchtliche Abnahme des NO<sub>3</sub>-Gehaltes unter Nachweis von N<sub>2</sub> bzw. N<sub>2</sub>O und die Anwesenheit von verwertbaren Elektronendonatoren, wie org. C und/oder sulfidischen Eisenverbindungen festgestellt wurden und ein sauerstoffarmes Milieu vorliegt.

Aus den Abb. 3, 6 und Tab. 1 geht hervor, daß die Milieubedingungen in den Abwasserverregnungsgebieten Braunschweig und Wolfsburg/Jembke für Denitrifikationsvorgänge günstiger sind, als das im Klarwasserberegnungsgebiet Hankensbüttel der Fall zu sein scheint.

In Jembke und Braunschweig wurden Denitrifizierer sehr unterschiedlicher Konzentration (5-25000 pro ml), augenscheinlich in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt und den übrigen Milieubedingungen (Eh, pH, Elektronendonatoren), festgestellt. Auch die von Frau Dr. U. OBST (Stadtwerke Mainz) dankenswerter Weise durchgeführten Enzymteste zeigen in den Abwasserverregnungsgebieten höhere biochemische Aktivitäten als außerhalb derselben. Durch den relativ niedrigen Sauerstoffgehalt und die vorhandene organische Substanz im Abwasser wird ein reduzierendes Milieu begünstigt.

Im Bereich des Klarwasserberegnungsgebietes Hankensbüttel liegen gegenwärtig zwar noch keine mikrobiologischen Untersuchungen vor; das sauerstoffreichere Milieu (Tab. 1) selbst im tieferen Grundwasser läßt jedoch darauf schließen, daß der Nitratumsatz dort mit anderer Intensität und ggf. auch durch das Vorherrschen anderer Prozeß-

b) Nitrat im oberen Grundwasserleiter des Frischwasserberegnungsgebietes Hankensbüttel, Krs. Gifhorn mittlere Entnahmetiefe unter Geländeoberkante ca. 10.0 m, mittlere Entnahmetiefe unter Grundwasseroberfläche ca. 4 m, Entnahmezeitraum: Febr. 1984 bis Dez. 1984.

Abb. 4: a) Nittat im oberen Grundwasserleiter des Abwasserverregnungsgebietes Jembke (Abwasserverband Wolfsburg), mittlere Entnahmetiefe unter Geländeoberkante ca. 8.0 m, mittlere Entnahmetiefe unter Grundwasseroberfläche ca. 4.0 m, Entnahmezeitraum: Februar 1984 bis Dezember 1984.



Abb. 5: Bakterielle Redoxprozesse; nach Schwoerbel 1984.

mechanismen verläuft. Der lithologische Aufbau in den pleistozänen Grundwasserkörpern läßt potentiell auch anorganische Prozesse (über Eisen-(II)-Verbindungen und Sulfide) für die Nitratreduzierung zu.

Neben organischem Kohlenstoff (TOC = 0.5-2%) wurde in der Grundmoräne auch Pyrit nachgewiesen. Zweiwertige Eisenverbindungen sind ausreichend im gesamten Grundwasserkörper vorhanden, so daß die von Kölle et al. 1983 beschriebenen Vorgänge der Nitratreduktion durch Bakterien der Gattung Thiobazillus denitrifikans, verbunden mit einer Oxidation des Schwefels zum Sulfat, möglich erscheinen. Dies kann unter Umständen auch zu einem unerwünscht starken Ansteigen der Sulfatkonzentration im Grundwasser führen, wie von Kölle et al. aus dem Wassereinzugsgebiet des Wasserwerkes Fuhrberg (b. Hannover) beschrieben wird.

Die Einschätzungen über die Belastbarkeit eines Grundwasserkörpers gegenüber Stoffeinträgen und sein Reinigungsvermögen sind nur durch komplexe hydrogeologische, bodenkundliche und mikrobiologische Untersuchungen möglich. Diese Unter-



Abb. 6: Arithmetische Mittelwerte und Standardabweichungen wichtiger chemischer Parameter zur Nitratreduktion — am Beispiel der Brunnenreihe 40 I—IV im Abwasserverbandsgebiet Braunschweig.

suchungen müßten bereits im Vorfeld (Einzugsgebiet) von Wasserwerken erfolgen, um die Entwicklung der Grundwassergüte rechtzeitig beurteilen und entsprechende Vorsorgemaßnahmen ergreifen zu können.

Die Untersuchungen werden mit finanzieller Unterstützung des Umweltbundesamtes Berlin durchgeführt.

## Schriftenverzeichnis

- EBELING, J., MULLER, A. & WOLFF, J. (1984): Hydrochemische und hydraulische Prozesse bei der Abwasserlandbehandlung. — In: UDLUFT, P., MERKEL, B. & PRÖSL, K.-H. (Hsg.): Symp. Recent Investigations in the Zone of Aeration, 1984, 2: 871—882; München.
- Kölle, W., WERNER, P., STREBEL, O. & BÖTTCHER, J. (1983): Denitrifikation in einem reduzierenden Grundwasserleiter. — Vom Wasser, 61: 125—147; Weinheim.
- OBERMANN, P. (1982): Hydrochemische-hydromechanische Untersuchungen zum Stoffgehalt von Grundwasser bei landwirtschaftlicher Nutzung. — Bes. Mitt. z. dt. Gewässerkdl. Jb., 42: 217 S.; Bonn.
- OBST, U. (1984): Biochemische Aspekte der ungesättigten Zone. In: UDLUFT, P., MERKEL, B. & PRÖSL, K.-H. (Hsg.): Symp. Recent Investigations in the Zone of Aeration, 1984, 2: 459—466; München.

SCHWOERBEL, J. (1984): Einführung in die Limnologie, 4. Aufl. — 191 S.; Stuttgart (Fischer).

 WOLFF, J. (1984): Hydrogeologische Aspekte der Abwasserlandbehandlung. — In: UDLUFT, P., MERKEL, B. & PRÖSL, K.-H. (Hsg.): Symp. Recent Investigations in the Zone of Aeration, 1984, 2: 861—870; München.

| Z. dt. geol. Ges. | 136 | 575—583<br>4 Abb. | Hannover 1985 |
|-------------------|-----|-------------------|---------------|
|-------------------|-----|-------------------|---------------|

# Hydrogeochemische und isotopenchemische Untersuchungen an karbonathaltigen Grundwässern im Göttinger Raum

ANDREAS KIRCHHOFF & EBERHARD USDOWSKI\*)

Theoretical model, ground water, carbonate, leaching, carbon dioxide, stable isotope, C 13, S 34, balance, origin, sulfate

Northern German Hills (Göttingen area), Lower Saxony

K u r z f a s s u n g : In der Kalksteinregion des Göttinger Raums wurden die Hauptkomponenten von Grundwässern sowie die  $\delta^{13}$ C-Werte des gelösten Karbonats und des Boden-CO<sub>2</sub> im Einzugsgebiet der Wässer gemessen. Derartige Daten gestatten grundsätzlich zusammen mit den  $\delta^{13}$ C-Werten des Kalksteins eine modellmäßige Betrachtung der subterrestren Auflösung. Die vorliegenden Untersuchungen zeigen jedoch, daß für die in diesem Zusammenhang zu erstellende Kohlenstoff-Bilanz die Herkunft des Sulfats berücksichtigt werden muß. Anhand von  $\delta^{34}$ S-Messungen konnten die Anteile von Grundwasser-Sulfat aus der CaSO<sub>4</sub>-Auflösung und aus Atmosphärilien ermittelt werden. Hiermit ergibt sich, daß in zwei von drei Fällen die Karbonatauflösung durch ein "geschlossenes" System approximiert wird. In einem Fall deutet sich ein intermediärer Zustand an. Ein "offenes" System ist in allen Fällen auszuschließen.

#### [Hydrogeochemical and Isotopic Investigations of Carbonate Groundwaters in the Göttingen Area]

A b s t r a c t : In the limestone area of Göttingen the major components of ground waters and the isotopic compositions of the dissolved carbonate and the soil-CO<sub>2</sub> in the recharge area were measured. Together with  $\delta^{13}$ C-values of the limestone these data can be used for modelling subsurface dissolution conditions, in principle. However, the present study demonstrates that in calculating the required mass-balance of carbon the origin of the dissolved sulfate has to be considered. Using  $\delta^{34}$ S-values the relative amounts of sulfate resulting from the dissolution of CaSO<sub>4</sub>minerals and atmospheric pollution were determined. Thus, two out of three hydrogeochemical situations may be attributed to a "closed" system. One of the cases appears to approach an intermediate stage. In all cases "open-system" conditions may be excluded.

<sup>\*)</sup> Anschrift der Autoren: Dipl.-Min. A. KIRCHHOFF, Prof. Dr. E. USDOWSKI, Sedimentpetrographisches Institut, Goldschmidtstr. 1, 3400 Göttingen.

#### 1. Einleitung

Die hydrogeochemischen Vorgänge bei der subterrestren Kalkauflösung werden im wesentlichen durch zwei Prozesse kontrolliert: die Reaktion der Niederschlagswässer mit biogenem CO<sub>2</sub> in der Bodenzone

(1) 
$$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3$$

und die Reaktion der kohlensauren Lösung mit dem Kalkstein

(2) 
$$CaCO_3 + H_2CO_3 \rightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^{--}$$

GARRELS & CHRIST (1965) setzen verschiedene Bedingungen an, die als begrenzende Fälle der Kalksteinauflösung anzusehen sind. Sie gingen unter den Namen "offenes" und "geschlossenes" System in die Literatur ein. Nach DEINES et al. (1974) ist es möglich, anhand der Kohlenstoffisotope <sup>12</sup>C und <sup>13</sup>C zwischen den Modellen zu differenzieren. Da sich bislang nur wenige Arbeiten mit dieser Frage befaßt haben und auch z. T. nicht alle erforderlichen Meßgrößen enthalten, wurden umfassende Untersuchungen in der Muschelkalkregion des Göttinger Raumes durchgeführt. Hierbei sind neben den Hauptkomponenten der Wässer die unbedingt notwendigen  $\delta$  <sup>13</sup>C-Werte des gelösten Karbonats, des Boden-CO<sub>2</sub> im Einzugsgebiet sowie des anstehenden Kalksteins ermittelt worden.

Im Vordergrund stand die Übertragung der in der Literatur bislang nur für reine Karbonatsysteme formulierten Modelle auf die reale Situation. Eine regelmäßige Beprobung im monatlichen Rhythmus sollte darüber hinaus klären, inwieweit die Meßgrößen jahreszeitlichen Variationen unterworfen sind. Die Untersuchungsergebnisse werden an dieser Stelle lediglich am Beispiel der Lokalität Weende diskutiert. Die Resultate für die übrigen Stationen sind sehr ähnlich (KIRCHHOFF 1984).

## 2. Geologie und Hydrologie des Untersuchungsgebietes

Die Untersuchungsgebiete Weende, Grone und Stegemühle liegen im Zentrum bzw. an den Rändern des Leinetalgrabens. Auf der östlichen und westlichen Grabenschulter herrschen Gesteine des Muschelkalk vor. Unmittelbar am Grabenrand liegt dem oberen Muschelkalk der Keuper auf. Im Grabeninnern lagern pleistozäne und holozäne Bildungen auf dem Keuperuntergrund (NAGEL & WUNDERLICH 1976). Die hydrologische Situation des Raumes ist vor allem durch die unterschiedliche Wasserspeicherfähigkeit der Muschelkalkstufen und die Stauwirkung der tonreichen Keuperschichten an den NNE—SSW-streichenden Störungen gekennzeichnet. Dort entstanden typische Verwerfungsquellen, zu denen auch die Station Weendespring zählt. Die Quellschüttungen werden für diese Lokalität mit 150 l/sec (Trockenwetterabfluß) und 289 l/sec (Wintermonate) angegeben. Das Einzugsgebiet beträgt etwa 25 km<sup>2</sup> (ACKERMANN 1977).

#### 3. Theoretische Grundlagen der Modelle

Zwischen den Gleichgewichts-Isotopenzusammensetzungen einer karbonathaltigen Lösung ( $\delta^{13}C_T$ ) und einer CO<sub>2</sub>-Gasphase ( $\delta^{13}C_g$ ) besteht der Zusammenhang

(3)  $\delta^{13}C_{T} = \alpha_{T} (\delta^{13}C_{g} + 10^{3}) - 10^{3}$  $\alpha_{T} = \alpha_{f} \cdot x_{f} + \alpha_{b} \cdot x_{b} + \alpha_{c} \cdot x_{c}$ 

 $\alpha_{f, b, c}$ : individuelle Fraktionierungskonstanten

x: Molenbrüche, f:  $H_2CO_3$ , b:  $HCO_3^-$ , c:  $CO_3^{2-}$ 

Ist bei der Kalkauflösung die Gasphase gegenüber der Lösung sehr groß ("offenes" System), ändert sich  $\delta^{13}C_g$  im Verlauf der Reaktion praktisch nicht ("Pufferwirkung"). Die C-Zusammensetzung der Lösung wird daher nur durch den Fraktionierungsfaktor  $\alpha_T$  bestimmt, der infolge des pH-Anstiegs und der damit verbundenen Änderung der Molenbrüche ständig andere Werte annimmt.

Beim "geschlossenen" System wird die in das Gestein eindringende H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Initiallösung von der Gasphase getrennt, bevor sie mit dem Kalk reagiert. Die C-Zusammensetzung der resultierenden Lösung ist somit eine Mischung der Zusammensetzung der Initial-Lösung ( $\delta^{13}C_i$ ) und des gelösten Kalksteins ( $\delta^{13}C_K$ ) in den Proportionen der Komponenten

(4) 
$$\delta^{13}C_{T} = \delta^{13}C_{i} - \frac{T_{i}}{T} + \delta^{13}C_{K} - \frac{T-T_{i}}{T}$$

Die Größen T<sub>i</sub> und T sind die Konzentrationen des Karbonats der Initial-Lösung und der resultierenden Lösung. Sie sind entsprechend der Reaktion 2 mit dem aus der Karbonatauflösung stammenden Ca<sup>2+</sup> und Mg<sup>2+</sup> durch die Bilanz

(5) 
$$T_i = T - [Ca^{2+}] - [Mg^{2+}]$$

verknüpft. Die Größe  $\delta^{13}C_i$  ergibt sich nach Gleichung 3 aus  $\delta^{13}C_g$  und dem Initialwert für  $\alpha_T$ . Da Boden-CO<sub>2</sub> gewöhnlich isotopisch sehr leicht ist ( $\delta^{13}C_g$  zwischen —20 und —36°/00, PDB) und Kalke dagegen normalerweise  $\delta^{13}$ C-Werte von etwa 0°/00 haben (GALIMOV 1966; PEARSON & HANSHAW 1970; HOEFS 1980; KIRCHHOFF 1984), ist eine Unterscheidung zwischen den beiden Systemen prinzipiell möglich. Die Zuordnung einer hydrogeochemischen Situation ergibt sich aus dem Vergleich der direkt gemessenen  $\delta^{13}C_T$ -Werte mit denen, die anhand der Meßgrößen  $\delta^{13}C_g$ , [Ca<sup>2+</sup>], [Mg<sup>2+</sup>], T und pH (für  $\alpha_T$ , s. USDOWSKI 1982) nach den Gleichungen 3, 4 und 5 ermittelt werden.



Abb. 1: Jahreskurven der Meßgrößen. Weendespring, 1983. ( $S = \mu S$ )

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

#### 4.1. Hauptkomponenten

Die untersuchten Wässer sind fast neutrale, in Bezug auf Calcit leicht übersättigte Lösungen ( $S_C > 1$ , Abb. 1 und 2). Es dominieren das aus der Calcit-Auflösung resultierende  $Ca^{2+}$  und  $HCO_3^{-}$ . Das ebenfalls aus Calcit oder kleinen Mengen von Dolomit stammende  $Mg^{2+}$  ist nur untergeordnet vertreten. Signifikante jahreszeitliche Schwankungen konnten lediglich beim gelösten Sulfat festgestellt werden. Bei den in der Abb. 3 dargestellten Jahresgängen fallen die höchsten Konzentrationen der Göttinger Stationen im September und Oktober mit der Trockenperiode zusammen. Das gleiche gilt für die Station Westerhof (Northeim). Dabei ist in allen Fällen eine durch die Verweilzeiten bedingte Verschiebung festzustellen, auf die auch ACKERMANN (1977)



Abb. 2: Jahreskurven der Meßgrößen. Weendespring, 1983.

hingewiesen hat. Die Maxima erklären sich durch eine Variation der Wasserzufuhr bei der Auflösung der im Kalk als Nebengemengteile vorhandenen  $CaSO_4$ -Minerale Gips und/oder Anhydrit in einem durch Zufluß und Abfluß charakterisierten System. Sulfateintrag durch Atmosphärilien kommt als Ursache für die Extremwerte nicht in Frage, da hierfür aufgrund der Relation zum Niederschlag ein entgegengerichteter Effekt zu erwarten wäre.

Generell wirkt einer Konzentrationsveränderung durch Verdünnung  $-dc/dt = b \cdot c$ die Auflösung des Festkörpers  $dc/dt = a(c_s - c)$  entgegen. In diesen Gleichungen ist  $c_s$ die Sättigungskonzentration. Die Konstante a setzt sich aus der Oberfläche des Festkörpers, dem Volumen und der Grenzschicht der Lösung sowie aus dem Diffusionskoeffizienten zusammen. Der Faktor b ist die Verdünnungskonstante. Im stationären Zustand ist  $c/c_s = a/(a + b)$ . Kennt man zwei Quotienten  $c_1/c_s$  und  $c_2/c_s$ , kann das Verhältnis  $b_1/b_2$  bestimmt werden. Dieses beträgt für die Stationen Weende und Westerhof 1,4 und für die Lokalitäten Grone und Stegemühle 1,7 (Dezember/September).



Abb. 3: Sulfatkonzentration als Funktion der Zeit (1983). 1: Westerhof, 2: Stegemühle, 3: Grone, 4: Weende.

Beim  $Ca^{2+}$  wird der Konzentrationsanstieg in der Trockenperiode nicht beobachtet, da diese Komponente hauptsächlich aus dem CaCO<sub>3</sub> stammt, dessen Auflösung von der Reaktion des Boden-CO<sub>2</sub> mit den Sickerwässern bestimmt wird. In der Trockenperiode ist die Produktionsrate für H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und somit die Lösungsrate für CaCO<sub>3</sub> herabgesetzt. Dieser Effekt wirkt der durch die verminderte Wasserzufuhr bedingten Konzentrationserhöhung entgegen.

# 4.2. Kohlenstoffisotope

Der im Untersuchungsgebiet anstehende Kalk hat eine mittlere Isotopenzusammensetzung  $\delta^{13}C_{\rm K} = 1,2^{0}/_{00}$  (PDB), Variationsbreite:  $0^{0}/_{00}$  bis  $2,3^{0}/_{00}$ . Zur Bestimmung der Isotopenverhältnisse im Boden-CO<sub>2</sub> wurden Gaskalotten in den Kalkrendzinen bzw. Auelehmböden der Untersuchungsgebiete eingesetzt. Die  $\delta^{13}$ C-Werte des Boden-CO<sub>2</sub> variieren zwischen  $-24^{0}/_{00}$  und  $-36^{0}/_{00}$  mit Jahresmittelwerten von  $-29^{0}/_{00}$  (PDB) (Abb. 2). Es konnte in den beprobten Boden übereinstimmend ein Jahresgang festgestellt werden, der eine Anreicherung von  $^{13}$ CO<sub>2</sub> in der Periode von April bis August aufweist. Diese Variation läßt sich mit der Bodentemperatur und der CO<sub>2</sub>-Konzentration korrelieren (KIRCHHOFF 1984). Die  $\delta^{13}$ C-Werte des gelösten Karbonats der Wässer bleiben dagegen im Jahresverlauf konstant. Dieses kann als erster Hinweis auf die Existenz eines geschlossenen Systems gelten, da nach der Gleichung 4 eine Änderung von  $\delta^{13}$ C<sub>g</sub> und somit von  $\delta^{13}$ C<sub>i</sub> einer Änderung von etwa 0,5  $\delta^{13}$ C<sub>T</sub> entspricht (T<sub>i</sub>/T ~ 0,5). Eine weitere Ursache für die geringe Variation ist die subterrestre Mischung und Diffusion der gelösten Komponenten.



Abb. 4: Gemessene und berechnete  $\delta^{13}$ C-Werte (Weende 1983). Meßwerte: + . "Geschlossenes" System: 1, 2, 3. "Offenes" System: 4 (weitere Erklärungen s. Text).

4.3. Modellbetrachtungen

4.3.1. "Offenes" System

In der Abb. 4 sind die gemessenen und berechneten  $\delta^{13}$ C-Werte als Funktion der Zeit aufgetragen. Der Vergleich der Daten für das "offene" System mit den Meßwerten zeigt, daß keine Übereinstimmung existiert (Kurve 4). Die Abweichungen betragen bis zu 12º/00. Die Existenz eines "offenen" Systems kann somit für die Lokalität Weende ausgeschlossen werden. Das gleiche gilt für die anderen Stationen. Dieser Befund wird durch Berechnungen zur Größe der über der Lösung befindlichen CO2-Gasphase gestützt. Das Modell setzt als Bedingung, daß diese unendlich groß ist und somit einen konstanten  $\delta^{13}$ C-Wert besitzt. Das bedeutet: die Gasphase soll mindestens so groß sein, daß die infolge des tatsächlich vorhandenen Isotopenaustauschs stattfindende Fraktionierung innerhalb des Fehlers der Isotopenmessung von  $\pm 0.2^{0/100}$  liegt. Hiermit erhält man für CO2-Partialdrucke von 10<sup>-1</sup> bis 10<sup>-1,5</sup> atm und einem Volumen der Lösung von 1 Liter CO<sub>2</sub>-Partial-Volumina von 28-88 Litern (KIRCHHOFF 1984). Die Gesamtvolumina sind noch sehr viel größer, da mit der Gegenwart von weiteren Gasen (z. B. N2) zu rechnen ist. Derartige Verhältnisse lassen sich aufgrund der allgemeinen Informationen über die bearbeiteten Lokalitäten ausschließen und sind auch gewöhnlich im Gesteinsverband nicht zu erwarten. Eine "unendlich" große Gasphase existiert lediglich in der Bodenzone, in der kontinuierlich CO<sub>2</sub> produziert wird.

## 4.3.2. "Geschlossenes" System

In einem reinen Karbonatsystem ergibt sich die für die Berechnung der Größe  $\delta^{13}C_T$  erforderliche Konzentration der Initial-Lösung aus der Gleichung 5. Derartige Systeme sind in der Natur jedoch relativ selten. Die tatsächlichen Verhältnisse sind

erheblich komplizierter. Einerseits ist mit zusätzlichem  $Ca^{2+}$  aus der  $CaSO_4$ -Auflösung zu rechnen. Anstelle der Gleichung 5 tritt daher die erweiterte Bilanz

(6) 
$$T_i = T - [Ca^{2+}] - [Mg^{2+}] + [SO_4^{2-}]$$

Daneben existiert  $SO_4^{2-}$  aus Atmosphärilien, dessen Anteil am Gesamtsulfat im Grundwasser bekannt sein muß, da es im Gegensatz zum Gesteins-Sulfat nicht in die erweiterte Bilanz eingeht. Zur Unterscheidung zwischen den verschiedenen Anteilen wurden die stabilen Isotope des Schwefels benutzt. Hiermit kann unter der in den Untersuchungsgebieten erfüllten Voraussetzung, daß sich die Gesamt-Sulfatkonzentration (T) nur aus einem anthropogenen Teil (A) und einem geogenen Teil (G) zusammensetzt (T = A + G), der Gesteinsanteil anhand der Gleichung

(7) 
$$\frac{G}{T} = \frac{\delta^{34}S_T - \delta^{34}S_A}{\delta^{34}S_G - \delta^{34}S_A}$$

ermittelt werden. Mit  $\delta^{34}S_T = 10,9^{0/00}$  (CD),  $\delta^{34}S_A = 0^{0/00}$  und  $\delta^{34}S_G = 20^{0/00}$  erhält man für das Untersuchungsgebiet einen geogenen Anteil von etwa 55 % oder 48 ppm atmosphärisches  $SO_4^{2-}$  in der Lösung. Dieses Ergebnis wird durch Input-Output-Bilanzen bestätigt, aus denen eine Konzentration von 66 ppm resultiert (Berechnungen mit Daten von Schulz 1970; BEESE 1975; KÜHN & WELLER 1977; DURAND 1979).

Die Ergebnisse der Modellrechnungen unter Berücksichtigung des Sulfats sind in der Abb. 4 dargestellt. Ordnet man das im Grundwasser vorhandene Sulfat nur der CaSO<sub>4</sub>-Auflösung zu, ist die Übereinstimmung zwischen Meß- und Rechendaten unzureichend (Kurve 3). Die Differenzen betragen bis zu 6<sup>0</sup>/<sub>00</sub>. Setzt man dagegen einen anthropogenen Sulfateintrag in Rechnung, erhält man eine gute Übereinstimmung. Hierbei führt die Verwendung von  $\delta^{34}$ S-Daten (Kurve 2) und die Input-Output-Bilanz (Kurve 1) zu recht ähnlichen Ergebnissen. Es läßt sich somit feststellen, daß im Bereich der Lokalität Weende mit guter Näherung ein "geschlossenes" System vorliegt. Dieses Ergebnis gilt auch für die Station Grone. Im Fall der Lokalität Stegemühle deutet sich ein intermediärer Zustand an, der zu einem "geschlossenen" System tendiert. Diese Befunde reihen sich ein in die Ergebnisse von Untersuchungen im Raum von Urach (Schwäbische Alb) und Westerhof (Northeim) (MICHAELIS et al. 1984; KIRCHHOFF 1984).

Als Gesamtergebnis der Modellbetrachtungen kann festgestellt werden, daß die Kohlenstoffbilanz bei der Auflösung von Karbonatgesteinen eng mit der Sulfatbilanz verknüpft ist. Für die Zuordnung einer hydrogeochemischen Situation muß somit die Herkunft des Sulfats berücksichtigt werden.

# 5. Danksagung

Die Untersuchungen sind durch die DFG im Rahmen des SPP "Hydrogeochemische Vorgänge im Wasserkreislauf in der ungesättigten und gesättigten Zone" gefördert worden. Prof. Dr. J. HOEFS, Geochemisches Institut, Göttingen hat das Massenspektrometer zur Verfügung gestellt.

# 6. Schriftenverzeichnis

- ACKERMANN, E. (1977): Große Karstquellen am Leinetalgraben. Exkursionsführer Geotagung '77, II, Exk. D: 35–40; Göttingen.
- BEESE, F., HOMEYER, B. & MEYER, B. (1975): Der Wasser- und Bioelement-Haushalt von Ackerparabraunerden aus Löß in den nördlichen Randgebieten der mitteldeutschen Schwelle (Süd-Niedersachsen). — Göttinger Bodenkdl. Berichte, 33: 102—132; Göttingen.
- DEINES, P., LANGMUIR, D. & HARMON, R. S. (1974): Stable carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate ground waters. — Geochim. Cosmochim. Acta, 38; 1147—1164; New York.
- DURAND, R. (1979): La pédogenèse en pays calcaire dans le nord-est de la France. Sci. Géol. Mém., 55: 198 p; Strasbourg.
- GALIMOV, E. M. (1966): Carbon isotopes of soil CO<sub>2</sub>. Geochem. Int., 3: 889—898; Moskau.
- GARRELS, R. M. & CHRIST, C. L. (1965): Solutions, minerals and equilibria. 450 pp.; New York (N. Y.) (Harper & Row).
- HOEFS, J. (1980): Stable isotope geochemistry. 208 S.; Berlin-Heidelberg-New York (Springer).
- KIRCHHOFF, A. (1984): Hydrogeochemische Untersuchungen und Modellbetrachtungen zur Grundwasserentwicklung in Kalksteinregionen. — Messungen in den Gebieten von Westerhof und Göttingen. — Dipl.-Arb. Univ. Göttingen: 159 S.; Göttingen. — [Unveröff.].
- KÜHN, H. & WELLER, H. (1977): 6-jährige Untersuchungen über Schwefelzufuhr durch Niederschläge und Schwefelverluste durch Auswaschung (in Lysimetern). — Z. Pflanzenernähr. Bodenkd., 140: 431—440; Weinheim.
- MICHAELIS, J., USDOWSKI, E. & MENSCHEL, G. (1984): Model considerations for the evolution of carbonate groundwaters in the Schwäbische Alb (Federal Republic of Germany). — Isotope Geoscience, 2: 197—204; Amsterdam.
- NAGEL, U. & WUNDERLICH, H.-G. (1976): Geologisches Blockbild der Umgebung von Göttingen. — Göttingen (Druckhaus Göttinger Tageblatt).
- PEARSON, F. J. & HANSHAW, B. B. (1970): Sources of dissolved carbonate species in ground water and their effects on carbon-14 dating. — In: Isotope Hydrology, Int. At. Energy Agency (I.A.E.A.): 271—286; Vienna.
- SCHULZ, H. D. (1970): Chemische Vorgänge beim Übergang vom Sickerwasser zum Grundwasser. – Diss. TH Aachen; Aachen.
- USDOWSKI, E. (1982): Reactions and equilibria in the systems CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O and CaCO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (0°-50° C). A review. N. Jb. Miner. Abh. 144: 148-171; Stuttgart.

•

.

# Der Einfluß des Waldsterbens auf den Zustand von Oberflächengewässern

MICHAEL HAUHS\*)

Model, forest dieback, acidification, soil, cation exchange, Al-hydroxide, carbon dioxide, sulfate, influence, surface water, water quality

> Europe, Harz Mountains (Lange Bramke), Lower Saxony TK 25: Nr. 4128

K u r z f a s s u n g : Geschädigte Waldökosysteme erfahren charakteristische Änderungen in der Sickerwasserqualität. Betroffen sind davon vor allem die Nitrat-Konzentration und der  $CO_2$ -Partialdruck des Sickerwassers. Ein Modell, das bodenchemische Prozesse wie Kationenaustausch, die Lösung von Al-Hydroxyd, die Lösung von  $CO_2$  und Sulfat-Adsorption beschreibt, erlaubt Vorhersagen, welche Konsequenzen diese Änderungen im Sickerwasser auf die Abflußchemie eines Oberflächengewässers haben können. Dies Modell wurde auf eine achtjährige Messreihe der Abflußchemie im Einzugsgebiet der Langen Bramke (Harz) angewendet. Die Ergebnisse zeigen, daß die Variablen des Sickerwassers, die am stärksten von Änderungen im Waldökosystem betroffen sind, bereits heute einen Großteil der jährlichen Variation der Gewässerqualität kontrollieren. Dieser Zusammenhang zwischen Waldökosystemen und Oberflächengewässern ermöglicht es, die Abflußchemie als Frühwarninstrument für Waldschäden zu benutzen. Dieser Zusammenhang ist ebenfalls zu berücksichtigen, wenn das Risiko einer Versauerung von Gewässern aus Gebieten mit neuartigen Waldschäden abgeschätzt werden soll.

#### [The Influence of Forest Dieback on the State of Surface Waters]

A b s t r a c t : Declining forest ecosystems cause characteristic changes in the seepage water. Most likely are changes in the nitrate concentration and the  $CO_2$ -partial pressure of that water. A conceptual model that was developed by CosBY et al. (1985 b) is based on soil cation exchange, dissolution of Al-hydroxyd, solution of  $CO_2$  and sulfate adsorption. It allows to investigate the consequences of such changes in seepage water on streamwater chemistry. It is applied to an eight year record of streamwater chemistry in the Lange Bramke catchment (Harz). The results show that the year to year variation in runoff chemistry is already today to a large extent controlled by the current changes in the forest ecosystem. These links between forest ecosystems and streamwater allow to monitor streamwater chemistry to give early warnings of forest dieback. These links have also to be considered when evaluating the risk of surface water acidification in areas affected by forest decline.

<sup>\*)</sup> Anschrift des Autors: Dipl.-Forstw. M. HAUHS, Norwegisches Institut für Wasserforschung (NIVA), Postboks 333 Blindern, Oslo Norwegen.

## Einleitung

Gewässerversauerung und Waldsterben sind zwei in Europa großräumig verbreitete Veränderungen naturnaher Ökosysteme (WRIGHT, 1983; ULRICH, 1984). Eine infolge saurer Deposition beschleunigte Bodenversauerung wird in beiden Fällen als Ursache diskutiert (VAN BREEMEN et al. 1984; REUSS & JOHNSON 1985; ULRICH & MATZNER 1983). Die Prozesse, die zur Gewässerversauerung führen, sind weitgehend aufgeklärt (REUSS & JOHNSON 1985), und es lassen sich Kriterien angeben, die die Empfindlichkeit einzelner Gewässer gegenüber Versauerung quantifizieren (HENRIKSEN 1980). Die heutige Verbreitung betroffener Gewässer in Europa läßt sich anhand dieser Sensitivitätskriterien und der Verteilung der Deposition erklären (WRIGHT 1983).

Die Art und Verbreitung neuartiger Waldschäden konnte bisher nicht in entsprechender Weise aus der Verteilung eines Belastungs- und eines Sensitivitätsmaßes erklärt werden. Als ein Belastungsmaß kann auch in diesem Fall die saure Deposition gelten. Sensitivitätskriterien gegenüber dieser Belastung sowie die Bedeutung weiterer Belastungen, z. B. durch Photooxidantien, sind noch umstritten (BLANK 1985; ASHMORE et al. 1985; ULRICH 1984).

Die saure Deposition verursacht Änderungen in terrestrischen und aquatischen Ökosystemen (Abbildung 1). Dabei spielt die Bodenversauerung eine zentrale Rolle. Im Gebiet der Langen Bramke (Harz) stehen sowohl Waldsterben als auch Gewässerversauerung im Zusammenhang mit der dort gemessenen Rate der Bodenversauerung (HAUHS 1985 a).



Abb. 1: Die Beziehung zwischen saurer Deposition und indirekten Auswirkungen in terrestrischen und aquatischen Ökosystemen.

Unabhängig von der Bedeutung, die man der Beteiligung der Bodenversauerung an dem Waldsterben im Einzelfall beimißt, existiert eine Verbindung zwischen Waldsterben und Bodenversauerung in umgekehrter Richtung. Der Boden ist als Teil des terrestrischen Ökosystems von allen Änderungen in diesem mitbetroffen. So zählen Wurzelschäden zu den charakteristischen Symptomen der neuartigen Waldschäden (SCHÜTT et al. 1983; ULRICH et al. 1984; STIENEN et al. 1984). Diskutiert wird dabei allerdings die Frage, inwieweit dies eine Folge oder eine Ursache der übrigen Veränderungen darstellt.

Die quantitativ größten Konsequenzen für den Boden sind bei Stoffen zu erwarten, die in Waldökosystemen intensiv zwischen den Kompartimenten Boden und Bestand umgesetzt werden. Dazu zählen in erster Linie Wasser, Stickstoff und Kohlenstoff. Ich werde hier die theoretisch erwarteten Konsequenzen, die Änderungen im ökosysteminternen Umsatz dieser Stoffe auf den Zustand von Oberflächengewässern haben, am Beispiel des bewaldeten Einzugsgebietes der Langen Bramke im Harz überprüfen.

#### Die Fallstudie Lange Bramke

Das Einzugsgebiet der Langen Bramke liegt im Unterdevon des Westharzes. Es umfaßt eine Gesamtfläche von 76 ha und reicht von 535 bis 770 m üb. N. N. Die Mächtigkeit der skelettreichen Verwitterungsdecken beträgt in der Hangmitte etwa drei Meter. Seit 1981 werden die Konzentrationen und Transportraten von 14 Elementen im Freiland- und Bestandesniederschlag, bereits seit 1977 in der Versickerung (Tiefe 80 cm) und im Gebietsabfluß bestimmt. Die Alkalinität im Gebietsabfluß läßt sich bei einem mittleren jährlichen pH-Wert von 6.2 wie folgt angeben:

$$alk = HCO_3 - H^+$$

Sie wird für die Lange Bramke aus der Kationen-Anionen Bilanz bestimmt.

$$alk = Ca + Mg + K + Na + NH_4 - (So_4 + NO_3 + Cl)$$

Die bei dieser Einzugsgebietsuntersuchung benutzten Methoden und Ergebnisse sind bei HAUHS (1985 b) zusammengefaßt.

Die Möglichkeit, daß Änderungen im Stoffkreislauf Auswirkungen auf den Zustand des zugehörigen Oberflächengewässers haben, hängt von den folgenden Bedingungen ab:

- 1. Die Konzentration der betroffenen Bindungsform ist unabhängig von der abfließenden Wassermenge.
- 2. Der Vorrat dieser Bindungsform im Sickerwasserleiter ist relativ gering im Verhältnis zur Transportrate durch dieses Kompartiment.

Von den am stärksten in Waldökosystemen umgesetzten Stoffen erfüllen die Bindungsformen H<sub>2</sub>O, NO<sub>3</sub> und zum Teil HCO<sub>3</sub> im Gebiet der Langen Bramke diese Bedingungen (HAUHS 1985 b). Seit 1982 sind sichtbare Schäden im Fichtenbestand im Einzugsgebiet der Langen Bramke aufgetreten. Gleichzeitig ist in diesem Bestand eine Reduktion der Wasseraufnahme, eine Reduktion der Stickstoffaufnahme und das Absterben von Teilen des Feinwurzelsystems zu messen (HAUHS 1985a).

LIEBSCHER (1985) beschreibt eine während der letzten Jahre gegenüber dem Gebietsniederschlag erhöhte Abflußspende aus der Langen Bramke. Diese Änderung im Abflußverhalten deckt sich mit der für den Fichtenbestand dieses Gebietes gefundenen Einschränkung der Transpirationsrate (HAUHS 1985a). Die Änderung der Abflußhöhe hat keine Auswirkung auf die Gewässerqualität. Sie wird daher hier nicht weiter verfolgt.

Der Rückgang in der Stickstoffaufnahme unter Teilen des Fichtenbestandes wird in Form eines steigenden Eintrages von Nitrat in den Sickerwasserleiter sichtbar. Die Folgen für die Sickerwasserqualität sind damit unmittelbar bekannt. Änderungen der Feinwurzeldynamik in den tieferen Schichten des Wurzelraumes wirken sich dagegen auf die Kohlenstoff-Komponente des Sickerwasser nur indirekt aus. Sie führen zu einer geänderten  $CO_2$ -Produktionsrate in diesem Kompartiment, sowohl über die Respirationsrate der Feinwurzeln selbst, als auch bei der Veratmung von Wurzelnekromasse. Da dieses Kompartiment des Waldökosystems den letzten Kontakt mit dem Sickerwasser hat, ist die hier lokalisierte  $CO_2$ -Freisetzung in besonderem Maße für den gegenüber der Atmosphäre übersättigten  $CO_2$ -Partialdruck im Sickerwasser verantwortlich. Als Folge von Änderungen in der Feinwurzeldynamik soll daher eine Variation im  $CO_2$ -Partialdruck des Sickerwassers untersucht werden.

Welche Auswirkungen wird eine steigende Nitrat-Konzentration und eine Änderung im  $CO_2$ -Partialdruck im Sickerwasser unter geschädigten Waldbeständen auf den Gebietsabfluß haben? Sind derartige Änderungen, die letztlich beide auf Wurzelschäden zurückgehen, in der Lage, die beobachteten Änderungen im Abfluß aus der Langen Bramke zu erklären?

## Das Modell

Die Prozesse, die den Zusammenhang von Boden- und Gewässerchemie kontrollieren und damit auch die Gewässerversauerung beschreiben können, lassen sich in physikalisch/deterministischen Modellen zusammenfassen. Mit solchen Modellen können Hypothesen über Beziehungen von Sickerwasser- und Gewässerqualität überprüft werden. Cosby et al. (1985 b) haben ein derartiges Modell für Einzugsgebiete entwickelt. Dies Modell mit dem Namen MAGIC (Model of Acidification of Groundwater In Catchments) beschreibt Kationenaustausch, Lösung von Aluminiumhydroxyd, Lösung von  $CO_2$  und Sulfatadsorption im Boden. Von allen diesen bodenchemischen Prozessen kann angenommen werden, daß sie im Vergleich zur Sickerwassergeschwindigkeit schnell ins Gleichgewicht kommen. Das Modell geht daher stets von einem bodenchemischen Gleichgewichtszustand aus und benutzt die mittleren jährlichen Wasserumsätze in dem betreffenden Einzugsgebiet, um die mittleren jährlichen Flüsse der bilanzierten Elemente zu berechnen. Die chemische Zusammensetzung des Gebietsabflusses wird durch Entgasung der  $CO_2$ -übersättigten Bodenlösung bestimmt. Kernpunkt des Modells ist die Bilanzierung der austauschbaren Vorräte basischer Kationen über verhältnismäßig lange Zeiträume (z. B. einen kompletten Umtrieb für Fichte). Diese Bilanzierung beruht auf den mittleren jährlichen Flüssen in der Deposition, der Akkumulation in der Biomasse, dem Gebietsabfluß und aus der Silikatverwitterung der untersuchten Ionen.

Der deterministische Charakter des Modelles gestattet es, umgekehrt die gemessene Variation der Abflußchemie zu benutzen, um die effektiven chemischen Bodeneigenschaften des Gebiets zurückzurechnen. COSBY et al. (1985 a) führen diesen Test für einen dreijährigen Zeitraum im Einzugsgebiet White Oak Run (WOR) (Virginia, USA) durch. Die dabei berechneten Variablen des Bodenzustandes stimmen zufriedenstellend mit den tatsächlich gemessenen Spannweiten dieser Werte überein.

Für den eigentlichen Zweck dieses Modelles, der langfristigen Bilanzierung der austauschbaren Kationen über mehrere Jahrzehnte, werden folgende Daten benötigt: Die heutigen Depositionsraten der betrachteten Elemente, der heutige Bodenzustand und die heutige Gewässerchemie. Die Zusammensetzung der Deposition vor dem Beginn der anthropogenen Luftverunreinigungen (sagen wir 1840) muß für das untersuchte Gebiet geschätzt werden. Die relative Entwicklung der Deposition zwischen dem geschätzten "Background" und der heutigen Belastung wurde bisher nur für einige Teile der USA rekonstruiert. In Europa muß dieser Trend ebenfalls geschätzt werden. Es wurde hier angenommen, daß 1910 50 % der heutigen Depositionsrate erreicht wurde und der Anstieg auf den heutigen Level zwischen 1950 und 70 erfolgt ist. Diese Depositionskurve ist angelehnt an die SO<sub>2</sub>-Emissionskurve für Europa (OECD, 1977). Für das Harz-Gebiet muß zusätzlich noch eine lokale SO<sub>2</sub>-Quelle bis in die dreißiger Jahre dieses Jahrhunderts berücksichtigt werden.

## Modellparameter für die Lange Bramke

Die Lange Bramke besitzt eine vergleichbare Gebietshydrologie wie das Gebiet, für das dieses Modell ursprünglich entwickelt wurde. Für 1844 wird eine "background"-Schwefeldeposition von 2 kg/ha/J angenommen. Eine Variante mit 4 kg S/ha/J ändert die Ergebnisse nur geringfügig. Da der Harz ein frühes Zentrum der Industrialisierung ist, muß in diesem Gebiet zusätzlich zum Ferntransport der Einfluß der hier früher wirksamen lokalen Emissionen berücksichtigt werden (SCHROEDER & REUSS 1883!). Es wurde hier angenommen, daß dieser Einfluß 1935 endete und 30 % der heute ferntransportierten Belastung erreichte. Die heutige Depositionsrate für Schwefel beträgt 42 kg/ha/J. Der Vorbestand, 140-jährige Fichte, wurde 1947 kahlgeschlagen. Dieser Bestand hat demnach 1844 gerade das gleiche Alter wie die derzeitige Bestockung gehabt. Das Modell geht davon aus, das sich das System zu Beginn im Gleichgewicht befindet. Da der simulierte Zeitraum gerade einen kompletten Umtrieb umfaßt, wird die Akkumulation von basischen Kationen in der Biomasse vernachlässigt. Mit diesem Datensatz kann man mit dem Modell einen chemischen Bodenzustand für das erste Jahr der Simulation (1844) ermitteln, der mit der ebenfalls gegebenen Depositionsentwicklung zum heute gemessenen Zustand von Boden und Gewässer führt. Das Modell nimmt dabei an, daß sich das System 1844 im Gleichgewicht befunden hat. Ergebnis ist die gesamte historische Entwicklung der Gewässerchemie zwischen 1844 und 1984. In Gebieten, in denen Rekonstruktionen der pH-Entwicklung anhand von Sedimentuntersuchungen vorliegen oder der Zeitpunkt der letzten Fischfänge bekannt ist, lassen sich diese Entwicklungen überprüfen (WRIGHT et al. in Vorber. Muskoka conf.). Das Modell eignet sich, die Hypothesen über Auswirkungen einer veränderten Sickerwasserqualität in der Langen Bramke zu überprüfen.

Das Modell soll die Folgen eines steigenden Stickstoffaustrages auf die Gewässerchemie berechnen. Es wird dazu eine Stickstoffdeposition als Input gegeben, die 1977 genau dem damaligen Export am Meßwehr entspricht. Von 1977 bis 1984 steigt diese eingegebene "Deposition", die hier den Nettoeffekt aus Belastung und Aufnahme durch das Ökosystem darstellt, linear auf 5 kg / ha / J an.

Die Anwendung des Modelles erfolgte in zwei Phasen. Zuerst wurde eine Ausgangssituation für 1844 gesucht (Basensättigung, Verwitterungsrate), die mit der geschätzten Depositionsentwicklung die mittlere Gewässerchemie des Zeitraumes 1977 bis 84 wiedergibt. Außerdem sollten die 1974 von GEENEN (1976) bis 1 Meter Tiefe ermittelten Bodenparameter angenähert werden. Für diesen Lauf wurde der gleiche, konstante  $CO_2$ -Partialdruck von 0.028 atm wie in WOR benutzt (COSBY et al. 1985 b). In der zweiten Phase wurde dieselbe Simulation wiederholt, in diesem Fall aber von 1977 bis 1984 wechselnde unterschiedliche Jahresmittelwerte des  $CO_2$ -Partialdruckes im Boden eingesetzt. Es wird angenommen, daß der in der Alkalinität gebundene Kohlenstoff in der Langen Bramke ausschließlich aus dem Boden  $CO_2$  stammt. Daher wurde der Partialdruck von 0.028 atm für diese acht Jahre proportional der jährlichen Abweichung der gemessenen mittleren Alkalinität vom Mittel der Jahre 77 bis 84 verändert.

# Ergebnisse

Die Anpassung des Modells an die gestellten Bedingungen ergibt einen Bodenzustand und eine Gewässerchemie für das Jahr 1844, die die Lange Bramke als ein empfindliches, weiches Wasser mit einer Alkalinität von 106 ueq/l zeigt und in den Böden des Einzugsgebietes eine ursprüngliche durchschnittliche Basensättigung von 26 % ausweist (Tabelle 1). Tabelle 2 enthält eine vollständige Liste der dabei im Modell benutzten Parameter.

Trotz der Verwitterungsdecken von drei Meter Mächtigkeit und einer Verwitterungsrate von 0.9 kmol/ha/J hat das Gebiet derzeit bereits die Hälfte dieser geschätzten Ausgangsalkalinität verloren. Die Basensättigung am Austauscher ist in diesem Zeitraum um 6.2 % auf 20 % zurückgegangen. Die heutige Gewässerchemie und die 1974 gemessenen bodenchemischen Parameter stimmen wie gefordert mit den simulierten Werten überein. Dabei ist zu beachten, daß die Bodenproben nur bis zu einer maximalen Tiefe von 1.30 Meter entnommen wurden, das Modell aber über die gesamte Sickerwasserzone mittelt. Aufgrund der selektiven Bindung am Austauscher wird

#### Tab. 1: Vergleich von gemessener und berechneter Boden- und Abflußchemie

|                      | 1844           | 1                | 977              | 19               | 84               |
|----------------------|----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
|                      | MAGIC          | gem.             | MAGIC            | gem.             | MAGIC            |
| Ca<br>Mg<br>Na       | 75<br>66<br>57 | 152<br>142<br>76 | 153<br>127<br>72 | 173<br>135<br>71 | 168<br>139<br>74 |
| к<br>so <sub>4</sub> | 12<br>21       | 19<br>233        | 20<br>211        | 230              | 21<br>241        |
| C1 <sup>3</sup>      | 83             | 91               | 20<br>87         | 85               | 47<br>87         |
| aik<br>pH            | 106            | 5.8              | 54<br>6.3        | 6.2              | 28<br>6.3        |

Gewässerchemie

Austauscherbelegung:1974 (Proben aus  $\rm B_{v}^{-}$  und  $\rm C_{v}^{-Horizont)}$  (E = Anteile am Aust.)

|  | Median                           | max                              | min                              | n                    |
|--|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------|
| KAK (meq/Kg)                                     | 23.9                             | 43.6                             | 13.8                             | 12                   |
| <sup>E</sup> Ca<br>EMg<br><sup>E</sup> K<br>ENa* | 0.083<br>0.017<br>0.025<br>0.025 | 0.202<br>0.135<br>0.041<br>0.060 | 0.011<br>0.004<br>0.018<br>0.006 | 12<br>12<br>12<br>12 |
| Summe Basen                                      | 0.173                            | 0.280                            | • 0.052                          | 12                   |

\*Daten aus Bodeninventur 1983/84 (20-60 cm)

| Austauscherbelegur | ng : Erge | ebnisse der | Simulation  | _     |
|--------------------|-----------|-------------|-------------|-------|
|                    | 1844      | 1977        | 1984        |       |
| E                  | 0.108     | 0.086       | 0.080       | -     |
| EMo                | 0.085     | 0.063       | 0.059       |       |
| Ĕκ                 | 0.029     | 0.031       | 0.031       |       |
| ENa                | 0.039     | 0.030       | 0.029       |       |
| Summe Basen        | 0.261     | 0.210       | 0.199       |       |
|                    |           |             |             | -     |
| Verwitterungsrate  |           |             |             |       |
| Summe Ca,Mg,K,Na   | 1844:     | 0.8 Kmol/   | ha/J        |       |
|                    | 1984:     | 0.9 Kmol/   | ha/J (Verw. | . ∿(н |

Mg bei einer fortschreitenden Bodenversauerung zuerst ausgewaschen. Das Modell kann wegen der fehlenden räumlichen Differenzierung der bodenchemischen Prozesse die stärkere Mg-Verarmung im oberen Teil des Sickerwasserleiters nicht wiedergeben.

Mit diesem Modell, das mit der gegebenen Depositionskurve die mittlere Bodenund Gewässerchemie des Zeitraumes 1977 bis 84 beschreibt, werden nun die jährlichen Mittelwerte dieses Zeitraumes simuliert (Abb. 2). NO<sub>3</sub> kann mit einem linearen Anstieg

#### Tab. 2: Modellparameter, die bei der Anwendung des "MAGIC"-Modelles im Einzugsgebiet der Langen Bramke benutzt wurden.

```
Selektivitätskoeffizienten (S)
Gleichgewichtskonstante (K)
Sulfatadsorptions-Isotherm (E<sub>mx</sub>,C)
Gebietsniederschl. (QP)
Abfluss (Q)
CO<sub>2</sub>-Partialdruck (pCO<sub>2</sub>)
```

|                             | Lange Bramke                          | White Oak Run       |
|-----------------------------|---------------------------------------|---------------------|
| SCaNa                       | -2.26                                 | -1.40               |
| S <sub>MgNa</sub>           | -2.30                                 | -1.40               |
| S <sub>KNa</sub>            | 0.55                                  | 0.32                |
| S <sub>A1Ca</sub>           | 4.35                                  | 5.83                |
| K <sub>A1</sub>             | 8.50                                  | 9.06                |
| E (meq                      | /Kg) 14.5                             | 8.0                 |
| C (meg<br>QP (mm)<br>Q (mm) | /m <sup>3</sup> ) 100.<br>1350<br>650 | 100.<br>1100<br>500 |
| pCO <sup>2</sup> (atm       | 0.028                                 | 0.028               |

gut dargestellt werden. Die Übereinstimmung bei der Alkalinität ist eine direkte Folge der entsprechend angepaßten  $pCO_2$ -Werte (Abb. 3). Die insgesamt leichte Unterschätzung der gemessenen Alkalinität ist eine Folge des bereits in der ersten Phase der Modellanwendung leicht unterschätzten Mittelwertes von 1977 bis 84.

Sulfat wird vom Modell relativ schlecht dargestellt. Die S-Belastung in WOR beträgt nur ca. 40 % des Eintrages in der Langen Bramke. In Gebieten mit hoher Depositionsrate von  $SO_4$  ist die Eignung von Sulfatadsorptionsisothermen zur Beschreibung der Akkumulation im Boden fraglich (MEIWES 1978; PRENZEL 1980). Die zukünftigen Untersuchungen in der Langen Bramke gelten in erster Linie einem besseren Verständnis der Sulfatumsätze.

Obwohl das Modell nur eine lineare Entwicklung der Sulfatkonzentration liefert, wird die Dynamik der Konzentration der Kationen zufriedenstellend wiedergegeben. Die Jahre, in denen das Modell relativ schlechte Werte für Ca + Mg liefert (1978 und 1981), sind genau die Jahre, in denen auch die schlechteste Übereinstimmung beim Sulfat auftritt. Die Ergebnisse bestätigen die Hypothese, daß die jährliche Variation der Gewässerchemie in der Langen Bramke zu großen Teilen von der Nitrat-Konzentration und dem CO<sub>2</sub>-Partialdruck im Sickerwasser kontrolliert wird. Damit sind gerade die Bodenparameter, die am stärksten von einer Schädigung des Waldökosystems betroffen sind, für die Abflußchemie entscheidend.



Abb. 2: Gemessene und simulierte jährliche Mittelwerte der Kationen und Anionen im Abfluß der Langen Bramke.



Abb. 3: Jährlicher Mittelwert des CO2-Partialdruckes im Boden. (Modell-Input, ermittelt aus den gemessenen Jahreswerten der Alkalinität.)

#### Diskussion

Das Modell liefert eine Schätzung der jährlichen Mittelwerte der  $pCO_2$ -Übersättigung im Sickerwasser unter dem Fichtenbestand. Die Alkalinität ist aber nicht unabhängig von der Abflußhöhe (Abb. 4). Das Boden-CO<sub>2</sub> wird in einem offenen System gebildet und kann daher auch direkt in die Atmosphäre entweichen. Ein Rückschluß vom Export am Meßwehr, der in jedem Fall nur einen Bruchteil des im Boden gebildeten CO<sub>2</sub> darstellt, auf die Höhe der CO<sub>2</sub>-Produktion im Boden ist daher problematisch (ANDRES 1984).



Abb. 4: Jahressummen des gemessenen Exportes von anorganischem Kohlenstoff am Meßwehr der Langen Bramke.

Es gibt in der Langen Bramke aber auch keine einfache Beziehung zwischen der Hydrologie und dem am Meßwehr beobachteten Kohlenstoffexport (Abb. 4). Die Abnahme in diesem Fluß von 1981 nach 1982 geht allein auf den Unterschied in der abgeflossenen Wassermenge zurück. Die Abnahme in gleicher Größenordnung von 1983 auf 1984 beruht dagegen allein auf einer Konzentrationsänderung (Abb. 2).

Es liegt nahe, diese Ergebnisse mit Untersuchungen über die Reaktion von Feinwurzeln auf zunehmende Bodenversauerung zu vergleichen. Mit beginnender Schädigung wird nach ULRICH et al. (1984) ein größerer Anteil an der Assimilationsleistung in das Wurzelsystem geleitet. Dadurch wird die Respirationsrate der einzelnen Wurzel und der gesamte Feinwurzelumsatz erhöht. Eine derartige Reaktion erklärt auch die oft lang zurückreichenden Zuwachsdepressionen in geschädigten Bäumen (ATTHARI 1983). Ein Verlust größerer Teile des Feinwurzelsystems wurde im Zusammenhang mit trokkenen und warmen Vegetationsperioden beobachtet (MURACH 1984). In der Langen Bramke wurden im Anschluß an derartige Witterungsperioden (Sommer 75/76 sowie 82/83) jeweils sowohl niedrige Alkalinitäten im Bach als auch niedrige Exporte von anorganischem C beobachtet (Abb. 2 und 4). Zwischen 1978 und 1981 (83) steigen die C-Exporte an. An allen Entnahmestellen für Bodenlösung (80 cm) hat sich in diesem Einzugsgebiet das Ca/Al-Molverhältnis zwischen 1977 und 84 halbiert (HAUHS 1985 b). Die Wahrscheinlichkeit von Feinwurzelschäden nimmt daher in diesem Zeitraum zu (ROST-SIEBERT 1983). 1983 ist das Jahr mit dem höchsten Export an anorganischem C. Im Laufe dieses Jahres nahmen die oberirdisch Schadsymptome Entnadelung und Verfärbung deutlich zu. Die beobachtete Entwicklung des Kohlenstoff-Exportes in der Form von Alkalinität entspricht der nach ULRICH et al. (1984) erwarteten Reaktion von Feinwurzeln. Eine derartige Rhythmik in der Reaktion des Waldökosystems auf saisonale Änderungen im chemischen Bodenzustand hat weitreichende Folgen für die Interpretation der Chemie von Fließgewässern.

In Gebieten, die generell als sensibel gegenüber Gewässerversauerung gelten (z. B. Skandinavien), gilt die Alkalinität als Maß für das Risiko einer Versauerung und den Grad, in dem das Gewässer bereits versauert ist (HENRIKSEN 1980). Aus diesen Gebieten sind bisher keine Waldschäden gemeldet worden, und man kann für dortige Standorte mit gutem Grund von einer für das jeweilige Ökosystem charakteristischen  $CO_2$ -Produktion im Boden ausgehen. In den Gebieten Mitteleuropas, die derzeit von neuartigen Waldschäden betroffen sind, kann dagegen eine momentan hohe Alkalinität trügerisch sein. Die oben dargestellten Zusammenhänge zwischen Boden- und Gewässerzustand bedeuten, daß beginnende Waldschäden über einen erhöhten Wurzelumsatz die Alkalinität des Abflusses vorübergehend erhöhen können. Sie verdecken damit das tatsächliche Risiko der Gewässerversauerung, das durch das Absterben einer tief wurzelnden Vegetation letztlich zunimmt. Im späten Stadium der Waldschäden wird die Versauerung nämlich sowohl durch die erhöhte Nitratauswaschung als auch durch das dann langfristig niedrigere  $CO_2$ -Niveau in tieferen Bodenschichten beschleunigt.

Nur der erste der oben genannten Prozesse, der Anstieg im Nitrat-Austrag, hat für die Bodenversauerung den Charakter eines Kapazitätsfaktors, der zu einer höheren Belastung der vorhandenen Pufferkapazität führt.  $CO_2$  stellt einen Intensitätsfaktor dar, der allerdings den Fluß der Basen vom Austauscher in das Oberflächengewässer mitsteuert (REUSS & JOHNSON 1985). Er beeinflußt auf diesem Wege den Zeitpunkt, zu dem das Gewässer eine negative Alkalinität erreicht und ökologische Konsequenzen für den Fischbesatz einsetzen.

In umgekehrter Richtung betrachtet bietet der hier gezeigte Zusammenhang die Möglichkeit, Veränderungen in Waldökosystemen durch eine Überwachung der Gewässerchemie frühzeitig zu erkennen. Die Verwendung von Oberflächengewässern als Frühwarnsysteme für Waldschäden bietet sich besonders in den Gebieten an, die derzeit im Randbereich des Waldsterbens liegen. Es ist unbekannt, wie hoch das Gefährdungspotential der sauren Deposition für Wälder in Skandinavien einerseits und Gewässer in Mitteleuropa andererseits ist. Förster und Limnologen, die mit der Betreuung dieser gefährdeten Systeme zu tun haben, könnten aber unter Umständen viel voneinander lernen.

#### Schriftenverzeichnis

- ANDRES, E. (1984): Kohlenstoff-Umsatz und -Bilanz des Bodens eines Buchenwald-Ökosystemes auf Kalkgestein. — Göttinger Bodenkdl. Ber., 80: 174 S.; Göttingen.
- ASHMORE, M., BELL, N. & RUTTER, J. (1985): The role of ozone in forest damages in West Germany. — Ambio; 14: 81—87; Stockholm.
- ATHARI, S. (1983): Zuwachsvergleich von Fichten mit unterschiedlichen Schadsymptomen. Allg. Forstzeitschr.; 38: 653—656; München.
- BLANK, L. W. (1985): A new type of forest decline in Germany. Nature, 314: 311—314; London.
- COSBY, J., HORNBERGER, G. M., GALLOWAY, J. N. & WRIGHT, R. F. (1985a): Modeling the effects of acid deposition: Assessment of a lumped parameter model of soil water and streamwater chemistry. Water Resources Res., 21: 51—63; Washington.
  - -, WRIGHT, R. F., HORNBERGER, G. M. & GALLOWAY, J. N. (1985b): Modeling the effects of acid deposition: Estimation of long-term water quality responses in a small forested catchment. Water Resources Res. [In press].
- GEENEN, S. C. (1976): Das Harz-Projekt eine Bodenkartierung und einige erste bodenphysikalische Ergebnisse des Untersuchungsgebietes Lange Bramke. — Dipl. Arb., Landbouwhogeschool Wageningen Abt. Bodenkd. und Geologie: 135 S.; Wageningen. — [Unveröff.].
- HAUHS, M. (1985a): Die Beziehung zwischen saurer Deposition, Bodenversauerung, Waldsterben und Gewässerversauerung im Einzugsgebiet der Langen Bramke. — Vortrag: Grafenau 1984 "Wald und Wasser". — [Im Druck].
  - (1985b): Wasser- und Stoffhaushalt im Einzugsgebiet der Langen Bramke (Harz). Diss. Forstl. Fakult. Göttingen. [Im Druck].
- HENRIKSEN, A. (1980): Acidification of freshwaters a large scale titration. Proc. Int. Conf. Ecol. Impact Acid Precip. Norway 1980; SNSF-project.
- LIEBSCHER, H.-J. (1985): Wasserhaushalt im Oberharz. Vortrag: Grafenau 1984 "Wald und Wasser". [Im Druck].
- MEIWES, K. J. (1978): Der Schwefelhaushalt eines Buchenwald- und eines Fichtenwaldökosystems im Solling. — Diss. Forstl. Fak. Göttingen: 108 S.; Göttingen.
- MURACH, D. (1984): Die Reaktion der Feinwurzeln von Fichte (Picea abies Karst.) auf zunehmende Bodenversauerung. — Göttinger Bodenkdl. Ber., 77: 126 S.; Göttingen.
- OECD (1977): The OECD Programm on long range transport of air pollutants; Measurements and findings. Organisation for Economic Cooperation and Develoment, Paris 1977.
- PRENZEL, J. (1982): Ein bodenchemisches Gleichgewichtsmodell mit Kationenaustausch und Aluminiumhydroxsulfat. — Göttinger Bodenkdl. Ber., 72; 113 S.; Göttingen.
- REUSS, J. O. & JOHNSON, D. W. (1985): Effects of soil processes on the acidification of water by acid deposition. J. Enviro. Qual.; 14: 26—31; Madison.
- SCHROEDER, J. VON & REUSS, C. (1883): Die Beschädigung der Vegetation durch Rauch und die Oberharzer Hüttenrauchschäden. — 195 S.; Berlin (Parey).

- SCHÜTT, P., BLASCHKE, H., HOQUE, E., KOCH, W., LANG, K. J. & SCHUCK, H. J. (1983): Erste Ergebnisse einer botanischen Inventur des "Fichtensterbens". — Forstw. Cbl., 102: 158—166; Berlin.
- STIENEN, H., BARCKHAUSEN, R., SCHAUB, H. & BAUCH, J. (1984): Mikroskopische und röntgenenergiedispersive Untersuchungen an Feinwurzeln gesunder und erkrankter Fichten verschiedener Standorte. — Fortsw. Cbl., 103: 262—274; Berlin.
- ULRICH, B. (1984): Effects of air pollution on forest ecosystems and waters The principles demonstrated at a case study in central Europe. — Atm. Enviro., 18: 621—628; Oxford.
  - & MATZNER, E. (1983): Abiotische Folgewirkungen der weiträumigen Ausbreitung von Luftverunreinigungen. — Umweltforschungsplan des Bundesminister des Inneren; Forschungsber. 10402615: 219 S.; Göttingen.
  - --, PIROUZPANAH, D. & MURACH, D. (1984): Beziehungen zwischen Bodenversauerung und Wurzelentwicklung von Fichten mit unterschiedlich starken Schadsymptomen. -- Forstarchiv, 55: 127-134; Hannover.
- VAN BREEMEN, N., DRISCOLL, C. T. & MULDER, J. (1984): Acidic deposition and internal proton sources in acidification of soils and waters. Nature, 307: 599—604; London.
- WRIGHT, R. F. (1983): Acidification of freshwaters in Europe. Water Qual. Bull., 8: 137—143; Burlington.

| Z. dt. geol. Ges. 136 | 599—611<br>7 Abb., 2 Tab. | Hannover 1985 |
|-----------------------|---------------------------|---------------|
|-----------------------|---------------------------|---------------|

# Hydrologische Modellvorstellung für ein kleines Einzugsgebiet (Lange Bramke, Oberharz) unter Verwendung von Umweltisotopen

Andreas Herrmann, Piotr Maloszewski, Jürgen Koll & Willi Stichler\*)

Physical model, mathematic model, drainage basin, pore water, fissured rock, ground water, hydrometry, tracer analyses, tritium, deuterium, O<sup>18</sup>, ground water balance

Harz Mountains (Lange Bramke), Lower Saxony TK 25: Nr. 4128

K u r z f a s s u n g : Für das kleine hydrologische Untersuchungsgebiet Lange Bramke/ Oberharz wird unter Verwendung der Umweltisotope Tritium und Sauerstoff-18 als Tracer eine Modellwasserbilanz entwickelt. Grundlage bildet ein vereinfachtes hydrologisches Einzugsgebietsmodell, in dem mit dem Porengrund-(PS) und dem Boden- mit Kluftgrundwasserspeicher (BS + KS) zwei unterirdische Subreservoire und die relevanten Wasserflüsse ausgewiesen sind. Neben isotopischen Input- und Outputfunktionen des Gebietes sind solche von PS durch Meßwerte belegt, aus dem die indirekte Abflußkomponente gespeist wird.

Alle Wasserflüsse können durch modellhafte Verknüpfung der hydrologischen Daten mit den Informationen der Traceranalysen bestimmt werden. So macht z. B. der Direktabfluß nur knapp 10 % des Gesamtabflusses aus, die Infiltrationsrate 690 mm/a bei rd. 1300 mm Jahresniederschlag. Als wichtige hydraulische Zielgröße gestattet die mittlere Verweilzeit des Wassers (t<sub>o</sub>), die durch Anwendung von mathematischen Fließmodellen auf die Tracerfunktionen gefunden wird, bei bekannten Wasserflüssen die gesuchten Speichervolumina der Subreservoire abzuschätzen. t<sub>o</sub> beläuft sich für (BS + KS) auf 2.33 a, für PS auf 4 Monate.

#### [Hydrological Model of a Small Basin by Using Environmental Isotopes]

A b s t r a c t : A model water balance is being developed for the small research basin of Lange Bramke/Upper Harz Mts. by using the environmental isotopes tritium and oxygen-18 as tracers and a simplified hydrological catchment model as the basis. In this model, apart from the

<sup>\*)</sup> Anschrift der Autoren: Prof. Dr. A. HERRMANN, Dr. J. KOLL, Dr. P. MALOSZEWSKI (Humboldt-Stipendiat; Heimatanschrift: Institute of Nuclear Physics, Radzikowskiego 152, Pl-31342 Cracow), Institut für Geographie der Technischen Universität, Abt. Physische Geographie und Landschaftsökologie, Langer Kamp 19c, D-3300 Braunschweig, Dipl.-Phys. W. STICHLER, Institut für Radiohydrometrie der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung München, Ingolstädter Landstr. 1, D-8042 Neuherberg.

relevant water fluxes two separate subsurface subreservoirs are discriminated: the pore water (PS) and the soilwater plus fissured rock groundwater (BS + KS) stores. Experimental isotopic input and output functions are known for the whole basin and for PS which supplies the indirect runoff component.

All water fluxes are being determined from model combinations of the hydrological data and informations from tracer analyses. For instance, the direct runoff proportion is only less than 10% of total runoff, and the annual infiltration rate 690 mm considering 1300 mm of annual precipitation. The turnover time of water ( $t_o$ ), which is an important hydraulic parameter and found by applying mathematical flow models to the tracer functions, allows together with the water fluxes to calculate the wanted storage volumes of the subreservoirs.  $t_o$  is for (BS + KS) 2.33 a, and for PS 4 months.

## 1. Einleitung und Problemstellung

Seit 1983 werden in den kleinen Oberharzer Untersuchungsgebieten hydrologische Tracertechniken mit dem Ziel eingesetzt, auf der Grundlage zuverlässiger hydrologischer Daten prozeßorientierte Erkenntnisse über die Abflußbildung und die unterirdische Speicherdynamik in kleinen, bewaldeten Einzugsgebieten der paläozoischen Mittelgebirgsregion zu erarbeiten. Als Tracer werden die mit dem Niederschlag eingetragenen Umweltisotope Tritium (<sup>3</sup>H) und Deuterium (<sup>2</sup>H) bzw. Sauerstoff-18 (<sup>18</sup>O) sowie künftig auch Farbstoffe verwendet. Eine Beschreibung des verfolgten Forschungsansatzes, mit dem die bei STICHLER & HERRMANN (1985) skizzierten Einsätze von Isotopentechniken bei Untersuchungen zum Gebietswasserhaushalt weiterentwickelt werden sollen, findet sich bei HERRMANN et al. (1984).

Kernstück der Oberharzer Versuchsanordnung bildet das Einzugsgebiet Lange Bramke (0.76 km<sup>2</sup>, 543–700 m üNN, 90 % Fichtenbestockung;  $h_N = 1315$  mm/a,  $h_A = 701 \text{ mm/a}/1949-82$ ). Voraussetzung für eine sachgerechte hydrologische Interpretation von Tracerdaten sind die noch laufenden, angesichts der komplizierten geologisch-tektonischen Verhältnisse im Oberharzer Devonsattel (HINZE 1971) aufwendigen hydrogeologischen Detailaufnahmen. Die Untersuchungsgebiete liegen weitgehend im Bereich des unterdevonischen Kahlebergsandsteins, dessen Schichtglieder aus z. T. dickbankigen Quarziten, Sandsteinen und sandig-siltigen Schiefern bestehen. Reine Tonschiefer beschränken sich in der Langen Bramke auf die Giengelsberger, seltener auf die Nessigi-Schichten. Intensive, enge Faltung (Wintertal) wechselt kleinräumig mit flachwelligem Faltenbau (Lange Bramke). Die Gebiete werden von zahlreichen Kluftund Störungssystemen durchzogen. Letztere sind in ein WNW-ESE streichendes Hauptstörungs- bzw. Gangspaltensystem und ein NW-SE verlaufendes Störungssystem zu gliedern. Ferner ist eine Vielzahl von Kluftscharen ausgebildet, deren räumliche Anordnung vom jeweils übergeordneten Faltenbild abhängt. Die Überdeckung aus skelettreichen autochthonen Verwitterungsdecken und kaltzeitlichen Fließerden ist

Abb. 1: Geologisch-tektonische Übersichtskarte der Oberharzer Untersuchungsgebiete (verändert nach HINZE 1971) mit Probennahmestellen in der Langen Bramke.





Abb. 2: Schematischer hydrogeologischer Schnitt durch die Lange Bramke mit Grundwasserprobennahmestellen.

durchschnittlich 3.5 m mächtig. Auf ihr sind verbreitet podsolige Braunerden ausgebildet. Die Talschotterfüllung der Langen Bramke wird mit rd. 10 m Mächtigkeit angenommen.

Aufbauend auf der hydrogeologischen Modellvorstellung in Abb. 2 sollen im folgenden unter Verwendung von Umweltisotopen als Tracer erste modellhafte Abschätzungen der Hauptwasserflüsse und Wasservolumina relevanter unterirdischer Subreservoire im hydrologischen System Lange Bramke vorgenommen werden. Damit wird auch der grundsätzlichen Frage nach der Eignung von und dem Informationsgewinn aus Isotopentechniken im mitteleuropäischen Paläozoikum nachgegangen.

### 2. Modellvorstellungen

# 2.1. Hydrologisches Modell

Unter Berücksichtigung der hydrogeologischen Bedingungen und des Stands der experimentellen Arbeiten wurde für das Einzugsgebiet Lange Bramke das hydrologische Modell in Abb. 3 entwickelt. Darin repräsentieren die einzelnen Boxen unterschiedliche unterirdische Reservoire: den Boden- (BS), Porengrund- (PS) und Kluftgrundwasserspeicher (KS), für den in den Klüften eine poröse Matrix angenommen wird. In dieser vorläufigen Lösung sind die Subreservoire BS und KS zu einer einzigen Box (BS + KS) zusammengefaßt. Der Anteil mit der Fließrate  $Q_3$  erscheint nicht im Abfluß, sondern verläßt das Einzugsgebiet über KS. Die Fließraten  $Q_{OB}$  und  $Q_{OP}$  entsprechen Niederschlagswässern, die in der Zeiteinheit in BS bzw. PS infiltrieren. (Q—Q<sub>3</sub>) steht für den Abfluß, (Q—Q<sub>0</sub>) für den Direktabfluß der Langen Bramke. An einer verbesserten Modellversion, in der BS und KS mit den Wasserflüssen von BS nach PS bzw. KS und von KS nach PS separat ausgewiesen werden sollen, wird derzeit gearbeitet.


Abb. 3: Vereinfachtes hydrologisches Modell des Einzugsgebietes Lange Bramke mit Probennahmestellen.

Die Reservoire sind durch spezifische Durchflußraten  $Q_i$  und charakteristische mittlere Verweilzeiten des Wassers ( $t_o$ )<sub>i</sub> gekennzeichnet. Die mittlere Verweilzeit des Wassers im Speicher ist definiert als:

$$(t_0)_i = (V_m)_i / Q_i$$
 (1)

wobei (V<sub>m</sub>)<sub>i</sub> das bewegliche Wasservolumen im Reservoir 1st.

Die mittlere Verweilzeit ist der Hauptfließparameter, der durch Anwendung von mathematischen Fließmodellen auf die Tracerdaten gefunden wird. Der Abfluß der Langen Bramke setzt sich aus einer Mischung der verschiedenen unterirdischen Komponenten (indirekter Abfluß) und dem Direktabfluß mit der Tracerkonzentration des aktuellen Inputs zusammen.

Die Stellen im hydrologischen Systemmodell, an denen die Isotopengehalte von Teilkomponenten bekannt sind, sind in Abb. 3 gekennzeichnet. Aus den hydrologischen Daten lassen sich diese Fließraten abschätzen (vgl. Tab. 1):

| Q                   | = | 750 mm/a $\times$ 0.76 km <sup>2</sup>     | = | 0.570 | 106 | m³/a              |
|---------------------|---|--|---|-------|-----|-------------------|
| (Q-Q <sub>3</sub> ) | = | 17.1 l/s                                   | = | 0.532 | 106 | m³/a              |
| $Q_3$               | = | $50 \text{ mm/a} \times 0.71 \text{ km}^2$ | = | 0.038 | 106 | m <sup>3</sup> /a |

## 2.2. Mathematische Fließmodelle

Mathematische Fließmodelle erlauben es, bei bekannter Tracer-Inputfunktion die Tracerkonzentration am Ausgang eines Reservoirs (Quellen, Brunnen, Fließgewässer) als Funktion der Zeit zu berechnen. Für stationäre Grundwassersysteme ( $V_m$  und Q = const.) wird die Beziehung zwischen Input- und Outputkonzentrationen durch ein Faltungsintegral beschrieben:

$$C_{out}(t) = \int_{0}^{\infty} C_{in}(t-\tau) \exp(-\lambda\tau)g(\tau)d\tau$$
(2)

Darin sind  $C_{in}(t)$ ,  $C_{out}(t)$  die Input- und Outputkonzentrationen des Tracers als Funktion der Zeit. Die Zerfallskonstante  $\lambda$  beträgt für Tritium 0.056 a<sup>-1</sup> und  $\lambda = 0$  für die stabilen Isotope. Die Wichtungsfunktion  $g(\tau)$ , die die Altersverteilung des Tracers im Output beschreibt, hängt von dem gewählten Fließmodell ab.

Im Falle bekannter Outputkonzentrationen können die hydraulischen Parameter eines Fließmodells unter Verwendung von Gl. (2) durch optimale Anpassung der theoretischen an die gemessenen Outputkonzentrationen bestimmt werden. Voraussetzung hierfür ist die Kenntnis der systemspezifischen Wichtungsfunktion  $g(\tau)$ . Sie wird theoretisch durch Lösung der Massenbilanz- bzw. Transportgleichung für momentane Injektionen gefunden.

In der Literatur werden verschiedene Fließmodelle für Porengrundwasserleiter und Kluftwassersysteme mit poröser Matrix angeboten. Die folgenden Betrachtungen beschränken sich auf die für die vorliegenden hydrogeologischen Verhältnisse geeigneten Modelle. Danach kann auf BS und PS das Dispersionsmodell für poröse Medien (DM) angewendet werden. Für KS steht das Dispersionsmodell für parallel angeordnete Klüfte und Diffusion in die poröse Matrix (DM-PF) zur Verfügung.

Für DM gilt diese  $g(\tau)$ -Funktion (MALOSZEWSKI & ZUBER 1982):

$$g(\tau) = (4\pi \frac{D}{vx} \frac{\tau}{t_0})^{\frac{1}{2}} \tau^{-1} \exp\left[-(1-\frac{\tau}{t_0})^2 (4\frac{D}{vx} \frac{\tau}{t_0})^{-1}\right]$$
(3)

Dieses Modell beinhaltet zwei Fließparameter: die mittlere Verweilzeit des Wassers t<sub>o</sub> und die Dispersionskonstante D/vx. Es wird durch Lösung der Transportgleichung für den Tracer erhalten, die zwei Prozesse beschreibt: die Dispersion und Konvektion im porösen Medium.

Für DM-PF gilt diese  $g(\tau)$ -Funktion (MALOSZEWSKI & ZUBER 1984):

$$g(\tau) = \frac{2}{\sqrt{\pi^3}} \exp\left(2\frac{vx}{D}\right) \int_{w}^{\infty} \exp\left[-\xi^2 - \left(\frac{vx}{4D\xi^2}\right)^2\right] \int_{0}^{\infty} \varepsilon \cdot \exp\left(-\varepsilon_1\right) \cos\left(\varepsilon_2\right) d\varepsilon d\xi$$
(4)

worin

$$w = \frac{1}{2} \left( \frac{vx}{D} \frac{t_0}{\tau} \right)^{1/2}$$

$$\varepsilon_1 = \frac{1}{4} \operatorname{at}_0 \frac{vx}{D} \frac{\varepsilon}{\xi^2} \left[ \frac{\sinh(p\varepsilon) - \sin(p\varepsilon)}{\cosh(p\varepsilon) + \cos(p\varepsilon)} \right]$$

$$\varepsilon_2 = \frac{1}{2} \varepsilon^2 \left( \tau - \frac{1}{4} \frac{vx}{D} \frac{t_0}{\xi^2} \right) - \frac{1}{4} \operatorname{at}_0 \frac{vx}{D} \frac{\varepsilon}{\xi^2} \left[ \frac{\sinh(p\varepsilon) + \sin(p\varepsilon)}{\cosh(p\varepsilon) + \cos(p\varepsilon)} \right]$$

Dieses Modell erfordert vier unabhängige Fließparameter: to, D/vx und

$$a = (n_p/2b) \cdot \sqrt{D_p} \tag{5.1}$$

$$p = b \cdot (1 - n_f) / (n_f \cdot \sqrt{D_p})$$
 (5.2)

Darin sind  $n_p$  und  $n_f$  die Porositäten der porösen Matrix und des Festgesteins, 2 b die Öffnungsweiten der Klüfte und  $D_p$  der Koeffizient der Molekulardiffusion in die poröse Matrix. Das Modell wird durch Lösung von zwei Gleichungen erhalten, die den Transport des Tracers in den Klüften (Dispersion und Konvektion) sowie die Diffusion des Tracers zwischen den Klüften beschreiben.

Die Anpassung mit vier unbekannten Fließparametern ( $t_o$ , D/vx, a, p) ist sehr schwierig. Es ist praktisch unmöglich, einen kompletten Satz von Fließparametern zu erhalten, wenn keine Parameter des Kluftwasserleiters bekannt sind. Ihre unabhängige Bestimmung ist also nötig, um realistische Werte für den Hauptfließparameter ( $t_o$ ) ermitteln zu können. MALOSZEWSKI & ZUBER (1985) zufolge wird bei  $t_o$  in der Größenordnung von Jahren die beste Anpassung durch Anwendung des Zwei-Parameter-Dispersionsmodells für poröse Medien (DM) in Gl. (3) erzielt. An die Stelle der mittleren Verweilzeit des Wassers ( $t_o$ ) tritt dabei diejenige des Tracers ( $t_r$ ):

$$t_{t} = (1 + 2ap)t_{0} = (1 - n_{p} + n_{p}/n_{f})t_{0} = R_{p}t_{0}$$
(6)

wobei  $R_p$  der Verzögerungsfaktor infolge Diffusion in die poröse Matrix ist. Außerdem ist nun D/vx nicht mehr die Dispersionskonstante für Klüfte, sondern entspricht einem allgemeinen Fließparameter, der zwei Prozesse gleichzeitig beschreibt: Dispersion in den Klüften und Diffusion in die poröse Matrix.

Gl. (6) zufolge muß  $R_p$  bekannt sein, um t<sub>o</sub> zu erhalten. Das bedeutet, daß die beiden Porositäten n<sub>p</sub> und n<sub>f</sub> unabhängig bestimmt werden müssen. Die Kenntnis der

mittleren Verweilzeit des Tracers  $(t_t)$  erlaubt lediglich das gesamte gebundene und bewegliche Wasservolumen, nicht aber  $V_m$  allein als die wichtige hydrologische Zielgröße abzuschätzen.

#### 3. Ergebnisse der mathematischen Modellierung

Die experimentellen Tracer-Outputdaten wurden hauptsächlich an den Abflüssen der Langen Bramke gewonnen, die seit 1980 beprobt werden. Die vorliegenden Tritiumwerte (Abb. 4) gelten für Niedrigwasserführungen ohne jeden Direktabflußanteil, d. h. für die Grundwasserkomponente mit der Fließrate  $Q_0 - Q_3$ , die den indirekten Abfluß speist. Die Abflußproben, an denen Sauerstoff-18 gemessen wurde, beinhalten beide Komponenten: die direkte mit  $Q - Q_0$  und die indirekte mit  $Q_0 - Q_3$  (Abb. 5). Weitere Bestimmungen von Outputkonzentrationen erfolgen seit September 1983 an Wasserproben aus zwei Beobachtungsrohren, die in PS eingebracht sind (vgl. Abb. 1 und 2). Mit Rohr HGLF (3 in Abb. 2) wird die Komponente erfaßt, die das Reservoir (BS + KS) passiert hat. Ihre Tracerkonzentrationen werden als die Outputfunktion des



Abb. 4: <sup>3</sup>H-Outputfunktion der Langen Bramke ( $C_{out}$ ) unter Anwendung von DM auf die Meßwerte im Niedrigwasserabfluß und mittlerer jährlicher <sup>3</sup>H-Input ( $C_{in}$ ).

Reservoirs (BS + KS) mit der Fließrate  $Q_{OB} - Q_3$  und gleichzeitig als Inputfunktion für PS angesehen (vgl. Abb. 4). Mit Rohr HGLA (4 in Abb. 2) wird die Grundwasserkomponente erfaßt, die PS durchströmt hat. Ihre Tracerkonzentrationen werden als Outputfunktion von PS angesehen.

Für die numerische Modellierung von Grundwasserflüssen ist die Kenntnis der Tracer-Inputfunktion des Gesamtsystems  $C_{in}(t)$  unerläßlich.  $C_{in}(t)$  ist für die Wasserflüsse Q, Q<sub>0</sub>, Q<sub>OB</sub> und Q<sub>OP</sub> identisch. Die Tritium-Inputfunktion wird als Jahresmittelwert mit dieser Gleichung abgeleitet:

$$C_{in}(t) = \sum_{j=1}^{12} \alpha_j P_j C_j / (\sum_{j=1}^{12} \alpha_j \dot{P}_j)$$
(7)

worin P<sub>j</sub> die Niederschlagshöhe im j-ten Monat,  $\alpha_j$  der Infiltrationskoeffizient und C<sub>j</sub> der Tritiumgehalt des Niederschlags ist. Unter der Annahme, daß das Verhältnis des sommerlichen Infiltrationskoeffizienten  $\alpha_S = \alpha_{4, 5, 6, 7, 8, 9}$  zum winterlichen  $\alpha_W = \alpha_{1, 2, 3, 10, 11, 12}$  konstant ist, werden die Berechnungen gemäß Gl. (7) für jedes Jahr getrennt durchgeführt. In den meisten Anwendungsfällen beläuft sich  $\alpha = \alpha_S/\alpha_W$  auf Werte zwischen 0.5 und 1. Das hier verwendete  $\alpha = 0.5$  bedeutet, daß der Infiltrationskoeffizient in den Wintermonaten doppelt so groß gesetzt wird wie im Sommer. Die Inputfunktionen der stabilen Isotope werden monatsweise aus den mittleren Isotopengehalten der Niederschläge bestimmt.

Abb. 4 zeigt das für Tritium erzielte Ergebnis. Darin repräsentiert die Treppenfunktion die Inputfunktion  $C_{in}(t)$  der letzten 9 Jahre. Den Modellrechnungen liegen allerdings die Inputwerte seit 1951 zugrunde. Bei der Anwendung von DM wurde die beste Anpassung mit diesen Fließparametern erreicht:  $t_0 = 30$  Monate und D/vx = 0.1.  $t_0$  entspricht dabei der mittleren Verweilzeit der indirekten Abflußkomponente im System.

Die genannten Werte der Fließparameter (t<sub>o</sub>, D/vx) wurden der Berechnung der theoretischen Sauerstoff-18-Outputfunktion über die indirekte Abflußkomponente zugrundegelegt (Abb. 5). Durch Vergleich der theoretischen mit den gemessenen Outputwerten ist es möglich, das Verhältnis vom direkten (Q – Q<sub>o</sub>) zum gesamten Abfluß (Q – Q<sub>3</sub>) zu berechnen:

$$\frac{Q-Q_0}{Q-Q_3} = \frac{C_{out}(t)_{heobachtet} - C_{out}(t)_{theoretisch}}{C_{in}(t) - C_{out}(t)_{theoretisch}}$$
(8)

Der mit Gl. (8) erhaltene Mittelwert beträgt 0.086. Eine Zusammenstellung der jährlichen Wasserflüsse, die aus der modellhaften Verknüpfung von Tracerinformationen mit hydrologischen Daten auf Grundlage des hydrologischen Einzugsgebiets-



Abb. 5: Mittlere monatliche <sup>18</sup>O-Gehalte der Niederschläge und Abflüsse der Langen Bramke mit den theoretischen Outputkonzentrationen der indirekten Abflußkomponente.

| Tab. | 1: | Modellwasserflüsse | im | Einzugsgebiet | Lange | Bramke | (vgl. | Abb. | 3) |
|------|----|--------------------|----|---------------|-------|--------|-------|------|----|
|------|----|--------------------|----|---------------|-------|--------|-------|------|----|

| WA                            | SSERFLÜSS                | E IN 10 <sup>6</sup> m <sup>3</sup> /a |                          |
|-------------------------------|--------------------------|--|--------------------------|
| aus hydrologis                | chen Daten               | aus Isotopen                           | daten                    |
| INPUT                         | <b>Q</b> : 0.570         | DIREKT (                               | Q-Q <sub>0</sub> : 0.046 |
| OUTPUT                        | Q-Q <sub>3</sub> : 0.532 | INDIREKT                               | Q <sub>0</sub> : 0.524   |
| unterirdischer                |                          | - durch BS + KS                        | Q <sub>0B</sub> : 0.490  |
| Abstrom aus KS<br>(geschätzt) | Q <sub>3</sub> : 0.038   | - zusätzl.durch PS                     | Q <sub>0P</sub> : 0.034  |

modells in Abb. 3 abgeleitet wurden, findet sich in Tab. 1. Dabei errechnen sich  $Q_{OB}$  und  $Q_{OP}$  unter der Annahme, daß das Volumen der Infiltrationswässer ( $Q_o$ ) proportional den Infiltrationsflächen ist.

Abb. 6 und 7 zeigen die für die Beobachtungsrohre in PS erzielten Modellrechenergebnisse. Bei Rohr HGLF (3 in Abb. 2) wurde die beste Anpassung mit  $t_o = 28$  Monate erreicht, bei HGLA (4 in Abb. 2) mit  $t_o = 32$  Monate. In beiden Fällen beläuft sich D/vx auf 0.1. Aus den beiden  $t_o$  errechnen sich die mittlere Passagedauer des Grundwassers durch PS zu  $t_o = 32$ —28 Monate = 4 Monate und das Speichervolumen von PS zu  $V_m = (Q_o - Q_3) t_o = 0.16 \ 10^6 \ m^3$ . Mit  $t_o = 28$  Monate kann das Speichervolumen des Reservoirs (BS + KS) auf  $V_m = (Q_{OB} - Q_3) t_o = 1.06 \ 10^6 \ m^3$  abgeschätzt werden.



Abb. 6: <sup>18</sup>O-Gehalte des Porengrundwassers bei Meßstelle 3 (vgl. Abb. 1 und 3) unter Anwendung von DM auf die Meßwerte.

#### 4. Schlußfolgerungen

Die für das vereinfachte hydrologische Modell der Langen Bramke (Abb. 3) gewonnenen Ergebnisse sind recht ermutigend. So entspricht z. B. das verfügbare Wasservolumen im Reservoir PS einer durchschnittlichen Wasserschicht von 3.24 m Mächtigkeit, gleichbedeutend einer plausiblen effektiven Porosität von PS von 32 % (Tab. 2). Verglichen mit PS ist die Interpretation der für das Reservoir (BS + KS) erhaltenen Tracerergebnisse ungleich schwieriger, auf das trotz zweier unterschiedlicher Speichersysteme nur das Zwei-Parameter-Dispersionsmodell (DM) angewendet wurde. Das so erhaltene Speichervolumen  $V_m$  beinhaltet also neben beweglichem auch stagnierendes Wasser. Andererseits sollte hier die Hypothese bedacht werden, daß die beobachteten



Abb. 7: <sup>18</sup>O-Gehalte des Porengrundwassers bei Meßstelle 4 (vgl. Abb. 1 und 3) unter Anwendung von DM auf die Meßwerte.

| <b></b>  |                  |                                       |                                       | 1/0                                |
|--|------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|
| I  |                  | P5                                    | BS                                    | <u>n5</u>                          |
| TER  | S                | 0.05 km <sup>2</sup>                  | 0.71 km <sup>2</sup>                  | 0.76 km <sup>2</sup>               |
| 년<br>- 11<br>- 11<br>- 11<br>- 11<br>- 11<br>- 11<br>- 11<br>- 1 | v                | 0.5 · 10 <sup>6</sup> m <sup>3</sup>  | 2.49 · 10 <sup>6</sup> m <sup>3</sup> |                                    |
| SPE  | н                | 10 m                                  | 3.5 m                                 |                                    |
|  |                  | PS                                    | BS                                    | + KS                               |
|  | to               | 0.33 a                                | 2.3                                   | 3 a                                |
| SER  | V                | 0.16 · 10 <sup>6</sup> m <sup>3</sup> | 1.06                                  | ∂ · 10 <sup>6</sup> m <sup>3</sup> |
| AS:  | н                | 3.24 m                                |                                       |                                    |
| 1  | n <sub>eff</sub> | 0.32                                  |                                       |                                    |
|  | 1                |                                       |                                       |                                    |

Tab. 2: Speicherkenngrößen und Modellergebnisse

Tracerkonzentrationen Wässer betreffen könnten, die nur durch BS und PS und damit durch poröse Medien geflossen sind. Diese Hypothese setzt voraus, daß das Wasser, das durch das Kluftgrundwassersystem fließt, nicht die Beobachtungspunkte erreicht. In diesem Fall entspräche das für das Reservoir (BS + KS) ermittelte Speichervolumen  $V_m$  allein demjenigen von BS. Die sich daraus ergebende effektive Porosität für BS von 43 % ist unrealistisch, so daß diese Hypothese verworfen werden muß. Tatsache ist also, daß an den Beobachtungspunkten Wasser aus dem Kluftwasserleiter erscheint.

Es konnten alle Parameter des vereinfachten hydrologischen Modells in Abb. 3 bestimmt werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengefaßt. In einem nächsten Schritt sollen nun die relevanten Fließparameter des Subreservoirs BS, ferner die Porositäten der porösen Matrix und des Kluftgesteins,  $n_p$  und  $n_f$ , bestimmt werden. Die Kenntnis dieser Parameter würde es erlauben, die verfügbaren Speichervolumina von BS und KS in Hinblick auf die Realisierung einer umfassenderen hydrologischen Modellvorstellung abzuschätzen. Als schwierigstes Problem dieser Phase wird die Bestimmung der Fließrate  $Q_1$  angesehen, die von BS direkt in PS einspeist.

Dank: Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die großzügige finanzielle Förderung dieses Projekts. Die <sup>3</sup>H-Meßdaten wurden uns freundlicherweise von den Herren Dr. W. KRAUSE (BfG, Koblenz) und Dipl.-Phys. W. RAUERT (GSF, München) zur Verfügung gestellt.

## 5. Schriftenverzeichnis

- HERRMANN, A., MALOSZEWSKI, P., RAU, R., ROSENOW, W. & STICHLER, W. (1984): Anwendung von Tracertechniken zur Erfassung des Wasserumsatzes in kleinen Einzugsgebieten. Ein Forschungskonzept für die Oberharzer Untersuchungsgebiete. — Dt. Gewässerkdl. Mitt., 28, 3: 65—74; Koblenz.
- HINZE, C. (1971): Erläuterungen zur Geologischen Karte 1:25000, Blatt Clausthal-Zellerfeld (4128). — 165 S.; Hannover (Nieders. L.-Amt Bodenforsch.).
- MALOSZEWSKI, P., RAUERT, W., STICHLER, W. & HERRMANN, A. (1983): Application of flow models in an alpine catchment area using tritium and deuterium data. — J. Hydrol., 66: 319—330; Amsterdam.
  - & ZUBER, A. (1982): Determining the turnover time of groundwater systems with the aid of environmental tracers. 1. Models and their applicability. J. Hydrol., 57: 207—231; Amsterdam.
  - & (1984): Interpretation of artificial and environmental tracers in fissured rocks with a porous matrix. — Isotope Hydrology 1983, Proc. Symp. on Isotope Hydrology in Water Resources Development, Vienna Sept. 1983: 635—651; IAEA, Vienna.
  - & (1985): On the theory of tracer experiments in fissured rocks with a porous matrix.
     J. Hydrol., 79 (in print); Amsterdam.
- STICHLER, W. & HERRMANN, A. (1985): Application of environmental isotope techniques in water balance studies of small basins. — Proc. Workshop on New Approaches in Water Balance Computations, Hamburg Aug. 1983, IAHS Publ. no. 148; Wallingford, UK (IAHS Press).

-

| Z. | dt. | geol. | Ges. |
|----|-----|-------|------|
|----|-----|-------|------|

# Messungen ausgewählter organischer Spurenstoffe in der Bodenzone, eine Bestandsaufnahme an einem Ackerbaugebiet

WOLFGANG WALTHER, BURKHARD TEICHGRÄBER, WERNER SCHÄFER & MARTIN DÄHNE\*)

Agriculture, drainage basin, soil, loess, groundwater, concentration, chlorinated hydrocarbons, origin, atmosphere, pesticides Northern German Hills (Neuenkirchen), Lower Saxony TK 25: Nr. 3928

K u r z f a s s u n g : An einem kleinen Einzugsgebiet wurden chlorierte Kohlenwasserstoffe im Boden, im Sediment und im Wasser gemessen. Das Gebiet wird nur ackerbaulich genutzt. Es liegt in der Lößzone des Vorharzgebietes. Von den im Gebiet aufgefundenen leicht flüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffen wird angenommen, daß sie über die Atmosphäre eingetragen wurden. Die gemessenen schwer flüchtigen Chlorkohlenwasserstoffe stammen überwiegend aus Pflanzenschutzmitteln.

#### [The Measuring of Selected Organic Micropollutants in the Soil Zone an Inventory of an Agriculturally Used Area]

A b s t t a c t : Chlorinated hydrocarbons were measured in soil, sediment and water of a small catchment area. This area is only agriculturally used. It is situated in the loess-zone near the Harz mountains. It can be assumed that the volatile chlorinated hydrocarbons observed in the area, are caused by air pollution. The measured not volatile chlorinated hydrocarbons are mainly residues of pesticides.

### 1. Anlaß

Dieser Beitrag behandelt den Eintrag über die Atmosphäre und den Verbleib von leicht- und schwerflüchtigen Chlorkohlenwasserstoffen (CKW) in einem ackerbaulich genutzten Landschaftsausschnitt. Es wurden Einzelsubstanzen gemessen, die im Zusammenhang mit der Grund- und Trinkwasserüberwachung von Interesse sind.

<sup>\*)</sup> Anschrift der Autoren: Dr.-Ing. W. WALTHER, Dipl.-Ing. B. TEICHGRÄBER, Siedlungswasserwirtschaft, TU Braunschweig, Postfach 3329, 3300 Braunschweig; Dr. W. SCHÄFER, Dr. M. DÄHNE, Niedersächsisches Landesamt für Wasserwirtschaft, Langelinienwall 26, 3200 Hildesheim.

Fragen, die der Untersuchung zugrunde lagen, waren unter anderem

- (a) welche Einzelsubstanzen treten am häufigsten und mit welcher Konzentration auf in der Niederschlagsdeposition, im Boden, im Fließgewässer und im Sediment, unterhalb des Wurzelraums im oberflächennahen Grundwasser?
- (b) mit welcher Grundbelastung muß heute in der unbesiedelten Landschaft gerechnet werden?

Da es sich hier um eine orientierende Untersuchung handelt, wurden nur die Komponenten des Stoffein- und -austrages gemessen, die ohne übermäßigen apparativen Aufwand im Gelände zu erfassen waren. Untersuchungen über den Stoffumsatz konnten nicht durchgeführt werden.



### 2. Meßgebiet und Meßprogramm

Abb. 1: Geographische Lage des Meßgebietes

614

Die geographische Lage des untersuchten Einzugsgebietes ist aus Abb. 1 zu ersehen. Das Gebiet befindet sich, in Abhängigkeit von der jeweils vorherrschenden Windrichtung, im Einflußbereich der Emittenten-Standorte Oker/Harlingerode, Salzgitter und der Braunkohlenkraftwerke im Gebiet um Helmstedt. Es liegt in der intensiv genutzten Lößzone des Vorharzes, die überwiegend durch Zuckerrüben- und Getreideanbau genutzt wird. Der Wasser- und Stoffhaushalt, die bodenkundlichen Verhältnisse des Meßgebietes sind bei WALTHER (1979) beschrieben. Einige Kenndaten des Meßgebietes: Fläche =  $0.9 \text{ km}^2$ ; 95 % Ackerfläche, 5 % Graben- und Wegeflächen; niedrigster-höchster Punkt = 117-156 müNN; mittleres Gefälle des Hauptvorfluters 1.98 %; Gewässernetzdichte  $3.74 \text{ km}/\text{km}^2$ ; mittl. jährl. Niederschlag 650-700 mm; überwiegend Schwarz- und Braunerden aus Löß über Kalkschotter und Fließerden oder über Tonmergel; obere Kreide-Emscher.

|    | leichtflüchtige           | schwerflüchtige CKW |                          |    |                      |  |  |  |  |
|----|---------------------------|---------------------|--------------------------|----|----------------------|--|--|--|--|
| 1  | Dichlormethan             |                     | Benzolderivate:          |    | Phenyläthanderivate: |  |  |  |  |
| 2  | Trichlormethan            | 1                   | 1.4 — Dichlorbenzol      | 16 | Methoxychlor         |  |  |  |  |
| 3  | Tetrachlormethan          | 2                   | 1.2 — Dichlorbenzol      | 17 | 2.4 — DDT            |  |  |  |  |
| 4  | 1.1 — Dichloräthan        | 3                   | Pentachlorbenzol         | 18 | 4.4 — DDT            |  |  |  |  |
| 5  | 1.2 — Dichloräthan        | 4                   | Hexachlorbenzol          | 19 | 4.4 — DDE            |  |  |  |  |
| 6  | 1.1.1 — Trichloräthan     | 5                   | 2,6 — Dichlorbenzonitril | 20 | 2.4 — DDE            |  |  |  |  |
| 7  | 1.1.2 — Trichloräthan     | 6                   | Pentachlornitrobenzol    | 21 | 2.4 — DDD            |  |  |  |  |
| 8  | 1.1.1.2 — Trichloräthan   |                     | Cyclohexane:             | 22 | 4.4 — DDD            |  |  |  |  |
| 9  | Pentachloräthan           | 7                   | $\alpha - HCH$           |    | Phenolderivat:       |  |  |  |  |
| 10 | Hexachloräthan            | 23                  | $\beta$ — HCH            | 25 | Pentachlorphenol     |  |  |  |  |
| 11 | cis-1, 2-Dichloräthen     | 8                   | Lindan (γ — HCH)         |    |                      |  |  |  |  |
| 12 | Trans-1, 2-Dichloräthen   |                     | Bicycloheptane:          |    |                      |  |  |  |  |
| 13 | Trichloräthen             | 9                   | $\alpha$ — Endosulfan    |    |                      |  |  |  |  |
| 14 | Tetrachloräthen           | 10                  | $\beta$ — Endosulfan     |    |                      |  |  |  |  |
| 15 | 1-Chlorpropan             | 11                  | Heptachlor               |    |                      |  |  |  |  |
| 16 | 2-Chlorpropan             | 12                  | Heptachlorepoxid         |    |                      |  |  |  |  |
| 17 | 1,2-Dichlorpropan         | 24                  | Chlordan                 |    |                      |  |  |  |  |
| 18 | 1,2,3-Trichlorpropan      |                     | Naphtaline:              |    |                      |  |  |  |  |
| 19 | 3-Chlorpropen (1)         | 13                  | Aldrin                   |    |                      |  |  |  |  |
| 20 | Cis-1,3-Dichlorpropen (1) | 14                  | Dieldrin                 |    |                      |  |  |  |  |
| 21 | trans-1, 3-Dichlorpropen  | 15                  | Endrin                   |    |                      |  |  |  |  |
| 22 | Hexachlorbutadien         |                     |                          |    |                      |  |  |  |  |

Tab. 1: Untersuchte leichtflüchtige und schwerflüchtige CKW

Die untersuchten Substanzen sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die meisten schwerflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffe der Tab. 1 gelangen als Pflanzenschutzmittel in das Meßgebiet. Es ist nach der Literatur anzunehmen, daß der überwiegende Teil der leichtflüchtigen CKW über die Atmosphäre eingetragen werden. Grundsätzlich können die eingetragenen Substanzen auf folgenden Wegen das System verlassen

- (a) in gelöster Form durch Auswaschung in die Tiefe in Richtung Grundwasser, über Dräns und seitliche Sickerwege in das Fließgewässer,
- (b) durch Wassererosion an Bodenpartikeln gebunden über das Sediment des Fließgewässers,
- (c) in gebundener Form durch Winderosion
- (d) durch Ausgasung; dies betrifft die leichtflüchtigen CKW und
- (e) grundsätzlich auch durch Abbau im Wasser und Boden bzw. durch Umwandlung in andere Verbindungsformen mit energetisch günstigerem Zustand. Der Abbau kann photochemisch durch Sonnenbestrahlung, durch chemischen Zerfall ohne Mitwirkung von Mikroorganismen oder biologisch durch Bakterien, Pilze und auch durch höhere Pflanzen erfolgen. Über den abiotischen und biotischen Abbau im Freiland, über die Abbauwege im Boden und im Wasser der in Tab. 1 angeführten Substanzen und über die Toxikologie ist heute noch relativ wenig bekannt. Die meisten dieser Substanzen haben gemeinsam, daß sie zumindest in der wässrigen Phase biologisch schwer abbaubar sind. Im Einzelnen ist bei der Diskussion der Ergebnisse noch darauf einzugehen.

Die Substanzen der Tab. 1 wurden an jedem Meßpunkt und an jeder Probe bestimmt.

- (a) Die oberirdische Stoffabgabe über das Fließgewässer ist jeden zweiten Monat durch Stichproben am Ausgang des Meßgebietes erfaßt worden.
- (b) Sedimentuntersuchungen wurden viermal pro Jahr an mehreren Punkten im Grabensystem durchgeführt.
- (c) Um den unterirdischen Austrag abschätzen zu können, wurde am Ausgang des Meßgebietes ein verfilterter Brunnen bis auf die dort vorhandene Tonsohle abgeteuft (Tiefe 2 m) und viermal im Jahr beprobt.
- (d) Apparaturen zur Erfassung der verschiedenen Depositionskomponenten organischer Verbindungen (naß, trocken, gasförmig) sind in ihrer Konstruktion sehr aufwendig, wenn man repräsentative Meßwerte erhalten will. Hier wurde nur die Niederschlagsdeposition erfaßt. Die Niederschlagsdeposition umfaßt gemäß der Definition bei ULRICH (1979) die nasse Deposition (Summe der Stoffe, die mit den Niederschlägen auf die Erdoberfläche gelangen) und die Sedimentation (Ablagerung von Staubteilchen >5  $\mu$ m). Zur Erfassung leichtflüchtiger CKW wurde ein Gerät entwickelt, das gasförmige Verluste während der Probenstandzeit gering halten sollten. Die Beprobung ist viermal pro Jahr vorgenommen worden.
- (e) Im Winter 1983/84 wurden einmal aus fünf Bodenhorizonten (20 cm) bis 1 m Tiefe Proben gezogen. Die Proben von 35 Einstichen, verteilt über das Gebiet, sind horizontweise zu Mischproben vereinigt und dann analysiert worden.

Die verwendeten Probenahmegeräte, die Probenahmeverfahren, die an den einzelnen Meßpunkten eingesetzt wurden, die Analysenmethoden mit den Nachweisgrenzen und die Probleme, die bei der Messung von Spurenstoffen auftraten, sind bei TEICHGRÄBER et al. (1985) beschrieben.

#### 3. Ergebnisse der Bestandaufnahme

# 3.1. Leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe

In Tab. 1 wird zwischen leicht- und schwerflüchtigen CKW unterschieden. Der Übergang zwischen beiden Gruppen ist fließend; die Grenze kann ungefähr bei einem Siedepunkt von 150°C gelegt werden. Organische Halogenverbindungen sind überwiegend durch industrielle Synthese gewonnene Produkte. Es wird allerdings auch angenommen, daß einige Vertreter, wie Monochlormethan (Methylchlorid), durch aquatische Mikroorganismen in geringen Konzentrationen, vor allem im marinen Bereich, produziert werden BAUER (1982). Die industriell produzierten Mengen können für die meisten Substanzen bei WITTEBROCK (1983) nachgelesen werden. Sie werden überwiegend als Lösungs-, Extraktions-Reinigungsmittel und als Zwischenprodukt in der weiterverarbeitenden Industrie eingesetzt. Nach unseren Kenntnissen fanden 1.2-Dichlorpropan, cis -1.3-Dichlorpropen-1, und trans-1.3-Dichlorpropen-1 auch als Pestizid (Nematozid) im Landbau im Bereich der Landwirtschaftskammer Weser/Ems Anwendung.

|                       | Dampfdruck<br>(mm) | Produktion<br>t / a | Mittlere Konzentration<br>in Luft<br>µg / m <sup>3</sup> |
|-----------------------|--------------------|---------------------|--|
| Trichlormethan        |                    |                     |  |
| (Chloroform)          | 160                | 40 000              | 0.7  |
| 1.1.1-Trichloräthan   | 100                | 35 000              | 2.2  |
| Trichloräthen (Tri)   | 60                 | 56 000              | 2.8  |
| Tetrachloräthen (Per) | 14                 | 95 000              | 6.6  |

Tab. 2: Zusammenhang zwischen Produktionsmengen und der Konzentration leichtflüchtiger CKW in der Luft

aus WITTEBROCK (1983)

Verschiedene Produkte, in denen leichtflüchtige CKW als Lösungsmittel verwendet werden, sind häufig so angelegt, daß das Lösungsmittel durch Verdunstung an die Atmosphäre abgegeben wird, z. B. Abtrocknen von Lacken. Abgesehen von der weiterverarbeitenden Industrie, bei der eine Umwandlung der CKW in andere Stoffe erfolgt, werden die sonst eingesetzten CKW nicht im üblichen Sinne verbraucht, sondern die jährlich neu produzierten Mengen dienen vorwiegend dazu, entstandene Verluste zu ersetzen, die gasförmig, über Abwasser, durch undichte Behälter und Kanalisationsleitungen in die Umwelt gelangen. Nach Schätzungen von Coy (1981) und BAUER (1983) gelangen 60 bis 90 % der Gesamtproduktion an Lösungsmittel in die Atmosphäre. Messungen in der Luft von 92 Städten im Gebiet der Bundesrepublik (BAUER 1983) zeigen, daß die Konzentrationen der häufig eingesetzten leichtflüchtigen CKW direkt proportional der produzierten Menge und weniger vom Dampfdruck (Flüchtigkeit) abhängen (Tab. 2). Nach der Literatur ist anzunehmen, daß ein Teil der emittierten CKW in der Atmosphäre-Troposphäre photochemisch abgebaut werden; es ist allerdings unbekannt, zu welchen Anteilen. Ein Teil wird aber sicher großräumig verlagert, mit dem Niederschlag ausgewaschen und in terrestrischen und aquatischen Systemen deponiert. Tetrachloräthen und Trichloräthen sind z. B. in ländlichen Räumen in durchschnittlichen Konzentrationen in der Luft nachweisbar, die nur wenig unter den Werten für urbane Zentren liegen (LAHL et al. 1981, zit. bei FRANK 1984). Insgesamt stiegen die Konzentrationen der CKW in der Atmosphäre erheblich an, Tetrachlormethan von 1977 bis 1983 um 4 % (BRUNKE et al. 1983, zit. bei FRANK 1984). Die Persistenz der CKW steigt mit dem Grad der Chlorierung. Angaben der Literatur über die Abbauzeiten in der wässrigen Phase reichen von mehreren Wochen bis zu mehreren hundert Jahren. In Laborversuchen und im Freiland wurden Abbauvorgänge beobachtet bei Di-und Trichlormethan, bei Tri- und Tetrachloräthen, 1.1.2.2-Tetrachloräthan. Vinylidenchlorid und cis-1.2-Dichloräthen wurden als Abbauprodukte anderer CKW identifiziert (WITTEBROCK 1983).

Tetrachloräthen bildet nach FRANK (1984) unter anderem Phosgen und Trichloracetylchlorid, wobei das letztere zum stabilen Tetrachlormethan umgelagert werden kann. Bei Schadensfällen am Grundwasser, vor allem in Ballungsräumen, waren Diund Trichlormethan, 1.1.1-Trichloräthan, Tri- und Tetrachloräthen am häufigsten beteiligt (DÄHNE 1982, WITTEBROCK 1983).

Von den 22 leichtflüchtigen CKW der Tab. 1 traten Trichlormethan (Chloroform), Tetrachlormethan (Tetrachlorkohlenstoff), 1.1.1-Trichloräthan, Trichloräthen (Tri) und Tetrachloräthen (Per) mindestens einmal an jedem Meßpunkt im Einzugsgebiet Neuenkirchen auf, also die Substanzen, die zu den vorgenannten Problemstoffen gehören. Im Wasser wurden vereinzelt noch Penta- und Hexachloräthan nachgewiesen (Konzentrationen s. Tab. 3). Die zuvorgenannten CKW, die als Nematodenmittel im Landbau eingesetzt werden, waren im Meßgebiet Neuenkirchen nicht zu messen. Nach KLOCKOW et al. (1985) werden reaktionsträge und wenig lösliche Stoffe, wie z. B. Halogenkohlenwasserstoffe, vorwiegend trocken deponiert. Hier wurde nur die Komponente "Niederschlagsdeposition" gemessen. Die gemessenen Konzentrationen in der Niederschlagsdeposition liegen meistens niedriger als die im Brunnen und im Fließgewässer, wahrscheinlich deshalb, weil nur ein Teil der Deposition erfaßt wurde und/oder weil inzwischen im Gebiet eine Akkumulation der leichtflüchtigen CKW stattgefunden hat, worauf auch die relativ hohen Konzentrationen im Boden hindeuten (Abb. 2). In Tab. 3 sind zum Vergleich Werte der Elbe angegeben, die zwischen Schnackenburg und der Elbemündung in der fließenden Welle gemessen wurden. Die Konzentra-

|                       | Niede | Niederschlagsdeposition<br>µg / l |      |      | Brunnen<br>ug / l |      |      | Fließgewäss<br>ug / l | er   | Elbe<br>µg / l |      |      |  |
|-----------------------|-------|-----------------------------------|------|------|-------------------|------|------|-----------------------|------|----------------|------|------|--|
|                       | min   | x                                 | max  | min  | x                 | max  | min  | x                     | max  | min            | x    | max  |  |
| 2 Trichlormethan      |       | 2 (1)                             |      | 0,3  | 0,3 (2)           | 0,3  | 0,2  | 0,4 (4)               | 0,9  | < 0,001        | 0,3  | 9,2  |  |
| 3 Tetrachlormethan    | 0,4   | 1,0 (4)                           | 2    | 0,3  | 1,7 (4)           | 2    | 0,3  | 3,5 (6)               | 10   | < 0,001        | 0,25 | 6,4  |  |
| 6 1.1.1-Trichloräthan | 0,01  | 0,04 (4)                          | 0,07 | 0,03 | 0,3 (3)           | 0,44 | 0,07 | 0,1 (3)               | 0,16 | < 0,001        | 0,04 | 0,29 |  |
| 9 Pentachloräthan     | 0,01  | 0,015 (2)                         | 0,02 |      | 0,02 (1)          |      |      | 0,01 (1)              |      |                |      |      |  |
| 10 Hexachloräthan     |       |                                   |      |      | 0,005 (1)         |      |      |                       |      |                |      |      |  |
| 13 Trichloräthen      | 0,07  | 0,22 (3)                          | 0,3  | 0,9  | 0,9 (3)           | 0,9  | 0,07 | 0,81 (5)              | 3    | < 0,001        | 0,75 | 8,6  |  |
| 14 Tetrachloräthen    | 0,01  | 0,025 (4)                         | 0,04 | 0,02 | 0,21 (3)          | 0,6  | 1,01 | 1,02 (5)              | 5    | < 0,001        | 0,7  | 5,9  |  |
| Anzahl d. Messungen   |       |                                   |      |      |                   | L.   |      | • •                   |      | L.             |      |      |  |
| insges.               |       | 7                                 |      |      | 4                 |      |      | 6                     |      |                |      |      |  |

Tab. 3: Konzentrationen leicht flüchtiger CKW in Wasserproben

Die Substanzen, die hier nicht aufgeführt sind, lagen unter der Nachweisgrenze

(n) = Anzahl der Meßwerte über der Nachweisgrenze.



Abb. 2: Tiefenverteilung leicht flüchtiger CKW im Boden

tionen in den Wasserproben des Meßgebietes sind im Vergleich zur Elbe zum Teil. recht hoch.

Im Boden wurden sieben Verbindungen oberhalb der Nachweisgrenze gefunden, darunter die zuvor genannten Problemstoffe (s. Abb. 2), im Sediment zusätzlich Dichlormethan und Hexachloräthan (s. Tab. 4). Das vollständig aufchlorierte Methan, Tetrachlormethan bzw. Tetrachlorkohlenstoff (Nr. 3 in Abb. 2) gilt als schwer abbaubar und darf seit 1977 nur noch für den Bedarf chemischer Laboratorien produziert werden. Die Konzentration im Boden ist relativ hoch. Möglicherweise tritt hier Tetrachlormethan als Abbauprodukt des Tetrachloräthens auf (Nr. 14 in Abb. 4), welches in erheblich niedrigeren Konzentrationen im Boden gemessen wird. Nach der Abbildung nehmen beide unpolaren Verbindungen unterhalb des Pflughorizontes stark ab. Die übrigen fünf Substanzen zeigen über die Tiefe keine eindeutig erkennbare Tendenz. Im Sediment werden nach Tab. 4 die unpolaren Substanzen offensichtlich nicht angereichert; die Anreicherungskoeffizienten liegen unter eins.

# 3.2. Schwerflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe

Schwerflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe sind eine von mehreren Verbindungsgruppen, auf denen die Wirksubstanzen von Pflanzenschutzmittel aufgebaut sind. Der überwiegende Teil der in der Tab. 1 genannten Verbindungen wurde oder wird als Pestizide eingesetzt oder es sind Metabolite von Pestiziden. Im Meßprogramm enthalten sind persistente Substanzen wie DDT und der DDT-Nachfolger  $\gamma$ -HCH (Lindan) mit den Begleitverbindungen  $\alpha$ - und  $\beta$ -HCH. Hexachlorbenzol (HCB) wird als Weichmacher für PVC, aber auch als Fungizid eingesetzt. DDT, Lindan, HCB sind, wie die polychlorierten Biphenyle (PCB) in Luft, Wasser und in Sedimenten großräumig verbreitet und können bis in arktische Zonen gemessen werden (HELMANN 1981). Im

620

|                                     |     | Dichlormethan |          |       |     | Trich<br>(Ch | lormeth  | an<br>.)                 | (1                             | Tetrachlormethan<br>(Tetrachlorkohlenstoff) |                                      |                                 |                               | 1.1.1-Trichloräthan          |          |      |  |
|-------------------------------------|-----|---------------|----------|-------|-----|--------------|----------|--------------------------|--------------------------------|---|--------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|------------------------------|----------|------|--|
|                                     | min | x             | n        | max   | min | x            | n        | max                      | min                            | x   | n                                    | max                             | min                           | x                            | n        | max  |  |
| Boden ( $\mu g / kg$ TS)<br>0—20 cm |     |               |          |       |     | 11           | (1)      |                          |                                | 260   | (1)                                  |                                 |                               | 3                            | (1)      |      |  |
| Sediment ( $\mu$ g / kg TS)         | 140 | 176           | (3)      | 250   | 9   | 27           | (10)     | 90                       | 5                              | 92  | (11)                                 | 490                             | 0,4                           | 8,7                          | (8)      | 15   |  |
| Anreicherungs-<br>Koeffizient (—)   |     |               |          |       |     | 2.5          |          |                          |                                | <1  |                                      |                                 |                               | 2.9                          |          |      |  |
|                                     |     | 1.1.2 T       | richlorä | ithan |     | Penta        | chloräth | an                       |                                | Hexa  | hloräth                              | an                              |                               | Tricl                        | hloräthe | en   |  |
|                                     | min | x             | n        | max   | min | x            | n        | max                      | min                            | x   | n                                    | max                             | min                           | x                            | n        | max  |  |
| Boden (μg / kg TS)<br>0—20 cm Tiefe |     | 5             | (1)      |       |     | 0.6          | (1)      | -                        |                                |   |                                      |                                 |                               | 13                           | (1)      |      |  |
| Sediment (µg / kg TS)               |     |               |          |       | 0.2 | 0.5          | (6)      | 0.7                      |                                | 0.4   | (1)                                  |                                 |                               | 26.4                         |          |      |  |
| Anreicherungs-<br>Koeffizient (—)   |     |               |          |       |     | ~1           |          |                          |                                |   |                                      |                                 |                               | 4.9                          |          |      |  |
|                                     |     | Tetra         | chloräth | nen   |     |              |          |                          |                                |   |                                      |                                 |                               |                              |          |      |  |
|                                     | min | x             | n        | max   |     |              |          |                          |                                |   |                                      |                                 |                               |                              |          |      |  |
| Boden (µg / kg TS)<br>0—20 cm Tiefe |     | 4             | (1)      |       |     |              |          | Leerfe<br>n: An<br>Probe | elder be<br>izahl de<br>nahmer | deuten:<br>r Meßw<br>1 Boden                | Meßwei<br>erte obe<br>$1 \times : F$ | rte unte<br>rhalb N<br>Probeanz | rhalb d<br>achweis<br>ahl Sec | er Nach<br>grenze.<br>liment | weisgre  | nze. |  |
| Sediment (µg / kg TS)               |     | 3             |          |       |     |              |          |                          |                                |   | , -                                  |                                 |                               |                              |          |      |  |
| Anreicherungs-<br>Koeffizient (—)   |     | <1            | -        |       |     |              |          |                          |                                |   |                                      |                                 |                               |                              |          |      |  |

# Tab. 4: Anreicherung von leichtflüchtigen CKW im Sediment

Bereich der Pflanzenschutzmittel-Forschung sind eine Vielzahl von Laboruntersuchungen bekannt, die sich mit den möglichen Abbauwegen und Abbauzeiten befassen. Die meisten in ein Bodensystem eingebrachten Substanzen durchlaufen parallel mehrere Abbaupfade, wobei oft nur die augenfälligsten Abbauprodukte im Versuch erfaßt werden. Pflanzenschutzmittel sind Mischungen aus Wirkstoffen und Begleitsubstanzen, wie z. B. Lösungsmittel. Über das Schicksal der Begleitsubstanzen ist zumeist wenig bekannt. Einige aus der Literatur bekannte Abbauwege sind nachstehend zusammengestellt:

- DDD und DDE sind die ersten Produkte des biochemischen Abbaus von DDT
- Aldrin → Dieldrin
- Heptachlor  $\rightarrow$  Heptachlorepoxid
- n. KOHNEN (1974) und HAIDER et al. (1975), γ-HCH (Lindan) γ-PCCH, α-HCH, verschiedene Chlorierungsstufen des Benzols und Phenols.



Abb. 3: Tiefenverteilung schwerflüchtiger CKW im Boden

Für den biologischen Abbau im Boden werden von EDWARDS (1966), zit. bei KOH-NEN (1974), nachstehende Halbwertzeiten genannt: Aldrin (4 Monate), Heptachlor (8 Monate), Chlordan (12 Monate), Lindan (15 Monate), Dieldrin (30 Monate), DDT (32 Monate). Der Abbau im Boden hängt von einer Vielzahl von Faktoren ab, wie Temperatur, Wassergehalt, Zusammensetzung der Organismenpopulation und deren Nährstoffversorgung im Boden. Laborversuche haben den Vorteil, daß Prozesse unter definierten Verhältnissen beobachtet werden können. Sie haben den Nachteil, daß die Ergebnisse nur begrenzt auf Freilandbedingungen übertragen werden können. Die Meßdaten der Literatur, die im Freiland, in Wasser, Sediment und Boden gewonnen werden, deuten auf diese Diskrepanz hin.

622

|    |                         |       | erschlags<br>μg | depositionen<br>/ l | Brunn<br>µg / | en<br>l   | Fließgewässer<br>µg / 1 |          |  |  |
|----|-------------------------|-------|-----------------|---------------------|---------------|-----------|-------------------------|----------|--|--|
| Nr | . Parameter             | min   | x               | max                 | x             | min       | x                       | max      |  |  |
| 2  | 1.2—Dichlorbenzo        | 1     | 0,5             | (1)                 |               |           |                         |          |  |  |
| 3  | Pentachlorbenzol        |       | 0,001           | (1)                 | 0,002 (       | (1) 0,001 | 0,0015(2                | 2) 0,002 |  |  |
| 4  | Hexachlorbenzol         |       | 0,002           | (1)                 | 0,004 (       | 1)        |                         |          |  |  |
| 6  | Pentachlornitro-        |       |                 |                     |               |           |                         |          |  |  |
|    | benzol                  |       | 0,07            | (1)                 | 0,01 (        | (1)       | 0,01 (1                 | .)       |  |  |
| 7  | $\alpha - HCH$          | 0,004 | 0,016           | (6) 0,03            |               |           |                         |          |  |  |
| 8  | Lindan ( $\gamma$ — HCH | )     |                 |                     | 0,002 (       | 1)        | 0,002 (1                | .)       |  |  |
| 9  | $\alpha$ — Endosulfan   |       | 0,01            | (1)                 |               |           |                         |          |  |  |
| 11 | Heptachlor              |       | 0,006           | (1)                 | 0,005 (       | 1)        | 0,005 (1                | .)       |  |  |
| 13 | Aldrin                  |       | 0,01            | (1)                 | 0,01 (        | (1)       | 0,01 (1                 | .)       |  |  |
| 17 | 2.4 — DDT               |       | 0,01            | (1)                 |               |           |                         |          |  |  |
| An | zahl der Messungen      | L     | 6               |                     | 4             |           | 6                       |          |  |  |

Tab. 5: Konzentration schwerflüchtiger CKW in Wasserproben

Die Substanzen, die hier nicht aufgeführt sind, lagen unter der Nachweisgrenze.

(n) Anzahl der Meßwerte über Nachweisgrenze.

In den Wasserproben aller Meßpunkte wurden jeweils 9 von 25 Substanzen wiedergefunden (Tab. 5), wobei im Niederschlag bei jeder Probenahme  $\alpha$ -HCH oberhalb der Nachweisgrenze zu messen war. Im Sediment wurden erwartungsgemäß mehr Substanzen als in den Wasserproben festgestellt (Tab. 6). Im Boden waren sieben Substanzen zu messen (Abb. 3). Hexachlorbenzol (Fungizid) und Lindan traten über die ganze Bodentiefe verteilt auf. Aldrin wurde erst ab 60 cm Tiefe gemessen, wahrscheinlich ein Hinweis auf die frühere Anwendung (Verbot seit 1981). In einigen Horizonten waren noch  $\alpha$ -HCH. Pentachlornitrobenzol, Heptachlorepoxid, DDT (Verbot 1977) und DDE festzustellen. Die noch meßbaren Stoffgehalte im Boden und im Sediment sind im Vergleich zu Flußsedimenten relativ gering (Tab. 6). Im Grabensediment des Meßgebietes ist eine Anreicherung der Konzentrationen gegenüber den Gehalten im Boden zu erwarten. Anreicherungskoeffizienten konnten hier nicht berechnet werden, da zu wenig Meßdaten vorlagen, die obethalb der Nachweisgrenze der angewendeten Analysenverfahren lagen.

### 4. Schlußbetrachtung

Das hier beschriebene Vorhaben war als orientierende Arbeit angelegt und sollte Hinweise auf die Substanzen und Konzentrationen geben, mit denen heute außerhalb von Siedlungen in der land- und forstwirtschaftlich genutzten Landschaft gerechnet werden kann. Von den untersuchten leichtflüchtigen CKW traten Tri- und Tetrachlormethan, 1.1.1-Trichloräthan, Tri- und Tetrachloräthen am häufigsten auf. Sie gehören im Zusammenhang mit Schadensfällen zu den Problemsubstanzen. Sie können unter anderem, wie Tetrachlormethan, als Metabolite anderer CKW auftreten. Es gibt keine Anzeichen dafür, daß in absehbarer Zeit die Produktionsmengen leichtflüchtiger CKW eingeschränkt werden. Auf Grund ihres großen Anwendungsbereiches und wegen der zumeist relativ langen Halbwertzeiten besteht der Verdacht, daß diese Substanzen und/oder ihre Metabolite inzwischen auch in emissionsfernen Gebieten ubiquitär sind und möglicherweise die Konzentrationen in den Ökosystemen langsam akkumulieren. Weiter ist anzunehmen, daß auf diesem Wege eine langsame Tiefenwanderung und Kontamination von Grundwässern möglich ist. Von den 25 untersuchten schwerflüchtigen CKW wurden erwartungsgemäß die meisten Substanzen im Sediment und im Boden gefunden. Die meisten Substanzen waren nur einmal oberhalb der Nachweisgrenze zu messen. Hexachlorbenzol und Lindan traten über die gesamte Bodentiefe verteilt auf.

|                         | Elb        | Sediment (µg/kg TS)<br>Elbe') Neuenkirchen |      |     |     |      |     |     |  |  |
|-------------------------|------------|--|------|-----|-----|------|-----|-----|--|--|
| Nr. Substanz            | min        | max  | min  | x   | n   | max  | x   | n   |  |  |
| 1 1.4 — Dichlorben      | zol        |  | 9    |     | (2) | 70   |     |     |  |  |
| 3 Pentachlorbenzol      |            |  | 0,2  |     | (2) | 2    |     |     |  |  |
| 4 Hexachlorbenzol       | 0,1        | 1180                                       | 0,3  | 7,6 | (7) | 20   | 3   | (1) |  |  |
| 6 Pentachlornitrober    | nzol       |  |      | 7   | (1) |      |     | -   |  |  |
| 7 $\alpha$ — HCH        | < 0,1      | 129  | 0,3  | 0,5 | (5) | 0,6  | 0,5 | (1) |  |  |
| 8 Lindan (γ — HCH       | I) $< 0,1$ | 55   |      | 0,7 | (1) |      | 11  | (1) |  |  |
| 10 $\beta$ — Endosulfan |            |  | 2    |     | (2) | 2    |     |     |  |  |
| 12 Heptachlorepoxid     |            |  | 0,06 |     | (2) | 0,06 |     |     |  |  |
| 14 Dieldrin             | < 0,5      | 30   | 0,6  |     | (2) | 0,6  |     |     |  |  |
| 17 2.4 — DDT            | < 0,5      | 6,5  |      | 4   | (1) |      |     |     |  |  |
| 18 4.4 — DDT            | < 0,5      | 584  |      | 10  | (1) |      | 6   | (1) |  |  |
| 19 4.4 — DDE            | < 0,5      | 74   | 1    | 2,8 | (5) | 6    | 7   | (1) |  |  |
| 20 2.4 — DDE            |            |  | 1    |     | (2) | 1    |     |     |  |  |

| Tab. 6 | : | Schwerflüchtige | CKW | im | Sediment | und | im | Boden | (0 - 20) | cm | Tiefe' | ) |
|--------|---|-----------------|-----|----|----------|-----|----|-------|----------|----|--------|---|
|        |   | 0               |     |    |          |     |    |       | 1        |    | 1      |   |

Anzahl der Messungen

(11).

(1)

1) Elbabschnitt Schnackenburg-Nordsee.

Die Substanzen, die hier nicht aufgeführt sind, lagen unterhalb der Nachweisgrenze. (n): Anzahl der Meßwerte oberhalb Nachweisgrenze. Aus unserer Sicht sind weitere Untersuchungen am Boden über den Verbleib leicht- und schwerflüchtiger CKW notwendig, vor allem in emissionsfernen, sogenannten Reinluftgebieten.

#### 5. Schriftenverzeichnis

- BAUER, U. (1982): Haloforme und chlorierte Lösemittel in pflanzlichen Lebensmitteln. CIQ-DGQ, 5. Joint Congress Proceedings: 303—327, Kiel (Christian-Albrechts-Universität).
  - & KANITZ, J. (1983): Chlorierte Lösungsmittel in der Luft der Bundesrepublik Deutschland. — Forum Städte-Hygiene, 34, 3/4: 100–111; Berlin.
- Coy, R. (1981): Organische Halogenverbindungen bei Einleitung in öffentliche Abwasseranlagen, Vollzug der Indirekteinleiter — Richtlinien. — Weiterbildung — Gewässerschutz, 16. Lehrgang, Ministerium f. Ernährung, Landwirtschaft, Umwelt u. Forsten, Baden-Württemberg, 3/81: 106—140; Stuttgart.
- DÄHNE, M. (1982): Grundwasserkontamination durch leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe, Vergleich mit anderen Stoffgruppen, Schadensfälle. — Veröff. Inst. f. Stadtbauwesen, 34: 321—342; Braunschweig.
- FRANK, H. (1984): Waldschäden durch Photooxidantien. Nachr. Chem. Tech. Lab., 32, 4: 298—305; Weinheim.
- HAIDER, K. & JAGENOW, G. (1975): Abbau von <sup>14</sup>C-, <sup>3</sup>H- und <sup>36</sup>Cl-markiertem Hexachlorcyclohexan durch anaerobe Bodenmikroorganismen. — Arch. Microbiol., 104: 113—121; Berlin (Springer).
- HELLMANN, H. (1981): Persistente organische Schadstoffe in Gewässern und die Verfeinerung ihres Nachweises im letzten Jahrzehnt. — DGM, 25, 5/6: 114—119; Koblenz.
- KOHNEN, R. (1974): Der Abbau des Insektizides Lindan durch Mikroorganismen des Bodens. Diss. T. U. Braunschweig. 89 Seiten; Braunschweig.
- KLOCKOW, D. & TROOST, G. (1985): Verfahren zur Erfassung der nassen und trockenen Deposition. — Vortrag Symposium "Umweltschutz — eine internationale Aufgabe", Prag, 5. 3. 1985.
- TEICHGRÄBER, B., WALTHER, W., SCHÄFER, W. & DÄHNE, M. (1985): Bestandsaufnahme von Spurenstoffen in einem Ackerbaugebiet der Lößzone des Vorharzes. — DFG-Bericht, Institut für Stadtbauwesen, Abt. Siedlungswasserwirtschaft, TU Braunschweig: 243 Seiten; Braunschweig.
- ULRICH, B., MAYER, R. & KHANNA, P. K. (1979): Deposition von Luftverunreinigungen und ihre Auswirkung in Waldökosystemen im Solling. — Schr. Forstl. Fakultät Univ. Göttingen, Nieders. Forstl. Versuchsanstalt, 58: 291 S.; Frankfurt a. Main.
- WALTHER, W. (1979): Beitrag zur Gewässerbelastung durch rein ackerbaulich genutzte Gebiete mit Lößböden. — Veröff. Inst. f. Stadtbauwesen, 28: 372 S.; Braunschweig.
- WITTEBROCK, F. (1983): Das Verhalten leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe in natürlichen Systemen und in Anlagen der Abwasserreinigung. — Dipl.-Arb. Inst. f. Stadtbauwesen, Abt. Siedlungswasserwirtschaft, TU Braunschweig: 94 S.; Braunschweig. — [Unveröff.].

x . .

J

# Hydrogeologische Verhältnisse im Einzugsbereich des Wasserwerkes Börßum (Landkreis Wolfenbüttel)

GOTTHARD ICKS, JOACHIM WOLFF & DIETER ZACHMANN\*)

Drainage basin, aquifer, clastic sediments, Pleistocene, groundwater, pollution, heavy metals, Cd, Cu, Pb, Zn, trace elements, statistical distribution, correlation coefficient

> Northern German Hills (Börßum), Lower Saxony TK 25: Nr. 3929

K u r z f a s s u n g : Im südostniedersächsischen Raum hat das Wasserwerk Börßum der Peine-Salzgitter AG eine überragende Bedeutung (größtes Grundwasserwerk Niedersachsens). Es fördert aus den am Fassungsstandort ca. 60 m mächtigen pleistozänen Sanden und Kiesen im Durchschnitt ca. 20 mio. m<sup>3</sup>/a Grundwasser. Das Einzugsgebiet des Wasserwerkes Börßum gehört zum westlichen Teil des subherzynischen Beckens. Geologisch wird das Gebiet hauptsächlich aus mesozoischen Gesteinen aufgebaut, die flächenhaft von quartären Lockersedimenten überlagert werden.

Der größte Teil des Einzugsgebietes befindet sich im Tal der Oker. Da die Oker bekanntermaßen vor allem mit Schwermetallen stark belastet ist, besteht die potentielle Gefahr der Kontamination des Grundwassers, welches im Wasserwerk gefördert wird.

Die im Rahmen unserer Untersuchung im Grundwasser gemessenen Schwermetallkonzentrationen (Cd, Cu, Pb u. Zn) liegen unter den von der WHO empfohlenen Richtwerten. Die in den Sedimenten, vor allem den Feinanteilen, vorhandenen Schwermetallkonzentrationen liegen beträchtlich höher und können bei Änderung des chemischen Milieus oder/und Hinzutreten von organischen Komplexbildnern leicht mobilisiert werden. Dies wiederum würde zur erhöhten Belastung des Grundwassers führen.

#### [Hydrogeological Situation in the Catchment Area of Waterworks Börßum (Administrative District of Wolfenbüttel)]

A b s t r a c t : With an average output of ca. 20 mio.  $m^3/a$  the waterworks Börßum is of outstanding importance for the south-eastern region of Lower Saxony. The groundwater is drawn from pleistocene sands and gravels of 60 m thickness under the wellfield.

<sup>\*)</sup> Anschrift der Verfasser: Dipl.-Geol. G. ICKS, Dr. J. WOLFF, Dr. D. ZACHMANN, Institut für Geologie und Paläontologie der Technischen Universität Braunschweig, Pockelsstraße 4, D-3300 Braunschweig.

The catchment area of the waterworks Börßum is part of the western subhercyne basin. Geologically, the area is mainly built of mesozoic rocks, which are covered by quaternary sands and gravel.

The main part of the catchment area is situated in the valley of the river Oker. It is known that the river Oker is highly contaminated by heavy metals. Thus there is a potential danger of a contamination of the groundwater that is brought up by the Börßum waterworks.

The results of a groundwater analysis show that the concentrations of heavy metals (Cd, Cu, Pb, Zn) in the groundwater do not reach the approximate figures recommended by the WHO.

The heavy metal concentrations in the sediments, however, are considerably higher.

A changing chemical milieu and/or supervening organic complexation may result in the mobilisation of heavy metals. The consequence of this would be a contamination of the groundwater.

Das Einzugsgebiet des Wasserwerkes Börßum gehört zum westlichen Teil des subherzynischen Beckens.

Geologisch wird das Gebiet hauptsächlich von mesozoischen Gesteinen aufgebaut und flächenhaft von quartären Lockersedimenten überdeckt. Der präquartäre Untergrund besteht überwiegend aus Kalken und Mergeln der Oberkreide. Die pleistozäne Talfüllung besteht größtenteils aus fluviatilen Schottern. Die elsterkaltzeitliche Oberterrasse ist nahezu vollständig erodiert. Reste der Oberterrasse werden nur dort vermutet, wo der Schotterkörper hohe Mächtigkeiten aufweist. Dies ist im Brunnenfeld des Wasserwerkes Börßum der Fall. Hier treffen das Okertal und das Große Bruch aufeinander; im Schnittpunkt beider ist wahrscheinlich durch Salzablaugung und verstärkte Erosion eine große Senke entstanden, in die sich die Schotter mit bis zu 60 m Mächtigkeit akkumulieren konnten.

Der saalekaltzeitliche Mittelterrassenkörper tritt nur noch im Raum Schladen-Isingerode flächenhaft verbreitet auf. Die Mittelterrasse erhebt sich hier aus dem Okertal beidseitig mit einer Geländestufe. Die Schotter und Kiese werden von 1,0–1,5 m mächtigem Lößlehm überdeckt. Während des Eeminterglazials wurden weite Bereiche des Mittelterrassenkörpers ausgeräumt und die Niederterrasse in der Zeit der Weichselvereisung, welche dieses Gebiet nicht mehr erreichte, aufgeschottert. Die Niederterrasse begleitet in weit zusammenhängenden Flächen die holozäne Talaue der Oker.

Für das Einzugsgebiet des Wasserwerkes Börßum gibt es bisher nur ein Gutachten zur Trinkwasserschutzzonenfestlegung (GRIMMELMANN 1971). Die jetzige Schutzzone ist administrativ festgelegt und stimmt nicht ganz mit dem tatsächlichen Einzugsgebiet überein. Das wirkliche Einzugsgebiet ist gegenwärtig noch unbekannt.

Wie aus der Grundwasserstandsgleichenkarte (Abb. 1) zu ersehen ist, hält sich die vorherrschende Grundwasserfließrichtung an den Verlauf des Okertales. Das Grundwasser fließt damit mehr oder weniger direkt auf das Brunnenfeld des Wasserwerkes Börßum zu. Die Beeinflussung des Grundwasserstandes und damit der Fließrichtung



Abb. 1: Grundwasserstandsgleichenkarte vom 14. 08. 1983.

durch die Kiesteiche zeigt sich im Gegensatz zum Absenkungstrichter des Brunnenfeldes auf der Isolinienkarte deutlich. Die Auswirkung auf den Grundwasserstand ist um so stärker, je größer die Längserstreckung der Teiche in Grundwasserfließrichtung ist. Im Rahmen dieser Untersuchung wurden Pumpversuche zur Ermittlung des  $k_f$ -Wertes durchgeführt, die sich jedoch als hierfür nicht brauchbar erwiesen. Daher wurde der Durchlässigkeitsbeiwert über seine Beziehung zum nutzbaren Porenvolumen (MAROTZ 1968) mit  $9 \cdot 10^{-3}$  ermittelt.

Das nutzbare Porenvolumen wiederum ist mit der Methode von UBELL (MATTHESS & UBELL 1983) aus Niederschlag und Grundwasseranstieg festgestellt worden. Die Wertepaare von Niederschlag h<sub>N</sub> und Grundwasseranstieg  $\triangle$  h lassen sich in einem Koordinatensystem durch eine Ausgleichsgerade darstellen. Der Tangens des Steigungswinkels dieser Geraden ist dann gleich dem nutzbaren Porenvolumen P<sub>n</sub> (P<sub>n</sub> = 0,25).

Die Filtergeschwindigkeit  $v_f$  wurde aus  $k_f$ -Wert und Gefälle der Grundwasseroberfläche mit  $v_f = 3,32 \cdot 10^{-5}$  (m/s) und die Abstandsgeschwindigkeit  $v_a$  aus Filtergeschwindigkeit und nutzbarem Porenvolumen mit  $v_a = 12$  (m/d) errechnet. Die Grundwasserneubildungsrate wurde nach dem Verfahren von DORRHÖFER & JOSOPAIT (1980) mit 6,6—7,4 (l/s km<sup>2</sup>) ermittelt.

Über den betrachteten Zeitraum hinweg (17 Jahre) zeigen die Ganglinien einen zum größtenteil signifikanten, negativen Trend. Bei der Förderung des Wasserwerkes ist der Trend allerdings leicht positiv, jedoch nicht signifikant. Aus der Berechnung der Kreuzkorrelation Grundwasserstände/Niederschlag ergibt sich der höchste Koeffizient bei einer Verschiebung von einem Monat. Zwischen Grundwasserstand und Förderung tritt der höchste Koeffizient mit Verschiebung von 4 und 5 Monaten auf. Mit der Periodizitätsanalyse wurden für die Grundwasserstände Perioden von 204, 68 und 12 Monaten ermittelt.

Die Probenahmen wurden wie folgt vorgenommen:

— Grundsätzlich wurden Pumpproben genommen; die jeweilige Pumpzeit richtete sich nach dem im Bohrloch stehenden Wasservolumen. Es wurde darauf geachtet, daß das 2 bis 3fache des Wasservolumens vor der Probenahme gefördert wurde.



Abb. 2: Häufigkeitsverteilungen der Elemente Kadmium und Kupfer im Grundwasser.

— Als Probenahmegefäße wurden Polyäthylenflaschen verwendet, die zur Konditionierung mit Wasser aus dem zu beprobenden Pegel mehrmals gespült wurden. Als Probenahmepumpe wurde die handelsübliche Polzin-Tauchkolbenschwingpumpe verwendet. Da bekanntermaßen die Elementbelastung von Wässern von der Schwebstoffmenge abhängig ist, wurden die Proben vor dem Einfüllen in das Probengefäß gefiltert (0,45  $\mu$ m).

Um eine Adsorption an den Gefäßwandungen zu verhindern, wurden die Proben mit Salpetersäure auf einen pH-Wert von ca. 1,5 bis 1,0 gebracht. Da die Adsorption auf Dauer auch durch Ansäuern nicht verhindert werden kann, wurden die Proben nach der Probenahme umgehend analysiert.

Die Konzentrationen der Schwermetalle Kadmium, Kupfer (Abb. 2), Blei und Zink (Abb. 3) liegen in den für diese Arbeit untersuchten Grundwasserproben im allgemeinen unter den WHO-Richtwerten. Die Kadmiumwerte von 5 Proben überschreiten jedoch diese Richtwerte. Eine geographische Verteilung der Gehalte wird nicht deutlich.

Aus der Darstellung der Häufigkeitsverteilungen geht hervor, daß die Schwermetallgehalte des Grundwassers generell in unteren Konzentrationsbereichen liegen.

Die Grundwasserqualität ist daher in Bezug auf die hier untersuchten Schwermetalle als gut zu beurteilen. Die geringfügig über den Richtwert erhöhten Kadmiumwerte treten nur bei Proben aus zwei Pegeln auf und werden daher als für die Gesamtbeurteilung nicht entscheidend erachtet.

Tab. 1: Klassengrenzen (ppm) der abgebildeten Häufigkeitsverteilungen für Cd, Cu, Pb und Zn im Grundwasser



Abb. 3: Häufigkeitsverteilungen der Elemente Blei und Zink im Grundwasser.

Dieses im Ganzen für die Grundwasserqualität positive Urteil scheint im Gegensatz zu der bekannten Belastung der Oker zu stehen, vor allem da diese in unserem Arbeitsgebiet influente Verhältnisse zeigt. Zu berücksichtigen ist jedoch, daß beim Übergang des Wassers aus der Oker in den Aquifer Milieuänderungen auftreten. Im ufernahen Bereich herrscht ein reduzierendes Milieu vor ( $O_2 \le 1,4$  ppm). Außerdem werden wahrscheinlich beim Übergang in das Filtermedium die ungelösten, in der Regel dispersen Stoffe zurückgehalten. Eine exakte Beschreibung der Filtervorgänge ist bislang noch nicht möglich, da neben unterschiedlichen Transportvorgängen auch Adsorption, Ionenaustausch und Fällung wirksam werden.

Adsorptionsvorgänge bewirken besonders im biologisch aktiven Bereich die Festlegung vieler Substanzen, u. a. auch von Schwermetallen. Deutliche Adsorptionseffekte sind an amorphen Si-Al-Verbindungen, Tonmineralen, Eisen- und Mangan-Oxide bzw. -Hydroxide geknüpft.

Bezeichnend für die Adsorption ist ihr hohes Maß der Reversibilität, vor allem in Abhängigkeit vom pH-Wert. Für Schwermetalle beginnt ab etwa pH-Wert 5 eine Verschiebung des Adsorptions/Desorptionsgleichgewichtes zu Gunsten der Desorption. Für die einzelnen Metalle sind folgende Mobilitätsunterschiede zu berücksichtigen: Zn > Cd > Cu > Pb. Ein zweiter Faktor für die Mobilität ist die Konzentration der Fremdionen. So kann z. B. ein erhöhtes Pb-Angebot zur Desorption.von Cd führen, wobei an der aktiven Oberfläche Cd gegen Pb ausgetauscht wird.

Eine Beziehung der Schwermetallkonzentrationen in der Oker zu den Konzentrationen im Grundwasser konnte bei den durchgeführten Untersuchungen nicht nachgewiesen werden.

Bei den gemessenen Schwermetallkonzentrationen im Grundwasser lassen sich nur Kadmium und Zink miteinander korrelieren. Dagegen sind die Korrelationskoeffizienten der einzelnen Elemente gegen sich selbst, aber aus verschiedenen Probenahmen, sehr hoch. Dies ist ein Hinweis auf gute Reproduzierbarkeit der Probenahmen und



Abb. 4: Korrelationsdiagramme für die Elemente Kadmium und Kupfer aus zwei verschiedenen Probenahmen (April 1983 und Februar 1984).

Analytik sowie auf eine hohe zeitliche Invarianz der Spurenelementgehalte. Signifikante Konzentrationsänderungen waren im 12-monatigen Untersuchungszeitraum nicht feststellbar.

Die Schwermetallgehalte des Sediments sind selbstverständlich wesentlich höher als die des untersuchten Wassers. Beide weisen keine korrelativen Beziehungen zueinander auf. Aber im Gegensatz zu den Gehalten des Wassers sind die Kadmium-, Kupfer-, Blei- und Zinkkonzentrationen im Sediment miteinander korreliert. Die fehlende Korrelation zwischen den Gehalten des Sediments und des Grundwassers wird als Hinweis auf ein Ungleichgewicht zwischen beiden Phasen gedeutet. Wahrscheinlich ist die schon erwähnte Abstandsgeschwindigkeit (12 m/d) zu groß, als daß sich ein Gleichgewicht zwischen beiden Phasen einstellen könnte.

Wie bereits anfangs erwähnt, kann für das Grundwasser im Einzugsbereich des Wasserwerkes Börßum im Hinblick auf die Schwermetalle keine Kontamination nach-



Abb. 5: Korrelationsdiagramme für die Elemente Blei und Zink aus zwei verschiedenen Probenahmen (April 1983 und Februar 1984).

gewiesen werden. Da aber die Festlegung der Schwermetalle ein reversibler Vorgang ist und durch Ungleichgewichte eine Remobilisierung begünstigt wird, stellt die schwermetallbelastete Matrix des Aquifers eine potentielle Gefahr für die Grundwasserqualität dar.

Sollte der Istzustand des Milieus erhalten bleiben, besteht nach jetzigem Kenntnisstand keine Gefahr für das Grundwasser. Inwieweit jedoch irgendwelche Milieuänderungen nachteilige Folgen zeitigen, wäre durch weitere Untersuchungen abzuklären.

#### Schriftenverzeichnis

- DÖRRHÖFER, G. & JOSOPAIT, U. (1980): Eine Methode zur flächendifferenzierten Ermittlung der Grundwasserneubildungsrate. — Geol. Jb., C 27: 45—65; Hannover.
- GRIMMELMANN, W. (1971): Gutachtliche hydrogeologische Stellungnahme zur Bemessung eines Trinkwasserschutzgebietes für das Wasserwerk Börßum. — Ber. Archiv Nds. L.-Amt Bodenforsch.: 6 S., 1 Anl., Hannover. — [Unveröff.].
- MAROTZ, G. (1968): Technische Grundlagen einer Wasserspeicherung im natürlichen Untergrund. — Mitt. Inst. Wasserwirtsch., Grundbau u. Wasserbau, 9: 228 S.; Berlin, Stuttgart.
- MATTHESS, G. & UBELL, K. (1983): Allgemeine Hydrogeologie Grundwasserhaushalt, Lehrbuch der Hydrogeologie, Bd. 1: 438 S.; Berlin, Stuttgart (Borntraeger).

634

# Möglichkeiten lokaler Grundwasseranreicherung mittels vorbehandelten Abwassers im Bereich des Abwasserverbandes Wolfsburg

ANDREAS MÜLLER & HELLA WACKER\*)

Environmental geology, irrigation, waste water, artificial recharge, hydrodynamics, borehole section, isopleth, aquifers, evapotranspiration, fluvioglacial features, sand, gravel, middle Pleistocene, Saalian, hydrologic cycle

> Northwestern German Plain (Jembke, Brackstedt), Lower Saxony TK 25: Nr. 3430, 3530

K u r z f a s s u n g : In einigen Teilen SE-Niedersachsens ist während der Vegetationsperiode die klimatische Wasserbilanz stark negativ. Die in diesen Gegenden vorherrschenden Böden sind sandig und daher von Natur aus sorptionsschwach und nährstoffarm. Daher ergibt sich die dringende Notwendigkeit der Feldberegnung mit Grundwasser, um den landwirtschaftlichen Nutzen dieser Flächen effektiv zu gestalten. Wegen der negativen klimatischen Wasserbilanz während der Vegetationsperiode ist davon auszugehen, daß das gesamte auf den Feldern verregnete Frischwasser durch Evapotranspiration aufgebraucht wird und damit dem Aquifer verlorengeht. Die Verregnung kommunaler Abwässer (Abwasserlandbehandlung) ist eine Möglichkeit, dieser negativen Folge für die Grundwasserbilanz entgegenzuwirken.

Zum einen kann die Abwasserverregnung während der Anbauperiode ein Ersatz für die Frischwasserberegnung sein. Zum anderen bietet sich die Möglichkeit der lokalen Grundwasseranreicherung durch Verregnung von Abwasser während der vegetationslosen Zeit an.

Um diese Möglichkeiten zu untersuchen, wird zur Zeit eine Fallstudie im Bereich des Abwasserverregnungsgebietes Wolfsburg durchgeführt. Ziel ist es, nach Kenntnis der Hydrogeologie und der hydraulischen Parameter ein Strömungsmodell zu entwickeln, um die Auswirkungen der beschriebenen Maßnahmen auf den Grundwasserhaushalt und das Ökosystem abzuschätzen.

#### [Possibilities of Local Artificial Ground Water Recharge by Means of Pre-treated Waste Water in the Area of the Wolfsburg Waste Water Authority]

A b s t r a c t : In some parts of South-East Lower Saxony, the water balance during the period of vegetation is highly negative. The soils in these areas are very sandy and thus naturally

<sup>\*)</sup> Anschrift der Autoren: Dipl.-Geol. A. Müller, Institut für Geologie und Paläontologie, Technische Universität Braunschweig, Pockelsstraße 4, 3300 Braunschweig.

Dipl.-Geol. H. WACKER, Abwasserverband Wolfsburg, Oebisfelder Straße 1, 3180 Wolfsburg 1.

low in absorption property and in nutrients. Thus there comes about the urgent necessity of watering the land with ground water, in order to use the agricultural advantages of these areas as efficiently as possible. Because of the negative water balance during the period of vegetation, it must be presumed that all the fresh water sprayed onto the fields is totally evaporated and is thus lost to the aquifer.

The spraying of municipal waste water (waste water land treatment) is one possibility of counteracting this negative consequence for the ground water balance.

On the one hand, the spraying of waste water during the period of cultivation can act as a s u b s t i t u t e for the spraying of fresh water. On the other hand, we have the possibility of local artificial ground water recharge by spraying waste water during the period without vegetation.

In order to examine these possibilities, a case study is being carried out at present in the area of waste water spraying in Wolfsburg. Its aim is to develop a hydraulic model on accordance with knowledge of hydro-geology and hydraulic parameters, in order to be able to estimate the effects of the measures described on the amount of ground water and the ecological system.

## Einleitung

Seit 1938 wird das kommunale Abwasser Wolfsburgs auf vorwiegend ackerbaulich genutzten Flächen während des gesamten Jahres verregnet (Abb. 1). Zur Zeit werden die jährlich anfallenden 6 mio. m<sup>3</sup> Abwasser auf ca. 2000 ha Ackerfläche untergebracht, was einer Wassergabe von 300—400 mm/a entspricht. Das Abwasser wird bislang lediglich mechanisch gereinigt, ab 1987 soll jedoch eine Kläranlage in Betrieb gehen.

Die Böden in dieser Region sind überwiegend sandig und von Natur aus nährstoffarm und sorptionsschwach. In Zusammenhang mit der stark negativen klimatischen Wasserbilanz besteht die dringende Notwendigkeit einer Feldberegnung, um die landwirtschaftlichen Erträge sicherzustellen.

## Geologie

Die beiden Verregnungsgebiete des Abwasserverbandes Wolfsburg liegen auf dem Geestplateau nördlich des Allertales im Bereich des Altmoränengebietes (Abb. 1). Die Untersuchungen der Grundwasserdynamik beschränken sich auf die in diesem Raum durchschnittlich 60 m mächtigen quartären Ablagerungen. Es handelt sich um überwiegend drenthestadiale Sedimente der Saale-Kaltzeit, die von Tonen und Mergeln tertiären und zum Teil jurassischen Alters unterlagert werden.

Ein Profil in E-W-Richtung durch das nördlicher gelegene Teilverregnungsgebiet Jembke (Abb. 2, Profil a) zeigt die Lagerungsverhältnisse:

Man sieht deutlich die Dreiteilung der glazigenen Sedimente in durchschnittlich 20 m mächtige glazifluviatile Sande des ersten Drenthe-Verstoßes, die 10-30 m Grußendort Grußendort Barwedel Barwedel Barwedel Barwedel Barwedel Hoitiingen N Tappenbeck Velstove Brackstedt Velstove Brackstedt Velstove Brackstedt Cor uffendort Dembke 

mächtige Drenthe-Hauptmoräne und die glazifluviatilen Sande und Kiese des zweiten Drenthe-Verstoßes.

Abb. 1: Lage der Teilverregnungsgebiete nördlich der Stadt Wolfsburg (nach WACKER 1983).

Diese Dreigliederung ist wahrscheinlich nur auf den Jembker Raum beschränkt. Wenige Kilometer südlich zeigen Profile von Förderbrunnen des Wasserwerkes Weyhausen, daß hier die Drenthe-Hauptmoräne stark ausgedünnt ist bzw. fehlt. Bohrungen aus dem südlicheren Teilverregnungsgebiet Brackstedt zeigen eine noch heterogenere Geologie (Abb. 2, Profil b). Zur vollständigen Klärung der Lagerungsverhältnisse — besonders im Hinblick auf Fenster in der Drenthe-Grundmoräne — werden zur Zeit geophysikalische Untersuchungen durchgeführt.

#### Grundwasserdynamik

Aus dem oben beschriebenen geologischen Aufbau ergeben sich zwei durch einen mächtigen Geschiebelehmhorizont getrennte Grundwasserleiter (GWL). Der obere GWL wird durch zum Teil erhebliche Grundwasserentnahmen zur Feldberegnung genutzt sowie durch Landwirtschaft und Abwasserverregnung beeinflußt. Im Abstrom der Verregnungsgebiete fördern drei Wasserwerke aus dem unteren GWL etwa 6,5 mio. m<sup>3</sup> Trink- und Brauchwasser. Die hydraulische Trennung der beiden Aquifere macht sich durch die unterschiedlichen Grundwasserfließrichtungen bemerkbar (Abb. 3 und 4). Während sich im oberen GWL ein radialstrahliges Abfließen aus dem Verregnungsgebiet in alle Richtungen ergibt — nach W in den Beverbach, nach E in die Kleine Aller, nach N in das Naturschutzgebiet Vogelmoor und nach S in zwei Bäche



Abb. 2: Zwei Profilschnitte durch die Teilverregnungsgebiete Jembke (a) und Brackstedt (b) (umgezeichnet nach WACKER 1983).
bei Bokensdorf —, herrscht im unteren GWL eine kontinuierliche Fließrichtung von NE nach SW. Im südlichen Teil des Verbandsgebietes Jembke treten im oberen GWL deutliche Wasserscheiden auf.



Abb. 3: Isohypsenplan des oberen Grundwasserleiters im Raum Jembke vom 11. 01. 85.

Auch für die Vorfluterverhältnisse ist die trennende Grundmoräne von großer Bedeutung. Während für den oberen GWL mehrere Vorfluter in Frage kommen (s. o.), ist für den unteren GWL die Aller maßgebend. Letztenendes entwässert auch der obere GWL über seine Vorfluter in die Aller.

Diese relativ einfachen hydraulischen Verhältnisse sind nur für das Gebiet Jembke zutreffend, während sich im Teilverregnungsgebiet Brackstedt eine kompliziertere Situation ergibt. Da die trennende Drenthe-Hauptmoräne dort teilweise fehlt, bilden sich lokal Mischwasserstände aus, die sich nicht eindeutig kartieren lassen.

Für beide Verregnungsgebiete gelten Flurabstände von 3-4 m, so daß eine für die Abwasserverregnung gut ausreichende Filterstrecke vorhanden ist.



Abb. 4: Isohypsenplan des unteren Grundwasserleiters im Raum Jembke vom 11. 01. 85.

Wichtig für die gesamte Betrachtung ist die Tatsache, daß die hydraulischen Verhältnisse nur unter dem Einfluß der Abwasserverregnung bekannt sind, nicht jedoch vor Beginn der Verregnung, da aus dieser Zeit keine Grundwasserstandsmessungen vorliegen. Aus einem im Frühjahr 1985 durchgeführten Pumpversuch im Verregnungsgebiet Jembke konnten folgende hydraulische Parameter für den oberen GWL ermittelt werden:

$$k_{f} = 1,1 \times 10^{-3} \text{ [m/s]}$$

$$S = 0,13$$

$$T = 1,7 \times 10^{-2} \text{ [m^{2}/s]}$$

$$V_{a} = 1,43 \text{ [m/d]} \text{ (I} = 0,0021)$$

Der Vergleich mit durch indirekte Methoden ermittelten Parametern ergab einen stark differierenden Wert vor allem für den Speicherkoeffizienten S. Die Auswertung der Korngrößenanalyse nach BEYER & SCHWEIGER (1969) ergab einen Speicherkoeffizienten zwischen 0,25 und 0,3 — also einen um 100 % abweichenden Wert.

#### Klima

Entscheidenden Einfluß auf die hydraulische Situation haben die überwiegend kontinental geprägten klimatischen Verhältnisse im Wolfsburger Raum.

Von den einzelnen Klimafaktoren dominiert eindeutig der Niederschlag. In der Vergleichsperiode 1931-60 beträgt die durchschnittliche Jahressumme des Niederschlages an der Klimastation Ehra-Lessien (Abb. 1) 608 mm und an der Station Fallersleben (Abb. 1) 639 mm. Die Niederschlagshöhe ist über das Jahr hinweg nicht gleichmäßig verteilt, sondern im Sommerhalbjahr fallen in Ehra-Lessien 55%, in Fallersleben sogar 58% des Jahresniederschlages. Trotz dieser höheren Niederschläge während der Vegetationsperiode stellt sich in diesem Zeitraum eine stark negative klimatische Wasserbilanz ein.

Das wird auch durch die Betrachtung der 10jährigen Beobachtungsperiode 1971—80 (Station Ehra-Lessien) für die Monate Mai bis September deutlich (Abb. 5). Betrachtet man den Gang der klimatischen Wasserbilanz in den einzelnen Jahren, zeigt sich für das Trockenjahr 1976 ein Maximalwert von —270 mm (Abb. 6).

Die Auswirkungen der Klimafaktoren lassen sich am deutlichsten anhand einer Differenzen-Summenlinie der klimatischen Wasserbilanz darstellen (Abb. 7). Dabei wird zunächst aus den Werten des gesamten Beobachtungszeitraumes der Mittelwert gebildet und dann die Differenz zwischen Beobachtungswert und Mittelwert aufsummiert. Die daraus resultierende Ganglinie zeigt eindrucksvoll Zeiträume über- und unternormaler klimatischer Wasserbilanz. Die Übereinstimmung zwischen der dargestellten Grundwasserganglinie und der Differenzen-Summenlinie der klimatischen Wasserbilanz ist sehr groß.

Es ist wichtig, daß weder der Niederschlag noch die klimatische Wasserbilanz einen statistisch gesicherten positiven oder negativen Trend aufweisen.



Ehra - Lessien 1971 - 1980



#### Aspekte der Grundwasseranreicherung

Aus den dargestellten geologischen, hydraulischen und klimatischen Verhältnissen heraus stellt sich die Frage, ob es möglich ist, lokale Grundwasseranreicherung durch die Verregnung vorbehandelten Abwassers zu betreiben. Dabei ergeben sich zwei Gesichtspunkte:

1. Eine auf die landwirtschaftliche Nutzung ausgerichtete Abwasserverregnung, die während der Anbauperiode ein Ersatz für die dringend benötigte Grundwasserverregnung wäre.

2. In der vegetationslosen Zeit bietet die Abwasserverregnung die Möglichkeit der lokalen Grundwasseranreicherung im oberen GWL.

Die Grundwasserneubildungsrate beträgt im Raum nördlich von Wolfsburg ca. 200 mm/a. Das entspricht einer Wassermenge von 2 mio. m<sup>3</sup> für das Verregnungsgebiet Jembke. Die für die Feldberegnung benötigten Wassermengen sind in ähnlicher Höhe anzusetzen. Die entsprechende Grundwasserentnahme würde erhebliche negative Folgen für die Wasserbilanz des oberen GWL nach sich ziehen, weil aufgrund der hohen Evapotranspiration das gesamte verregnete Grundwasser aufgebraucht wird und damit dem Aquifer verloren geht.



Abb. 6: Klimatische Wasserbilanzen der Sommer- und Wintermonate im Zeitraum 1971-80 (Klimastationen Ehra-Lessien und Fallersleben).



Abb. 7: Differenzen-Summenlinie der klimatischen Wasserbilanz an der Klimastation Ehra-Lessien (1) und Ganglinie des Grundwasserbeobachtungspegels ABVB 63 (2) für die Jahre 1971–80.

Die Möglichkeit der Förderung von Grundwasser aus dem unteren GWL scheidet aus Gründen der Nutzungskonkurrenz mit den drei nahegelegenen Wasserwerken aus.

Daher ist die Abwasserverregnung in den Sommermonaten als Ersatz für die Grundwasserverregnung un um g än glich.

Der lokalen Grundwasseranreicherung im oberen GWL kommt deswegen eine besondere Bedeutung zu, weil eine ausreichende Beregnung der sorptionsschwachen Böden vielfach nicht allein durch Abwasser möglich ist. In den Sommermonaten des Trockenjahres 1976 wurden in Jembke 1,7 mio. m<sup>3</sup> Abwasser ( $\triangleq$  170 mm) verregnet, bei einer negativen klimatischen Wasserbilanz von -270 mm. Das bedeutet ein Wasserdefizit von ca. 1 mio. m<sup>3</sup>, welches durch Grundwasserentnahmen aus dem oberen GWL ausgeglichen wurde. Dazu stehen den Landwirten zur Zeit etwa 50 Beregnungsbrunnen auf einer Fläche von ca. 10 km<sup>2</sup> zur Verfügung.

Diese zusätzliche Grundwasserentnahme kann durch eine Grundwasseranreicherung während der Vegetationsruhe ausgeglichen werden.

Die Grundwasserstände aller untersuchten Beobachtungspegel des unteren GWL im Einzugsgebiet der Wasserwerke zeigen einen deutlich negativen Trend, der nicht durch klimatische Veränderungen zu erklären ist. Im Beobachtungszeitraum 1958—83 senkte sich der Grundwasserspiegel um mehr als 1 m.

Unter diesen Aspekten könnte eine Winterverregnung dem negativen Trend teilweise entgegenwirken. Denkbar ist zum einen eine Zusickerung des im Winterhalbjahr verregneten Abwassers in den unteren GWL durch die Drenthe-Hauptmoräne selbst und vor allem als Zustrom durch geologische Fenster in der Grundmoräne unter Ausnutzung des Filtervermögens des Substrates.

#### Schriftenverzeichnis

BEYER, W. & SCHWEIGER, K.-H. (1969): Zur Bestimmung des entwässerbaren Porenanteils der Grundwasserleiter. — WWT, 19: 57—60; Berlin.

LANGGUTH, H.-R. & VOIGT, R. (19080): Hydrogeologische Methoden. — XI + 486 S., 156 Abb., 72 Tab.; Berlin, Heidelberg, New York (Springer).

WACKER, H. (1983): Hydrogeologische Verhältnisse im Bereich des Abwasserverbandes Wolfsburg. — Dipl.-Arb. Inst. für Geologie und Paläontologie, Techn. Univ. Braunschweig: 212 S.; Braunschweig. — [Unveröff.].

# Wasserbewegung in einer dreischichtigen Deponieabdeckung

HEINZ HÖTZL & STEFAN WOHNLICH\*)

Water movement, three soil layer landfill, cover, moisture, lysimeter, water balance

Upper Rhine valley, Rheingau, Hesse TK 25: Nr. 5918

K u r z f a s s u n g : Ziel des Teilprojektes Oberflächenabdichtung im Forschungsprojekt "Deponie Dreieich-Buchschlag" ist es, realistische Meßwerte über die Effizienz von Oberflächenabdichtungen von Deponien zu erhalten und daraus optimierte Abdeckungssysteme zu entwickeln.

Hierzu wurde 1984 auf der Deponie ein hydrologisches Versuchsfeld im Maßstab 1:1 erstellt. Das Testfeld hat eine Größe von 2000 m<sup>2</sup> und umfaßt zwei Großlysimeter (je 150 m<sup>2</sup> Auffangfläche) zur Messung des durch das Abdichtungssystem sickernden Wassers, ein Netz von Neutronensonden-Meßstellen zur Untersuchung des Bodenwasserhaushaltes sowie ein mit Tensiometern bestücktes Meßprofil zur Ermittlung von Saugspannungen. Für Vergleichsuntersuchungen steht ein kostengünstig errichteter Kleinlysimeter zur Verfügung. Zusätzlich sind in dem Testfeld Möglichkeiten zur Messung von Deponiegasemissionen vorhanden.

Die Anlage ist seit dem 1. November 1984 mit Beginn des hydrologischen Jahres 1985 in Betrieb. Die ersten kurzzeitigen Meßergebnisse bestätigen die Funktionsfähigkeit der Anlage, in der durch die "Lehmschürze" des Abdecksystems eine deutliche Minimierung des Abdeckungssystems herbeigeführt wird. Für die langfristigen Messungen sind daher realistische Ergebnisse zu erwarten, die die Basis für eine quantitative Erfassung des Sickerwasserhaushaltes darstellen sollen.

#### [Watermovement within a Three-layer Landfill Covering System]

A b s t r a c t : The scope of the presented research program is to obtain realistic readings of the effectiveness of a three soil layer landfill cover and to get measures for the future waste site management.

In 1984 a testing site has been constructed on top of the Dreieich-Buchschlag landfill near Frankfurt a. M., West Germany. The testing site covers an area of 2000 m<sup>2</sup>, including two large scale lysimeters, each of a dimension of 150 m<sup>2</sup>, several soil moisture profiles with permanent access tubes for neutron probe measurements and tensiometer profiles. In comparison to the testing site a small scale lysimeter (diameter of 2 m) has been built. Additionally it is possible to collect landfill gas below the covering system.

<sup>\*)</sup> Anschrift der Autoren: Prof. Dr. H. HOTZL, Dipl.-Geol. S. WOHNLICH, Lehrstuhl für Angewandte Geologie der Universität (TH) Karlsruhe, Kaiserstraße 12, D – 7500 Karlsruhe.

The construction phase of the project has been completed by October 1984. First results indicate a full operation of all installations and a significant reduction of leachate below the barrier could be observed. For long term measurements realistic results are to be expected which shall serve for the evaluation of the waterbalance within the covering system.

#### 1. Einleitung

Eine Vielzahl von Altlasten und fast alle neu angelegten Deponien werden heute mit verschiedenartigen Oberflächenabdichtungen versehen. Über die Dichtungswirkung solcher Abdichtungssysteme liegen jedoch nur unzureichende quantitative Angaben vor. Die Planung von Schichtausbildung und Mächtigkeit der Abdeckung sowie die Rekultivierung beruht zur Zeit nur auf theoretischen Überlegungen, nicht aber auf tatsächlichen Meßergebnissen. Realistische Vergleichsmessungen über die Effizienz von Abdecksystemen sind Ziel des vom BMFT geförderten Forschungsprojektes "Demonstration des Grundwasserschutzes einer Großdeponie durch seitliche Abdichtung und Oberflächenabdeckung", das auf der Zentraldeponie der Stadt Frankfurt am Main im Dreieich-Buchschlag durchgeführt wird.

Im Teilprojekt "Oberflächenabdichtung" wird der Wasserhaushalt eines rein mineralischen Abdeckungssystems in Abhängigkeit von Klima, Bodenbeschaffenheit und Vegetation untersucht. Ein wichtiger Teilaspekt ist dabei die Zusammensetzung der pflanzentragenden Wurzelbodenschicht, für die sechs Bodentypvarianten getestet werden.

#### 2. Lage und Beschreibung

Die Abfalldeponie Dreieich-Buchschlag liegt ca. 8 km südlich von Frankfurt. Damit befindet sie sich im Naherholungsgebiet des Frankfurter Stadtwaldes und in der Umgebung mehrerer Wasserwerke. Die Deponie wurde Anfang der 60er Jahre in einem Baggersee angelegt und ragt derzeit ca. 30 m über das umliegende bewaldete Gelände hinaus.

1982/84 wurde die Deponie mit einer umlaufenden Schlitzwand bis in die ca. 40 m unterlagernde, durchgehende Tonschicht seitlich abgedichtet (Abb. 1). Für den Endzustand ist eine Abdeckung mit einem Oberflächenabdichtungssystem aus natürlichen Bodenschichten vorgesehen. Da die Rekultivierung der Deponie eine forstliche Nutzung vorsieht, sind besondere Ansprüche an die Beschaffenheit und Mächtigkeit der pflanzentragenden Wurzelbodenschicht zu stellen.

#### 3. Aufbau des Testfeldes

#### 3.1. Abdichtungssystem

Zur Überprüfung der Oberflächenabdichtung wurde ein Testfeld von 2000 m<sup>2</sup> Fläche auf dem Plateau der Deponie erstellt, in dem das geplante Abdichtungssystem

#### Regel - Querschitt



Abb. 1: Lageplan der Meßanlagen auf der Deponie Dreieich-Buchschlag.

im Maßstab 1:1 hergestellt wurde. Die vorgesehene Abdeckung der Deponie besteht aus 4 Schichten:

#### 3.1.1. Sandflächenfilter

Die unterste Schicht ist als Sandflächenfilter ausgelegt und dient zur Ableitung von aufsteigendem Deponiegas. Das Gas wird zu den in regelmäßigen Abständen angeordneten Entgasungsrigolen geführt und dort zur weiteren Nutzung abgeleitet. Bei den verwendeten Sanden handelt es sich um natürliche enggestufte Sand-Kies-Gemische ohne bzw. mit geringen bindigen Feststoffanteilen. Anhand von Sandersatzversuchen auf der Baustelle wurde ein natürliches Trockenraumgewicht von ca. 16,0 kN/m<sup>3</sup> festgestellt.

#### 3.1.2. Lehmschürze

Darüber wurde die 0,5 m mächtige Lehmschürze als Dichtungsschicht zweilagig verdichtet aufgebracht. Bei den eingebauten Bodenmaterialien handelt es sich um leichtplastische Tone mit Übergängen zu mittelplastischen Tonen. Der verwendete recht homogene Boden stammt aus dem Erdaushub einer Großbaustelle im Norden Frankfurts. In dem Material sind auch Steine und Glasscherben enthalten. Gröbere Mauerreste wurden während des Einbaus aussortiert. Die bodenmechanischen Kennwerte erreichen folgende Werte:

| Wasserbindevermögen:                 | 4557 %                      |
|--------------------------------------|-----------------------------|
| Fließgrenze:                         | 25—31 %                     |
| Ausrollgrenze:                       | 16,7—17,7 %                 |
| nat. Trockenraumgewicht nach Einbau: | 16,4—17,8 kN/m <sup>2</sup> |

#### 3.1.3. Wurzelboden

Über der Lehmschürze befindet sich der Wurzelboden mit einer Mächtigkeit von 1,2 m. Im Testfeld wurden 6 verschiedene Wurzelbodentypen aufgebracht (Abb. 2). Bei den Wurzelbodentypen handelt es sich um 2 gemischte Böden, Mischungen aus Sand und Löß, und 4 natürliche Böden, wie sie in der Umgebung des Deponiestandortes auftreten.

Der Wurzelbodentyp 1 besteht aus einer Mischung von Sand und Löß im Mischungsverhältnis 2:1, die Mischungskomponenten waren der Sand aus der Baugrube und ein leicht plastischer Ton ("Löß"), der in relativ großer Menge und homogener Zusammensetzung angeliefert und zwischengelagert worden war. Der Sand verfügt über die gleichen Kennwerte wie der für die Sandfilterschicht verwendete.



Abb. 2: Verteilung der verschiedenen Wurzelbodentypen im Testfeld.

#### WASSERBEWEGUNG IN EINER DREISCHICHTIGEN DEPONIEABDECKUNG 649

Der "Löß" ist nach seinen plastischen Materialeigenschaften als ein leichtplastischer Ton (TL) einzustufen. Während des Einbaus verfügte er über einen Wassergehalt von 17–18%. Als Mischung ist das Material leicht bindig. Es zerfällt in der Hand krümelig. Einzelne "Löß"-Klumpen sind trotz der 4-fachen Durchmischung übrig geblieben.

Der Wurzelbodentyp 2 besteht aus einer Mischung von Sand und Löß im Mischungsverhältnis 3:1, die Mischungskomponenten für den Bodentyp 2 sind identisch mit denen für den Bodentyp 1. Der Einfluß der bindigen Bestandteile tritt daher gegenüber Typ 1 zurück. In der Mischung verhält sich das Material locker und zerfällt in mit Schluff vermengten Sand und einzelnen "Löß"-Brocken. Es weist eine relativ gute Wasserdurchlässigkeit aber auch eine gegenüber reinem Sand erhöhte Wasserspeicherkapazität auf.

Der Bodentyp 3 des Wurzelbodens ist ein enggestufter kiesiger Sand. Er ist identisch mit dem für den Sandfilter verwendeten Sand.

Der B o d e n t y p 4 wurde aus dem Erdaushub einer Baustelle in der Nähe der Deponie ausgewählt. Er entspricht in seiner Zusammensetzung der im Deponiebereich angetroffenen oberflächennahen "Sand-Ton-Serie", die ursprünglich für die Deponieabdeckung verwendet werden sollte. Bei der Voruntersuchung stellten sich unerwartet hohe Tongehalte heraus, so daß er nicht als Lysimeterfüllung in Frage kam. Der Boden wurde zu Vergleichszwecken im weiteren Testfeld eingebaut. Die natürlich vorhanden gewesene Schichtung in den Sand- und Tonlagen ist durch den Transport und die mehrfache Umlagerung verloren gegangen. Der Bodentyp 4 liegt im Testfeld als mehr oder minder homogene Mischung der beiden Komponenten vor, mit teilweise tonigeren, teilweise sandigeren Lagen. In seiner Gesamtheit ist er nach seinen plastischen Eigenschaften als Sand-Ton-Gemisch (ST) zu bezeichnen.

In den Wurzelbodentypen 5 und 6 wurden auf der Deponie als Erdaushub angelieferte Böden eingebracht. Als einziges Unterscheidungsmerkmal enthält Bodentyp 5 grobe Steine, in Bodentyp 6 ist deren Anteil relativ gering. Insgesamt handelt es sich bei beiden Typen um bindiges Bodenmaterial der Bodengruppe UL, TL und TM.

#### 3.1.4. Mutterboden

Die oberste Schicht der Deponieabdichtung bildet schließlich eine 30 cm dicke Mutterbodenschicht, die im Übergangsbereich mit dem Wurzelboden vermischt wurde. Das Material ist ein schwach schluffiger Sand mit einem Anteil an Humus von 2-3 %.

#### 3.2. Großlysimeteranlage

Kernstück des Testfeldes ist die Großlysimeteranlage (Abb. 3). Die Lysimeter sind aus flexibler HDPE-Folie hergestellt und so weitgehend resistent gegen Deponiesetzungen. Die beiden Großlysimeter weisen eine Auffangfläche von je 150 m<sup>2</sup> auf, sie entwässern zu einem Einlaufschacht.











Abb. 3: Grundriß und Querschnitt durch die Großlysimeteranlage.

Zur Ausschaltung von randlichen Sickerwegen entlang den Lysimeterseitenwänden ist der Großlysimeter I (GI) in zehn Segmente unterteilt (Abb. 4). Die vier peripheren Segmente sind zur Eliminierung der Randeffekte bestimmt, während die sechs inneren Segmente ungestörte Sickerwasserabflüsse unterhalb der Lehmschürze messen sollen.

Die Seitenwände des in Abb. 3 rechts dargestellten Großlysimeters II (G II) reichen nur bis kurz unter die Lehmschürze. Er ist nicht segmentiert. Wie in Abb. 4 rechts im Bild gezeigt ist die Sohlfläche des G II an den Rändern schräg nach unten gezogen und schafft so eine Auffangfläche für Deponiegas (Gasdom). Ablauffilter führen das Sickerwasser in Schläuchen dem Ablaufschacht zu. Alle Segmente des G I und G II werden einzeln mit einer eigens konstruierten mechanischen Meßanlage kontinuierlich gemessen. Die Sickerwässer werden zur Kontrolle in Fässern gesammelt.

#### 3.3. Kleinlysimeter

Zu Vergleichszwecken ist neben dem Testfeld ein preisgünstigerer Kleinlysimeter mit einer Auffangfläche von 3,14 m<sup>2</sup> errichtet worden (Abb. 5). Der Kleinlysimeter ist mit dem gleichen Bodenprofil, wie oben für den Großlysimeter beschrieben, gefüllt. Der insgesamt 2,5 m tiefe Lysimeterschacht ist aus 5 abgedichteten Schachtringen mit



Abb. 4: Großlysimeteranlage nach Fertigstellung der Folienarbeiten des 1. Bauabschnittes. Die Oberkante des Testfeldes reicht im heutigen Endzustand bis zum Deckel des Einlaufschachtes.



Abb. 5: Kleinlysimeter mit ebenerdig installiertem Regenmesser und der Baustelle der Großlysimeteranlage im Hintergrund.

einem Innendurchmesser von 2,0 m aufgebaut. Der unterste Ring verfügt am Boden über ein Gefälle von 10 %, mit dem das anfallende Sickerwasser dem Ablauffilter zugeführt wird. Der Ablauffilter besteht aus vorgefertigten zusammengesetzten Kunststoff-Normteilen, die mit einer dreifach abgestuften Filtereinschüttung gefüllt sind.

3.4. Neutronensonde

Die Wasserbewegung in den einzelnen Wurzelbodentypen wird an zehn Neutronensondenmeßstellen im Testfeld registriert (vgl. Abb. 2). Dazu wird die Neutronensonde WALLINGFORD IH II eingesetzt, mit der der Wassergehalt des gesamten Abdeckungsprofiles wöchentlich erfaßt wird. Damit sollen die einzelnen Wurzelbodentypen in ihrem Wasserhaushalt charakterisiert werden.

Anhand eines mit Saugkerzen bestückten Standardprofiles können im Testfeld auch Saugspannungen gemessen und Bodenwasserproben aus sechs verschiedenen Tiefen gewonnen werden.

#### 4. Erste Meßergebnisse

Abschluß der Bauarbeiten war im Oktober 1984, so daß die regulären Messungen mit dem hydrologischen Jahr 1985 am 1. November 1984 begonnen werden konnten. Erste Meßergebnisse liegen folglich erst seit gut einem halben Jahr vor. Diese kurze zur Verfügung stehende Untersuchungszeit läßt vorerst nur qualitative Aussagen zu, für quantitative Aussagen müssen längere Meßzeiträume abgewartet werden.

Ein Vergleich der Abflüsse zeigt, daß die Abflüsse der Außensegmente (Abb. 6) wesentlich stärker ausfallen als die der Innensegmente (Abb. 7). Außerdem weisen die Außensegmente eine Niederschlagsabhängigkeit mit einer Verzögerung von 2—3 Wochen auf. Bei den niedrigeren Innensegmentabflüssen ist eine Niederschlagsabhängigkeit bisher nicht zu erkennen. Dies zeigt deutlich, daß die Außensegmente wie



Abb. 6: Tagessummen von Niederschlag gegen Abflüsse der Außensegmente des Großlysimeters I.



Abb. 7: Tagessummen von Niederschlag gegen Abflüsse der Innensegmente des Großlysimeters I.

erwartet Randeffekte in Form von an den Wänden entlang fließendem Sickerwasser aufweisen. Die zeitliche Verzögerung scheint darauf hinzudeuten, daß das Sickerwasser zunächst in den Wurzelboden regulär einsickert und dann die Lehmschürze entlang der Seitenwände umgeht.

Ein Vergleich von Großlysimeter I (Innensegmente) und Großlysimeter II zeigt ein sehr viel niedrigeres Abflußniveau des ohne Seitenwände bis zur Oberfläche ausgestatteten G II. Nach der vorliegenden kurzen Meßreihe kann noch nicht entschieden werden, ob es sich bei diesem Effekt um Nachwirkungen aus der Bauzeit, um prinzipielle konstruktionsbedingte Abweichungen oder um übertragbare Meßergebnisse im Großlysimeter II handelt.

Der seit Juni 1984 in Betrieb befindliche Kleinlysimeter hat im Laufe des Jahres eine weitgehende Wassersättigung des Wurzelbodens erfahren, die wegen fehlender Vegetation nicht abgebaut werden konnte. Da kein seitlicher Abfluß möglich ist, ergab sich ein relativ großer hydraulischer Gradient auf die Lehmschürze und damit verbunden im Vergleich zu den Großlysimeterabflüssen hohe Sickerraten. Der Zustand gegen Ende 1984 bietet somit einen maximalen Wasservorrat für die Vegetationsperiode 1985.



Abb. 8: Tiefenabhängige Veränderung des Wassergehaltes (in Vol-%) innerhalb des Oberflächenabdichtungssystems für den Zeitraum November 1984 bis Februar 1985. Berechnungen des Wassergehaltes aus Messungen mit der Neutronensonde.

Die Bodenwasserverhältnisse zu Beginn der Meßphase werden durch die Neutronensondenmessungen erfaßt. In Abb. 8 ist die Bodenwasserentwicklung im Testfeld am Beispiel des Neutronensonden-Pegels 1 dargestellt. Deutlich ist die Abhängigkeit des Wassergehaltes vom Aufbau der Abdeckung zu erkennen. Sandfilter, Lehmschürze, Wurzelboden und Mutterboden sind durch unterschiedliche Feuchteverteilung gekennzeichnet. Innerhalb der Lehmschürze sind über den gesamten beobachteten Zeitraum keine Wassergehaltsänderungen festzustellen. Über der Lehmschürze hat sich eine wassergesättigte Zone ausgebildet, die nach der Kompensierung der Auswirkung der Bauphase mit dem Beginn des Kalenderjahres 1985 nahezu konstant bleibt. Versickernde Niederschläge führen zwar zu kurzfristigen Erhöhungen des Stauwasserhorizontes, die jedoch langsam wieder abgebaut werden. Wasseraustritte an der Böschung des Testfeldes oberhalb der Lehmschürze zeigen, daß das Wasser seitlich abgeführt wird. Es kommt zu keinen nennenswerten Sickerwasserabflüssen aus dem Wurzelboden, wodurch die Dichtungswirkung der Lehmschürze dokumentiert wird.

#### 5. Dank

Das vorgestellte Forschungsprojekt der Stadt Frankfurt a. Main wird vom BMFT über die Projektträgerschaft Abfall des Umweltbundesamtes finanziell gefördert. Allen drei Institutionen danken wir für die Unterstützung unserer Untersuchungen. Unser Dank gilt auch der Frankfurter Aufbau AG, insbesondere Herrn HOCHSTATTER, dem Bautrupp der Deponie Dreieich-Buchschlag, sowie den Firmen Schlegel Lining International sowie Deutsche ICI GMBH für die großzügige Unterstützung des Vorhabens. Ebenfalls bedanken wir uns bei RALF CROCOLL, NICOLE FÖRSTER und CECIL OEXNER für ihren unermüdlichen Einsatz bei der Erstellung des Testfeldes.

#### 6. Schriftenverzeichnis

- DVWK (1980): Empfehlungen zum Bau und Betrieb von Lysimetern. DVWK-Regeln zur Wasserwirtschaft, 114: 52 S.; Hamburg, Berlin.
- HELLEKES, R. (1984): Die Hydrologische Station Mönchengladbach Rheindahlen. gwf wasser-/abwasser, 125, (1): 179—185; München.
- MORGENSCHWEIS, G. (1983): Methoden der Bodenfeuchteerfassung und das Konzept einer gebietsspezifischen Neutronensondenkalibrierung mit Dichtekompensation. — DVWK Schriften, 50: 115—188; Hamburg, Berlin.
  - & LUFT, G. (1983): Vorstellung und standortspezifische Kalibrierung der f
    ür pedohydrologische Gel
    ändearbeit entwickelten Neutronensonde WALLINGFORD IH II. – DVWK Schriften, 50: 273–294; Hamburg, Berlin.
- NEFF, H. & WALTER, H. (1983): Konzeption zum Grundwasserschutz der Hausmülldeponie Dreieich – Dichtungswände und Oberflächenabdichtung. – In: Fortschritte der Deponietechnik '83; Texte des Umweltbundesamtes, 30/83: 217–270; Berlin.

1 .

•

| Z. dt. geol. Ges. | 136 | 659—672<br>6 Abb. | Hannover 1985 |
|-------------------|-----|-------------------|---------------|
|-------------------|-----|-------------------|---------------|

# Der Einfluß der Schichtung auf die Sickerwasserbewegung bei punkt- bzw. linienförmiger Infiltration

KLAUS-PETER SEILER & DANIEL BAKER \*)

Mathematical models, finite difference analysis, infiltration, percolation, mine drainage, unsaturated zone, permeability, color tracer, digital simulation

Alpenvorland (Dornach), Bavaria TK 25: Nr. 7343

K ur z f as s un g : Mehrere Tracerversuche im Gelände an punkt- bzw. linienförmig infiltrierendem Wasser zeigen für die Sickerwasserbewegung eine besonders deutliche transversale Ausbreitungskomponente an. Das Ausmaß dieser transversalen Sickerwasserbewegung ist abhängig von der Neigung der Schichtgrenzen in der wasserungesättigten Zone, von dem Wechsel der wasserungesättigten Durchlässigkeit an der geologischen Grenzfläche und von der Infiltrationsmenge.

Diese qualitativen Aussagen aus den Geländeversuchen wurden in einem finiten-Differenzen-Modell mit geländenahen Randbedingungen simuliert. Die Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Geländebefunden. Insbesondere zeigen sie, wie stark sich die wasserungesättigten Durchlässigkeiten voneinander unterscheiden müssen, damit es zu einer nennenswerten transversalen Sickerwasserausbreitung kommen kann.

#### [The Influence of Bedding on Percolation due to Punctual or Line Infiltration]

A b s t r a c t : Different field experiments with traced punctual or line infiltration demonstrate a ponounced lateral propagation of percolation water. This lateral propagation depends obviously from inclination of beddings in the unsaturated zone, from the range of change of unsaturated permeability and in this connection from infiltration rate.

These qualitative findings were simulated by means of a finite difference model. The numeric results are in good agreement with field results. They demonstrate the change of unsaturated permeability necessary for a pronounced lateral propagation of percolation water.

<sup>\*)</sup> Anschrift der Autoren: Prof. Dr. K.-P. SEILER, Dr. D. BAKER, GSF-Institut für Radiohydrometrie, 8042 Neuherberg, W-Germany.

#### 1. Einleitung

Die Sickerwasserbewegung erfolgt in der Regel nicht über die ganze Profilhöhe stationär wegen zeitlich veränderlicher Matrixpotantiale und wegen auftretender geologischer Inhomogenitäten, die das Sickerwasser zu queren hat. Frühere Markierungsuntersuchungen von BEHRENS & SEILER (1980) zeigten, daß die Sickerwasserbewegung bei linienhafter Infiltration eine ausgeprägte seitliche Bewegungskomponente aufweist; diese transversale Bewegung bewirkt letztlich eine besonders weitflächige Tracerverteilung im Grundwasser und damit eine besonders intensive Verdünnung von Stoffen, die aus der wasserungesättigten Zone ins Grundwasser gelangen.

Ganz generell kann bei punkt- oder linienförmiger Infiltration die transversale Tracerausbreitung durch den Eintritt des Sickerwassers über den Kapillarsaum ins Grundwasser (BERTSCH et al. 1975) oder durch den Wechsel der Durchlässigkeiten in der wasserungesättigten Zone bedingt sind (BEHRENS & SEILER 1980). In den nachfolgend dargestellten Fällen wird nur die Bedeutung des Durchlässigkeitswechsels auf die transversale Sickerwasserausbreitung nach Gelände- und Laborversuchen diskutiert. Für ein besseres, halbquantitatives Verständnis des Einflusses verschiedener Randbedingungen auf die transversale Sickerwasserausbreitung wurde ein numerisches Modell nach der finiten-Differenzen-Methode erstellt. Mit dieser Betrachtung wird ein Beitrag angestrebt:

- zu den Randbedingungen der Interpretation von punktförmigen Tritiummarkierungen, die zur Bestimmung der Grundwasserneubildung (ZIMMERMANN et al. 1966) angewandt werden und
- zur Bedeutung der Verdünnung in der wasserungesättigten Zone in Fällen punktbzw. linienförmiger Versickerung von Oberflächenwässern.

#### 2. Versuchsdurchführung

Im Gelände werden die Tracerversuche mit Uranin bei punkt- oder linienförmiger Infiltration durchgeführt. Um eine mögliche sorbierende Wirkung der Humusdecke auf Uranin auszuschalten, wird diese, wo vorhanden, bei Versuchsbeginn abgehoben. Der punktförmige Eintrag geschieht über eine Fläche von 1 m<sup>2</sup> mit einem Beregner, beim linienförmigen Eintrag wurde ein Bach, der seine Wasserführung an die wasserungesättigte Zone abgibt mit Uranin beschickt (BEHRENS & SEILER 1980). In allen Fällen wird die Auswirkung einer solchen Markierung auf das Grundwasser beobachtet.

Bei den punktförmigen Markierungen werden möglichst stationäre Randbedingungen für die Sickerwasserbewegung angestrebt. Dazu wird die Versuchsfläche eine Woche lang mit konstanter Menge vorberegnet, dann markiert und eine weitere Woche mit der gleichen, konstanten Beregnungsmenge nachberegnet. Damit wird erreicht, daß in den oberen 1,5 Profilmetern der wasserungesättigten Zone, in der in der Regel große zeitliche Wassergehaltsschwankungen auftreten, bei der Tracerpassage konstante Wassergehalte und damit konstante Matrixpotentiale auftreten. Bei der linienförmigen Sickerwassermarkierung sind stationäre Randbedingungen in der Regel von Natur aus erfüllt.

Das Ergebnis solcher Sickerwasseruntersuchungen wird aus der Tracerverteilung an der Grundwasseroberfläche abgeleitet. Diese Methode hat den Nachteil, daß über den Sickerwasserweg keine präzisen, sondern nur globale, aber trotzdem hinreichend genaue Aussagen möglich sind; sie hat jedoch den Vorteil, daß keinerlei hydraulische Störungen in das Sickerwasserfeld eingebracht werden, wie dies z. B. bei der Einführung von horizontalen Auffangrohren oder auch durch den Einbau von Tensiometern zur Probenentnahme der Fall wäre.

Parallel zu den Geländeversuchen wurden im Labor an ortstypischen, gestört entnommenen Kiesen und Sanden die wasserungesättigten, hydraulischen Leitfähigkeiten als Funktion des Wassergehalts ( $\Theta$ ) bzw. der Saugspannung ( $\psi$ ) gemessen. Hierzu diente ein speziell entwickeltes Tensiometer (BAKER & SEILER 1981), das Saugspannungen bis zu 250 cm und wasserungesättigte Durchlässigkeiten bis zu  $10^{-10}$  m/s zu messen erlaubt. Die Ergebnisse dieser Messungen bilden die experimentelle Basis für die numerischen Simulation.

#### 3. Ergebnisse der Geländeversuche

Über das Ergebnis der Kuhflucht-Bachversickerung wurde bereits früher berichtet (BEHRENS & SEILER 1980). Hier war eine ausgeprägte, allseitige Tracerausbreitung in der wasserungesättigten Zone festzustellen. Diese transversale Tracerausbreitung erfolgt hier so allseitig wie das Schichtfallen in dem Schuttfächer des Kuhfluchtbachs.

3.1. Das Versuchsfeld Gungolding

Bei Gungolding im Altmühltal wurde wenige Meter neben einem Bohrbrunnen in Kiesen, aus dem ca. 20 l/s an Grundwasser entnommen wurde, die wasserungesättigte Zone punktförmig von der Oberfläche her markiert. Durch die Grundwasserentnahme war der Grundwasserspiegel auf 2,5 m u. Fl. abgesenkt. Die Grundwasserfließgeschwindigkeit am Brunnen betrug nach Berechnung und Messung 100 m / d und war somit sehr groß gegenüber der zu erwartenden Sickerwassergeschwindigkeit (s. u.); damit ist die Tracerpassage im Bohrbrunnen im wesentlichen nur ein Ausdruck der Sickerwassergeschwindigkeit. Der Sickerwasserversuch wurde drei Wochen nach Beginn einer konstanten Grundwasserentnahme durchgeführt, um zu gewährleisten, daß nicht durch eine unvollständige Entwässerung des Absenktrichters eine zu hohe Sickerwasserbewegung gemessen wird.

Aus diesem Sickerwasserversuch mit Uranin als Tracer ergab sich für eine Infiltrationsrate von 19 mm/d eine Sickerwassergeschwindigkeit von 0,48 m/d. Geht man von den für diese Kiese ermittelten Durchlässigkeits-Saugspannungs- und Saugspannungs-Wassergehaltskurven aus (Abb. 1), so ergibt sich für die Saugspannung bei Feldkapazität (pF = 1,8) eine wasserungesättigte Durchlässigkeit von  $4 \times 10^{-7}$  m/s und ein Wassergehalt von 6 Vol. %; daraus errechnet man eine Sickerwassergeschwindigkeit von 0,58 m/d. Dieser errechnete Wert steht mit dem Geändeversuch in guter Übereinstimmung und zeigt, daß man die Laborergebnisse ohne allzu großen Fehler auf Geländeverhältnisse übertragen darf.



Abb. 1: Die Veränderung der Saugspannung mit der wasserungesättigten Durchlässigkeit (A) bzw. mit dem Wassergehalt (B) von Kiesen aus Gungolding. Der Pfeil gibt die Saugspannung bei Feldkapazität an.

# 3.2. Das Versuchsfeld Dornach

Das Versuchsfeld Dornach erschließt ebenfalls Kiese. Der Grundwasserspiegel liegt hier 2 m u. Fl., die Grundwasserfließgeschwindigkeit beträgt 46 m/d und die Grundwasserfließrichtung ist sehr genau bekannt (Abb. 2). Dem Grundwasser zugegebene Tracer breiten sich in schmaler Fahne mit einem Öffnungswinkel von nur 5° aus.



Abb. 2: Die Grundwasserpegel aus dem Versuchsfeld Dornach mit den Eintrags- und Nachweisorten für die Grundwasser-bzw. Sickerwassermarkierung. Profilschnitt A-B siehe Abb. 3.

Die Sickerwasserversuche auf diesem Versuchsfeld wurden über der gleichen Markierungsstrecke wie die Grundwasserversuche durchgeführt, so daß alle Abweichungen der Tracer-Verteilung im Grundwasser im Vergleich zu entsprechenden Grundwassermarkierungen von Auswirkungen der wasserungesättigten Zone auf die Tracerausbreitung herrühren (Abb. 2, 3).

Insgesamt wurden 3 Sickerwassermarkierungen mit jeweils konstanter Beregnungsmenge von 200 mm/d (1. Versuch), 52 mm/d (2. Versuch) und 26 mm/d (3. Versuch) ausgeführt.

Bei den Versuchen 1. und 2. erreichte der Tracer Uranin die nächst gelegene Grundwasserbeobachtungsstelle (9) nicht, sondern erscheint im Grundwasser in breiter Front westlich des Infiltrationsortes (Abb. 2, 3). Offensichtlich überfließt das Sickerwasser den Pegel 9 noch und gelangt erst dann auf und in das Grundwasser, d. h. es existiert eine einseitig seitliche Tracerausbreitungsrichtung, die in die gleiche Richtung,



Abb. 3: Ungefähres Ausbreitungsfeld der Sickerwassermarkierung (schraffiert) entlang der Schnittebene A-B. Schnittführung siehe Abb. 2.

wie die ganz schwach nach Westen geneigten Schichten, weist. Ein Vergleich der Versuche 1. und 2. zeigt, daß Unterschiede in der Sickerwassergeschwindigkeit bestehen; sie beträgt 0,3 m/d bei 200 mm/d und 0,09 m/d bei 52 mm/d Beregnungsmenge. Zudem ist das Ausmaß der seitlichen Ausbreitung bei 200 mm/d Beregnung stärker als bei 52 mm/d Beregnung.

Beim dritten Sickerwasserversuch auf dem Versuchsfeld (26 mm/d) wurde der Tracer im Grundwasser trotz einjähriger Beobachtung nicht mehr gefunden. Er wird, wie dies die vorangegangenen Versuche zeigten, sicher nicht in der wasserungesättigten Zone zurückgehalten. Vermutlich breitete sich die Kernwolke in der Sickerwasserzone in ähnlich schmaler Fahne wie im Grundwasser aus und konnte dann durch das vorgegebene Raster an Grundwasserbeobachtungsstellen nicht mehr nachgewiesen werden (s. 4.3.).

### 3.3. Vergleichende Betrachtung der Geländeversuche

Die angeführten Untersuchungen vom Versuchsfeld Dornach und von der Kuhflucht-Bachversickerung, aber auch Erfahrungen aus Untersuchungen im Gebiet von Talham, südlich Münchens zeigen eindeutig, daß bei punkt- und linienhafter Infiltration die Sickerwasserbewegung eine ausgeprägte seitliche Bewegungskomponente aufweisen kann. Sie nimmt in ihrem Betrag mit der Infiltrationsrate zu (Dornach), ist an den verschiedenen Untersuchungsorten abhängig von der Schichtneigung (Dornach, Kuhfluchtbach) und dürfte vor allem von Durchlässigkeitsunterschieden in der wasserungesättigten Zone herrühren. Um dies detaillierter zu erfassen, wurde ein finites-Differenzen-Modell erstellt, um zu prüfen

- wie groß Durchlässigkeitsunterschiede in der wasserungesättigten Zone sein müssen, um eine verstärkte seitliche Tracerausbreitung zu erhalten.
- welche Rolle die Schichtneigung hierbei spielt und
- warum in den untersuchten Fällen diese seitliche Komponente in der Tracerausbreitung mit der Infiltrationsrate ansteigt.



Abb. 4: Die Veränderung der wasserungesättigten Durchlässigkeit eines Kieses und Sandes mit der Saugspannung; sie bilden die Ausgangsdaten für die numerische Simulation.

Die Basis für ein solches numerisches Modell stellen im Labor gemessene, wasserungesättigte Durchlässigkeiten eines Kieses und eines Sandes dar (Abb. 4), wie sie auf dem Versuchsfeld Dornach durchaus vorkommen können.

#### 4. Die numerische Simulation der Sickerwasserbewegung

#### 4.1. Die geologischen Randbedingungen

In Abb. 4 ist die wasserungesättigte Durchlässigkeit  $[K(\psi)]$  eines Sandes und eines Kieses als Funktion des Feuchtepotentials  $(\psi)$  dargestellt. Aus dieser Darstellung geht bereits hervor, daß bei Saugspannungen von —60 cm Wassersäule die Durchlässigkeit des Kieses und des Sandes identisch sind. Bei Saugspannungen zwischen 0 und —60 cm Wassersäule, d. h. mit zunehmendem Wassergehalt ist der Sand zunächst durchlässiger als der Kies; dieser Durchlässigkeitsunterschied hat bei —30 cm Saugspannung sein Maximum, vermindert sich dann wieder und kehrt sich bei nahezu gesättigtem Zustand beider Sedimentarten, wie zu erwarten, wieder um. Qualitativ läßt sich daraus schon jetzt ableiten, daß mit zunehmendem Durchlässigkeitsunterschied im oben

665

beschriebenen Saugspannungsbereich die geologische Grenzfläche zwischen Sand oben und Kies unten eine stauende Wirkung auf die Sickerwasserbewegung ausüben muß. Das Ausmaß dieser stauenden Wirkung hängt sicher davon ab, wie stark die geologische Grenzfläche geneigt ist und ab welchem Durchlässigkeitsunterschied sie zustande kommt.



Abb. 5: Modellebene für die numerische Simulation nach der finiten-Differenzen-Methode.

Zur Beantwortung dieser Fragen wird die in Abb. 5 dargestellte Simulationsebene verwendet. Sie ist 2 m hoch, 2 m lang und kann unendlich tief gedacht werden. Die seitlichen Berandungen sind undurchlässig, die untere Berandung wird einer horizontal verlaufenden Grundwasseroberfläche gleichgesetzt. Im Zentrum der oberen Berandung liegt eine 0,24 m breite Beregnungslinie bzw. -streifen, die kontinuierlich beregnet werden. In der Modellebene trennt eine geologische Grenzfläche mit 10° Neigung den Sand oben vom Kies unten.

4.2. Das numerische Modell und seine Lösung

Mit dem mathematischen Modell wird das Gesamtpotential als eine Funktion des Ortes und der Zeit beschrieben. Solche Modelle werden im Detail u. a. von IAHS (1968) und PHILIPS (1969) beschrieben. Die Sickerwasserbewegung wird durch das Darcy'sche Gesetz beschrieben-

$$\mathbf{v} = -\mathbf{K} (\psi) \nabla \overline{\psi} = -\mathbf{K} (\psi) \nabla (\psi + z) \tag{1}$$

mit K( $\psi$ ) als der ungesättigten Durchlässigkeit,  $\nabla \overline{\psi}$  dem Gradienten des Gesamtpotentials  $\overline{\psi}$  und  $\overline{\psi}$  der Summe aus dem Feuchte-( $\psi$ ) und dem Gravitationspotential (z).

Sobald  $\psi$  als Ortsfunktion und K ( $\psi$ ) bekannt sind, ist Gleichung (1) lösbar.

Nach der Kontinuitätsbedingung ist die zeitliche Veränderung (t) des volumetrischen Wassergehalts  $(\Theta)$ 

$$\partial \Theta / \partial t = -\nabla v$$

und unter stationären Bedingungen, die hier zugrunde zu legen sind, wird

$$O = -\nabla v$$

Damit wird Gleichung (1) zu

$$O = [K(\psi) \nabla (\psi + z)]$$
(2)

Die Funktion  $\psi$  in Gleichung (2) wird dann unter den in 4.1 und in Abb. 5 dargestellten Randbedingungen bestimmt:

| a. | $\psi(\mathbf{x},\mathbf{O})$ | = | $O, -1000 \text{ mm} \le x \le + 1000 \text{ mm}$ |     |
|----|-------------------------------|---|---|-----|
| b. | v <sub>x</sub> (-1000 mm, z)  | = | $v_x(+ 1000 \text{ mm}, z) = O,$                  |     |
|    |                               |   | $O \leq z \leq 2000 \text{ mm}$                   | (3) |
| c. | v <sub>z</sub> (x, 2000 mm)   | = | O, IxI $> 120 \text{ mm}$                         |     |
|    |                               | = | —q, konstant für lxI < 120 mm                     |     |

Hierin wird der Geschwindigkeitsvektor in eine x- und eine z-Komponente entsprechend dem Koordinatensystem (x, z) zerlegt und es bedeutet q die Infiltrationsrate.

Die hier vorgenommene Lösung von Gleichung (2) setzt voraus, daß keine Luft im Porenwasser eingeschlossen ist, d. h., daß das Gesamtpotential der Summe aus Feuchteund Schwerepotential entspricht. Gleichung (2) läßt darüber hinaus Hystereseeffekte außer acht, die bei fortschreitender Durchfeuchtung im Gegensatz zur Austrocknung des wasserungesättigten Mediums entstehen.

Zur Lösung von Gleichung (2) unter den Randbedingungen (3) wird die Simulationsebene mit einem Rechteck-Gitternetz überzogen und eine Lösung für jedes einzelne Rechteck nach der finiten-Differenzen-Methode erstellt (RICHTMEYER & MORTON 1967). Dies geschieht mit den folgenden Festlegungen: Die Maschenweite in x- und z-Richtung ist  $\triangle x$  bzw.  $\triangle z$ . Mit F (x, z) erhält man Fj, i für F (j  $\triangle x$ , i  $\triangle z$ ) wobei j und i beliebige und nicht unbedingt ganzzahlige Zahlen darstellen. Man definiert dann: KLAUS PETER SEILER & DANIEL BAKER

$$(\partial_{x}F) j, i = (F_{j+1/2,i} - F_{j-1/2,i}) / \triangle x$$
  
 $(\partial_{z}F) j, i = (F_{j,i+1/2} - F_{j,i-1/2}) / \triangle z$ 

wobei  $\partial_x F$  bzw.  $\partial_z F$  eine finite-Differenzen-Näherung an  $\partial F/\partial x$  bzw.  $\partial F/\partial z$  darstellt.

Die vektorielle Form von Gleichung (2) kann explizit auch die Form annehmen

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \mathrm{K} \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \mathrm{K} \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial z} \right) = \mathrm{O}$$

In finiter-Differenzen Schreibweise wird daraus:

$$[\partial_{x} (K \partial_{x} \overline{\psi})]_{j,i} + [\partial_{z} (K \partial_{z} \overline{\psi})]_{j,i} = 0 \qquad .$$
(4)

mit

$$\begin{split} [\partial_{\mathbf{x}} (\mathbf{K} \partial_{\mathbf{x}} \vec{\Psi}]_{j,i} &= [\mathbf{K}_{j+1/2,i} (\vec{\Psi}_{j+1,i} - \vec{\Psi}_{j,i}) \\ &- [\mathbf{K}_{j-1/2,i} (\vec{\Psi}_{j,i} - \vec{\Psi}_{j-1,i})] / \bigtriangleup \mathbf{x}^2 \end{split}$$

Dieser Ausdruck für die x-Richtung gilt analog für die z-Richtung.

Die Indizes (j, i) erstrecken sich über alle Gitterpunkte im Inneren der Simulationsebenen; explizit ist  $j = -N, -(N-1) \dots (N-1), N$  und  $i = 1, 2 \dots M$  wobei  $(N + 1/2) \triangle x = 1000 \text{ mm}$  und  $(M + 1/2) \triangle z = 2000 \text{ mm}$  ist (Abb. 5).

In der Sandschicht wird K = K<sub>s</sub>  $(\psi - z) = K_s(\psi)$ , in der Kiesschicht wird analog K = K<sub>K</sub>  $(\psi - z) = K_K(\psi)$ . Die  $\psi$ -Werte, die zur Ermittlung von K $(\psi)$  verwendet werden, stellen Mittelwerte der  $\psi$ -Werte der zwei nächstgelegenen Gitterpunkten dar.

Die unter (3) aufgeführten Randbedingungen ergeben sich dann in finter-Differenzen-Schreibweise zu

a. 
$$\psi_{j,O} = 0, \ j = -N \dots N$$
  
b.  $v_x(-1000, i \triangle z) = -(K \partial_x \overline{\psi})_{-N-1/2,i} = O \ i = 1 \dots M$   
 $v_x(1000, i \triangle z) = -(K \partial_x \overline{\psi})_{N+1/2,i} = O$   
c.  $v_z(j \triangle x, 2000) = -(K \partial_z \overline{\psi})_{j,M+1/2} = O \ für |j \triangle x| > 120$   
 $= -q \ für |j \triangle x| < 120$ 

Nachdem die Durchlässigkeit nicht unabhängig vom Gesamtpotential ist, erhält man nicht-lineare Gleichungen, die nach einem nicht linearen Variant nach der Methode der successive line over relaxation (SLOR) gelöst werden (WACHSPRESS 1966); dies ist im wesentlichen eine iterative Methode.

# 4.3. Ergebnisse der numerischen Berechnungen

Das Ergebnis der numerischen Simulation ist in normierten Flußdiagrammen in den Abb. 6A, B, C für Infiltrationsmengen von 200 (Fall 1), 50 (Fall 2) und 20 mm/d (Fall 3) dargestellt.

Bei keinem der Simulationsläufe wurde die Infiltrationskapazität überschnitten, d. h. es kam zu keinem Wasseraufstau über der Beregnungslinie.

Im Fall 1 zeigt das normierte Flußdiagram (Abb. 6A) eine ausgeprägte seitliche Sickerwasserbewegung entlang der geneigten geologischen Grenzfläche zwischen Sand oben und Kies unten. Auf der vertikalen Mittellinie ergibt sich unmittelbar über der geologischen Grenzfläche eine wasserungesättigte Durchlässigkeit von  $5,6 \times 10^{-5}$  m/s, unmittelbar darunter beträgt sie 2,3  $10^{-7}$  m/s, d. h. nur noch 1/200 des Wertes im Sand. An der geologischen Grenzfläche fließt das Sickerwasser mit 0,4 m/d seitlich ab ohne jedoch einen wassergesättigten Zustand zu erreichen.

Im Fall 2 (Abb. 6B) beträgt der Durchlässigkeitsunterschied unmittelbar unter der geologischen Grenzfläche 1/60 der Durchlässigkeit darüber. Die Sickerwassergeschwindigkeit an der Grenzfläche beträgt 0,06 m/d. Die seitliche Sickerwasserbewegung ist immer noch ausgeprägt, wenngleich auch weniger stark als im ersten Fall.

Im dritten Fall (Abb. 6C) geht schließlich die seitliche Komponente in der Sickerwasserbewegung weitgehend verloren. Die Durchlässigkeit des Kieses unmittelbar unter der Grenzfläche macht nur noch 1/6 jener des Sandes darüber aus. Das Sickerwasser quert die geologische Grenzfläche mit einer Geschwindigkeit von 0,006 m/d.

Diese, durch die numerische Berechnung erhaltenen Ergebnisse stimmen gut mit den Geländeversuchen überein. Es darf jedoch nicht übersehen werden, daß durch die undurchlässige seitliche Begrenzung der Modellebenen ein behinderter Abfluß entlang der geologischen Grenzfläche stattfindet; dadurch ergeben sich etwas zu hohe Wassergehalte unmittelbar über der Grenzfläche, folglich auch etwas zu hohe Sickerwassergeschwindigkeiten und schließlich ein etwas zu hoher Durchlässigkeitsunterschied vom Sand oben zum Kies unten. Trotz dieser Einschränkungen muß man davon ausgehen, daß bei Durchlässigkeitsunterschieden an geologischen Grenzflächen von etwa 1–1,5 Größenordnungen die seitliche Sickerwasserbewegung bei punkt- bzw. linienförmiger Infiltration bedeutsam wird; solche Durchlässigkeitsunterschiede treten

# KLAUS PETER SEILER & DANIEL BAKER





Abb. 6: Normierte Flußdiagramme zur Darstellung des Einflusses der Schichtung auf die Sickerwasserausbreitung.

- A bei einer Beregnungsmenge von 200 mm/d
- B bei einer Beregnungsmenge von 50 mm/d
- C bei einer Beregnungsmenge von 20 mm/d.

in fluviatilen Kiesen und noch viel mehr in Moränenablagerungen auf. Wenn auch noch keine abgeschlossenen Simulationsläufe zum Einfluß variabler Schichtneigungen vorliegen, so kann jedoch bereits jetzt gesagt werden, daß diese seitliche Sickerwasserbewegung um so stärker ausfällt, je größer die Schichtneigung ist.

#### 5. Schriftenverzeichnis

- BAKER, D. & SEILER, K.-P. (1982): Zur Wasserbewegung in wasserungesättigten Lockergesteinen.
  Beiträge über hydrol. Tracermethoden und ihre Anwendung: 166–174; (GSF Ber. R 290) Neuherberg.
- BEHRENS, H. & SEILER, K.-P. (1980): Geländeversuche mit Fluoreszenz-Tracern zur Wasserbewegung im wasserungesättigten Lockergestein in den Tälern der Bayerischen Alpen. — Z. dt. geol. Ges., 131: 129–138; Hannover.

- BERTSCH, W., SCHULZ, W. & SCHWILLE, F. (1975): Modellversuche zur Infiltration von Mineralöl aus einem Oberflächengewässer in einem porösen Grundwasserleiter. — Dt. Gew. Mitt., 19: 11—12; Koblenz.
- IAHS (1968): Water in the unsaturated zone. Proc. of Wageningen Symp., Bd. I, II; Wageningen.
- PHILIPS, J. R. (1969): Theory of infiltration. Advances in Hydroscience, 5: 216—296; New York, London.
- RICHTMEYER, R. D. & MORTON, K. W. (1967): Difference methods for initial-value problems. 2. Aufl.; New York (J. Wiley & Sons).
- ZIMMERMANN, U., MUNNICH, K. O., ROETHER, W., KREUTZ, W., SCHUBACH, K. & SIEGEL, O. (1966): Tracers determine movement of soil moisture and evapotranspiration. — Science, 152: 356—347; Washington.