

## Nutzung von $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ - und $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ -Daten zur Analyse von Strömungs-, Mischungs- und Redoxprozessen bei der Bewirtschaftung von Talgrundwasserleitern

*Application of  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  and  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  Data for Analysis of Flow, Mixing and Redox Processes in the Management of Valley Aquifers*

G. MALLÉN<sup>1)</sup>, R. TRETTIN<sup>2)</sup>, G. STRAUCH<sup>3)</sup>, T. GRISCHEK<sup>4)</sup> & W. NESTLER<sup>5)</sup>

### Inhalt

	Seite
1. Einführung .....	22
2. Methodik.....	24
3. Ergebnisse und Diskussion .....	24
3.1. Einfluss von Zumischungen und Redoxreaktionen auf die $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ -Werte im Uferfiltrat .....	24
3.2. Sickerwasser-Zumischungen im oberflächennahen Uferfiltrat.....	28
3.3. Oxidation reduzierten anorganischen Schwefels (RIS).....	29
3.3.1. Sulfidoxidation durch autotrophe Denitrifikation infolge starker Trinkwasserförderung im Profil I.....	29
3.3.2. Heterotrophe Denitrifikation bei geringerer Trinkwasserförderung im Profil II .....	37
3.3.3. Sulfidoxidation durch Fe(III)-Reduktion im mittleren und unteren Aquiferdriftel der gesamten Elbtalwanne.....	38
3.3.4. Unterschiede zur Reaktionsabfolge im sauren Milieu .....	40
4. Schlussfolgerungen.....	41
Zusammenfassung.....	42
Literatur .....	43
Summary.....	44
Dank.....	45

<sup>1)</sup> Dr. German MALLÉN, GSF-Forschungszentrum für Umwelt u. Gesundheit, Institut für Grundwasserökologie, Ingolstädter Landstraße 1, D-85764 Neuherberg bei München. E-Mail: german.mallen@gmx.de

<sup>2)</sup> Dr. Rolf TRETTIN, UFZ Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle, Sektion Hydrogeologie, Theodor-Lieser-Straße 4, D-06120 Halle. E-Mail: rolf.trettin@gmx.de

<sup>3)</sup> Dr. Gerhard STRAUCH, UFZ Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle, Sektion Hydrogeologie, Theodor-Lieser-Straße 4, D-06120 Halle. E-Mail: gerhard.strauch@ufz.de

<sup>4)</sup> Prof. Dr. Thomas GRISCHEK, Hochschule für Technik und Wirtschaft Dresden, Friedrich-List-Platz 1, D-01069 Dresden. E-Mail: grischek@htw-dresden.de

<sup>5)</sup> Prof. Dr. Wolfgang NESTLER, Hochschule für Technik und Wirtschaft Dresden, Friedrich-List-Platz 1, D-01069 Dresden. E-Mail: nestlerw@htw-dresden.de

## 1. Einführung

Wenige Kilometer südöstlich von Torgau (Sachsen) fördern entlang der Elbe angeordnete Brunnen des Wasserwerkes Torgau-Ost ein Gemisch aus Uferfiltrat und landseitigen Grundwässern zur regionalen Trinkwasserversorgung (Fig. 1). Der ca. 200 m breite Streifen zwischen Elbe und Förderbrunnen besteht aus gelegentlich von Schafen beweidetem, ungedüngtem Grasland, während im restlichen Einzugsgebiet Ackerbau vorherrscht. Der wasserwirtschaftlich nutzbare, meist um 50 m mächtige Aquifer liegt in einer ca. 4 km breiten und 9 km langen Flussaue innerhalb der noch ausgedehnteren, vorwiegend durch glaziale Exaration gebildeten Elbtalwanne und besteht aus pleistozänen fluvioglazialen Sanden und Kiesen sowie holozänen Flussschottern und Auelehm mit vergleichsweise wenig variierenden Durchlässigkeiten um  $10^{-3}$  m/s (Fig. 2 und 3). Hauptmineral ist stets Quarz (bis zu 90 %), gefolgt von überwiegend kaolinisierten Feldspäten und Glimmer aus Quarziten, Grauwacken, Kieselschiefer, Rhyolithen und anderen Kristallingesteinen Böhmens und Sachsens. Unter den Tonmineralen finden sich auch eisenreiche Chlorite und Magnetit. Die quartären Schotter und das sehr geringdurchlässige Tertiär darunter sind kalkfrei. Die lokale Geologie wird ausführlich von L. EISSMANN & T. LITT (1994) und G. MALLÉN (1999) beschrieben.

Zahlreiche Grundwasserbeobachtungsbrunnen dienen der Überwachung des Zuflusses im Vorfeld der Fassungen, die jeweils aus einer Kette von vier bis sieben Förderbrunnen bestehen. In zwei, vom rechten Elbufer über den zentralen Brunnen einer Fassung bis zum westlichen Auenrand verlaufenden Profilen mit fünf Beprobungstiefen wird zusätzlich das Uferfiltrat erfasst (Fig. 1 bis 3). Anhand zeitlicher Variationen der  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werte und  $\text{Cl}^-$ -Konzentrationen im Uferfiltrat wurden dessen Anteile an der

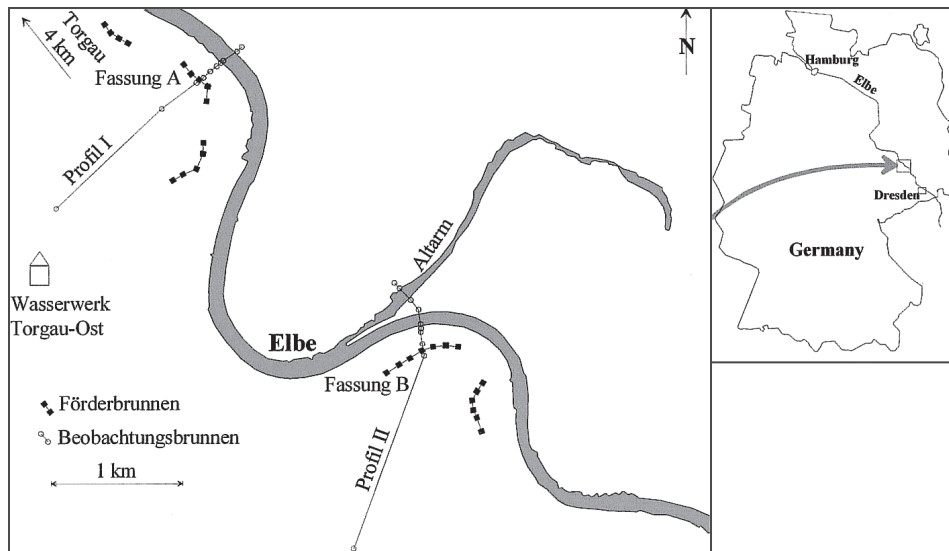


Fig. 1: Trinkwasserförderbrunnen und Messprofile am Wasserwerk Torgau-Ost, wenige Kilometer südöstlich von Torgau (Sachsen).  
Drinking water production wells and measuring profiles at the Torgau-Ost waterworks, located few kilometres southeast of Torgau (Saxony/Germany).

Gesamtförderung sowie nach unten zunehmende Fließzeiten zwischen einem Monat und einem Jahr und damit die Reaktionszeit bei Havarien im Fluss ermittelt (W. NESTLER et al., 1998). Die im Abstand von ca. 80 m angeordneten fünf aktiven Brunnen der Fassung A fördern durchschnittlich jeweils 250 m<sup>3</sup>/h Trinkwasser, die drei aktiven der Fassung B jeweils 150 m<sup>3</sup>/h.

Die Untersuchungen zur Hydrodynamik im Einzugsbereich der Förderbrunnen (W. NESTLER et al., 1996) zeigen, dass mit zunehmender geschichteter Aquiferheterogenität und steigender Förderleistung die Wahrscheinlichkeit wächst, dass rechtselbisches Grundwasser im unteren Aquiferbereich die Elbe bis zu den Förderbrunnen unterquert. Deren Verfilterung im unteren Aquiferdrift fördert dies zusätzlich. Aufgrund der hohen Förderraten in Fassung A und wenige Dezimeter mächtiger, als Zwischenstauer wirkender Schlufflinsen zwischen mittlerer und unterer Aquiferschicht, ist die Unterströmung im Profil I besonders stark ausgeprägt (Fig. 2). Da man zuvor die Elbe als Einzugsgebietsgrenze betrachtete, beschränkten sich alle Trinkwasserschutzmaßnahmen auf linkselbisches Gebiet.

Das Uferfiltrat und der landseitige Zustrom zu den Förderbrunnen lassen sich dem Ca/Mg-SO<sub>4</sub>/Cl-Typ zuordnen. Die medianen Konzentrationen von 1,32 mmol/l Ca<sup>2+</sup>, 0,41 mmol/l Mg<sup>2+</sup>, 0,59 mmol/l K<sup>+</sup>, 0,26 mmol/l Na<sup>+</sup>, 0,88 mmol/l SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und 0,68 mmol/l Cl<sup>-</sup> im Uferfiltrat entsprechen weitgehend denen des Elbwassers. Die in der Elbe enthaltenen Schwermetalle werden in der Kolmationszone des Flussbettes zurückgehalten und bei Hochwässern wieder weggeschwemmt. In den landseitigen Grundwässern der Elbtalwanne – vor allem in den durch hohe landwirtschaftliche Einträge der vergangenen Jahrzehnte belasteten oberen und mittleren Aquiferbereichen – sind die stark variierenden Hauptionenkonzentrationen in der Regel deutlich höher.

Im Uferfiltrat beider Profile lässt sich die komplexe Abfolge der Reaktions- und Abbauprozesse unter anthropogen veränderten Milieubedingungen – dank hoher Messstellendichte und genau bekannter Anfangskonzentrationen und -isotopenverhältnisse der Inhaltsstoffe – genauer nachvollziehen als im landseitigen Zustrom der Torgauer Fassungen oder im Fuhrberger Feld (J. BÖTTCHER et al., 1992a, 1992b). Bisherige hydrochemische Untersuchungen (W. NESTLER et al., 1998, T. GRISCHEK et al., 1998, T. GRISCHEK, 2003) konnten nicht klar zeigen, wo und in welchem Ausmaß die Uferfiltratzusammensetzung durch Zumischung von Inhaltsstoffen aus Grund- und Sickerwasser verändert wird und wo ohne derartige Zumischungen nur in situ stattfindende Prozesse für hydrochemische Veränderungen verantwortlich gemacht werden können. Dies ist jedoch eine wichtige Voraussetzung, um Redoxprozesse im Uferfiltrat, insbesondere verschiedene Formen der Denitrifikation, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>- und Fe(II)-Freisetzung, genauer identifizieren zu können. Dazu sollen durch Isotopenuntersuchungen Wässer und deren Inhaltsstoffe unterschiedlicher Herkunft und Genese differenziert werden. Ziel ist es

- Stoffeinträge von außen zu erkennen und soweit wie möglich zu quantifizieren sowie anschließend
- die im Uferfiltrat – teilweise auch im landseitigen Grundwasser – stattfindenden Redoxprozesse und deren Beeinflussung durch unterschiedliche Förderraten genauer zu beschreiben.

Diese Kenntnisse sollen es erleichtern, Steuerungsmaßnahmen zur nachhaltigen land- und wasserwirtschaftlichen Nutzung in Trinkwassereinzugsgebieten sowie Präventivmaßnahmen in anthropogen noch wenig beeinflussten Gebieten festzulegen.

## 2. Methodik

Die Parameter elektrische Leitfähigkeit, pH-Wert, Redoxpotential (Eh) und Sauerstoffgehalt ( $O_2$ ) wurden elektrochemisch im Gelände, die Hauptionen ( $Cl^-$ ,  $HCO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  u. a.) ionenchromatographisch und Eisen ( $Fe_{ges}$  bzw.  $Fe^{2+}$ ) kolorimetrisch und photometrisch im Labor bestimmt.

Das DIC ( $CO_2$ ,  $H_2CO_3$ ,  $HCO_3^-$ ) wurde im Gelände durch Zusatz von 30 ml 0,5 N  $Ba(OH)_2$ -Lösung je halbem Liter Wasserprobe bei pH 10–11 quantitativ als  $BaCO_3$  gefällt. Der  $\delta^{13}C_{DIC}$ -Wert des mit Phosphorsäure freigesetzten und kryogen gereinigten  $CO_2$  wurde massenspektrometrisch am Delta S (Finnigan-MAT) gemessen. Die Standardabweichung der Doppelbestimmung beträgt 0,1 ‰ PDB.

Nach Filtration (0,45  $\mu m$ ) des Wassers wurde das gelöste  $SO_4^{2-}$  bei pH 3–3,5 und ca. 70 °C durch Zugabe von 25 ml 0,5 N  $BaCl_2$ -Lösung quantitativ als  $BaSO_4$  gefällt. Der  $\delta^{34}S_{SO_4}$ -Wert wurde nach vollständiger Überführung des Sulfatschwefels zu  $SO_2$ -Gas durch Continuous Flow Combustion-Technik im IRMS Delta S (Finnigan-MAT) gemessen. Die thermische Zersetzung des  $BaSO_4$  mit  $V_2O_5$  im Überschuss (1 : 10) bei 900 °C erlaubt eine konstante  $^{18}O$ -Korrektur gegenüber der Masse 66 bei der  $\delta^{34}S$ -Bestimmung. Der Messfehler der Doppelbestimmung beträgt 0,2 ‰ CDT.

Das gelöste  $NO_3^-$  wurde durch ca. 5 g Devarda-Legierung zu  $NH_4^+$  reduziert und dieses durch Destillation der alkalischen Lösung über eine Kjeldahl-Apparatur in eine mit  $H_2SO_4$  angesäuerte Vorlage überführt. Das entstandene Ammoniumsulfat wurde getrocknet und gelangte anschließend online in den Elementanalysator Carlo Erba und weiter als  $N_2$  in den IRMS Delta C (Finnigan-MAT) zur  $\delta^{15}N$ -Bestimmung. Der analytische Fehler der Doppelbestimmung beträgt 0,5 ‰ air.

## 3. Ergebnisse und Diskussion

### 3.1. Einfluss von Zumischungen und Redoxreaktionen auf die $\delta^{13}C_{DIC}$ -Werte im Uferfiltrat

Das neugebildete Grundwasser weist  $\delta^{13}C_{DIC}$ -Werte um  $-19 \pm 1$  ‰ PDB auf, die im vollkommen silikatischen Aquifer der Elbtalwanne nahezu unverändert bleiben, wenn nicht Zumischungen karbonatreicher Tiefenwässer aus dem Permo-Trias unter der tertiären Aquiclude (wie in den Beobachtungsbrunnen I-7/5 und I-8/5 des Profil I), G. MALLÉN et al. (2005), oder Methanogenese (wie in I-1/4 und I-3/4) zur  $^{13}C$ -Anreicherung führen (Fig. 2). Das Uferfiltrat mit  $-13 \pm 1$  ‰ PDB unterscheidet sich in der Regel deutlich vom in der Elbtalwanne neugebildeten Grundwasser. Daher eignet sich der  $\delta^{13}C_{DIC}$  hervorragend zur Abgrenzung der Wasserkörper und Erkennung von Mischungsprozessen im Uferfiltrat-Randbereich.

Die  $\delta^{13}C_{DIC}$ -Verteilung zeigt deutlich, wie Elbwasser bei Fassungsbetrieb bis zum Zwischenstauer hinabströmt und rechtselbische Grundwässer erst im unteren Aquiferdrittel unter den Zwischenstauern zu den Förderbrunnen westlich der Elbe gelangen (Fig. 2). Die ungewöhnlich starke  $^{13}C$ -Anreicherung in Teufe 4, die wie ein kontinuierlich eingegebener Tracer verfolgt werden kann, erlaubt eine noch weitergehende Differenzierung und lässt erkennen, dass auch rechtselbisches Grundwasser aus der Schicht unmittelbar oberhalb der Zwischenstauer an der Elbunterströmung beteiligt ist. Die in Fig. 2 weiß und grau dargestellten elbunterströmenden Wasserkörper aus den Teufen 3 und 4

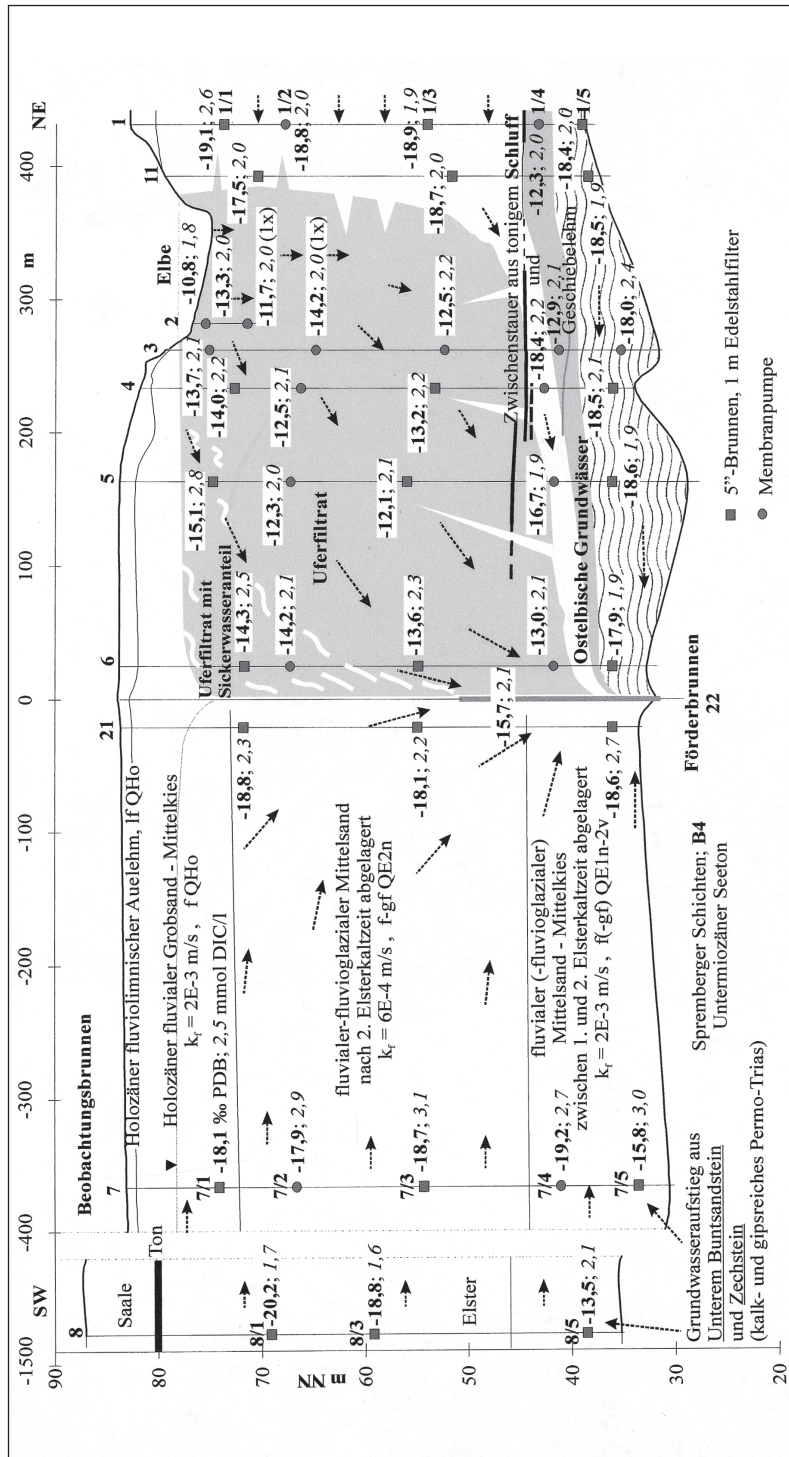


Fig. 2. Mittelwerte der  $\delta^{13}C_{DIC}$ -Werte (‰ PDB) und DIC-Konzentrationen (mmol/l) bei Betrieb der Fassung A (fünf Brunnen, jeweils 250 m<sup>3</sup>/h fördernd) spiegeln sehr gut die verschiedenen Wässer und deren Fließrichtungen im Profil I wider. Die Bezeichnung der Messpunkte in den fünf Tiefenstufen des hochdurchlässigen, sandig-kiesigen Quartärs ist an den Beobachtungsbrunnen 8, 7 und 1 erläutert. Mean  $\delta^{13}C_{DIC}$  values (‰ PDB) and DIC concentrations (mmol/l) during operation of production-well system A (five wells, each producing 250 m<sup>3</sup>/h) show very well the different waters and their flow pattern in profile I. The designation of measuring points in five depth levels of the highly permeable Quaternary sands and gravels is shown on the observation wells 8, 7 and 1.



enthalten hohe Jungwasseranteile (< 50 Jahre), wogegen das ostelbische Grundwasser der Teufe 5 (unterste Aquiferzone) überwiegend „tritiumalt“, d. h. älter als 50 Jahre ist (W. NESTLER et al., 1998).

Die  $^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ -Anreicherung in Teufe 4 ohne nennenswerte Änderung der  $\text{HCO}_3^-$ - und  $\text{CO}_2$ -Gehalte gegenüber dem umgebenden Grundwasser ist offenbar auf Methanogenese – möglicherweise in organikareichen Mikrahabitaten des Zwischenstauers – zurückzuführen. Die Methanogenese durch Fermentation und  $\text{CO}_2$ -Reduktion ist mit starker  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenfraktionierung verbunden, so dass nur ein geringer DIC-Anteil umgesetzt werden muss, um die in Teufe 4 beobachtete  $^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ -Anreicherung zu erreichen:

Fermentation:  $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$   
(Anreicherungsfaktor  $\epsilon_{\text{CH}_4\text{-CO}_2} = -40$  bis  $-50$  ‰; I. D. CLARK & P. FRITZ, 1997)

$\text{CO}_2$ -Reduktion:  $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$   
(Anreicherungsfaktor  $\epsilon_{\text{CH}_4\text{-CO}_2} = -60$  bis  $-90$  ‰; M. J. WHITICAR et al., 1986)

Die Reduktion von  $\text{SO}_4^{2-}$  durch Reaktion mit Methan oder während der Abbauprozesse gebildetem Wasserstoff führt zu außergewöhnlichem  $\text{H}_2\text{S}$ -Geruch am Brunnen I-1/4 und zur Absetzung ungewöhnlich  $^{34}\text{S}$ -armer Eisensulfide im dortigen Sediment (G. MALLÉN et al., 2005).

Bis auf I-11/1, wo sich bei Hochwässern ein Zustrom aus der Elbe bemerkbar macht, bleiben alle rechtselbischen Brunnen permanent frei von Uferfiltrat. Druckpotentialmessungen bestätigten die aus der Grundwasserbeschaffenheit abgeleiteten Strömungsverhältnisse (W. NESTLER et al., 1996).

Im Profil II (Fig. 3) behindern keine großflächigen Ton- und Schlufflinsen die vertikale Ausbreitung des Uferfiltrats, das daher bis zur Quartärbasis vorstößt und somit eine Elbunterströmung in der Profilebene verhindert. Lediglich an der Aquiferbasis (in II-4/5 und II-5/5) existieren Grundwasseranteile, die bei jeder Beprobung nachweisbar sind und sich nicht klar der linken oder rechten Elbseite zuordnen lassen. Die  $^{13}\text{C}$ -Abreicherung im Flussbett ist mit jener im Profil I vergleichbar und wie dort bleibt die Signatur in mittlerer Aquifertiefe bis zum Erreichen der Fassung nahezu unverändert.

In der mikrobiell hochaktiven aeroben Zone im Flussbett, die trotz geringer Kolmation als Kolmationszone bezeichnet wird, führt rasche Oxidation organischen Kohlenstoffs ( $\text{C}_{\text{org}}$ ) zu hohem  $\text{CO}_2$ -Druck und damit zum Rückgang

- der pH-Werte von durchschnittlich 7,5 in der Elbe auf ca. 7,1 im Uferfiltrat und
- der  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ -Werte von  $-10,8 \pm 1$  ‰ PDB in der Elbe auf  $-13 \pm 1$  ‰ im Uferfiltrat (Fig. 2 und 3).

Darunter bleiben die  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ -Werte nahezu konstant, da jenseits der Kolmationszone der biologische Umsatz unter anoxischen Bedingungen nur noch sehr gering ist. Trotz Bildung des isotopisch leichten DIC in der Kolmationszone bleibt das Uferfiltrat deutlich  $^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ -reicher als die umgebenden landseitigen Grundwässer. Bei einer  $\text{C}_{\text{org}}$ -Signatur von  $-27 \pm 2$  ‰ PDB beträgt der Anteil des aus der  $\text{C}_{\text{org}}$ -Oxidation hervorgegangenen sekundären DIC im Uferfiltrat ca.  $17 \pm 5$  %.

Die DOC-Konzentration sinkt von 5,5 auf ca. 3 mg/l – ohne sichtbare Änderungen der  $^{13}\text{C}$ - und  $^{14}\text{C}$ -Signatur (W. NESTLER et al., 1998) – und trägt damit zu etwa 30–60 % zur Bildung des sekundären DIC bei. Der Rest stammt zwangsläufig aus der Umsetzung partikulären organischen Kohlenstoffs. Dieser umfasst vom Fluss transportierte und an der Bodenmatrix sorbierte Kolloide, auf Biofilmen in situ herangewachsenes Material und ältere, schwer abbaubare syngesedimentäre organische Ablagerungen.

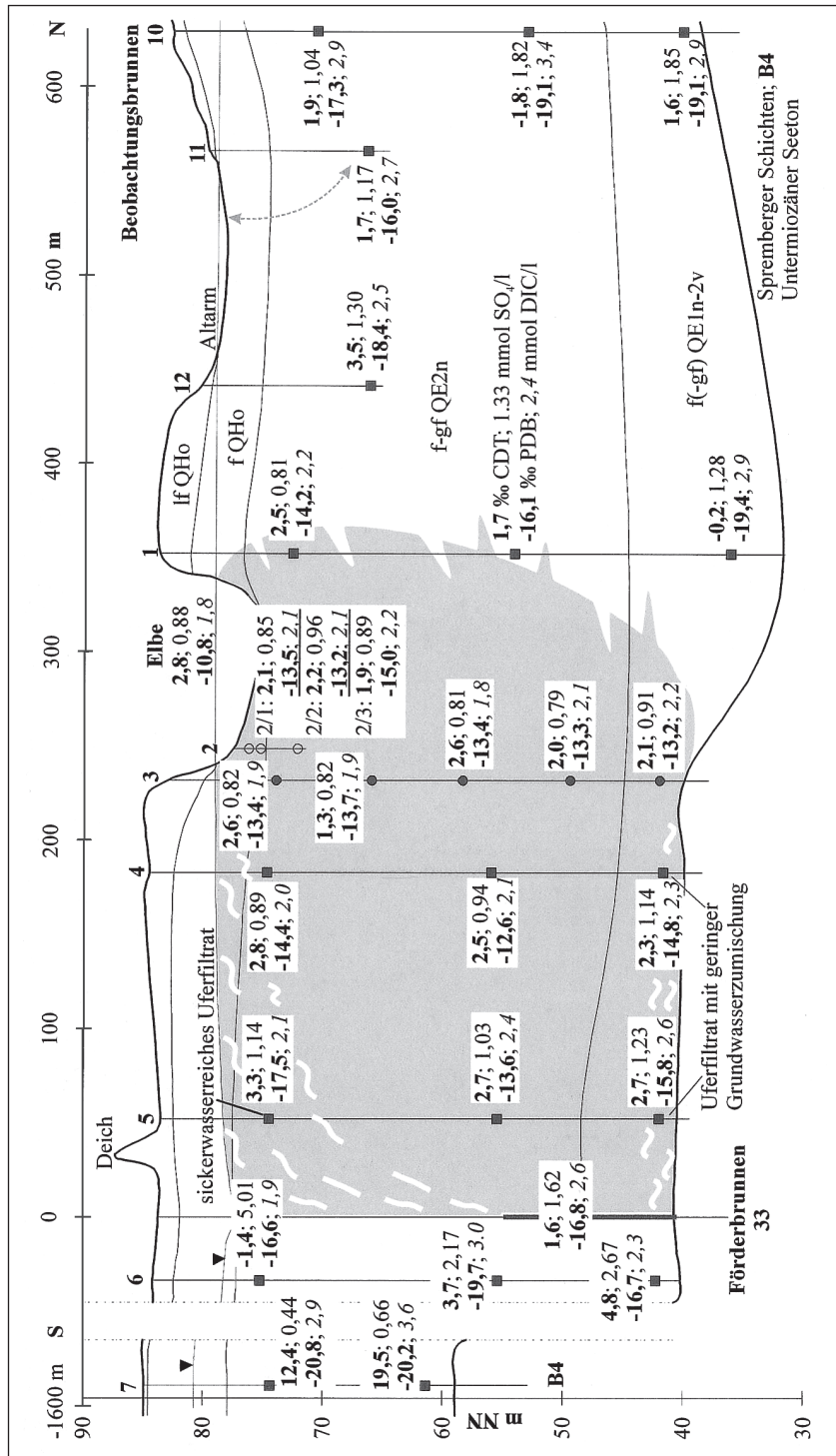


Fig. 3: Mittelwerte der  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ -Werte (‰ CDT) und  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentrationen (mmol/l) sowie der  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ -Werte (‰ PDB) und DIC-Konzentrationen (mmol/l) bei Betrieb der Fassung B im Profil II (drei Brunnen, jeweils 150 m<sup>3</sup>/h fördernd). Legende siehe Fig. 2.  
 Mean  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  values (‰ CDT) and  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations (mmol/l) along with  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  values (‰ PDB) and DIC concentrations (mmol/l) during operation of well system B in profile II (three wells, each producing 150 m<sup>3</sup>/h). Legend see fig. 2.

Wegen verringerter mikrobieller Aktivität in der Kolmationszone und rascherer Infiltration bei hohen Elbwasserständen weist im Winter und Vorfrühling infiltriertes Elbwasser um 1–3 ‰ höhere  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ -Werte als im Sommer gebildetes Uferfiltrat auf. Der DIC des Flusses ist nicht für die Schwankungen im Uferfiltrat verantwortlich, da er sich sogar schwach gegenläufig verhält, d. h. höhere  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ -Werte vorzugsweise im Sommer aufweist (G. MALLÉN, 1999).

Die jahreszeitlichen  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ -Schwankungen lassen sich bis in das tiefere, mehr als sechs Monate alte Uferfiltrat hinabverfolgen – weiter als die bisher zu Fließzeit-Bestimmungen herangezogenen  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Variationen der Elbe (R. TRETIN et al., 2000). Hingegen sind die saisonalen Unterschiede in den Konzentrationen des DIC oder seiner Kompartimente vernachlässigbar gering.

### 3.2. Sickerwasser-Zumischungen im oberflächennahen Uferfiltrat

#### Sulfat

Das Quartär der Elbtalwanne enthält durchschnittlich nur 150 ppm schwer abbaubares  $\text{C}_{\text{org}}$  mit einem S:C-Verhältnis kleiner als 1:100 (H. NIELSEN et al., 1991), so dass keine signifikante  $\text{SO}_4^{2-}$ -Bildung durch Oxidation organischen Schwefels in der gesättigten Zone zu erwarten ist. Selbst die intensiven Umsetzungsprozesse in der Kolmationszone haben keinen sichtbaren Einfluss auf die  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentration und  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Isotopensignatur. Daher lässt sich die erhebliche  $\text{SO}_4^{2-}$ -Zunahme ohne wesentliche  $\delta^{34}\text{S}$ -Änderung im oberen Uferfiltrat ausschließlich auf Einträge aus der ungesättigten Zone zurückführen, obwohl die Wiesen zwischen Elbe und Fassungen nicht gedüngt werden. Bei einfacher Zwei-Komponenten-Mischung gilt für die Signatur des Sickerwasser- $\text{SO}_4^{2-}$ :

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4, \text{Perkolat}} = \delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4, \text{Elbe}} + [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{Br.}} \cdot \frac{\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4, \text{Br.}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4, \text{Elbe}}}{[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{Br.}} - p_E \cdot [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{Elbe}}} \text{ [‰ CDT]},$$

mit

Br. – Beobachtungsbrunnen im oberen Uferfiltrat,

$p_E$  – Elbwasseranteil.

Geht man in den betroffenen Beobachtungsbrunnen (I-5/1, I-6/1, II-5/1) von einem Elbwasseranteil  $p_E = 90 \pm 5$  Vol.-% aus, so ergeben sich  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte von  $+1 \pm 4$  ‰ CDT für das Sickerwasser- $\text{SO}_4^{2-}$ . Trotz der durch zeitliche Variationen und Fehlerfortpflanzung hervorgerufenen Ungenauigkeiten, lässt die Signatur die Herkunft des Schwefels erkennen. Die  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ -Werte liegen im Durchschnitt nahe jener  $+1 \pm 2$  ‰ CDT, die sowohl für den Bodenschwefel (B. MAYER, 1993, K. KNIEF, 1998) als auch für den durch Braunkohleverbrennung freigesetzten Schwefel (H. NIELSEN et al., 1991) ermittelt wurden. In der Region führte intensive Braunkohleverbrennung bis 1991 zu extrem hoher atmosphärischer S-Deposition, die sich in den Böden akkumulierte und noch immer mehrere mmol/l  $\text{SO}_4^{2-}$  in das Sickerwasser entlässt. Daher bewirkt jede Sickerwasser-Zumischung von nur wenigen Vol.-% eine erhebliche  $\text{SO}_4^{2-}$ -Zunahme im oberen Uferfiltrat.

Ähnliche  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte (0 bis +4 ‰ CDT) im jungen  $\text{SO}_4^{2-}$ -reichen landseitigen Grundwasser der Aue lassen darauf schließen, dass dieser S-Anteil auch unter den landwirtschaftlichen Nutzflächen gegenüber dem Mineraldünger- $\text{SO}_4^{2-}$  (mit größtenteils +8 bis +12 ‰ CDT) stark dominiert (G. MALLÉN, 1999).



## Nitrat

Eine ufernahe Kette dicht aufeinanderfolgender, 2–5 m unter dem Grundwasserspiegel verfilterter Beobachtungsbrunnen innerhalb des Profil I lässt schon nach kurzer Fließstrecke  $\text{NO}_3^-$ -Zumischungen erkennen. Zunächst führt heterotrophe Denitrifikation (Tab. 1) in und unter der Kolmationszone zu einer  $^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ -Anreicherung um 20–30 % gegenüber der Elbe, in der die Konzentration und Signatur am Beprobungsstichtag nahe des Jahresdurchschnitts von  $0,34 \pm 0,05 \text{ mmol/l NO}_3^-$  und  $8,0 \pm 1,7 \text{ ‰ air lag}$ . Doch schon 30 m vom Elbufer entfernt zeigen steigende  $\text{NO}_3^-$ -Konzentrationen bei gleichzeitiger  $^{15}\text{N}$ -Abreicherung einen die Denitrifikation überkompensierenden Eintrag isotopisch leichteren Nitrats aus der ungesättigten Zone (Fig. 4).

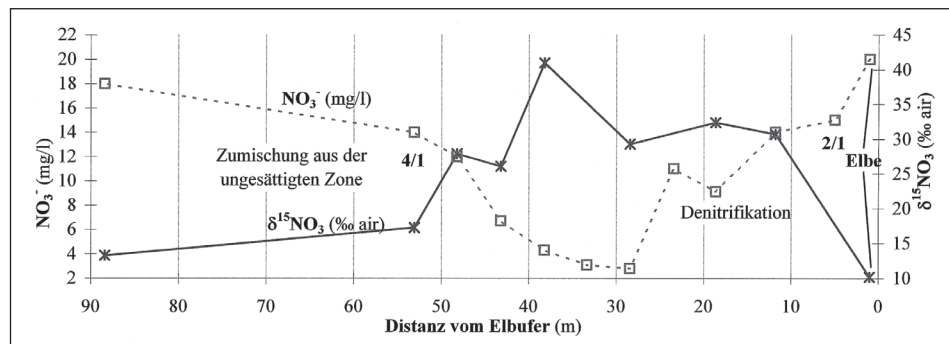


Fig. 4:  $\text{NO}_3^-$ -Konzentrationen und  $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ -Werte in der oberen ufernahen Infiltrationsmessstrecke des Profil I.  
 $\text{NO}_3^-$  concentrations and  $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$  values in the upper infiltration section of profile I close to the river bank.

### 3.3. Oxidation reduzierten anorganischen Schwefels (RIS)

Solange die anthropogenen Einflüsse noch gering sind, werden die im Grundwasser gelösten Elektronen( $e^-$ )-Akzeptoren mit abnehmenden freien Reaktionsenthalpien entlang des Fließpfades und mit zunehmender Tiefe nach der in Tab. 1 dargestellten Reihenfolge reduziert. Als  $e^-$ -Donator wirkt dabei fester organischer Kohlenstoff, d. h. bei der Grundwasserneubildung eingetragenes, an die Bodenmatrix sorbiertes DOC und noch schwerer abbaubare Überreste sedimentären organischen Kohlenstoffs (SOC) (Tab. 1).

Diese Reaktionen können nicht nur nacheinander, sondern auch gleichzeitig nebeneinander stattfinden, wenn der Abbau eines  $e^-$ -Akzeptors in organikareichen Mikrohabitaten weiter fortgeschritten ist als in den umgebenden Makroporen. Sobald sich mit tiefer vordringenden  $e^-$ -Akzeptoren die Redoxzonen verschieben, wird die durch  $\text{C}_{\text{org}}$  kontrollierte ursprüngliche Abfolge der Umsetzungsprozesse von Reaktionen überdeckt, die die wesentlich reaktiveren Sulfide als alternativen  $e^-$ -Donator nutzen.

#### 3.3.1. Sulfidoxidation durch autotrophe Denitrifikation infolge starker Trinkwasserförderung im Profil I

Das Uferfiltrat des Profil I enthält unterhalb der Teufe 1 deutlich mehr  $\text{SO}_4^{2-}$  (meist  $> 1 \text{ mmol/l}$ ) als die Elbe ( $0,88 \pm 0,11 \text{ mmol/l}$ ; Fig. 5, 6), obwohl keinerlei Einflüsse aus der ungesättigten Zone nachweisbar sind. Die entlang der Fließstrecke des Uferfiltrats mit zunehmender Tiefe und Annäherung an Förderbrunnen 22 steigenden  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentrationen

Tab. 1: Für die Grundwasserevolution unter natürlichen stabilen Milieubedingungen charakteristische Reduktionsabfolge. Die Reaktionsenthalpien ( $\Delta G_r^0$ ) der bakteriellen Redoxreaktionen sind auf 1 mol des Elektronen-Donators (e-D.) bzw. des Elektronen-Akzeptors (e-A.) normiert (kJ/mol CH<sub>2</sub>O bzw. kJ/mol O<sub>2</sub>). Verändert aus W. LEUCHS & P. OBERMANN (1992) mit freien Bildungsenthalpien ( $G_f^0$ ) der einzelnen Reaktionspartner aus L. SIGG & W. STUMM (1996).  
*Reduction sequence characteristic for groundwater evolution under natural, stable environmental conditions. The reaction enthalpies ( $\Delta G_r^0$ ) for the bacterial redox reactions are normalized to 1 mol of the electron donor (e-D.) or the electron acceptor (e-A.) (kJ/mol CH<sub>2</sub>O or kJ/mol O<sub>2</sub>). The table is modified after W. LEUCHS & P. OBERMANN (1992) with the free formation enthalpies ( $G_f^0$ ) for each reaction partner from L. SIGG & W. STUMM (1996).*

e-Akzeptor	Reaktion	$\Delta G_r^0$ (kJ/mol)	
		e-D.	e-A.
O <sub>2</sub> -Reduktion	CH <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub> → CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	-502	-502
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -Reduktion	5CH <sub>2</sub> O + 4NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> → 2N <sub>2</sub> + 4HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + CO <sub>2</sub> + 3H <sub>2</sub> O	-472	-590
Mn(IV)-Reduktion	CH <sub>2</sub> O + 3CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + 2MnO <sub>2</sub> → 2Mn <sup>2+</sup> + 4HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-323	-162
Fe(III)-Reduktion	CH <sub>2</sub> O + 7CO <sub>2</sub> + 4Fe(OH) <sub>3</sub> → 4Fe <sup>2+</sup> + 8HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 3H <sub>2</sub> O	-194	-48
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -Reduktion	CH <sub>2</sub> O + ½SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> → ½H <sub>2</sub> S + HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-99	-197
CH <sub>4</sub> -Bildung (Fermentation)	CH <sub>2</sub> O → ½CH <sub>4</sub> + ½CO <sub>2</sub>	-93	

trationen können aufgrund der damit verbundenen <sup>34</sup>S-Abreicherung auf die Oxidation reduzierten anorganischen Schwefels (RIS) zurückgeführt werden, der in ehemals SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-reduzierender Tiefenzone feindispers verteilt vorliegt. Die SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Konzentrationsanstiege und gleichzeitigen δ<sup>34</sup>S-Rückgänge im Uferfiltrat korrespondieren gut miteinander, wenn man für die Sulfide und das ohne wesentliche Isotopenfraktionierung daraus hervorgehende sekundäre SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> die Signatur des aus dem mittleren Aquiferbereich extrahierten, überwiegend als RIS vorliegenden, sedimentären Gesamtschwefels zugrundelegt (-20 bis -15 ‰ CDT; G. MALLÉN, 1999, G. MALLÉN et al., 2005).

Die Isotopenverhältnisse und Konzentrationen des Sulfats zeigen, dass die Sulfidoxidation unterhalb der Teufe 1 einsetzt – wo infolge der anhaltenden Trinkwasserförderung nur schweroxidierbare Sulfide zurückgeblieben sein dürften – und der überwiegende Teil des isotopisch leichten sekundären Sulfats aus der Zone zwischen zweiter und dritter Filtertiefe stammt, in der gleichzeitig Restnitrat abgebaut wird. Mit Annäherung an die Fassung stößt das Restnitrat tiefer in den Aquifer vor und gelangt im Zentrum des Absenkrichters durch rasche vertikale Strömung sogar bis in den Förderbrunnen 22 (Fig. 7). In Förderbrunnen 33 (Profil II) lässt sich wegen geringerer Förderleistung nur selten Nitrat nachweisen (Fig. 8). Gelangt bei verringerter mikrobieller Aktivität im Winter mehr NO<sub>3</sub><sup>-</sup> durch die Kolmationszone in den Aquifer, so steigt der Anteil sekundären Sulfats in Profil I um bis zu 30 % über den Jahresdurchschnitt.

Aufgrund völliger O<sub>2</sub>-Freiheit unterhalb der Teufe 1 kann die Oxidation der überwiegend an Eisen gebundenen Sulfide im Wesentlichen auf autotrophe Denitrifikation, entsprechend der vereinfachten Reaktionsgleichungen a)–d) in Tab. 2, zurückgeführt werden (J. BÖTTCHER et al., 1992b). Sulfidoxidation durch autotrophe Denitrifikation kann nur im Nahbereich der mit hoher Leistung fördernden Fassung A (Profil I, Fig. 5) nachgewiesen werden.

Die stöchiometrische Übereinstimmung zwischen NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Abbau und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Zunahme unterhalb der Teufe I bestätigt, dass der reaktionsträge C<sub>org</sub> dort – anders als in der Kolmationszone – keinen nennenswerten e<sup>-</sup>-Beitrag zur NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Reduktion leistet. Anhand des

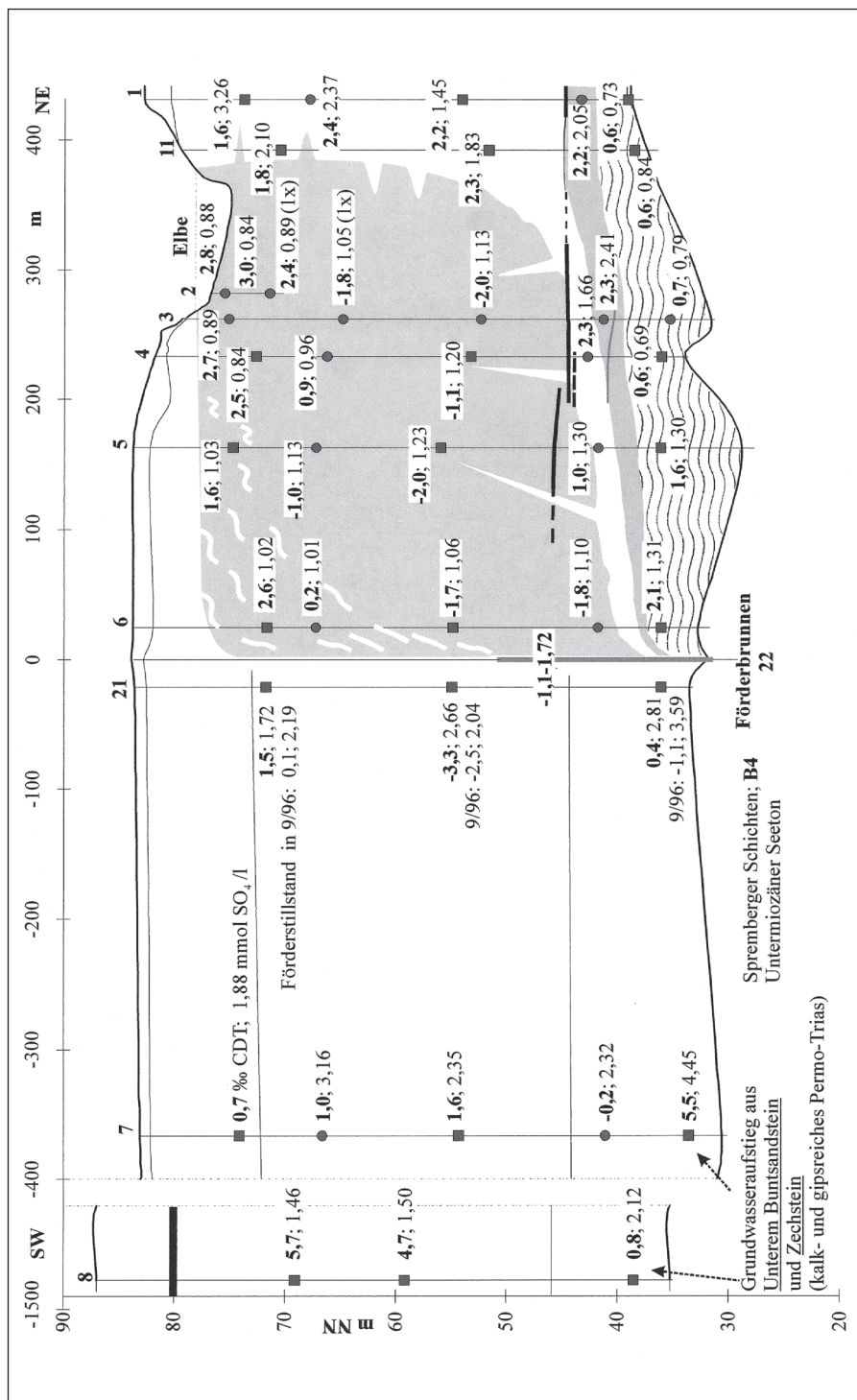


Fig. 5. Mittlere  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte (‰ CDT) und  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentrationen (mmoll) im Profil I. Legende siehe Fig. 2.  
 Mean  $\delta^{34}\text{S}$  values (‰ CDT) and  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations (mmoll) in profile I. Legend see fig. 2.

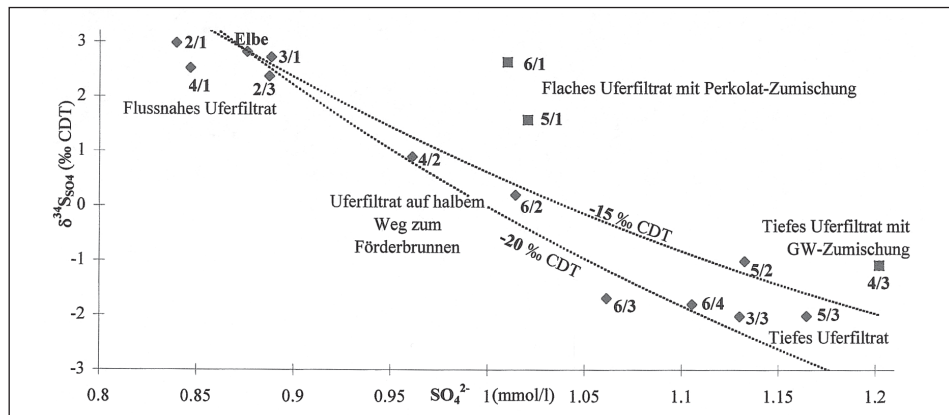


Fig. 6: Mittlere  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ -Werte und  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentrationen im Uferfiltrat des Profil I, verglichen mit dem zu erwartenden  $\delta^{34}\text{S}$ -Rückgang bei Zumischung von sekundärem  $\text{SO}_4^{2-}$  sulfidischer Herkunft mit  $-20$  bis  $-15$  ‰ CDT.  
 Mean  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  values and  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations in the river bank filtrate of profile I, compared with the expected  $\delta^{34}\text{S}$  decline occurring during admixture of secondary  $\text{SO}_4^{2-}$  of sulphide origin at values of  $-20$  or  $-15$  ‰ CDT.

$^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  kann dies nicht überprüft werden, da auch bei völliger Reduktion des Restnitrates durch  $\text{C}_{\text{org}}$  zu wenig isotopisch leichtes DIC gebildet würde.

In der Anfangsphase – nach Einstellung des oxidierenden Milieus – werden die im Vergleich zu den Disulfiden vermutlich geringer konzentrierten, leichter oxidierbaren Monosulfide bevorzugt umgesetzt und dürften daher zunächst überproportional zur Bildung sekundären Sulfats beitragen (Tab. 3/a).

Dieser Anteil kann nicht abgeschätzt werden, da sich die stöchiometrischen Verhältnisse zwischen abgebautem  $\text{NO}_3^-$  und neugebildetem  $\text{SO}_4^{2-}$  bei Mono- und Disulfidoxidation sehr ähneln und die Konzentrationen in der Elbtalwanne zeitlich zu stark variieren.

Auf vergleichbare Oxidation des selteneren MnS (Albandit), dessen freie Bildungsenthalpie  $-218,1$  kJ/mol beträgt (L. STGG & W. STUMM, 1996), dürften mit Fe(II) positiv korrelierende geringe Mn(II)-Gehalte zurückzuführen sein. In den landseitigen Grundwässern beträgt der Mn(II)-Gehalt meist 3–5 % des Fe(II)-Gehaltes. Lediglich in Jahrhunderte bis wenige Jahrtausende altem Grundwasser der Dahleener Heide (südwestlich der Profile) erreicht der Mn(II)-Gehalt bis zu 16 % des Fe(II)-Gehaltes, da durch  $\text{SO}_4^{2-}$ -Reduktion gebildete Sulfide bevorzugt an Fe(II) gebunden ausfallen.

Die trotz nachweisbarer Sulfidoxidation sehr geringen Gesamteisenkonzentrationen in Teufe 2 und I-6/3 zeigen, dass das nach Tab. 2/a oder 3/a freigesetzte Fe(II) fast vollständig wieder ausfällt. Es ist wegen des in dieser Zone noch vorhandenen  $\text{NO}_3^-$  in einen weiteren Denitrifikationsprozess nach Tab. 2/b involviert. Beide Reaktionen können durch autochthone Thiobacilli, die ihre Energie chemolithoautotroph durch Sulfid- und Fe(II)-Oxidation gewinnen, beschleunigt werden. Treffen bisherige Hinweise zu, wonach die anorganische Pyritoxidation durch  $\text{NO}_3^-$  im anoxischen Milieu nicht möglich zu sein scheint (C. A. J. APPELO & D. POSTMA, 1996), müssen die Reaktionen – wenn sie sich nicht auf Monosulfide beschränken sollen – zwangsläufig mikrobiell katalysiert werden, z. B. die Sulfidoxidation durch *Thiobacillus denitrificans* und die nachfolgende Fe(II)-Oxidation durch *Gallionella ferruginea* (J. GOUY et al., 1984, J. BÖTTCHER et al., 1992b).

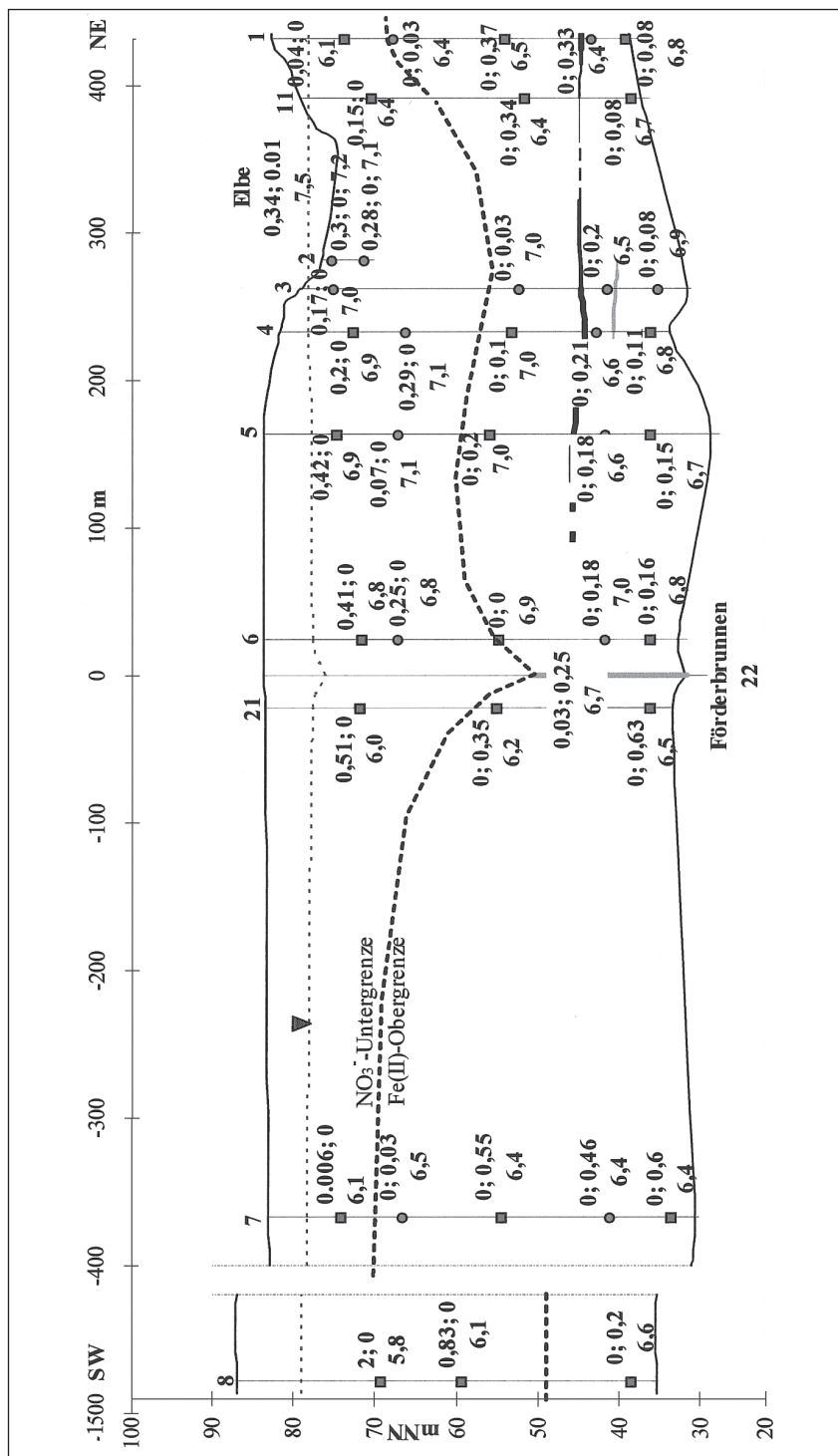


Fig. 7: Mittlere  $\text{NO}_3^-$ - und  $\text{Fe}_{\text{ges}}$ -Konzentrationen (mmoll) und pH-Werte in Profil I. „0“ kennzeichnet Konzentrationen unter der Nachweisgrenze (<1 mg/l bzw. <0,016 mmoll  $\text{NO}_3^-$  und <0,1 mg/l bzw. <0,002 mmoll  $\text{Fe}_{\text{ges}}$ ). Legende siehe Fig. 2.  
 Mean  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{Fe}_{\text{total}}$  concentrations (mmoll) and pH values in profile I. „0“ describes concentrations at values below the detection limit (<1 mg/l or <0.016 mmoll  $\text{NO}_3^-$  and <0.1 mg/l or <0.002 mmoll  $\text{Fe}_{\text{total}}$ ). Legend see fig. 2.



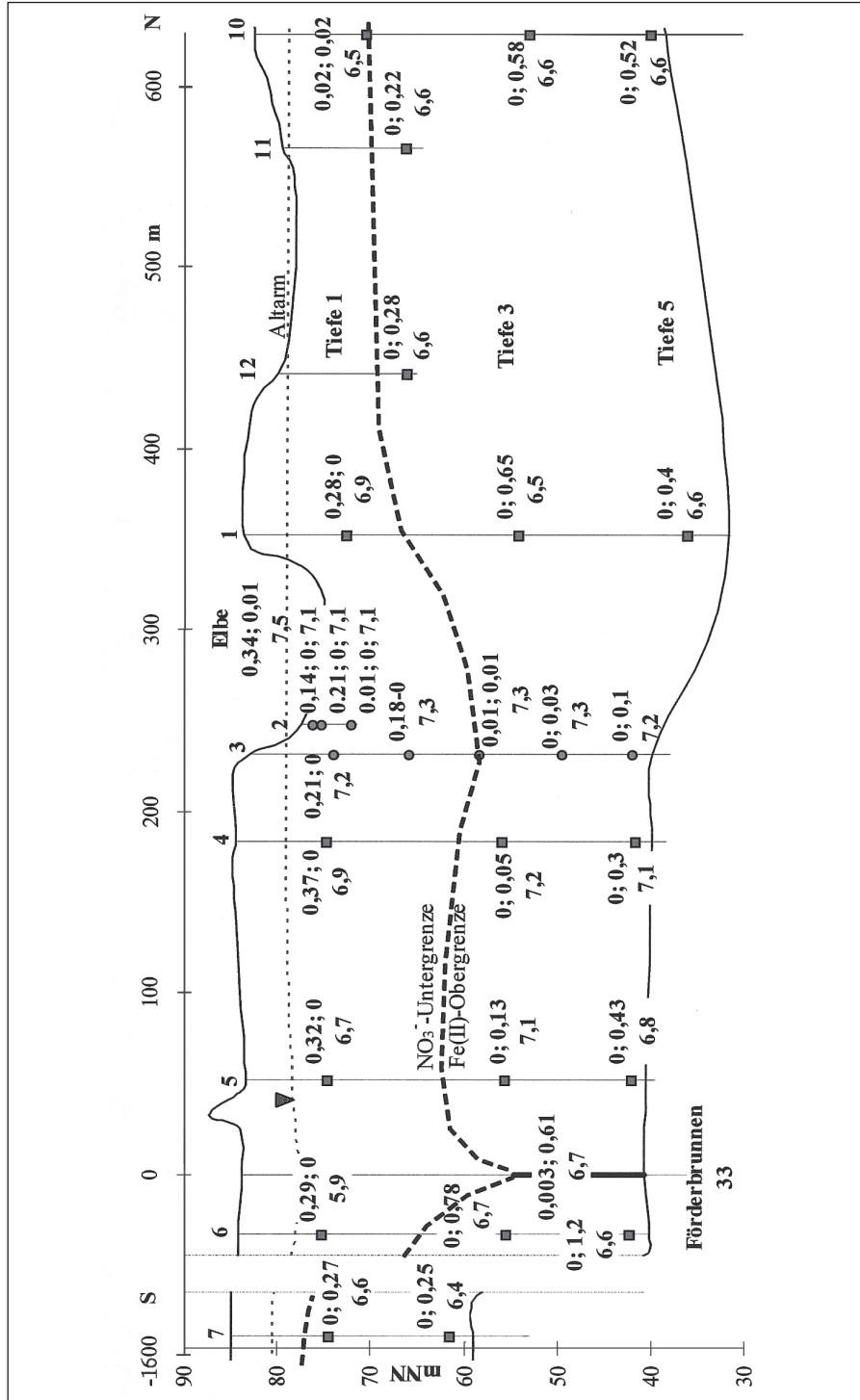


Fig. 8. Mittlere  $\text{NO}_3^-$ - und  $\text{Fe}_{\text{red}}$ -Konzentrationen (mmol/l) und pH-Werte in Profil II. Legende siehe Fig. 2.  
 Mean  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{Fe}_{\text{red}}$  concentrations (mmol/l) and pH values in profile II. Legend see fig. 2.



Tab. 2: Reaktionsenthalpien ( $\Delta G_r^0$ ) für die durch Absenkung der Redoxzonen ausgelösten Sulfidoxidationen in aufeinanderfolgenden Aquifertiefen. Die  $\Delta G_r^0$ -Werte sind auf jeweils 1 mol des  $e^-$ -Donators ( $e^-$ -A.) bzw. des  $e^-$ -Akzeptors ( $e^-$ -A.) normiert. Freie Bildungsenthalpien ( $G_f^0$ ) der einzelnen Reaktionspartner aus L. SIGG & W. STUMM (1996). <sup>1)</sup> – Die  $G_f^0$ -Werte betragen  $-160,2$  kJ/mol für Pyrit und  $-158,4$  kJ/mol für Markasit. <sup>2)</sup> – Die thermodynamische Stabilität der Eisen(III)(hydr)oxide hängt von deren Entstehungsweise, Alter und molekularer Oberfläche ab. Die sowohl für Eisen(hydr)oxide der Stöchiometrie von Hämatit ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) als auch Goethit ( $\alpha$ -FeOOH) gültigen Werte von  $K = [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3$  variieren von  $10^{-37,3}$  bis  $10^{-43,7}$  und somit entsprechende  $G_r^0$ -Werte für FeOOH(s) von  $-452$  bis  $-489$  kJ/mol und für Fe(OH)<sub>3</sub> von  $-692$  bis  $-729$  kJ/mol. Weitere typische Eisen(III)(hydr)oxide sind Maghemit ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und Lepidokrocit ( $\gamma$ -FeOOH).

Reaction enthalpies ( $\Delta G_r^0$ ) for sulphide oxidation processes occurring at subsequent aquifer depths, caused by the downward movement of redox zones. The  $\Delta G_r^0$  values are standardized to 1 mol of the  $e^-$  donor ( $e^-$ -D.) or  $e^-$  acceptor ( $e^-$ -A.) respectively. The free formation enthalpies ( $G_f^0$ ) for each single reaction partner are obtained from L. SIGG & W. STUMM (1996). <sup>1)</sup> – The  $G_f^0$  values are  $-160,2$  kJ/mol for pyrite and  $-158,4$  kJ/mol for marcasite. <sup>2)</sup> – The thermodynamic stability of the iron(III) (hydr)oxides depends on their way of formation, age and molecular surface. The values of  $K = [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3$ , valid for iron(hydr)oxides with the stoichiometry of Hämatite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and Goethit ( $\alpha$ -FeOOH), vary from  $10^{-37,3}$  to  $10^{-43,7}$  and thus corresponding  $G_r^0$  values for FeOOH(s) vary from  $-452$  to  $-489$  kJ/mol and for Fe(OH)<sub>3</sub> from  $-692$  to  $-729$  kJ/mol. Further typical iron(III)(hydr)oxides are maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and lepidocrocite ( $\gamma$ -FeOOH).

	Reaktion	$\Delta G_r^0$ (kJ/mol)	
		$e^-$ -D.	$e^-$ -A.
a) Sulfidoxidation <sup>1)</sup>	$5\text{FeS}_2 + 14\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ \rightarrow 5\text{Fe}^{2+} + 10\text{SO}_4^{2-} + 7\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-1119	-425
b) Fe(II)-Oxidation	$5\text{Fe}^{2+} + \text{NO}_3^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 5\text{Fe}^{3+} + \frac{1}{2}\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	-46	-229
	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeOOH} + 3\text{H}^+$	-10	-10
c) $\Sigma$ Fe(II)-Oxidation <sup>2)</sup>	$5\text{Fe}^{2+} + \text{NO}_3^- + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{FeOOH}$ (Goethit) $+ \frac{1}{2}\text{N}_2 + 9\text{H}^+$	-55	-277
d) Gesamtreaktion	$\text{FeS}_2 + 3\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeOOH} + 2\text{SO}_4^{2-} + 1,5\text{N}_2 + \text{H}^+$	-1247	-416
e) Fe(III)-Reduktion	$\text{FeS}_2 + 14\text{Fe}^{3+} + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 15\text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+$	-550	-39

Das fast völlige Fehlen von Fe(II) im NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-haltigen Uferfiltrat lässt auf bevorzugte Reaktion des NO<sub>3</sub><sup>-</sup> mit Fe(II) schließen. Gegenüber Sulfid, dessen Oxidationsstufe um 8 steigt, tritt der  $e^-$ -Beitrag durch Fe(II)-Oxidation und erst recht die dabei freigesetzte Energie in den Hintergrund (Tab. 2), d. h. diese Reaktion ist thermodynamisch wesentlich ungünstiger als die Oxidation vorhandener Sulfide, wird aber wegen geringerer erforderlicher Aktivierungsenergie vorgezogen.

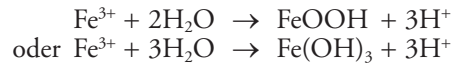
Tab. 3: Reaktionsenthalpien ( $\Delta G_r^0$ ) für die Oxidation von FeS ( $G_f^0$  ca.  $-200 \pm 10$  kJ/mol).  $\Delta G_r^0$ -Werte sind auf jeweils 1 mol des  $e^-$ -Donators ( $e^-$ -D.) bzw. des  $e^-$ -Akzeptors ( $e^-$ -A.) normiert. Freie Bildungsenthalpien ( $G_f^0$ ) der einzelnen Reaktionspartner aus L. SIGG & W. STUMM (1996).

Reaction enthalpies ( $\Delta G_r^0$ ) for the oxidation of FeS ( $G_f^0$  about  $-200 \pm 10$  kJ/mol).  $\Delta G_r^0$  values are normalized to 1 mol of the  $e^-$  donor ( $e^-$ -D.) or  $e^-$  acceptor ( $e^-$ -A.) respectively. Free formation enthalpies ( $G_f^0$ ) for each single reaction partner are obtained from L. SIGG & W. STUMM (1996).

	Reaktion	$\Delta G_r^0$ (kJ/mol)	
		$e^-$ -D.	$e^-$ -A.
a) Sulfidoxidation	$5\text{FeS} + 8\text{NO}_3^- + 8\text{H}^+ \rightarrow 5\text{Fe}^{2+} + 5\text{SO}_4^{2-} + 4\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	-635	-397
c) Fe(II)-Oxidation	$5\text{Fe}^{2+} + \text{NO}_3^- + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{FeOOH}$ (Goethit) $+ \frac{1}{2}\text{N}_2 + 9\text{H}^+$	-55	-277
d) Gesamtreaktion	$5\text{FeS} + 9\text{NO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{FeOOH} + 5\text{SO}_4^{2-} + \frac{1}{2}\text{N}_2 + \text{H}^+$	-691	-384
e) Fe(III)-Reduktion	$\text{FeS} + 8\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 9\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+$	-269	-34



Anders als bei der  $H^+$  freisetzenden Sulfidoxidation durch atmosphärischen  $O_2$  kommt es bei der Denitrifikation nach Tab. 2/a zu einem pH-Anstieg. Erst wenn das nach Tab. 2/b gebildete Fe(III) vorwiegend als Goethit ( $FeOOH$ ) oder amorphes Eisenhydroxid ( $Fe(OH)_3$ ) ausfällt, reguliert sich der pH (J. BÖTTCHER et al., 1992b, F. WISOTZKY, 1994, L. SIGG & W. STUMM, 1996):



Dieses durch Eisen freigesetzte  $H^+$  führt in der Gesamtreaktion schließlich zum pH-Rückgang, wenn man Fe(II)-Oxidation und -Fällung zusammenfasst und von Goethit als Bildungsprodukt der Fe(III)-Fällung ausgeht (Tab. 2/c).

Die offensichtlich unmittelbar aufeinanderfolgenden Reaktionen autotrophe Denitrifikation, Eisenoxidation und -fällung (wieder ausgehend von Goethit als Fällungsprodukt) lassen sich ebenfalls zusammenfassen (Tab. 2/d). Nach den stöchiometrischen Verhältnissen dieser Gesamtreaktion, bewirkt die  $SO_4^{2-}$ -Zunahme um ca. 0,3 mmol/l zwischen Elbe und Teufe 3 im Profil I eine nur etwa 10 % der Säurekapazität des Uferfiltrats entsprechende Protonenfreisetzung, d. h. allein das im Wasser enthaltene  $HCO_3^-$  reicht zur Pufferung völlig aus.

Eine weitere  $NO_3^-$ -Reduktion entsprechend folgender Gesamtreaktion



ist kaum bedeutend, da sich im  $NO_3^-$ -freien Uferfiltrat (I-5/3 und I-6/4) nur ca. 10 % des in Teufe 1 vorhandenen  $NO_3^-$ -Stickstoffs als  $NH_4^+$  wiederfindet.

Ähnlich wie im sickerwasserbeeinflussten Uferfiltrat der Teufe 1, sind die  $\delta^{34}S$ -Werte in I-4/3, seltener auch in I-5/3, höher als eine  $SO_4^{2-}$ -Zunahme durch Sulfidoxidation erwarten ließe (Fig. 5 und 6). Dort verursachen gelegentliche Beimischungen rechtselbischen Grundwassers der Teufe 4 – mit hohen Gehalten isotopisch schwereren Sulfats – bis zu 30 % der Konzentrationszunahme, was weitere Schwankungen der Isotopenverhältnisse im tiefen Uferfiltrat bewirkt. Messpunkt I-3/3 lässt keine Grundwasserzumischung erkennen, da dort nur zwei Messungen durchgeführt werden konnten, jeweils zu Zeitpunkten als der Einfluss rechtselbischen Grundwassers gering war. Im Gegensatz zum  $SO_4^{2-}$  lässt das DIC keine Grundwasserreste erkennen, da sich die  $\delta^{13}C_{DIC}$ -Werte im Uferfiltrat und in Teufe 4 – wo Methanogenese zur  $^{13}C$ -Anreicherung führte (Kap. 3.1.) – kaum voneinander unterscheiden.

Noch stärker als das Uferfiltrat wird das fassungsnahe landseitige Grundwasser in I-21/3 durch Sulfidoxidation beeinflusst. Die zeitlich stark variierende, hohe Konzentration isotopisch leichten Sulfats weist dort – wie im Uferfiltrat – auf durch  $NO_3^-$ -Eintrag ausgelöste Sulfidoxidation in ehemals  $SO_4^{2-}$ -reduzierendem Milieu hin (Tab. 4).

Betrachtet man die mittleren  $SO_4^{2-}$ -Konzentrationen und  $\delta^{34}S$ -Werte in I-7/1 und I-21/1 als annähernde Anfangszusammensetzung, ergeben einfache Zwei-Komponenten-

Tab. 4: Mittelwerte und Streuungen der Einzelwerte ( $1\sigma$ ) aus Beprobungen bei Fassungsbetrieb (jeweils  $n = 3$ ).  
Mean values and single value standard deviations ( $1\sigma$ ) from samplings performed during production-wells operation ( $n = 3$  in each case).

Messpunkt	$\delta^{34}S$ (‰ CDT)	$SO_4^{2-}$ (mmol/l)
I-7/1	$0,7 \pm 0,5$	$1,88 \pm 0,23$
I-21/1	$1,5 \pm 0,7$	$1,73 \pm 0,69$
I-21/3	$-3,3 \pm 1,1$	$2,67 \pm 0,96$

Mischungsrechnungen – analog zur Gleichung in Kap. 3.2. und mit dem Volumenanteil  $p_1 = 1$  (da das durch Sulfidoxidation vor I-21/3 gebildete  $\text{SO}_4^{2-}$  ohne Grundwasserverdrängung hinzukommt) – auch hier wieder  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte zwischen  $-15$  und  $-20$  ‰ CDT. Dies beweist die fast ausschließlich sulfidische Herkunft des den Konzentrationsanstieg verursachenden sekundären Sulfats in I-21/3.

Die Ergebnisse stützen die aus Druckpotentialverteilungen und Temperaturschwankungen gezogene Schlussfolgerung, wonach I-21/3 oberflächennahes Grundwasser enthält, das mit starker Vertikalkomponente in den Absenktrichter des nur 21 m entfernten Förderbrunnen 22 hinabfließt. Gegen eine mehr oder weniger horizontale Anströmung von I-21/3 spricht auch, dass die Brunnen I-7/2 bis I-7/5 nicht als Anfangszusammensetzung in Betracht kommen.

### 3.3.2. Heterotrophe Denitrifikation bei geringerer Trinkwasserförderung im Profil II

Im Profil II, wo die Fassung B weniger als 40 % der Wassermenge von Fassung A fördert, lässt sich weder im Uferfiltrat noch im landseitigen Zustrom nennenswerte Sulfidoxidation durch Denitrifikation nachweisen, da das  $\text{NO}_3^-$  – infolge geringerer Fließgeschwindigkeit – noch vor Erreichen des sulfidführenden mittleren Aquiferbereichs vollständig heterotroph abgebaut wird (Fig. 8).

Aufgrund langsamen Zustroms von oben enthält Förderbrunnen 33 kein bzw. manchmal sehr wenig  $\text{NO}_3^-$  ( $< 0,008$  mmol/l). Eine Steigerung der Förderleistung und ein damit verbundener  $\text{NO}_3^-$ -Vorstoß in größere Tiefen würde wahrscheinlich auch im Profil II autotrophe Denitrifikation auslösen.

Beginnend ab 10 m (= Teufe 1), wo ursprünglich  $\text{SO}_4^{2-}$ -reduzierende Verhältnisse einsetzen, sind noch immer sedimentäre Sulfide vorhanden (G. MALLÉN, 1999, G. MALLÉN et al., 2005), doch aufgrund fast vollständigen Abbaus des leicht oxidierbaren Sulfidanteils im oberen Aquiferbereich seit Inbetriebnahme der Fassungen wird zwischen Teufe 1 und 2 beider Profile nur wenig sekundäres  $\text{SO}_4^{2-}$  gebildet.

Das landseitige Grundwasser der Aue weist üblicherweise  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ -Werte von 0 bis  $+5$  ‰ CDT und damit keine signifikanten Anteile isotopisch leichten sekundären Sulfats auf. Außerhalb des Absenkungsbereichs der Fassung A ist somit keine signifikante autotrophe Denitrifikation erkennbar.

Westlich der Aue ist das Grundwasser bis in mittlere Aquifertiefe mit hoher Konzentration landwirtschaftlichen Nitrats belastet, da die pleistozänen Sandböden weniger  $\text{NO}_3^-$  zurückzuhalten vermögen als die lehmig-sandigen Böden der Aue (Fig. 7). Unmittelbar nördlich von Torgau führte der Übertritt  $\text{NO}_3^-$ -belasteten Grundwassers in die Aue zu erheblicher Sulfidoxidation und damit zu hohen Konzentrationen  $^{34}\text{S}$ -armen Sulfats bis zu den dortigen Fassungen, da diese während der 70er und 80er Jahre mit hoher Leistung förderten und damit für schnelleren Grundwasserzustrom sorgten (G. MALLÉN, 1999, K. KNOELLER & R. TRETTIN, 2003).

Mit sinkendem Trinkwasserbedarf wurde die Förderung nach der Wende stark reduziert, doch die über dem Grenzwert von 2,6 mmol/l liegende  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentration im landseitigen Grundwasser blieb.

In Torgau-Ost, wo die Fassungen erst ab 1985 langsam anliefen, ist das  $\text{NO}_3^-$ -belastete Grundwasser von jenseits der Aue noch nicht bis zu den Beobachtungsbrunnen der Aue vorgestoßen. Sobald dies der Fall ist, wird auch hier die Konzentration sekundären Sulfats zunehmen. In ferner Zukunft – nach Erschöpfung der Sulfidreserven durch autotrophe Denitrifikation – wird mehr  $\text{NO}_3^-$  in mittlere Aquifertiefe und zu den Trinkwasserförderbrunnen vorstoßen können.

### 3.3.3. Sulfidoxidation durch Fe(III)-Reduktion im mittleren und unteren Aquiferdrittel der gesamten Elbtalwanne

Im Uferfiltrat des Profil I steigt zwischen 2. und 3. Teufe die Fe(II)-Konzentration mit der Tiefe und mit Annäherung an die Fassung sehr rasch an. Lediglich das bereits mit erhöhter Geschwindigkeit und Vertikalkomponente in den Absenktrichter des 25 m entfernten Förderbrunnen 22 fallende Uferfiltrat in I-6/3 ist noch nahezu eisenfrei ( $\sim 0,005$  mmol/l). Dort reichen noch vorhandene  $\text{NO}_3^-$ -Reste ( $< 0,016$  mmol/l) zur fast vollständigen Oxidation und anschließenden Fällung des zuvor durch Sulfidoxidation nach Tab. 2/a freigesetzten Fe(II) aus. Da Fe(III) aufgrund nahezu neutraler pH-Werte im gesamten Aquifer sofort ausfällt, liegt  $\text{Fe}_{\text{ges}}$  überwiegend als Fe(II) vor.

Als mögliche Ursache steigender  $\text{Fe}_{\text{ges}}$ -Konzentrationen in einem durch anthropogene Eingriffe veränderten Milieu wird häufig eine unvollständige Oxidation des zuvor durch autotrophe Denitrifikation nach Tab. 2/a freigesetzten Fe(II) erwogen (J. BÖTTCHER et al., 1992a, 1992b, C. A. J. APPELO & D. POSTMA, 1996). Doch da kaum nachweisbares  $\text{Fe}_{\text{ges}}$  in Teufe 2 und I-6/3 deutlich zeigt, dass selbst geringste  $\text{NO}_3^-$ -Reste noch imstande sind Fe(II) fast vollständig zu oxidieren und auszufällen, kann eine erst unmittelbar vor der völligen  $\text{NO}_3^-$ -Reduktion möglicherweise unvollständig ablaufende Fe(II)-Oxidation nur einen sehr geringen Teil des in Teufe 3 und I-6/4 enthaltenen Fe(II) freigesetzt haben. Selbst wenn das so freigesetzte Fe(II) vollständig in Lösung verbliebe, d. h. keine Fe(II)-Oxidation nach Tab. 2/b stattfinden würde, könnten die hohen Eisengehalte im tiefen Uferfiltrat nur teilweise darauf zurückgehen.

Die anhand des  $\text{SO}_4^{2-}$  in I-4/3 und I-5/3 meist nachweisbaren Reste eisenreichen rechtselbischen Grundwassers machen nur wenige Prozent der im tiefen Uferfiltrat auftretenden  $\text{Fe}_{\text{ges}}$ -Konzentrationen aus.

Hauptursache hoher Eisenkonzentrationen in Teufe 3 und I-6/4 kann somit nur eine in mittlerer Aquifertiefe einsetzende, mit der autotrophen Denitrifikation vergleichbare abiologische Fe(III)-Reduktion sein (Tab. 2/e; C. A. J. APPELO & D. POSTMA, 1996, I. D. CLARK & P. FRITZ, 1997). Auch diese Reaktion wird durch Milieuänderungen in ehemals  $\text{SO}_4^{2-}$ -reduzierender und nun uferfiltratbeeinflusster Aquiferzone ausgelöst und führt bei erstmaliger Inbetriebnahme der Fassungen zu extrem hohen Fe(II)-Gehalten im  $\text{NO}_3^-$ -freien Grundwasser bei vergleichsweise geringer  $\text{SO}_4^{2-}$ -Zunahme.

Da die freigesetzten Protonen noch weit unter der Pufferkapazität des Uferfiltrats liegen und Fe(III) daher kaum in Lösung geht, dürfte dessen Verfügbarkeit der wesentliche limitierende Faktor der Sulfidoxidation durch Fe(III)-Reduktion sein und damit einem raschen Abbau der reaktiven Sulfide entgegenwirken. Das Fe(III) stammt

- aus den primär reichlich im Aquifer vorhandenen Eisen(hydro)oxiden und/oder
- von kolloidalen Fe(III)-Verbindungen ( $\ll 0,45$   $\mu\text{m}$ ) mit ebenso guten  $e^-$ -Akzeptoreigenschaften wie gelöstes Fe(III) sowie
- teilweise aus vorangegangener autotropher Denitrifikation im Profil I.

Die Sulfidoxidation lässt die pH-Werte im Uferfiltrat beider Profile unterhalb der Teufe 1 um bis zu 0,2 zurückgehen, obwohl die Pufferkapazität des Uferfiltrats noch lange nicht erschöpft ist und zahlreiche protonenreduzierende Prozesse – insbesondere Pufferungen durch Eisen(hydr)oxide und Tonminerale u. a. (C. A. J. APPELO & D. POSTMA, 1996), Lösungsprozesse im silikatischen Aquifer (z. B. Feldspatverwitterung) und heterotropher Abbau nach Tab. 1 im anaeroben Milieu unter der Kolmationszone – dem pH-Rückgang entgegenwirken.

Wie weit die Sulfidoxidation am niedrigen pH-Wert von 6,2 in I-21/3 mitverantwortlich ist, lässt sich nicht sagen, da das in den Absenktrichter fallende Grundwasser noch



stärker mit dem pH-kontrollierenden Boden-CO<sub>2</sub> im Gleichgewicht steht. Trotz hoher Fe(II)-Gehalte in I-21/3 zeigen PHREEQC-Modellierungen meist eine leichte Siderit-Untersättigung infolge des relativ niedrigen pH an. Als arithmetischer Mittelwert wurde  $\log SI_{\text{FeCO}_3} = -0,36$  berechnet, während das landseitige Grundwasser in Teufe 3 ansonsten deutlich übersättigt ist (G. MALLÉN, 1999).

Die bei Brunnenbetrieb stark variierenden Eisen-Konzentrationen von 0,16–0,5 mmol/l in I-21/3 sanken während 10-wöchiger Abschaltung aller fünf Brunnen der Fassung A auf 0,14–0,2 mmol/l. Offensichtlich ist das bei Fassungsruhe horizontal zuströmende Grundwasser wesentlich eisenärmer als in I-7/3 (der erwarteten Zuflussrichtung). Eine Vermischung des horizontalen Grundwasserzustroms mit dem in den Absenkrichter des Förderbrunnen 22 fallenden oberflächennahen Grundwassers kann daher nicht für die Eisenzunahme bei Fassungsbetrieb verantwortlich gemacht werden. Demnach muss das Fe(II) in I-21/3, wie im tieferen Uferfiltrat, im Wesentlichen durch Fe(III)-Reduktion gebildet worden sein.

Im Profil II sind die Ursachen der Fe(II)-Freisetzung noch deutlicher erkennbar als im Profil I. Da die heterotrophe Denitrifikation aufgrund geringer Fließgeschwindigkeiten im Profil II noch vor Erreichen sulfidführender Aquiferzonen abgeschlossen ist und somit keine autotrophe Denitrifikation stattfindet, kann das in II-4/3 und II-5/3 ohne Zumischung von außen zunehmende Eisen fast ausschließlich auf einsetzende Fe(III)-Reduktion nach Tab. 2/e zurückgeführt werden. Obwohl das Uferfiltrat der Teufe 3 eisenärmer ist als in Profil I, ist FeCO<sub>3</sub> im Profil II – aufgrund der um 0,1–0,3 höheren pH-Werte – ebenfalls ständig übersättigt. Da sich mikrobielle Aktivität und CO<sub>2</sub>-Druck in der Kolmationszone beider Profile kaum voneinander unterscheiden und daher beiderorts unmittelbar darunter nahezu identische pH-Werte vorliegen, sind die in Teufe 3 auftretenden pH-Differenzen auf unterschiedliche Redoxprozesse in beiden Profilen, insbesondere das Ausbleiben der autotrophen Denitrifikation im Profil II, zurückzuführen. Zudem bleibt im langsamer strömenden Uferfiltrat des Profil II mehr Zeit zu pH-hebenden Pufferungen, Umsetzungs- und Lösungsprozessen.

Das bei Fassungsbetrieb aus reinem Elbwasser bestehende Uferfiltrat in mittlerer Aquifertiefe behält die aus dem Fluss übernommene SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Konzentration und -Isotopie bis zum Förderbrunnen 33 wenig verändert bei. Entsprechend der Stöchiometrie in Tab. 2/e setzt die im NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-freien Uferfiltrat über der Teufe 3 einsetzende Sulfidoxidation durch Fe(III)-Reduktion 7,5 mal mehr Fe(II) als SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> frei. Zwar nimmt SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in Teufe 3 stärker als erwartet zu, doch gleichbleibende <sup>34</sup>S/<sup>32</sup>S-Verhältnisse zeigen, dass gelegentlich zur Elbe aufsteigendes SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-reiches Grundwasser mit ähnlichen  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ -Werten dafür verantwortlich ist. Eine sulfidische Herkunft des zusätzlichen SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> hätte eine deutliche <sup>34</sup>S-Abreicherung zur Folge.

Ebenso wie im Uferfiltrat gibt es auch im landseitigen Zustrom des Profil II keine Hinweise auf autotrophe Denitrifikation. Aufgrund der  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte zwischen –5,8 und +1,7 ‰ CDT und der in Oberflächennähe ausgeschlossenen Sulfidoxidation stammt die ungewöhnlich hohe SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Konzentration in Brunnen II-6/1 ( $5 \pm 0,3$  mmol/l, Fig. 3) aus einer zusätzlichen punktförmigen Quelle, vermutlich Gülle und Stallmist und/oder dem in großen Mengen als N-Dünger eingesetzten, nach dem Sättigerverfahren hergestellten Ammoniumsulfat der 90er Jahre. Der  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert dieser Dünger ähnelt mit  $+1 \pm 2$  ‰ CDT dem des im landseitigen Grundwasser sonst vorherrschenden SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> aus der hohen atmosphärischen S-Deposition der vergangenen Jahrzehnte (G. MALLÉN, 1999).

Unter Brunnen II-6/1 liegt ein für die Elbtalwanne typisches, bis nahe der Quartärbasis <sup>3</sup>H-haltiges, jahrzehntealtes Grundwasser mit fast ebenso charakteristischer SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Konzentration und -Isotopie vor (G. MALLÉN, 1999, K. KNOELLER & R. TRETTIN,

2003). Anders als der ähnlich fassungsnahe Brunnen I-21/3, enthält II-6/3 fast horizontal zuströmendes Grundwasser aus mittlerer Aquifertiefe und weist daher keine Charakteristika oberflächennahen Grundwassers auf. Eisen ist in II-6/3 ebenso hochkonzentriert wie im fassungsfernen landseitigen Grundwasser der Aue, und wie dort sind keine nennenswerten Anteile isotopisch leichten sekundären Sulfats aus der Sulfidoxidation durch  $\text{NO}_3^-$  oder  $\text{O}_2$  erkennbar. Das Fe(II) wurde ebenfalls durch Fe(III)-Reduktion gebildet, ausgelöst durch Milieuänderungen, für die nicht die Trinkwasserförderung, sondern die Landwirtschaft – besonders durch Intensivierung der Düngung seit den 50er und 60er Jahren – verantwortlich ist.

Im Gegensatz zur Fe(III)-Reduktion durch Sulfidoxidation ist die durch Oxidation des schwer abbaubaren  $\text{C}_{\text{org}}$  freigesetzte Fe(II)-Menge im landseitigen Grundwasser vergleichsweise gering und im Uferfiltrat vollkommen vernachlässigbar. Daher sind die wenigen geringmineralisierten, anthropogen noch wenig beeinflussten  $^3\text{H}$ -alten Grundwasser nahe der Quartärbasis der Elbtalwanne, z. B. in I-1/5, noch Fe(II)-arm. Dort spiegelt sich am ehesten die ursprünglich in der Elbtalwanne weiträumig vorherrschende Grundwasserzusammensetzung wider.

$\delta^{34}\text{S}$ -Werte von 0,6–0,7 ‰ CDT in I-1/5 und I-11/5 lassen erkennen, dass trotz eines geeigneten Milieus mit Redoxpotentialen  $< -200$  mV keine nennenswerte Reduktion des geringkonzentrierten  $\text{SO}_4^{2-}$  stattfindet. Folglich fällt auch kaum Eisen als Sulfid aus.  $^3\text{H}$  und  $^{14}\text{C}$  von DIC und DOC liefern ein mittleres Grundwasseralter von 50 bis wenigen 100 Jahren (G. MALLÉN, 1999). Nur die mindestens mehrere Jahrhunderte alten Grundwässer der Dahleener Heide, die – von S kommend – in beiden Filtertiefen von II-7 erscheinen, lassen ein durch Reduktion an schweren Isotopen angereichertes  $\text{SO}_4^{2-}$  erkennen und zeigen damit, dass die Desulfurikation im Quartär der Region mit Halbwertszeiten von mindestens mehreren Jahrhunderten, wahrscheinlich sogar über 1000 Jahren abläuft. Ein nennenswerter Abbau der vorwiegend anthropogenen  $\text{SO}_4^{2-}$ -Fracht durch Reduktion wäre daher selbst unter natürlichen Milieubedingungen ausgeschlossen.

### 3.3.4. Unterschiede zur Reaktionsabfolge im sauren Milieu

Die in Tab. 2 und 3 dargestellte Abfolge der Redoxreaktionen unterscheidet sich aufgrund des fast neutralen pH von der Reaktionsabfolge in pyritreicher Braunkohle, wo die Pufferkapazität rasch überschritten wird und die pH-Werte extrem sinken, sobald aerobe Verhältnisse herrschen.

Seit C. O. MOSES et al. (1987) nachwiesen, dass Sulfide bei pH 2 etwa 10-mal schneller durch Fe(III) oxidiert werden als in einer  $\text{O}_2$ -gesättigten Lösung bei pH 9, wird generell davon ausgegangen, dass Sulfide im aeroben sauren Milieu der gesättigten Zone, z. B. im Braunkohlebergbau, von Anfang an bevorzugt durch Fe(III) oxidiert werden, obwohl die Reaktionsenthalpie bei der Oxidation durch gelösten  $\text{O}_2$  wesentlich höher ist (F. WISOTZKY, 1996). Ursache ist die geringe Aktivierungsenergie für die Sulfidoxidation durch Fe(III).

Voraussichtlich würde auch im quartären Aquifer des Untersuchungsgebietes bei deutlich niedrigerem pH das Fe(III) dem  $\text{NO}_3^-$  als Oxidationsmittel vorgezogen und dabei freigesetztes Fe(II) nach Tab. 2/b oxidiert, solange noch  $\text{NO}_3^-$  vorhanden ist, d. h. die Denitrifikation würde nicht durch direkte Reaktion mit den Sulfiden, sondern nur durch Fe(II)-Oxidation erfolgen (Tab. 5). Das dabei gebildete Fe(III) stünde wieder für die Sulfidoxidation zur Verfügung. Die Befunde im Uferfiltrat und Grundwasser wären völlig identisch zu denen der Reaktionsabfolge nach Tab. 2:

- die stöchiometrischen Verhältnisse zwischen  $\text{NO}_3^-$ -Abbau und Zunahme isotopisch leichten sekundären Sulfats blieben unverändert und
- die Fe(II)-Konzentration würde ebenfalls erst nach völligem  $\text{NO}_3^-$ -Abbau rasch zunehmen.

Da Fe(III) durch die neutralen bis schwach sauren pH-Werte im Uferfiltrat und den landseitigen Grundwässern des Untersuchungsgebietes nur begrenzt zur Verfügung steht, sollte das thermodynamisch günstigere  $\text{NO}_3^-$  bis zur völligen Reduktion als  $e^-$ -Akzeptor bevorzugt werden und damit die Reaktionsabfolge nach Tab. 2 dominieren. Eine genaue Ermittlung der in erster Linie vom pH abhängenden Redoxgrenze, an der die Reaktionsabfolge nach Tab. 2 zu jener nach Tab. 5 übergeht, erfordert noch Laborversuche an Mono- und Disulfiden unter verschiedenen Milieubedingungen.

Tab. 5: In saurem Milieu dominierende Reaktionsabfolge, da Fe(III)hydroxide bei  $\text{pH} < 4$  ungesättigt sind und die Sulfidoxidation infolgedessen kaum mehr durch die verfügbare Fe(III)-Menge limitiert wird. Reaction sequence dominating in an acid environment, as Fe(III)hydroxides are undersaturated at  $\text{pH} < 4$  and thus sulphide oxidation is no longer limited by Fe(III) availability.

	Reaktion
Sulfidoxidation	$\text{FeS}_2 + 14\text{Fe}^{3+} + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 15\text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+$
Fe(II)-Oxidation	$15\text{Fe}^{2+} + 3\text{NO}_3^- + 18\text{H}^+ \rightarrow 15\text{Fe}^{3+} + \frac{3}{2}\text{N}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$
Gesamtreaktion (inkl. Fällung)	$\text{FeS}_2 + 3\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} + \frac{3}{2}\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $(\text{FeS}_2 + 3\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeOOH} + 2\text{SO}_4^{2-} + \frac{3}{2}\text{N}_2 + \text{H}^+)$

#### 4. Schlussfolgerungen

Die erhebliche Bildung sekundären Sulfats mit gleichem  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert (–15 bis –20 ‰ CDT) wie die sedimentären Sulfide der mittleren Aquifertiefe, sowohl im Uferfiltrat als auch im brunnennahen landseitigen Grundwasser des Profil I, ist auf Sulfidoxidation durch autotrophe Denitrifikation zurückzuführen, ausgelöst durch die hohe Förderleistung der Fassung A.

Aufgrund geringerer Förderleistung der Fassung B, und damit verbundener geringerer Fließgeschwindigkeit, wird  $\text{NO}_3^-$  in Profil II noch oberhalb sulfidführender Aquiferschichten vollständig heterotroph abgebaut. Die geringe Wasserförderung schont das fassungsnahe Sulfidreservoir im Aquifer und das damit vorhandene Potential zu rascher autotropher Denitrifikation eventueller  $\text{NO}_3^-$ -Stoßbelastungen.

Solange Grundwasser und Uferfiltrat noch geringste  $\text{NO}_3^-$ -Reste enthalten, wird Fe(II) nahezu vollständig oxidiert und ausgefällt. Die bei  $\text{NO}_3^-$ -Freiheit darunter rasch ansteigenden Fe(II)- und Mn(II)-Gehalte sind nicht auf Freisetzung durch autotrophe Denitrifikation und nachfolgend unvollständige Oxidation, sondern überwiegend auf einsetzende Sulfidoxidation durch Fe(III)-Reduktion zurückzuführen, obwohl bei fast neutralen pH-Werten nur wenig Fe(III) gelöst ist. Möglicherweise können hier sogenannte Fe(III)-Nanokolloide ( $<< 0,45 \mu\text{m}$  Durchmesser) als ebenso gute  $e^-$ -Akzeptoren wirken wie gelöstes Fe(III).

Im Profil II und im Fernfeld der Brunnengalerien von Torgau-Ost lässt sich nur diese Form der Sulfidoxidation nachweisen. Die zur Fe(III)-Reduktion führende weiträumige Verschiebung der Redoxzonen in tiefere Aquiferbereiche hat folgende anthropogene Ursachen:

- seit den 60er Jahren verstärkte Applikation insbesondere N-haltiger Düngemittel auf den landwirtschaftlichen Nutzflächen der Elbtalwanne und
- Grundwasserabsenkungen und hydrodynamische Veränderungen durch die Trinkwasserförderung seit 1985 und in geringem Maße durch die kontinuierliche Eintiefung der Elbe ins begradigte Flussbett um ca. 2 m seit Mitte des 19. Jahrhunderts.

Im Vergleich zur autotrophen Denitrifikation ist der durch Fe(III)-Reduktion hervorgerufene Sulfidabbau gering, jedoch mit erheblicher, für die Wasserwerke problematischer Fe(II)-Freisetzung bis zur Sideritübersättigung in der unteren Aquiferhälfte verbunden. Im Gegensatz zur autotrophen Denitrifikation kann der Sulfidoxidation durch Fe(III)-Reduktion (bis hinab zur Quartärbasis der Elbtalwanne) nicht durch Reduzierung der Förderleistung entgegengewirkt werden, da hauptsächlich die Landwirtschaft für diese in absehbarer Zeit nicht reversible Redoxzonen-Verlagerung in ehemals  $\text{SO}_4^{2-}$ -reduzierendem Milieu verantwortlich ist. Bleiben die gegenwärtigen Milieubedingungen unverändert, lassen die Fe(II)-Freisetzungen erst nach, wenn die reaktiven Sulfide (nach Jahrzehnten oder gar Jahrhunderten) soweit abgebaut sind, dass erneut  $\text{C}_{\text{org}}$  zum wichtigsten  $e^-$ -Donator wird.

Ohne die landwirtschaftliche Nutzung des Einzugsgebietes während des 20. Jahrhunderts würde sich die Fe(III)-Reduktion vorwiegend auf den Fassungsnahebereich beschränken. Dies zeigt, wie wichtig moderate Trinkwasserförderung und Düngung – oder besser noch der Verzicht auf Landwirtschaft – ist, um überhöhte Fe(II)-Konzentrationen im Brunnenrohwasser zu vermeiden.

## Zusammenfassung

In der Elbtalwanne bei Torgau ermöglichen Profile aus eng aneinandergereihten Brunnen die Beobachtung von Beschaffenheitsänderungen in Uferfiltrat und regionalem Grundwasser entlang der Fließwege zu Trinkwasserförderbrunnen. Aufgrund völliger Karbonatfreiheit des Porengrundwasserleiters unterscheiden sich die  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ -Werte beider Wässer deutlich voneinander und lassen erkennen, in welchen Bereichen Zumischungen von Grund- oder Sickerwasser die Uferfiltratzusammensetzung verändern und wo reines Uferfiltrat vorliegt, in dem nur in situ stattfindende Redoxprozesse Veränderungen hervorrufen. Anhand von  $\text{SO}_4^{2-}$ -,  $\text{NO}_3^-$ - und Fe(II)-Gehalten sowie  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ -Werten kann daraufhin die Abfolge von Redoxreaktionen im Uferfiltrat ermittelt werden. Damit lassen sich auch die Prozesse im landseitigen Grundwasser nachvollziehen, wo die Redoxzonen in stärkerem Maße durch landwirtschaftliche Düngung als durch Trinkwasserförderung nach unten verlagert wurden. Es wird gezeigt, dass durch erhöhte Förderleistung ausgelöste autotrophe Denitrifikation ganz überwiegend für die Freisetzung isotopisch leichten sekundären Sulfats durch Sulfidoxidation verantwortlich ist, diese Reaktion jedoch – entgegen häufiger Lehrmeinung – so vollständig abläuft, dass dabei kaum Fe(II) freigesetzt wird. Eine erhebliche Fe(II)-Zunahme in mittlerer und unterer Aquifertiefe der gesamten Aue ist daher ausschließlich auf nachfolgende Fe(III)-Reduktion durch Sulfid zurückzuführen, obwohl bei neutralen pH-Werten kaum gelöstes Fe(III) als Elektronen-Akzeptor zur Verfügung stehen dürfte.

Davon noch kaum beeinflusst und daher eisenärmer sind einige  $^3\text{H}$ -arme, weit über 50 Jahre alte Grundwässer an der Quartärbasis, in denen die durch organischen Kohlenstoff bestimmte ursprüngliche Abfolge der Redoxreaktionen noch nicht von Prozessen überdeckt wird, die nach Änderung der Milieubedingungen die wesentlich reaktiveren,

überwiegend an Eisen gebundenen sedimentären Sulfide als Elektronen-Donator bevorzugen.

## Literatur

- APPELO, C. A. J. & D. POSTMA (1996): *Geochemistry, groundwater and pollution.*– 90–96, Rotterdam (Balkema).
- BÖTTCHER, J., O. STREBEL & W. KÖLLE (1992a): Redox Conditions and Microbial Sulfur Reactions in the Fuhrberger Feld Sandy Aquifer.– In: MATTHESS, G., F. FRIMMEL, P. HIRSCH, H. D. SCHULZ & H.-E. USDOWSKI (Eds., 1992): *Progress in Hydrogeochemistry.*– 219–226, Berlin (Springer).
- BÖTTCHER, J., O. STREBEL & W. H. M. DUYNISVELD (1992b): Modelling of Mass Balance and of Microbial Transformations in the Fuhrberger Feld Sandy Aquifer.– In: MATTHESS, G., F. FRIMMEL, P. HIRSCH, H. D. SCHULZ & H.-E. USDOWSKI (Eds., 1992): *Progress in Hydrogeochemistry.*– 476–483, Berlin (Springer).
- CLARK, I. D. & P. FRITZ (1997): *Environmental Isotopes in Hydrogeology.*– 328 S., Boca Raton, Florida (CRC Press LLC).
- EISSMANN, L. & T. LITT (1994): Das Quartär Mitteldeutschlands. Ein Leitfaden und Exkursionsführer. Mit einer Übersicht über das Präquartär des Saale-Elbe-Gebietes.– *Altenbg. nat. wiss. Forsch.*, 7, 13–32, 77–83, 190–210, 398–410, Leipzig.
- GEYER, S. (1994): Isotopengeochemische Untersuchungen an Fraktionen von gelöstem organischen Kohlenstoff (DOC) zur Bestimmung der Herkunft und Evolution des DOC im Hinblick auf die Datierung von Grundwässern.– *GSF-Bericht*, 4/94, 184 S., Neuherberg.
- GOUY, J., P. BERGE & L. LABROUE (1984): *Gallionella ferruginea*, facteur de dénitrification dans les eaux pauvres en matière organique.– *C. R. Acad. Sc. Paris*, 298, 153–156, Paris.
- GRISCHEK, T. (2003): Zur Bewirtschaftung von Uferfiltratfassungen an der Elbe.– Unveröff. Diss., Institut für Grundwasserwirtschaft, TU Dresden, 251 S., Dresden.
- GRISCHEK, T., K. M. HISCOCK, T. METSCHIES, P. F. DENNIS & W. NESTLER (1998): Factors affecting denitrification during infiltration of river water into a sand and gravel aquifer in Saxony, Germany.– *Wat. Res.*, 32/2, 450–460, London (Elsevier).
- GRISCHEK, T., V. SCHMALZ, E. WÖRCH, J. HERLITZIUS & W. NESTLER (2000): Managing groundwater resources with increasing sulphate concentration: A case study from Germany.– In: SILIO, O., S. APPELBY & M. BARRETT (Eds., 2000): *Groundwater: Past achievements and future challenges.*– Proc. of the 30<sup>th</sup> IAH Congress held in Cape Town, Nov. 26–Dec. 01, 2000, 450–460, Rotterdam (Balkema).
- KNIEF, K. (1998): Isotopenbiogeochemische Untersuchungen über Umsetzungsprozesse des Schwefels in Agrarökosystemen mittels der stabilen Isotope <sup>34</sup>S und <sup>18</sup>O.– Diss., UFZ-Bericht, 12/98, 174 S., UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle, Leipzig.
- KNOELLER, K. & R. TRETTIN (2003): Isotopenanalytische Bewertung des Sulfathaushaltes in landwirtschaftlich genutzten Wassergewinnungsgebieten.– *UFZ-Bericht*, 16/2003, 199 S., UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle, Leipzig.
- LEUCHS, W. & P. OBERMANN (1992): Anoxic Reaction Zones in an Aquifer Influenced by Increasing Nitrate and Sulfate Contents.– In: MATTHESS, G., F. FRIMMEL, P. HIRSCH, H. D. SCHULZ & H.-E. USDOWSKI (Eds., 1992): *Progress in Hydrogeochemistry.*– 201–212, Berlin (Springer).
- MALLÉN, G. (1999): Isotopenanalytische Charakterisierung hydrodynamischer und biogeochemischer Prozesse in Uferfiltrat und landseitigen Grundwässern der Torgauer Elbtalwanne unter besonderer Berücksichtigung der Herkunft und Umwandlungen von Kohlenstoff- und Schwefelspezies.– Diss., UFZ-Bericht, 9/2000, 191 S., UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle, Leipzig.
- MALLÉN, G., S. GEYER, R. TRETTIN, G. STRAUCH & M. GEHRE (1998): Contribution from carbon and sulfur isotopes to the evaluation of biogeochemical processes in groundwater systems controlled by river bank filtration. An example from the Torgau Aquifer (Saxony/Germany).– In: IAEA (Ed., 1998): *Isotope Techniques in the Study of Environmental Change.*– 389–401, Vienna.



- MALLÉN, G., R. TRETTIN, M. GEHRE, R. FLYNN, T. GRISCHEK & W. NESTLER (2005): Influence of upwelling Zechstein sulphate on the concentration and isotopic signature of sedimentary sulphides in a sandy Quaternary aquifer.– *Applied Geochemistry*, Vol. **20**, 261–274 (Elsevier).
- MAYER, B. (1993): Untersuchungen zur Isotopengeochemie des Schwefels in Waldböden und neu gebildetem Grundwasser unter Wald.– Diss., GSF-Bericht, **2/93**, 179 S., Neuherberg.
- MOSES, C. O., D. K. NORDSTROM, J. S. HERMAN & A. L. MILLS (1987): Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and ferric iron.– *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51**, 1561–1572, London (Elsevier).
- NESTLER, W., J. DEHNERT, P. NEITZEL, T. GRISCHEK & I. NITZSCHE (1996): Untersuchungen zur Unterströmung der Elbe.– *Wasser und Boden*, **5**, 53–58, Aachen.
- NESTLER, W., W. WALTHER, F. JACOBS, R. TRETTIN & K. FREYER (1998): Wassergewinnung in Talgrundwasserleitern im Einzugsgebiet der Elbe.– *UFZ-Bericht*, **7/98**, 189 S., UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle, Leipzig.
- NIELSEN, H., J. PILOT, L. N. GRINENKO, V. A. GRINENKO, A. YU. LEIN, J. W. SMITH & R. G. PANKINA (1991): Lithospheric sources of sulphur.– In: KROUSE, H. R. & V. A. GRINENKO (Eds., 1991): *Stable isotopes: Natural and anthropogenic sulfur in the environment*.– *SCOPE*, **43**, 65–132, Chichester (Wiley).
- SIGG, L. & W. STUMM (1996): *Aquatische Chemie. Eine Einführung in die Chemie wässriger Lösungen und natürlicher Gewässer*.– 4. Aufl., 200–209, Zürich.
- TRETTIN, R., T. GRISCHEK, G. STRAUCH, G. MALLÉN & W. NESTLER (2000): The suitability and usage of  $^{18}\text{O}$  and chloride as natural tracers for bank filtrate at the Middle River Elbe.– *Isotopes Environ. Health Stud.*, **35**, 331–350, London (Elsevier).
- WHITICAR, M. J., E. FABER & M. SCHOELL (1986): Biogenic methane formation in marine and freshwater environments:  $\text{CO}_2$  reduction vs. acetate fermentation – Isotope evidence.– *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **50**, 693–709, Leipzig, London (Taylor & Francis).
- WISOTZKY, F. (1994): Untersuchungen zur Pyritoxidation in Sedimenten des Rheinischen Braunkohlereviere und deren Auswirkungen auf die Chemie des Grundwassers.– *Bes. Mitt. zum Dt. Gewässerkundl. Jahrb.*, **58**, 158 S., Essen.
- WISOTZKY, F. (1996): Hydrogeochemische Reaktionen im Sicker- und Grundwasserbereich von Braunkohletagebaukippen.– *Grundwasser*, **3/4**, 129–136, Berlin, Heidelberg.

## Summary

In the Elbe basin at Torgau, profiles of close-consecutive wells allow to observe composition changes in river bank filtrate and regional groundwater along the flow paths to drinking water production wells. Due to complete absence of carbonates in the porous aquifer, the  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  values of both groundwater bodies clearly differ from each other and show the border spaces in which the bank-filtrate composition is modified by admixture of groundwater or percolation water and the inner spaces with pure bank filtrate, in which changes can only be due to in-situ occurring redox processes. This allows to elucidate the sequence of redox reactions occurring in the river bank filtrate by means of  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  and Fe(II) concentrations and  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  values. So the processes in the landside groundwater, where the redox zones have been moved downwards by agricultural fertilization rather than by drinking water production, can be derived as well. It is shown, that autotrophic denitrification, caused by increased production rates, is predominantly responsible for the release of isotopically light secondary  $\text{SO}_4^{2-}$  by sulphide oxidation. Contrary to the frequently followed school of thought this reaction is however rather complete, so that no significant Fe(II) is released in the reaction. The considerable rise of Fe(II) concentrations in the middle and bottom aquifer depths of the whole floodplain is thus attributed to subsequent Fe(III) reduction by sulphide, although in neutral pH values dissolved Fe(III) can hardly be present as electron acceptor. Some  $^3\text{H}$ -poor groundwaters at the Quaternary base, much older than 50 years, are still hardly influenced by this and therefore poorer in iron, because the original sequence of redox reactions, controlled by organic carbon, is as yet not replaced by processes, which favour the substantially more reactive sedimentary sulphides, predominantly bound to iron, as electron donor after modification of the environmental conditions.

## Dank

Die Autoren danken M. NEUBER, G. STAMS, C. ZORN und R. KAUTZ für Probenpräparationen und Laborassistenten, M. GEHRE und I. FLÜGEL für massenspektrometrische Messungen und U. NAAKE für die Zusammenarbeit im Gelände. Wir danken ebenso B. SCHMIDT und den Mitarbeitern der Fernwasserversorgung Elbaue-Ostharz für zahlreiche chemische Analysen sowie J. DEHNERT, P. NEITZEL, G. CHRISTOPH und vielen weiteren für ihre Hilfe und Unterstützung. Die Forschungsarbeit war Teil des durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Verbundprojektes „Wassergewinnung in Talgrundwasserleitern im Einzugsgebiet der Elbe“ (W. NESTLER et al., 1998).

Schlüsselwörter: Elbtalwanne, Uferfiltration, stabile Isotope, Sulfidoxidation, autotrophe Denitrifikation, Eisen(III)-Reduktion

Keywords: Elbe basin, river bank filtration, stable isotopes, sulphide oxidation, autotrophic denitrification, iron(III) reduction

