

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/226336353>

# Ableitung der Reaktivität von organisch gebundenem Kohlenstoff in redoxzonierten Grundwasserleitern – Hydrogeochemische Modellierung kinetisch angetriebener Reaktionssysteme

Article in *Grundwasser* · June 2010

DOI: 10.1007/s00767-009-0136-7

CITATIONS

3

READS

395

6 authors, including:



**Christine Kübeck**  
IWW Water Centre

31 PUBLICATIONS 284 CITATIONS

SEE PROFILE



**Carsten Hansen**  
Consulaqua Hamburg

29 PUBLICATIONS 480 CITATIONS

SEE PROFILE



**Christoph König**  
Hochschule Bochum

42 PUBLICATIONS 167 CITATIONS

SEE PROFILE



**Axel Bergmann**  
RWW Rheinisch-Westfälische Wasserwerksgesellschaft mbH

89 PUBLICATIONS 1,713 CITATIONS

SEE PROFILE

# Ableitung der Reaktivität von organisch gebundenem Kohlenstoff in redoxzonierten Grundwasserleitern – Hydrogeochemische Modellierung kinetisch angetriebener Reaktionssysteme

Christine Kübeck · Carsten Hansen · Christoph König ·  
Wolfgang van Berk · Andreas Zervas · Axel Bergmann

Eingang des Beitrages: 9.4.2009 / Eingang des überarbeiteten Beitrages: 30.6.2009  
© Springer-Verlag 2010

**Zusammenfassung** In vielen Wassergewinnungsgebieten wird die chemische Beschaffenheit der Grund- und Rohwässer entscheidend durch die Reaktion von organisch gebundenem Kohlenstoff (OC) mit den im Grundwasser gelösten Oxidationsmitteln  $O_{2(aq)}$ , Nitrat und Sulfat beeinflusst. Die Redoxreaktionen zwischen dem Reduktionsmittel OC und den Oxidationsmitteln folgen zwar thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten, sind aber kinetisch gehemmt. Um die Entwicklung der Grund- und Rohwasserqualität mithilfe eines reaktiven Stofftransportmodells berechnen zu können, muss die Reaktionskinetik des organisch gebundenen Kohlenstoffs berücksichtigt werden. Am Beispiel des Wassergewinnungsgebietes Forstwald (Krefeld) wird praxisnah gezeigt, wie die Reaktionskinetik von OC aus routinemäßig durch den Wasserversorger erhobenen Daten zur Grundwasserbeschaffenheit abgeleitet und in ein reaktives Stofftransportmodell (PhreeqC) implementiert werden kann. Die chemisch-thermodynamisch basierte Berechnung der Verteilung aquatischer Spezies im Gleichgewicht mit Mineral- und Gasphasen wird mit einer doppelten

Michaelis-Menten-Kinetik für den oxidativen Abbau feststoffgebundener organischer Kohlenstoffverbindungen gekoppelt. Anhand von Messwerten zur räumlich-zeitlichen Entwicklung der Grundwasserbeschaffenheit wird der Ansatz auf Plausibilität geprüft.

## Derivation of organic carbon reactivity in a redox-stratified aquifer—hydrogeochemical modelling of kinetically driven reaction systems

**Abstract** Within a multitude of groundwater catchment areas, ground- and raw water quality depend foremost on the reaction between organic carbon and dissolved oxidants, in particular  $O_{2(aq)}$ , nitrate and sulphate. Although the redox reactions between organic carbon (as the reductive agent) and the oxidants follow the principles of chemical thermodynamics, they are often kinetically inhibited. Modelling of concentration changes in ground- and raw water quality using hydrogeochemical reactive transport models therefore requires an implementation of the kinetically-limited oxidation of organic carbon. As illustrated by the case study at Forstwald (Krefeld, Germany), it is demonstrated how organic carbon reactivity can be derived from routinely measured groundwater data and implemented in a reactive transport model using the program PhreeqC. Based on equilibrium chemistry of aqueous solutions including minerals and gases, equilibrium calculations are coupled with a dual Michaelis-Menten-kinetic model to simulate the sequential oxidative degradation of solid-state, non-mobile organic carbon along the flow path. The model is verified by comparing measured and modelled data of temporal and spatial development of groundwater quality.

---

Dipl.-Geol. C. Kübeck (✉) · Prof. Dr. W. van Berk  
Institut für Endlagerforschung, Technische Universität Clausthal,  
Leibnizstraße 10, 38678 Clausthal-Zellerfeld, Deutschland  
E-Mail: [office@geologie.tu-clausthal.de](mailto:office@geologie.tu-clausthal.de)

Dr. C. Hansen · Dr. A. Bergmann  
IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasserforschung  
GmbH, Moritzstraße 26, 45476 Mülheim an der Ruhr,  
Deutschland

Dr.-Ing. C. König  
delta h Ingenieurgesellschaft mbH, Baroper Straße 239b,  
44227 Dortmund, Deutschland

Dipl.-Ing. A. Zervas  
SWK AQUA GmbH, St.-Töniser Str. 124, 47804 Krefeld,  
Deutschland

**Keywords** Hydrogeochemical modelling · Kinetics ·  
Organic carbon · Reaction rate

## Einleitung

Vor dem Hintergrund lang anhaltender Nitrateinträge in den Grundwasserkörper unter landwirtschaftlich genutzten Flächen können Prognoseinstrumente, welche die Beschaffenheitsentwicklung des Grundwassers und des geförderten Rohwassers berücksichtigen, zur Gefährdungsabschätzung der Grund- und Rohwasserqualität sowie der Planung von landwirtschaftlichen Maßnahmen eingesetzt werden. Prinzipiell eignen sich hierzu Modelle zur Berechnung des reaktiven Stofftransports, die die im Aquifer ablaufenden hydrogeochemischen Wechselwirkungen zwischen gelösten und feststoffgebundenen Redoxmitteln nachvollziehen können.

In Grundwasserleitern wird der reaktive Transport redoxsensitiver Grundwasserinhaltsstoffe wie Nitrat und Sulfat aber auch die Mobilität von Elementen wie Eisen, Mangan und Arsen durch die Verfügbarkeit von Reduktionsmitteln wie Pyrit und feststoffgebundenem organischen Kohlenstoff (OC) entscheidend beeinflusst. So werden beispielsweise hohe Nitrateinträge aus der landwirtschaftlichen Flächennutzung in vielen Lockergesteins-Grundwasserleitern durch OC über Zwischenstufen in molekularen Stickstoff  $N_{2(aq)}$  oder  $NH_4^+$  überführt (Appelo & Postma 1994, Trudell et al. 1986, Matthess et al. 1992, Obermann 1981, 1985). Kommt es zu einem entsprechend hohen Umsatz an Reduktionsmitteln, so stellt sich ein reduziertes Milieu ein, bei dem unter bestimmten pH-Bedingungen beispielsweise Eisen, Mangan und Arsen mobil sind (Sigg & Stumm 1989). Die im Grundwasserleiter ablaufenden Redoxreaktionen wirken sich damit erheblich auf die Beschaffenheit des Grundwassers und damit auch auf die Rohwasserqualität in Wassergewinnungsgebieten aus.

Im Rahmen des Programms „Förderung von innovativen Netzwerken (InnoNet)“ des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi) wird ein Forschungsprojekt (Wa-Wi-Prog) gefördert, bei dem zusammen mit fünf Wasserversorgungsunternehmen vom IWW Zentrum Wasser, der TU Clausthal und der delta h GmbH ein anwendungsorientiertes Planungs- und Prognosewerkzeug entwickelt wird. Hierbei wird ein hydrogeochemischer Modellierungsansatz verfolgt, der die einzugsgebietsspezifischen geohydraulischen und hydrogeochemischen Prozesse verknüpft. Das Modell ist eine Weiterentwicklung der von Hansen & van Berk (2004) konzipierten Methode der Stoffflussmodellierung mit dem chemisch-thermodynamisch basierten Rechenprogramm PhreeqC (Parkhurst & Appelo 1999).

Bevor jedoch ein funktionsfähiges Modell zur Berechnung von Prognosen erarbeitet werden kann, müssen die in dem Aquifer ablaufenden hydrogeochemischen und geohydraulischen Prozesse untersucht werden. Mittels einer einfachen Stoffflussmodellierung werden im Vorfeld die systemdominierenden hydrogeochemischen Prozesse im Aquifer

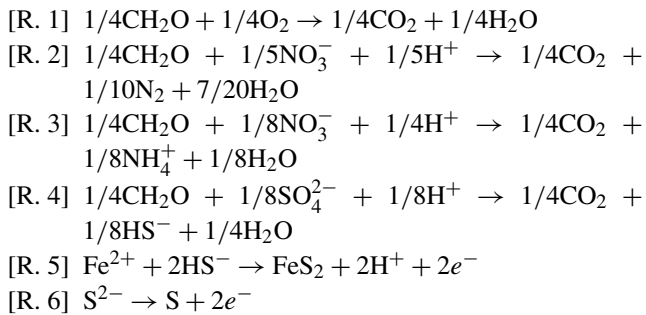
analysiert und ihre Umsätze quantifiziert. Durch die Integration wesentlicher Ergebnisse geohydraulischer Modellierungen (repräsentative Fließstrecken und Fließzeiten, flächen- und nutzungsspezifische Mischungsanteile von Grundwässern im Förderbrunnen) in den Modellierungsansatz kann die zeitliche Entwicklung der Grund- und Rohwasserbeschaffenheit berechnet werden.

Am Beispiel des Wassergewinnungsgebietes Forstwald (Krefeld) soll gezeigt werden, wie die Reaktionskinetik des feststoffgebundenen organischen Kohlenstoffs aus Grundwasseranalysen abgeleitet und in ein auf chemisch-thermodynamischer Grundlage arbeitendes reaktives Stofftransportmodell implementiert werden kann. Die hierbei abgeleiteten Umsatzraten für OC werden in einem zweiten Schritt als Eingangsparameter in das Prognosewerkzeug implementiert und bilden somit eine wichtige Grundlage zur Berechnung der chemischen Zusammensetzung des Rohwassers.

## Redoxzonierung von Grundwasserleitern und organisch gebundener Kohlenstoff

Organisch gebundener Kohlenstoff ist neben Pyrit das wichtigste Reduktionsmittel in natürlichen Grundwassersystemen. Im Aquifer liegt der organisch gebundene Kohlenstoff, welcher durch Zersetzungsprozesse aus der Bodenzone ausgewaschen und mit dem Sickerwasser in die gesättigte Zone transportiert wird, sowohl feststoffgebunden als auch in gelöster Form (DOC: dissolved organic carbon) vor. Während DOC zum Großteil aus Fulvin- und Huminsäuren besteht, liegt der im Feststoff gebundene OC als fossiles Material in sehr unterschiedlichen Verbindungen vor, beispielsweise in Form von Pflanzenresten, Holz, Torf, Lignin oder/und Huminsäuren (Matthess et al. 1992). Als Oxidationsmittel sind vorzugsweise  $O_{2(aq)}$ , Nitrat und Sulfat beteiligt. Die Reaktivität des OC variiert zwischen dem gut abbaubaren rezenten OC und einer geringen Reaktivität von Lignin und Kohle (Westrich & Berner 1984, Appelo & Postma 1994, Meyer et al. 1987).

Mit dem Sickerwasserstrom werden aus der Bodenzone die Oxidationsmittel  $O_{2(aq)}$ , Nitrat und Sulfat in den Grundwasserraum eingetragen und gelangen auf der Fließstrecke in Reaktionskontakt mit den feststoffgebundenen Reduktionsmitteln. Es kommt zu Elektronentransferreaktionen, wobei die Oxidations- und Reduktionsreaktionen der beteiligten Partner stets gekoppelt ablaufen. Elektronen werden vom organisch gebundenen Kohlenstoff als Elektronendonator auf Elektronenakzeptoren – hier den Oxidationsmitteln Sauerstoff, Nitrat-N und Sulfat-S – übertragen (R. 1–6). Untergeordnet fungieren auch feststoffgebundene Eisen(III)- und Mangan(III/IV)-Verbindungen als Elektronenakzeptoren.



Organisch gebundener Kohlenstoff mit der Oxidationsstufe  $\pm 0$ , vereinfachend mit der Formel  $\text{CH}_2\text{O}$  beschrieben, wird zu Carbonatkohlenstoff mit der Oxidationsstufe  $+IV$  oxidiert. Bei den gekoppelten Redoxreaktionen werden entsprechend der *pe*- und *pH*-Bedingungen molekularer Sauerstoff zu  $\text{O}^{-II}$ , Nitrat-N mit  $\text{N}^{+V}$  über die Zwischenstufen  $\text{N}^{+III}$  zu molekularem Stickstoff ( $\text{N}^0$ ) reduziert. Bei stärker reduzierenden Bedingungen in der Sulfatreduktionszone kann untergeordnet auch  $\text{NH}_4^+$  gebildet werden. Sulfat-S reagiert mit organischem Kohlenstoff zu Sulfid-Schwefel ( $\text{S}^{-II}$ ). Neben Sulfid-Schwefel und Carbonatkohlenstoff treten Disulfid-Schwefel ( $\text{S}^{-I}$ ; feststoffgebunden in Pyrit in Gegenwart reduzierbarer  $\text{Fe}^{(III)}$ -Phasen; R. 5) und elementarer Schwefel ( $\text{S}^0$ ; R. 6) als Produkte der Sulfatreduktion durch OC in der Redoxspeziesverteilung des Schwefels auf. Entsprechend des Umsatzes an freier Enthalpie findet auf der Fließstrecke zunächst der Abbau des molekularen Sauerstoffs (R. 1), anschließend die Denitrifikation (R. 2–3) und letztlich die Sulfatreduktion (R. 4) statt (Froelich et al. 1979). Generell sind solche Elektronentransferprozesse im Unterschied zu Protonentransfer- oder Spezierungsreaktionen kinetisch gehemmt (Sigg & Stumm 1989) und werden mikrobiologisch katalysiert.

Die Abfolge der Redoxreaktionen führt zu einer Schichtung von Grundwässern unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung. Junge Grundwässer, in denen Sauerstoff und/oder Nitrat zur Verfügung stehen, überschichten dabei ältere Grundwässer, in denen nur noch Sulfat als Oxidationsmittel für OC vorliegt. Dabei bildet sich entsprechend des sequenziellen Abbaus von Reduktionskapazität im Grundwasserleiter aus den oberflächennahen nitratbelasteten Grundwässern ein sauerstoff- und nitratfreies Tiefenwasser.

Der beobachtete sequenzielle Abbau der eingetragenen Oxidationsmittel erfordert eine adäquate modellierende Beschreibung des Umsatzes an OC. Hierbei muss sowohl die Konzentration des jeweiligen Elektronenakzeptors als auch die Menge und Reaktivität des zur Verfügung stehenden Elektronendonators berücksichtigt werden. Hierzu wird im Folgenden ein Ansatz mit einer sequenziellen doppelten Michaelis-Menten-Kinetik vorgestellt.

## Kinetikansatz

In natürlichen aquatischen Systemen wird die Oxidation des OC mikrobiell katalysiert. Dementsprechend steht die Menge an reagierendem OC mit der Wachstumsrate der Mikroorganismen und der Verfügbarkeit von Elektronenakzeptoren in direkter Beziehung. Diese fundamentale Abhängigkeit kann formal mit einer von Monod (1942) vorgeschlagenen Beschreibung mikrobieller kinetischer Prozesse ausgedrückt werden (Gl. 1):

$$[1] \quad \mu = \frac{\mu_{\max} \cdot c_S}{K_S + c_S}$$

Die Umsatzrate  $\mu$  [ $\text{mol}/(\text{l} \cdot \text{s})$ ] einer Reaktion wird als eine von der Konzentration des umsetzbaren Substrates ( $c_S$  [ $\text{mol}/\text{l}$ ]) abhängige Größe beschrieben. Hierbei wird die Umsatzrate durch einen maximalen Umsatz ( $\mu_{\max}$  [ $\text{mol}/(\text{l} \cdot \text{s})$ ]) begrenzt, der auch bei Zunahme der Substratkonzentration nicht überschritten werden kann und von der Art der umsetzbaren Redoxmittel und den Mikroorganismen abhängig ist (Stumm & Morgan 1981). Die Monodische Halb-Sättigungskonstante  $K_S$  entspricht der Substratkonzentration bei 50 % der maximalen Umsatzrate.

Als Substrat werden hier alle von Mikroorganismen zu verstoffwechselnden chemischen Verbindungen aufgefasst. Bei den mikrobiell katalysierten Redoxreaktionen (R. 1–6) sind das sowohl die Elektronenakzeptoren ( $\text{O}_2$ , Nitrat-N, Sulfat-S) als auch der Elektronendonator (OC).

Diesem Ansatz liegt der Gedanke zugrunde, dass der Umsatz der betrachteten Reaktionspartner im Wesentlichen eine Funktion ihrer eigenen Konzentration ist. Für Substratkonzentrationen, bei der der Monod-Term gegen 1 geht, nähert sich der Term einem Abbau nullter Ordnung an (Substratüberschuss). Für Konzentrationen, die einen Monod-Term deutlich kleiner 1 erzeugen, nähert sich der Term einem Abbau erster Ordnung an (Substratmangel).

Bei allen Oxidationsreaktionen des OC (R. 1–3) sind stets mehrere Substrate beteiligt – die Oxidationsmittel als auch OC selbst, deren Konzentrationen sich auf die Umsatzrate der jeweiligen Redoxreaktion auswirken. Damit handelt es sich um Reaktionen höherer Ordnung. Ihre Umsatzrate kann mit einer multiplikativen Monod-Kinetik beschrieben werden (Odenchantz 1992). Die Monod-Kinetik wird durch Annahme einer konstanten Bakteriendichte in eine Michaelis-Menten-Kinetik überführt, mit der die Umsatzrate aus dem Produkt der Monod-Terme für die einzelnen Reaktanden mit der maximalen Umsatzrate berechnet wird (Gl. 1) (Schäfer et al. 2007).

$$[2] \quad \mu = \mu_{\max} \cdot \prod_i \frac{c_i}{K_{S_i} + c_i}$$

Da lediglich ein Teil des feststoffgebundenen OC metabolisierbar ist, setzt sich der OC-Gehalt aus einem reaktiven und einem refraktären Anteil ( $\text{OC}_{\text{ref}}$ ) zusammen. Mit der doppelten Michaelis-Menten-Kinetik kann die Umsatzrate für

den gelösten Sauerstoff, wie in Gleichung 3 dargestellt, beschrieben werden. Für andere Elektronenakzeptoren ist die Gleichung analog zu formulieren.

$$[3] \quad \mu_{O_2(aq)} = \mu_{\max} \cdot \frac{c_{O_2(aq)}}{K_{S(O_2(aq))} + c_{O_2(aq)}} \cdot \frac{(c_{OC} - c_{OC_{ref}})}{K_{S(OC)} + (c_{OC} - c_{OC_{ref}})}$$

Die Umsatzrate  $\mu$  beschreibt, welche Stoffmenge eines Elektronenakzeptors pro Zeit- und Volumeneinheit abgebaut wird. Sie gibt jedoch nicht die molare Menge des dabei umgesetzten Elektronendonators OC an. Entsprechend den Stöchiometrien der Redoxreaktionen müssen die Umsatzraten für die jeweiligen Elektronenakzeptoren mit einem Faktor multipliziert werden, um die Menge des reagierenden OC zu berechnen. Wird OC vereinfachend durch die Formel  $CH_2O$  mit Kohlenstoff in der Oxidationsstufe  $\pm 0$  beschrieben, gilt der Faktor 1,0 für den Umsatz mit Sauerstoff (R. 1), der Faktor 1,25 für die Denitrifikation (R. 2) und der Faktor 2,0 für die Sulfatreduktion (R. 3). Für jede Redoxreaktion wird damit eine Umsatzrate und somit eine reagierende Stoffmenge an OC pro Zeiteinheit berechnet.

Die Reaktion von  $O_{2(aq)}$ , Nitrat und Sulfat mit OC läuft entsprechend dem jeweiligen Oxidationspotenzial räumlich und zeitlich getrennt als Reaktionssequenz im Grundwasserleiter ab. So reagiert zunächst der gelöste Sauerstoff mit dem Reduktionsmittel. Für die Modellierung wird angenommen, dass erst, wenn die Sauerstoffkonzentration unter einen Schwellenwert von  $10^{-6}$  mol/l ( $\sim 0,03$  mg/l) gesunken ist (anoxisches Milieu nach Berner (1981)), der Umsatz von OC mit Nitrat einsetzt. Das System wird analog für Sulfat definiert, sodass die Sulfatreduktion erst dann abläuft, wenn die Nitratkonzentration unter  $10^{-6}$  mol/l abgenommen hat.

Mit dem Ansatz dieser sequenziellen doppelten Michaelis-Menten-Kinetik kann der beobachtete nacheinander ablaufende Abbau der Oxidationsmittel über die Umsatzrate des OC und die Grenzkonzentrationen, unterhalb derer die nachfolgende Abbaureaktion einsetzt, prinzipiell beschrieben und in eine reaktive Stofftransportmodellierung implementiert werden.

Da in den unterschiedlichen Grundwasserleitern die Zusammensetzung des OC und damit seine Reaktivität stark variieren kann (Matthess et al. 1992), müssen die maximalen Umsatzraten der relevanten Redoxreaktionen für jeden Aquifer systemspezifisch abgeleitet werden.

### Wassergewinnungsgebiet Forstwald

Anhand des Fallbeispiels Forstwald soll die Methodik zur Ableitung der maximalen Umsatzrate von OC aus vorhandenen Grundwasserdaten vorgestellt werden. Mithilfe eines reaktiven Transportmodells soll im Anschluss daran für drei

Strompfade die Implementierung der doppelten Michaelis-Menten-Kinetik sowie die berechneten Umsatzraten in ihrer Plausibilität geprüft werden.

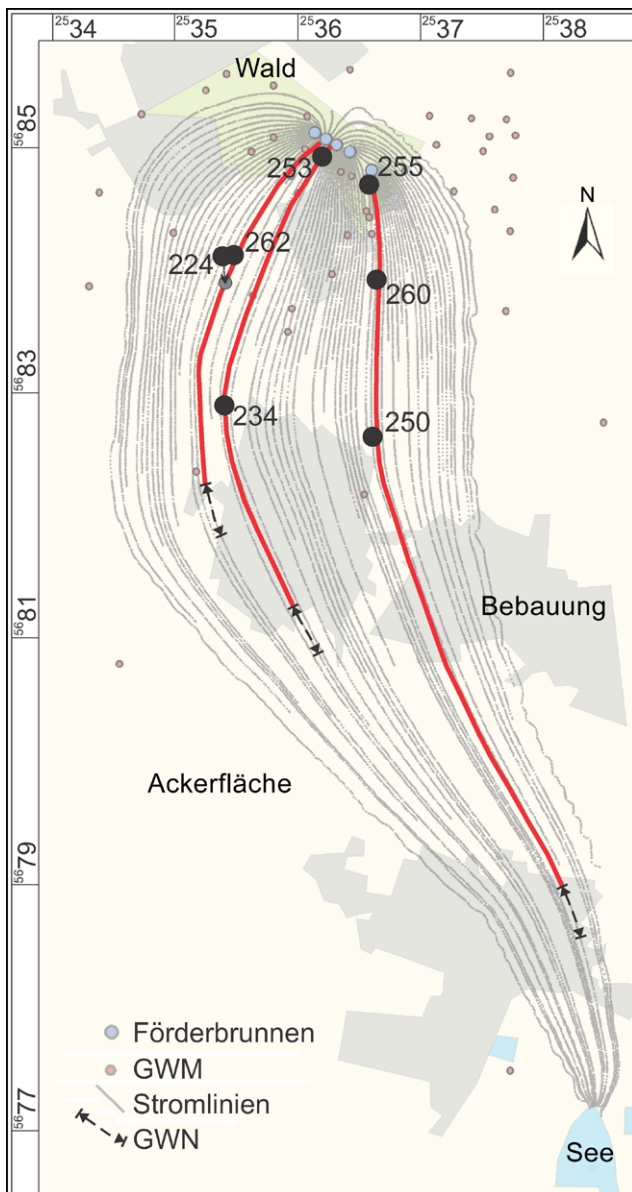
Das Wassergewinnungsgebiet Forstwald liegt wenige Kilometer südwestlich der Stadt Krefeld in der Niederrheinischen Bucht. Quartäre Terrassensande und Kiese bilden einen bis zu 37 m mächtigen, ergiebigen Porengrundwasserleiter, der von tertiären Schluffen und Feinsanden unterlagert wird. Über Vertikalbrunnen werden seit Mitte der 1970er Jahre durchschnittlich 3,6 Mio.  $m^3/a$  Grundwasser entnommen und für die Trinkwasserversorgung aufbereitet. Das Einzugsgebiet der Wassergewinnung weist eine Fläche von ca. 17,3  $km^2$  auf und schließt neben überwiegend landwirtschaftlich genutzten Flächen auch kleinere Forst- und Siedlungsflächen ein. Am südlichen Rand des Einzugsgebiets befindet sich ein Baggersee, aus dem es zur Infiltration von Oberflächenwasser in den Grundwasserleiter kommt (Abb. 1). Die durchschnittliche Grundwasserneubildung beträgt 165 mm/a, der Flurabstand liegt im Mittel bei ca. 5,0 m.

Oberflächennah (bis ca. 16 m u. GOK) ist das Grundwasser sauerstoffhaltig und weist Nitratkonzentrationen von bis zu 200 mg/l auf. Im tieferen Bereich des Grundwasserleiters ist das Grundwasser sauerstoff- und nitratfrei, wobei es bis zu 10 mg/l gelöstes Eisen und bis zu 450 mg/l Hydrogencarbonat enthält.

Bei dem geförderten Rohwasser handelt es sich um ein Mischwasser aus dem oxidierten und dem reduzierten Bereich des Grundwasserleiters. Im Mittel liegen die Nitratkonzentrationen im Rohwasser bei 8 mg/l, die Eisenkonzentrationen bei 5 mg/l und die Hydrogencarbonatkonzentrationen zwischen 270 und 370 mg/l. Das Rohwasser weist eine starke Tendenz zur Ausfällung von Eisenhydroxidphasen auf (Houben et al. 1999).

Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurden zwei Bohrungen bis zur Aquiferbasis niedergebracht und schichtweise beprobt. Aus dem Kernmaterial der Bohrungen wurden neun bzw. elf Proben entnommen und die Gehalte an Gesamtkohlenstoff und anorganisch gebundenem Kohlenstoff sowie die Gehalte an Gesamtschwefel und disulfidisch gebundenem Schwefel bestimmt. Im oberflächennahen Bereich des GWL, bis in eine Teufe von ca. 16 m u. GOK, liegen die Gehalte an OC zwischen 0,03 und 0,08 Gew.-%. Unterhalb von 16 m treten mit Werten zwischen 0,02 und 0,83 Gew.-% überwiegend deutlich höhere Gehalte auf. Unter Annahme einer Porosität von 0,25 und einer mittleren Korndichte von 2,65  $g/cm^3$  ergeben sich für ein Einheitsvolumen mit einem Liter Grundwasser und 7,95 kg Feststoff Gehalte an OC von 0,2 bis 0,53 mol/l für den oberflächennahen Bereich und 0,13 bis 5,5 mol/l für den tieferen Bereich des GWL.

Für die Modellierung wird davon ausgegangen, dass der gemessene minimale Gehalt von 0,2 mol/l den refrak-



**Abb. 1** Stromliniendarstellung des Grundwassereinzugsgebiets Forstwald, Krefeld; geohydraulische Modellierung mit SPRING® (König 2009). Die Grundwassermessstellen GWM (224, 262), (234, 253) und (250, 260, 255) liegen jeweils auf einer Stromlinie und besitzen ein gemeinsames Grundwasserneubildungsgebiet GWN entlang der Stromlinie

tären Gehalt ( $OC_{ref}$ ) darstellt und der reaktive Gehalt im oberflächennahen Bereich des Grundwasserleiters höchstens 10% des refraktären Gehaltes beträgt (Gesamt-OC max. 0,22 mol/l). Im Gegensatz zu dem weitgehend an reaktivem OC verarmten oberen Bereich enthält der untere Bereich mit bis zu 5,5 mol/l hohe Gehalte an OC, die zu über 95% aus abbaubarem OC bestehen ( $OC_{ref} = 0,2 \text{ mol/l} \sim 3,6\%$ ). Ferner wird davon ausgegangen, dass der untere Bereich des GWL auch geringe Gehalte an Pyrit enthält.

### Ableitung der maximalen Umsatzraten

Die maximalen Umsatzraten werden aus der hydrogeochemischen Entwicklung des Grundwassers entlang der Fließstrecke, entsprechend der Konzentrations-Abstands-Beziehung abgeleitet. Aufgrund der bis in Tiefen von ca. 16 m u. GOK reichenden hohen Konzentrationen an gelöstem Sauerstoff und Nitrat wird davon ausgegangen, dass der reaktive Anteil des DOCs bereits in der ungesättigten Zone aerob abgebaut worden ist. Im Grundwasserraum erfolgen demzufolge alle Redoxreaktionen durch feststoffgebundenen organischen Kohlenstoff (OC) und untergeordnet Pyrit.

Auf der Grundlage einer Grundwasser-Strömungsmodellierung mit Spring® (König 2009) werden für mittlere stationäre Verhältnisse alle Grundwassermessstellen (GWM) ermittelt, die entlang einer Stromlinie liegen. Entsprechend der Entnahmetiefe und der Neubildungsrate wird für jede GWM das Neubildungsgebiet auf der Stromlinie lokalisiert. Können zwei oder mehrere GWM auf einer Stromlinie einem Neubildungsgebiet zugeordnet werden, so werden diese zu einer Gruppe zusammengefasst.

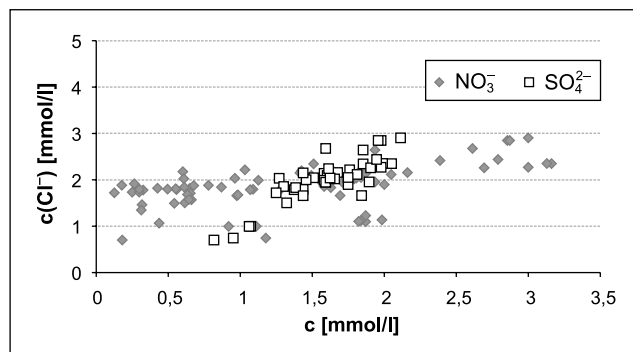
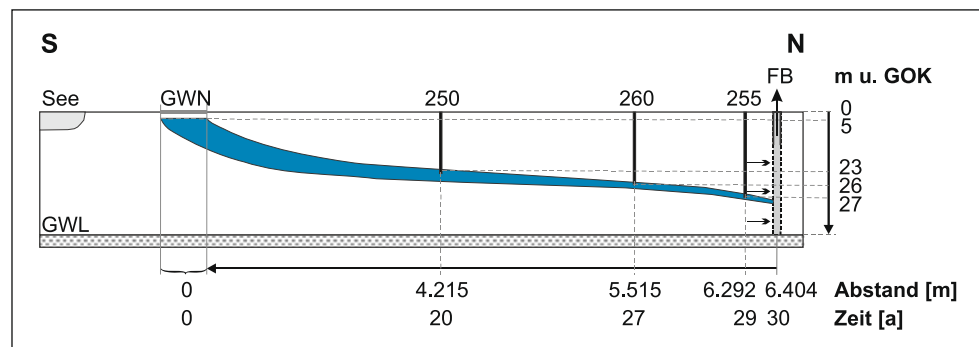
Die zur Ableitung der Umsatzraten herangezogenen GWM wurden so ausgewählt, dass sie in dem Teufbereich verfiltert sind, der gemäß der Modellvorstellung OC-Gehalte von mehreren mol/l aufweist. Solange der Refraktäranteil sehr gering im Vergleich zum Gesamtgehalt an OC ist, kann der zweite Term der doppelten Michaelis-Menten-Kinetik (Gl. 3) vernachlässigt werden, da er einen Wert nahe 1,0 annimmt. Somit geht nur die Konzentration des Elektronenakzeptors in die Berechnung der maximalen Umsatzrate ein.

Abbildung 1 zeigt für das Grundwassergewinnungsgebiet Forstwald die mit Spring® berechneten Stromlinien sowie die zu drei Gruppen (I, II, III) zusammengefassten GWM und die entsprechenden Neubildungsgebiete (Tab. 1). Entlang einer Stromlinie strömt das Grundwasser vom Ort der Neubildung bis zum Förderbrunnen und passiert dabei zu bestimmten Zeiten, nach definierten Weglängen und in einer spezifischen Tiefe die einzelnen GWM einer Gruppe (Abb. 2). Daraus ergibt sich ein zeitlicher und räumlicher Bezug zwischen den beprobten Grundwässern. Um aus der Änderung der Sauerstoff-, Nitrat- und Sulfatkonzentrationen entlang der Fließstrecke auf den Umsatz der hydrogeochemischen Reaktionen während der Fließzeit schließen zu können, sollte idealerweise ein Grundwasservolumen, welches in der Zeit von einer Grundwassermessstelle zur nächsten verlagert wird, beprobt worden sein. In der Praxis liegen so hoch auflösende Daten jedoch selten vor. Meist wurden die Messstellen einer Gruppe nicht zeitgerecht zum Fließabstand beprobt. Da jedoch die Düngintensität und damit die Nitrat- und Sulfatkonzentration im Grundwasser in der Zeit schwanken, kann aus den gemessenen Werten die Umsatzrate nicht direkt abgeleitet werden. Vielmehr muss anhand

**Tab. 1** Gegenüberstellung der chemischen Analyse in den GWM-Gruppen I–III (250, 260, 255) (224, 262) und (234, 253). Die Konzentration von  $O_{2(aq)}$ ,  $NO_3^-$  und  $SO_4^{2-}$  wird mittels der Chloridkonzentration auf die Düngeintensität der GWM 250, 224 und 234 normiert

Gruppe	GWM	Entnahmetiefe [m u. GOK]	Alter [a]	Proben-nahme	Konzentration [mmol/l]									
					Gemessen					Chloridnormiert				
					$Cl^-$	$O_{2(g)}$	$NO_3^-$	$SO_4^{2-}$	$Fe^{2+}$	$O_{2(g)}$	$Cl^-$	$NO_3^-$	$SO_4^{2-}$	
I	250	23	20,7	1997	1,45	< 0,006	< 0,01	2,22	0,13	< 0,006	1,45	< 0,01	2,22	
	260	26	27,3	1999	1,67	< 0,006	< 0,01	1,98	0,09	< 0,006	1,45	< 0,01	1,72	
	255	27	29,9	1998	1,68	< 0,006	< 0,01	1,64	0,17	< 0,006	1,45	< 0,01	1,42	
II	224	12	12,6	1997	1,96	< 0,006	0,53	1,67	0,00	< 0,006	1,96	0,53	1,67	
	262	13	15,2	1999	1,88	< 0,006	0,18	1,61	0,05	< 0,006	1,96	0,20	1,68	
III	234	11	11,6	1999	2,26	0,087	2,69	1,90	0,00	0,087	2,26	2,69	1,90	
	253	17	24,5	1999	1,80	0,01	0,17	1,63	0,02	0,028	2,26	0,72	2,02	

**Abb. 2** Schematisches N–S-Profil des Grundwasserleiters Forstwald entlang der Stromlinie mit den Grundwasser messstellen 250, 260 und 255. Ausgehend vom Grundwasserneubildungsgebiet GWN strömt das Grundwasser auf den Förderbrunnen FB zu



**Abb. 3** Korrelation zwischen Chlorid- und Nitrat- bzw. Sulfatkonzentration im oberflächennahen Grundwasser

eines Tracers die Konzentration entsprechend der zeitlichen Düngeintensität aber auch Dispersion, Diffusion und Verdünnung durch Neubildung korrigiert werden (Wiedemeier et al. 1996).

Neben mineralischen Stickstoffdünger, welche Sulfat enthalten können, werden Kaliumdünger v. a. in Form von Kaliumchlorid aber auch Kaliumsulfat aufgetragen. Wirtschaftsdünger enthalten organisch gebundenen Stickstoff, Sulfat und Chlorid in unterschiedlichen Anteilen. Das unter landwirtschaftlich genutzten Flächen neu gebildete Grundwasser weist oberflächennah z. T. stark erhöhte Nitrat-,

Sulfat- und Chloridkonzentrationen auf. Dabei korrelieren im Grundwassereinzugsgebiet Forstwald die Chlorid- mit den Sulfat- und Nitratkonzentrationen (s. Abb. 3). Da die Chloridkonzentrationen nicht durch Abbauprozesse im Aquifer verändert werden und damit einen idealen Tracer darstellen, kann somit die Chloridkonzentration als Indikator für die Intensität des Düngemiteleintrages herangezogen werden.

In einem ersten Schritt müssen die gemessenen Sulfat- und Nitratkonzentrationen anhand der Chloridkonzentrationen normiert werden. Die chloridnormierten Werte stellen Werte gleicher Düngeintensität dar, aus denen dann in einem zweiten Schritt die maximalen Umsatzraten angeleitet werden können. In Tabelle 1 sind die für die drei Messstellen-gruppen vorliegenden Messwerte zur Grundwasserbeschaffenheit zusammengestellt.

Die Messstellen der Gruppen II und III sind im oxidierten, nitratbelasteten Bereich des Grundwasserleiters verfil- tert. Entsprechend der Modellvorstellung läuft hier nur die Nitratreduktion, nicht aber die Sulfatreduktion ab, sodass es theoretisch zu keiner Änderung durch Sulfatreduktion auf der Fließstrecke kommt. Ohne Normierung unterscheiden sich die Sulfatkonzentrationen in Gruppe II um 0,06 mmol/l und in Gruppe III um 0,27 mmol/l. Nach der Normierung liegen die Unterschiede bei 0,01 bzw. 0,12 mmol/l. Durch

die Korrektur über die Chloridkonzentration können Ungenauigkeiten aus der Änderung der Düngeintensität somit reduziert werden.

Durch den Vergleich der chloridnormierten Konzentrationsunterschiede der Elektronenakzeptoren  $O_{2(aq)}$ , Nitrat und Sulfat innerhalb einer Gruppe kann auf die Umsatzraten der ablaufenden Abbaureaktionen geschlossen werden. Entlang einer Fließstrecke und bei bekannter Fließzeit ergibt sich die Umsatzrate aus der Differenz zwischen Anfangs- und Endkonzentration eines Elektronenakzeptors. Die maximale Umsatzrate einer Redoxreaktion kann dann aus der beobachteten Umsatzrate über die Michaelis-Menten-Gleichung abgeleitet werden. Hierbei muss das Abklingen der Umsatzrate mit sinkender Substratkonzentration berücksichtigt werden. Da der Wert der Halbsättigungskonstante  $K_S$  für die einzelnen Reaktionen nicht bekannt ist, wird er mit einem Wert von  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l so definiert, dass bei einer Konzentration des jeweiligen Elektronenakzeptors von  $1 \cdot 10^{-6}$  mol/l der Monod-Term  $c_i/(c_i + K_S)$  (s. Gl. 3) kleiner 0,01 [–] wird. Dieser Wert wird mit der maximalen Umsatzrate multipliziert, sodass die sich daraus ergebende Umsatzrate  $\mu$  auf einen Wert kleiner 1 % der maximalen Umsatzrate absinkt.

Für die Berechnung der Umsatzrate liegen lediglich Anfangs- und Endkonzentration des Elektronenakzeptors vor. In Abhängigkeit von der Konzentrationsänderung des Elektronenakzeptors entlang der Fließstrecke kommt es zu einer Abnahme des Monod-Termwerts und damit der Umsatzrate. Zur Berechnung der maximalen Umsatzrate muss daher der mittlere Wert des Monod-Terms durch Riemann-Integration, einer schrittweisen Berechnung des arithmetischen Mittelwerts durch Zerlegung der Funktion in Einzelabschnitte, näherungsweise bestimmt werden. Mit dem berechneten mittleren Monod-Termwert und der aus Anfangs- und Endkonzentration bestimmten Umsatzrate kann nun die maximale Umsatzrate bestimmt werden. Die Berechnung des mittleren Werts des Monod-Terms durch Riemann-Integration ist erforderlich, da durch die Verwendung des arithmetischen Mittels  $\mu_{max}$  überschätzt werden kann.

#### Sauerstoffzehrung

Da nahezu alle Messwerte zu den Sauerstoffkonzentrationen im Bereich oder unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen (Tab. 1), wird für die Modellierung der von Ball & Nordstrom (1991) angegebene Wert für die maximale Umsatzrate von  $\mu_{max} O_{2(aq)} = 1,57 \cdot 10^{-9}$  mol/(l · s) für die Modellierung verwendet.

#### Nitratreduktion

Für die Ableitung der maximalen Nitratreduktionsrate durch OC (R. 2) werden Daten der Messstellengruppe III verwendet. Das Grundwasser benötigt 12,9 Jahre für die Fließstrecke von Messstelle 234 zur Messstelle 253. In dieser Zeit

werden neben 0,059 mmol/l Sauerstoff auch 1,97 mmol/l Nitrat reduziert. Der Nitratabbau erfolgt sowohl durch OC als auch durch Pyrit. Bei der Nitratreduktion durch Pyrit werden pro Mol Nitrat 0,357 mol  $Fe^{2+}$  freigesetzt (Kögle 1982). Unter der Annahme, dass die gemessene Eisenkonzentration von 0,02 mmol/l (GWM 253) aus dem bei der Denitrifikation reagierenden Pyrit stammt, wurden 0,056 mmol/l Nitrat durch Pyrit und 1,914 mmol/l durch OC reduziert. Die beobachtete Rate der Denitrifikation durch OC liegt somit bei 0,148 mmol/(l · a) ( $4,7 \cdot 10^{-12}$  mol/(l · s)). Für die Anfangskonzentration ergibt sich durch Einsetzen in den Abklingterm ein Wert von 0,96 und 0,88 für die Endkonzentration. Der über die Riemann-Integration gemittelte Abklingwert beträgt 0,94, sodass sich für  $\mu_{max}$  ein Wert von  $5,0 \cdot 10^{-12}$  mol/(l · s) ergibt.

In gleicher Weise wird die Umsatzrate für die Messstellengruppe II ermittelt. In dem sauerstofffreien Grundwasser bleibt die Sulfatkonzentration konstant, während die Eisenkonzentration innerhalb von 2,6 Jahren um 0,05 mmol/l ansteigt und die Nitratkonzentration um 0,33 mmol/l abnimmt. Die gemessene Denitrifikationsrate liegt somit bei  $2,32 \cdot 10^{-12}$  mol/(l · s) und  $\mu_{max}$  bei  $2,89 \cdot 10^{-12}$  mol/(l · s).

#### Sulfatreduktion

Die Messstellen der Gruppe I eignen sich aufgrund des sauerstoff- und nitratfreien Grundwassers zur Bestimmung der maximalen Umsatzrate der Sulfatreduktion durch OC. Innerhalb von 6,6 Jahren nimmt die Sulfatkonzentration von 2,22 mmol/l auf 1,72 mmol/l und nach zwei weiteren Jahren auf 1,42 mmol/l ab. Daraus ergibt sich eine Umsatzrate von  $2,4 \cdot 10^{-12}$  mol/(l · s) bei einem mittleren Abklingwert von 0,95 für das erste Messstellenpaar und von  $4,76 \cdot 10^{-12}$  mol/(l · s) bei einem mittleren Abklingwert von 0,94 für das zweite Paar. Die maximale Umsatzrate beträgt damit  $2,53 \cdot 10^{-12}$  mol/(l · s) bzw.  $5,06 \cdot 10^{-12}$  mol/(l · s). In der Modellierung wird der größte ermittelte Wert eingesetzt. Die Umsatzraten sind für Temperaturbedingungen von ca. 10 °C, wie sie im Grundwasserraum ganzjährig vorherrschen, berechnet worden.

### Hydrogeochemische Modellierung

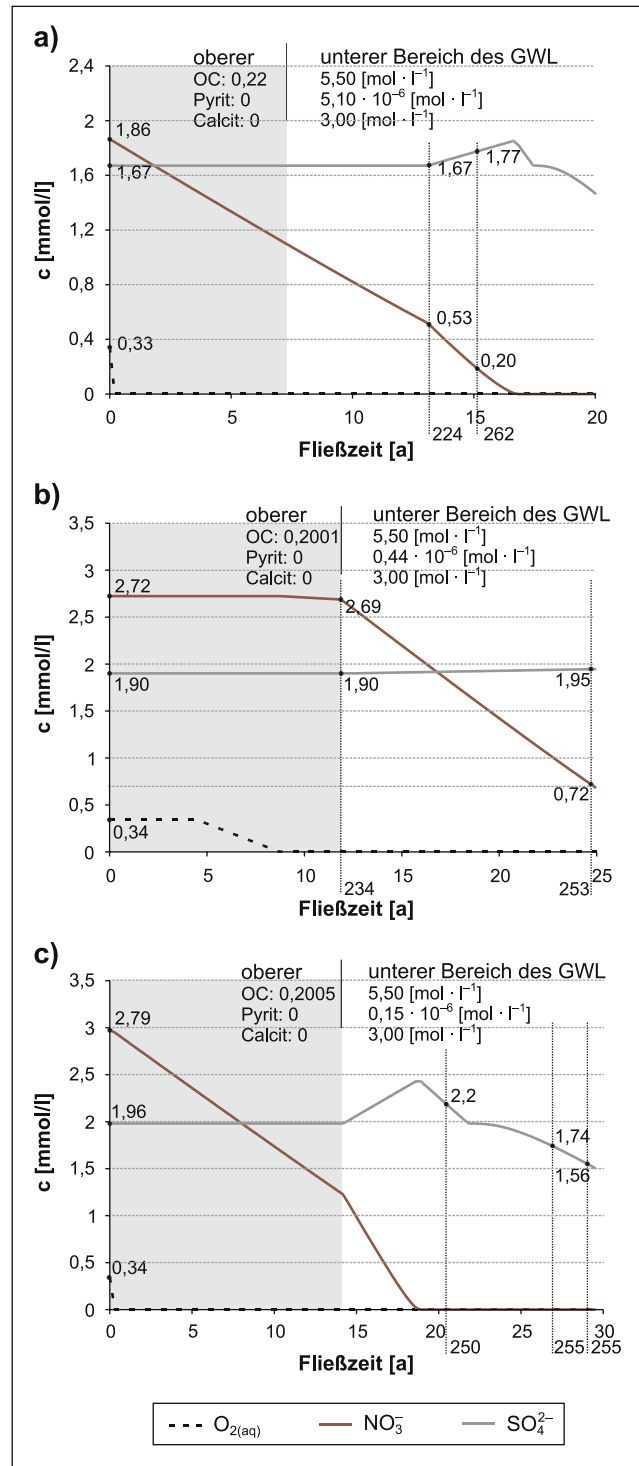
Die doppelte Michaelis-Menten-Kinetik wird mit den abgeleiteten maximalen Umsatzraten für die Nitrat- und Sulfatreduktion und der aus der Literatur übernommenen maximalen Rate für die Sauerstoffzehrung in ein reaktives Stofftransportmodell (PhreeqC) integriert. Mit dem Modell wird die Entwicklung der Grundwasserbeschaffenheit entlang der Stromlinien, auf denen die Messstellen der einzelnen Gruppen liegen (Abb. 1), berechnet. Damit kann überprüft werden, in wie weit die Modellkinetik den OC-Umsatz in der

Zeit wiedergeben kann. Gleichzeitig wird die Plausibilität des Modellansatzes geprüft, in dem die berechnete Beschaffenheitsentwicklung anhand der Parameter  $O_{2(aq)}$ , Nitrat, Sulfat aber auch pH-Wert, Calcium, Eisen und TIC (total inorganic carbon) mit den Messwerten verglichen wird. So wird der pH-Wert z. B. durch die Umsetzung von OC mit Nitrat und der Oxidation von Pyrit aber auch durch den  $CO_2$ -Partialdruck an der Grundwasseroberfläche, die Lösung oder Fällung von Calcit und der TIC-Konzentration beeinflusst. Stimmen die in dem Modell berechneten Konzentrationen mit den gemessenen Werten überein, so kann davon ausgegangen werden, dass die berechneten Umsatzraten sowie die Umsetzung des Kinetikansatzes in ein Modell plausibel sind.

Für jede Messstellengruppe wird der reaktive Stofftransport entlang der Stromlinie vom Ort der Neubildung bis zum Brunnen in einer Modellstromröhre berechnet. Die Modellstromröhre repräsentiert die spezifische Nutzungs- und Eintragungssituation sowie die Reaktionsbedingungen im Untergrund. Sie besteht aus einer Reihe von Zellen, die unabhängig von ihrer Länge jeweils ein austauschbares Porenvolumen von einem Liter aufweisen. Für jede Zelle werden die Gehalte an reaktiven Mineralphasen<sup>1</sup> vorgegeben, die bei der Berechnung der Gleichgewichtseinstellung berücksichtigt werden. Der reaktive Stofftransport erfolgt in einer Abfolge von Schritten, bei denen sich das Wasser und die darin gelösten Stoffe entlang der Fließrichtung advektiv von Zelle zu Zelle bewegen. In jedem Zeitschritt der Transportberechnung wird das Volumen der Zellen zunächst vollständig ausgetauscht. Im Anschluss erfolgen die Berechnung kinetischer Reaktionen (hier der Umsatz von OC) und die Einstellung der chemischen Gleichgewichte der Speziesverteilung. Die resultierende Zusammensetzung der wässrigen Lösungen und der Phasenvorräte in den Zellen wird gespeichert und im nächsten Transport-Reaktions-Schritt erneut aufgerufen. Auf diese Weise wird die hydrochemische Entwicklung des Sickerwassers und des Grundwassers sowie die Entwicklung der geochemischen Zusammensetzung des Feststoffgerüsts entlang der Fließstrecke berechnet.

**Modellergebnisse, Auswertung und Diskussion**

Die in den Modellstromröhren für die einzelnen Messstellengruppen berechnete Entwicklung der Sauerstoff-, Nitrat- und Sulfatkonzentrationen während der Fließzeit ist in den Abbildung 4a bis c dargestellt. In Tabelle 2 sind gemessene und die für den Ort der jeweiligen Messstelle berechneten Beschaffenheitsparameter zusammengestellt. Hierbei zeigt sich für alle Beschaffenheitsparameter eine gute, z. T. sehr



**Abb. 4** Ergebnisse der hydrogeochemischen Modellierung der Stromröhren im Einzugsgebiet Forstwald. Die Grundwassermessstellen GWM sind in ihrer Lage innerhalb der Stromröhre markiert (OC – organischer Kohlenstoff; GWL – Grundwasserleiter); **a** Stromröhre beinhaltet GWM 224, 262; **b** Stromröhre beinhaltet GWM 234, 253; **c** Stromröhre beinhaltet GWM 250, 260, 255

<sup>1</sup>In der ungesättigten Zone werden zusätzlich die Partialdrücke reaktiver Gasphasen ( $CO_2$ ,  $O_2$ ) vorgegeben.

**Tab. 2** Gegenüberstellung gemessener (gem.) und berechneter (ber.) Beschaffenheitsparameter für die Grundwassermessstellen der Gruppen I–III

Gruppe	GWM	Konzentration [mmol/l]											
		pH		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		Ca <sup>2+</sup>		TIC		Fe <sup>2+</sup>	
		gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.
I	250	7,09	6,92	0,00	0,00	2,22	2,22	4,62	4,59	8,94	8,92	0,13	0,12
	260	6,83	6,89	0,00	0,00	1,72	1,74	4,52	4,03	9,77	10,1	0,09	0,00
	255	7,00	6,88	0,00	0,00	1,42	1,56	4,19	3,88	8,28	11,2	0,17	0,00
II	224	6,49	6,46	0,53	0,53	1,67	1,67	2,99	3,03	6,01	6,84	0,00	0,00
	262	6,78	6,82	0,20	0,20	1,68	1,77	3,92	4,07	8,32	8,09	0,05	0,05
III	234	6,12	6,13	2,69	2,69	1,90	1,90	3,64	3,60	4,11	4,12	0,00	0,00
	253	6,66	6,69	0,72	0,72	2,02	1,95	3,85	4,31	9,24	7,22	0,02	0,02

gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Werten. In der Modellierung wird eine deutliche zeitliche und räumliche Trennung der einzelnen Reduktionsprozesse abgebildet, die mit dem beobachteten sequenziellen Abbau der eingetragenen Elektronenakzeptoren Sauerstoff, Nitrat und Sulfat übereinstimmt.

In den Gruppen II und III zeigen modellierte und gemessene Werte entlang der Fließstrecke einen deutlichen Trend zu steigenden pH-Werten sowie steigenden TIC- und Calciumkonzentrationen. Ursächlich hierfür sind die Freisetzung von CO<sub>2</sub> beim Abbau von OC und die resultierende Lösung von Calcit im Carbonat-Gleichgewichtssystem. Der Anstieg der Sulfatkonzentration in den Gruppen II und III ist auf die in geringem Umfang erfolgende Nitratreduktion durch Pyrit zurückzuführen. Entsprechend steigt auch die Eisenkonzentration an. Der bei weitem überwiegende Prozess zur Nitratreduktion ist aber die Reduktion durch OC. Für die Gruppe I kann die Abnahme der Sulfatkonzentrationen infolge der Reduktion durch OC sehr gut nachvollzogen werden. Entsprechend steigen auch die modellierten TIC-Konzentrationen entlang der Fließstrecke an. In den Messwerten ist jedoch kein einheitlicher Trend zu erkennen. Für berechnete und gemessene Calciumkonzentrationen zeigt sich bei nahezu konstanten pH-Werten übereinstimmend eine Abnahme entlang der Fließstrecke. Diese kann auf die Fällung von Calcit zurückgeführt werden.

Durch die Implementierung einer sequenziellen Michaelis-Menten-Kinetik kann mit einem auf chemisch-thermodynamischer Grundlage arbeitenden reaktiven Stofftransportmodell sowohl die Entwicklung der durch Redoxreaktionen beeinflussten Sauerstoff-, Nitrat- und Sulfatkonzentrationen als auch die Entwicklung der daran gekoppelten Beschaffenheitsparameter pH-Wert, Calcium, TIC und Eisen plausibel nachvollzogen werden.

Mithilfe der ermittelten maximalen Umsatzraten von OC durch gelösten Sauerstoff, Nitrat und Sulfat wird in einem nächsten Schritt ein reaktives Stofftransportmodell

aufgebaut, welches neben der Grundwasserentwicklung im Aquifer die geförderte Rohwasserbeschaffenheit in der Zeit retrospektiv und prognostisch berechnet. Die chemische Zusammensetzung des Rohwassers ist das Ergebnis einer Mischung von Grundwässern mit unterschiedlichem Bildungsort, Bildungszeitraum und chemischer Alteration entlang der Fließstrecke. So wird die Rohwasserbeschaffenheit durch den mikrobiell katalysierten Abbau von OC durch gelösten Sauerstoff, Nitrat und Sulfat maßgeblich beeinflusst. Dabei wird der Abbau von OC durch Faktoren, wie dem zeitabhängigen Stoffeintrag aus der Düngung in das Grundwasser oder die Fließzeiten im Grundwasserleiter direkt gesteuert. Durch eine Modellierung können die im Grundwasserleiter ablaufenden Prozesse in einem komplexeren Zusammenhang gestellt werden und damit auf Ursache-Wirkung untersucht werden. Strategien zur Verbesserung der Rohwasserqualität können so entwickelt und auf ihre Effektivität getestet werden.

**Danksagung** Die vorliegende Arbeit wurde vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) im Rahmen des „InnoNet“-Programms gefördert (FKZ: 16IN0436 und 16IN0437). Gefördert vom BMWi aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages.

## Literatur

- Appelo, C.A.J., Postma, D.: *Geochemistry, Groundwater and Pollution*, 2. Aufl., 536 S. Balkema, Rotterdam, (1994)
- Ball, J.W., Nordstrom, D.K.: *User's manual for wateq4f, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters*. US Geological Survey Open-File Report 91–183 (1991)
- Berner, R.A.: A new geochemical classification of sedimentary environments. *J. Sediment. Res.* **51**, 359–365 (1981)
- Froelich, P.N., Klinkhammer, G.P., Bender, M.L., Luedtke, N.A., Heath, G.R., Cullen, D., Dauphin, P., Hammond, D., Hartmann, B., Maynard, V.: Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* **43**, 1075–1090 (1979)

- Hansen, C., van Berk, W.: Retracing the development of raw water quality in water works applying reactive controlled material flux analyses. *Aquat. Sci.* **66**, 60–77 (2004)
- Houben, G., Merten, S., Traskatis, C.: Entstehung, Aufbau und Alterung von Brunneninkrustationen. *bbr Fachmag. Wasser Leistungstiefbau* **10/99**, 29–35 (1999)
- Kölle, W.: Auswirkungen der Nitratbelastungen in einem reduzierten Grundwasserleiter. *DVGW-Schriftenr. Wasser* **31**, 109–126 (1982)
- König, C.M.: *SPRING Version 3.4 Benutzerhandbuch*. Dortmund (2009)
- Matthess, G., Frimmel, F.H., Hirsch, P., Schulz, H.D., Usdowsky, E.: *Process in Hydrogeochemistry*, 544 S. Springer, Berlin (1992)
- Meyer, J.L., Edwards, E.T., Risley, R.: Bacterial growth on dissolved organic carbon from a blackwater river. *Microbiol. Ecol.* **13**, 13–29 (1987)
- Monod, J.: *Recherches sur la Croissance des Cultures Bactériennes*. Hermann, Paris (1942)
- Obermann, P.: Hydrochemische/hydromechanische Untersuchungen zum Stoffgehalt von Grundwasser bei landwirtschaftlicher Nutzung. *Bes. Mitt. Dtsch. Gewässerkdl. Jahrb.*, Bd. 42, S. 217 (1981)
- Obermann, P.: Die Belastung des Grundwassers aus landwirtschaftlicher Nutzung nach heutigem Kenntnisstand. In: Nieder, H. (Hrsg.) *Nitrat im Grundwasser: Herkunft, Wirkung und Vermeidung*, S. 53–64. VCH, Weinheim (1985)
- Odenchantz, J.E.: Comparison of minimum-rate and multiplicative monod biodegradation kinetic models applied to in situ bioremediation. In: *Proceedings: Solving Ground Water Problems with Models*, Dallas, Texas (1992)
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J.: *User's guide to PHREEQC (Version 2) – a computer program for speciation, batch reaction, one dimensional transport and inverse geochemical calculation*. US Geological Survey Water-Resource Investigations Report 99–4259, 312 S. (1999)
- Schäfer, D., Hornbruch, G., Schlenz, B., Dahmke, A.: Schadstoffausbreitung unter Annahme verschiedener kinetischer Ansätze zur Modellierung mikrobiellen Abbaus. *Grundwasser* **12**(1), 15–25 (2007)
- Sigg, L., Stumm, W.: *Aquatische Chemie*, 498 S. VDF, Zürich (1989)
- Stumm, W., Morgan, J.J.: *Aquatic Chemistry*, 2. Aufl., 780 S. Wiley, New York (1981)
- Trudell, M.R., Gillham, R.W., Cherry, J.A.: An in-situ study of the occurrence and rate of denitrification in a shallow unconfined sand aquifer. *J. Hydrogeol.* **83**, 251–268 (1986)
- Westrich, J.T., Berner, R.A.: The role of sedimentary organic matter in bacterial sulphate reduction: The G model tested. *Limnol. Oceanogr.* **29**(2), 236–249 (1984)
- Wiedemeier, T., Sanson, M., Wilson, J., Campbell, D., Miller, R., Hansen, J.: Approximation of biodegradation rate constants für monoaromatic hydrocarbons (BTEX) in ground water. *GWMR* **16**(3), 186–194 (1996)