

Fachbeitrag Sulfat:

Allgemein:

Sulfate sind die am weitesten verbreiteten anorganischen Verbindungen des Schwefels, sie kommen insbesondere in den Evaporiten als Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) und Anhydrit (CaSO_4) vor, oftmals sind sie auch Bindemittel, Einlagerungen und Kluffüllungen in sonstigen Sedimentgesteinen.

Die natürlichen (geogenen) Sulfatkonzentrationen in den Grundwässern können überprägt sein durch organische und mineralische sulfathaltige Dünger, Freisetzung aus der organischen Substanz der Böden bei der Mineralisation, der Wechselwirkung mit Eisensulfiden (Denitrifikation) sowie Bauschuttalagerungen (z. B. Altalagerungen) und Deponien.

Als Folge des hohen Energieverbrauches werden durch Kohle-, Erdöl- und Erdgasverbrennung große Mengen an Schwefeldioxid in die Atmosphäre emittiert, die zu einem beträchtlichen Teil mit den Niederschlägen in die Böden gelangen. Vor allem auf Waldstandorten bewirkt dies eine starke Versauerung und Degradierung der Böden. Laut dem Waldzustandsbericht Hessen 2018 betrug 2017 der Sulfatschwefeleintrag je Hektar zwischen 2,1 kg (Krofdorf Buche) und 4,7 kg (Fürth Fichte). Die sehr hohe Belastung in den 1980er Jahren mit Schwefeleinträgen bis zu 58 kg je Hektar konnte durch Maßnahmen zur Luftreinhaltung wirksam reduziert werden. Aufgrund der sehr geringen Niederschlagsmengen sowie der anhaltend sehr niedrigen gasförmigen Belastung durch Schwefeldioxid war der Schwefeleintrag 2018 auf allen Flächen so gering wie nie zuvor. Er betrug 2018 mit dem Bestandesniederschlag im Mittel der untersuchten Buchenflächen je Hektar 2,0 kg, mit Werten zwischen 1,6 (Hess. Ried, Kellerwald) und 3,1 (Zierenberg) kg je Hektar. Im Hessenmittel betrug der Schwefeleintrag im Freiland 1,4 kg je Hektar (aus Waldzustandsbericht Hessen 2019).

In Gegenwart von Nitrat kann Sulfat im Grundwasser auch durch chemolithoautotrophe Denitrifikationsprozesse entstehen, dabei wird Nitrat verbraucht, das vorhandene Sulfid (insbesondere Eisensulfid) wird oxidiert. Die maßgebende Gleichung lautet:



Nach Umrechnung (unter Einbeziehung der Avogadro-Konstante $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} / \text{mol}$) entstehen aus 1 mg Nitrat 1,106 mg Sulfat.

Über die mineralische Düngung gelangen in Deutschland im Mittel 15 kg Schwefel pro Hektar und Jahr in den Boden und über die organische Düngung ca. 4 kg Schwefel pro Hektar und Jahr. In ähnlicher Größenordnung wie die gesamte Düngung liegt auch die durch die Mineralisation der organischen Substanz im Boden freigesetzte Schwefelmenge. Die jährliche Auswaschung von Schwefel aus dem Bodenkörper beträgt durchschnittlich 50 - 60 kg pro Hektar und Jahr (Scheffer & Schachtschabel 1992).

Humus enthält organisch gebundenen Schwefel, der durch Mineralisation in die Sulfatform überführt werden kann. Hohe Humusgehalte bedeuten (wie bei N) ein höheres Mineralisationspotential. Es besteht eine enge Beziehung zwischen Winterniederschlägen und Schwefel auswaschung. In nassen Wintern wird viel, in trockenen wenig Sulfat ausgewaschen. Ähnlich verhält sich der Stickstoff. Hohe N_{min} -Werte im Frühjahr können daher als Indiz für ebenfalls hohe S_{min} -Werte (mineralischer Schwefel) angesehen werden (Schwefeldüngung, Landwirtschaftskammer, NRW, 2015).

Übersicht über die Sulfatkonzentrationen in hessischen Grundwässern in Abhängigkeit der hydrogeologischen Verhältnisse

Die natürlichen Sulfatkonzentrationen sind in Grundwässern, die in magmatischen Gesteinen zirkulieren allgemein am geringsten (meistens weniger als 10 mg/l), das gilt auch für das Grundwasser im Buntsandstein des Odenwaldes. Die Grundwässer im Rheinischen Schiefergebirge weisen ebenso wie die gering mineralisierten Grundwässer im Buntsandstein etwas höhere Sulfatkonzentrationen auf (10 - 25 mg/l). In der gleichen Größenordnung würden vermutlich die Sulfatkonzentrationen im Grundwasser im Kristallin des Odenwaldes liegen, wenn nicht aufgewehter Löß vorhanden wäre. Die Grundwässer im Unteren und Mittleren Buntsandstein mit hydraulischem Kontakt zu Ablagerungen des Zechsteins, des Röts oder des Mittleren Muschelkalks weisen wesentlich höhere Sulfatkonzentrationen auf. Die sehr hohen Sulfatkonzentrationen im Grundwasser aus dem Unteren Buntsandstein gehen auf den Kontakt zu Gipseinlagerungen hervor. Auch im Quartär und Tertiär des Oberrheingrabens sind hohe Sulfatkonzentrationen (200 mg/l und mehr) anzutreffen. Im Grundwasserbeschaffenheitsbericht Hessen 2012 ist eine regionalisierte Karte der Sulfatkonzentration hessischer Grundwässer enthalten (Abb. 21). Im Norden und Nordosten Hessens, so z. B. in der Borgentreicher Mulde, dem Kasseler Graben, der Thüringischen Senke und der Eiterfelder Mulde, sind die Grundwasserleiter des Keupers, des Muschelkalks und des Zechsteins weit verbreitet. Eine verhältnismäßig hohe geogene Schwefel-Verfügbarkeit dieser Gesteine führt dort zu hohen Konzentrationen (oft > 100 mg/l Sulfat). Insbesondere durch die z. T. karbonatisch-sulfatischen Gesteine des Zechsteins können Sulfate in Lösung gehen und tragen somit dort zu den hohen Konzentrationen im Grundwasser bei (Rückert H. et. al. 2013).

Ein guter Teil dieser höheren Sulfatkonzentrationen dürfte auf den Einfluss der Düngung (eventuell auch auf die höhere Sulfatfreisetzung der Böden) zurückzuführen sein. Besonders deutlich wird dies im Hessischen Ried. Hier kann in weiten Bereichen von etwa gleichen Bedingungen im Untergrund sowie der Landnutzung ausgegangen werden, so dass die Unterschiede in den Sulfatkonzentrationen der beeinflussten und unbeeinflussten Grundwässer vermutlich auf den Einfluss der Landwirtschaft zurückgeführt werden können. Es ist nicht ausgeschlossen, dass die höheren Sulfatkonzentrationen z.T. auch auf Denitrifikationsprozesse zurückgehen (Berthold G. und Toussaint B., 1998).

Eine Anwendungsmöglichkeit für die N_2/Ar -Methode besteht in der Abschätzung der aus der Denitrifikation stammenden Sulfatkonzentration. Anhand der Exzess- N_2 -Konzentration wird die Denitrifikation ermittelt, aus der anschließend, nach der obenstehenden Gleichung nach Kölle et al. (1983), die aus dem Nitratabbau ableitbare Sulfatkonzentration im Grundwasser berechnet werden kann. Nach der Gleichung ergibt sich ein Faktor zur Umrechnung von Nitrat zu Sulfat von 1,1, unter der Voraussetzung, dass ausschließlich von autotropher Denitrifikation ausgegangen wird. Nach der Umrechnung können durchschnittlich 30 mg SO_4/l und maximal 53 mg SO_4/l auf die Denitrifikation zurückgeführt werden. Diese Daten decken sich gut mit den hessischen Grundwasserverhältnissen bezüglich der Sulfatkonzentrationen. Gleichfalls zeigt die räumliche Verteilung der hessischen N_2/Ar -Untersuchungen eine Ballung von hohen Befunden im Hessischen Ried. Es ist also naheliegend, dass ein guter Teil des im Grundwasser gelösten Sulfates auf Denitrifikationsprozesse zurückzuführen ist (Berthold G und Jacobi F, 2019).

Bewertung der hessischen Grundwasserkörper hinsichtlich Sulfat.

Hinsichtlich der Beurteilung des chemischen Zustands der Grundwasserkörper (GWK) für den Parameter Sulfat wurde in analoger Weise wie für die anderen Parameter vorgegangen.

Zur Bewertung herangezogen wurden ausschließlich die Messergebnisse von Messstellen des WRRL-Messnetzes. Alle anderen Messstellen dienen zur Untermauerung der Ergebnisse, die durch das repräsentative WRRL-Messnetz erhalten wurden.

Die Auswertung der 3859 Grundwässer (Mittelwert der Jahre 2014 bis 2018 pro Messstelle) ergab, dass in 96 % aller Grundwässer der Schwellenwert für Sulfat unterschritten wurde. Eine Überschreitung des Schwellenwertes ist bei 4 % aller Messstellen eher als Ausnahme anzusehen. Allerdings sind Überschreitungen des Schwellenwertes alleine durch das natürlich vorliegende hydrochemische Inventar möglich. Diese geogen bedingten Schwellenwertüberschreitungen führen allerdings nicht zu einem schlechten Zustand des jeweiligen Grundwasserkörpers hinsichtlich Sulfat.

In Anlehnung an die LAWA-Arbeitshilfe (Umsetzung des § 8a der Grundwasserverordnung [GrwV, 2017] für die Bewirtschaftungspläne gemäß WRRL-Methoden, Mustertext und Auswertungsvorschlag, Stand 03.08.2020) wurden die Hintergrundwerte der Staatlichen Geologischen Dienste, die im BGR-Geoviewer veröffentlicht sind, herangezogen. Hierbei wurden über die räumliche Suchfunktion des Geoviewers die jeweiligen Hintergrundwerte herausgesucht, die für die Umgebung der aufgeführten WRRL- Messstellen ausgewiesen werden.

- Im GWK DEHE_2393_3101, Quartäre Sande und Kiese (silikatisch/karbonatisch) ergibt sich ein Hintergrundwert (90 Perzentil) von 233 mg/l Sulfat (BGR-Geoviewer). Die WRRL-Messstellen (ID 13470 und 13488, Bürstadt) weisen Sulfatkonzentrationen zwischen 250 und 300 mg/l Sulfat auf. Die erhöhten Sulfatkonzentrationen gehen auf die landwirtschaftliche Flächennutzung zurück und liegen deutlich über dem Schwellenwert.
- Im GWK DEHE_2395_3101, Quartäre Sande und Kiese (silikatisch/karbonatisch) ergibt sich ein Hintergrundwert (90 Perzentil) von 233 mg/l Sulfat (BGR). An der WRRL-Messstelle (ID 15154, Biblis) werden Sulfatkonzentrationen zwischen 290 und 420 mg/l erhalten. Die erhöhten Sulfatkonzentrationen gehen auf die landwirtschaftliche Flächennutzung zurück und liegen deutlich über dem Schwellenwert.
- Im GWK DEHE_2396_3101, Quartäre Sande und Kiese (silikatisch/karbonatisch) ergibt sich ein Hintergrundwert (90 Perzentil) von 233 mg/l Sulfat. An den WRRL-Messstellen (ID 12681 und 12923, Griesheim bzw. Biebesheim) werden Sulfatkonzentrationen zwischen 280 und 300 bzw. 480 und 560 mg/l erhalten. Die erhöhten Sulfatkonzentrationen gehen auf die landwirtschaftliche Flächennutzung zurück und liegen deutlich über dem Schwellenwert.
- Im GWK DEHE_2398_3101, Quartäre Sande und Kiese (silikatisch/karbonatisch) ergibt sich ein Hintergrundwert (90 Perzentil) von 233 mg/l Sulfat (BGR). An der WRRL-Messstellen (ID 11827 und ID 15148, Rüsselsheim bzw. Groß-Gerau) werden Sulfatkonzentrationen zwischen 300 und 330 mg/l erhalten. Die erhöhten Sulfatkonzentrationen gehen auf die landwirtschaftliche Flächennutzung zurück und liegen deutlich über dem Schwellenwert.
- Im GWK DETH_4_0013, Buntsandstein ergibt sich ein Hintergrundwert (90 Perzentil) von 289 mg/l Sulfat bzw. für Muschelkalk von 357 mg/l Sulfat und Buntsandstein (tonig-salinar) von 452 mg/l Sulfat. An der WRRL-Messstelle (ID 7280, Hohenroda) werden Sulfatkonzentrationen zwischen 379 und 429 mg/l erhalten. Diese Überschreitungen sind

überwiegend geogen bedingt, anthropogene Einflüssen können nicht vollständig ausgeschlossen werden.

- Im GWK DEHE_0016, Buntsandstein ergibt sich ein Hintergrundwert (90 Perzentil) von 289 mg/l Sulfat bzw. für Muschelkalk von 357 mg/l Sulfat und Buntsandstein (tonig-salinar) von 452 mg/l Sulfat. An der WRRL-Messstelle (ID 6955, Friedewald) werden Sulfatkonzentrationen zwischen 544 und 570 mg/l erhalten. Nach eingehender Prüfung ist die Überschreitungen des Grundwassers in der WRRL-Messstelle geogen bedingt.
- Im GWK DEHE_0022, Buntsandstein ergibt sich ein Hintergrundwert (90 Perzentil) von 289 mg/l Sulfat und Buntsandstein (tonig-salinar) von 452 mg/l Sulfat. An der WRRL-Messstellen (ID 5997 und ID 6228, Wehretal, Nentershausen) werden Sulfatkonzentrationen zwischen 251 bzw. 1500 mg/l erhalten, die auf Gips/Anhydrit-Vorkommen im Einzugsgebiet zurückzuführen sind. Diese Überschreitungen sind daher geogen bedingt.
- Im GWK DEHE_4_1044, Buntsandstein ergibt sich ein Hintergrundwert (90 Perzentil) von 289 mg/l Sulfat und Quartäre Kiese und Sande (silikatisch). An der WRRL-Messstelle (ID 6905, Bad Hersfeld/Sorga) werden Sulfatkonzentrationen zwischen 430 bzw. 440 mg/l erhalten. Diese Überschreitungen sind überwiegend geogen bedingt, anthropogene Einflüssen können jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden. Möglicherweise liegt eine Beeinflussung der Grundwasserbeschaffenheit durch aufsteigende Salzwässer vor.

In der nachfolgenden Abbildung 1 wird die Bewertung des chemischen Zustandes der Grundwasserkörper hinsichtlich Sulfat visualisiert.

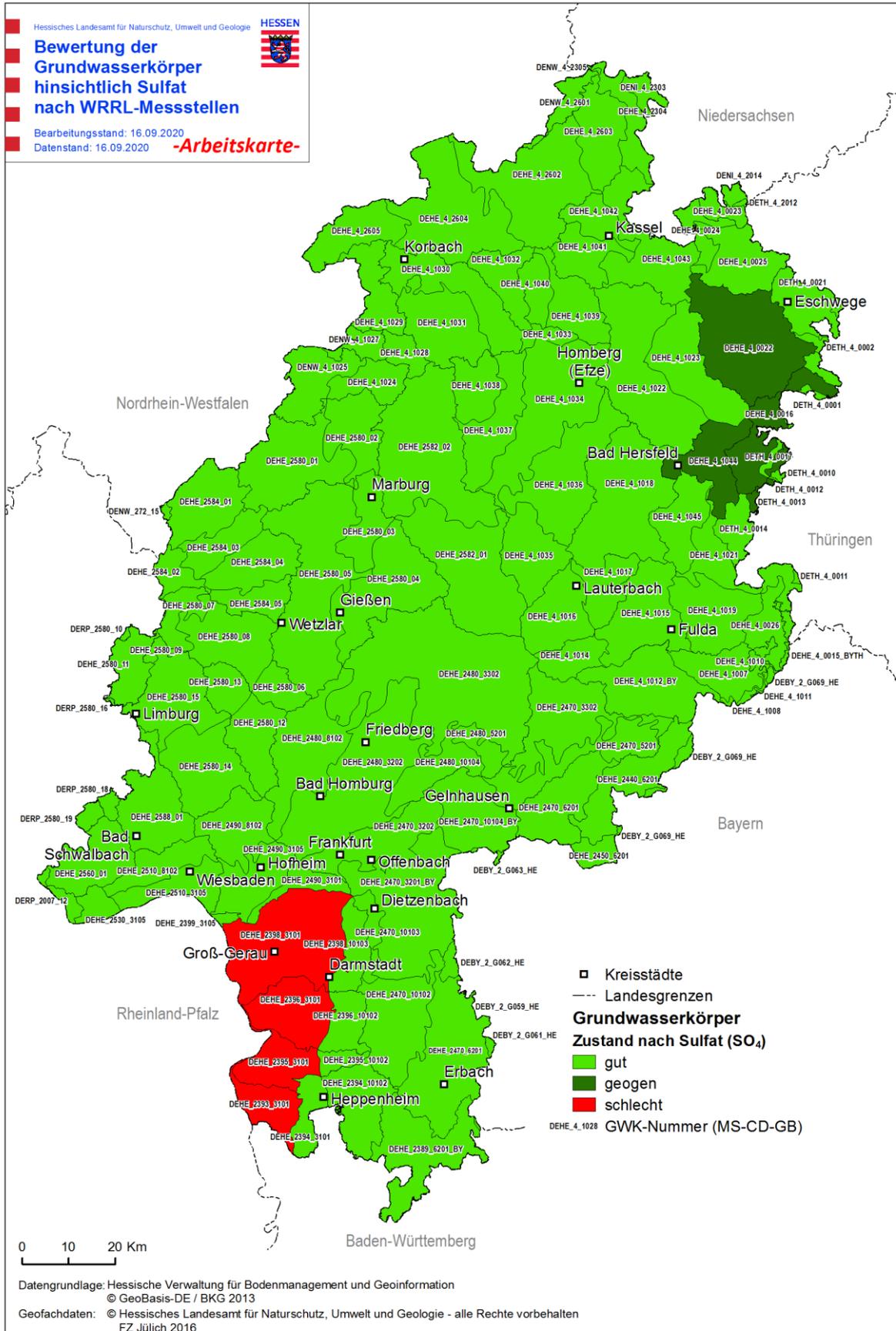


Abb. 1: Bewertung des chemischen Zustands der Grundwasserkörper hinsichtlich Sulfat.

Die Grundwasserkörper im Hessischen Ried, die für Sulfat einen schlechten chemischen Zustand aufweisen, befinden sich auch hinsichtlich der Parameter Nitrat, Ammonium und Pflanzenschutzmittelwirkstoffe im schlechten chemischen Zustand. Der Grundwasserkörper DEHE_2398_3101 befindet sich zusätzlich auch noch wegen Ortho-Phosphat im schlechten chemischen Zustand. Diese Bewertungen untermauern die Einstufungen dieser Grundwasserkörper in den schlechten chemischen Zustand hinsichtlich Sulfat, die ebenfalls landwirtschaftlich bedingt sind.

Fazit

In Hessen sind unter Berücksichtigung der geogenen Hintergrundwerte, die aus dem BGR-Geoviewer abgeleitet wurden, vier Grundwasserkörper wegen Überschreitungen des Schwellenwertes von 250 mg/l Sulfat im schlechten chemischen Zustand. Alle vier Grundwasserkörper grenzen aneinander an und befinden sich im Hessischen Ried. Die Überschreitungen des Schwellenwertes von 250 mg/l Sulfat ist in diesen Grundwasserkörper nicht geogen bedingt, sondern auf landwirtschaftliche Flächennutzung zurückzuführen.

Literatur:

Berthold G., Jacobi F. (2019): N₂/Ar-Methode, dem „heimlichen“ Nitrat auf der Spur, Jahresbericht 2019, Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie, Wiesbaden.

Berthold G., Toussaint B. (1998): Grundwasserbeschaffenheit in Hessen, Auswertung von Grund- und Rohwasseranalysen im Zeitraum 1991 – 1997. Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz, Heft 250, 1998, Schriftenreihe der Hessischen Landesanstalt für Umwelt

Geoviewer der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), erreichbar unter https://geoviewer.bgr.de/mapapps4/resources/apps/geoviewer/index.html?lang=de&tab=grundwasser&cover=grundwasserDE&layers=grundwasser_hgw_agw_wms,-grundwasser_huek250_agw

Kölle, W., P. Werner, O. Strebel & J. Böttcher (1983): Denitrifikation in einem reduzierenden Grundwasserleiter. Vom Wasser, 61: 125 - 147.

LAWA-Arbeitshilfe (Umsetzung des § 8a der Grundwasserverordnung [GrwV, 2017] für die Bewirtschaftungspläne gemäß WRRL-Methoden, Mustertext und Auswertungsvorschlag, Stand 03.08.2020)

Paar U., Dammann I., Weymar J., Spielmann M. und Eichhorn J. (2018): Waldzustandsbericht 2018 Hessen; abrufbar unter www.nw-fva.de und www.umwelt.hessen.de

Rückert H., Berthold G., Greb H., Stüber-Renschin J., Hergesell M., Siebert S und Leßmann B. (2013): Grundwasserbeschaffenheitsbericht 2012, Hessisches Landesamt für Umwelt, ISSN 1617-4038, ISBN 978-3-89026-374-8

Rüppel, Ch., Eschenbach W., Meyer K. et al. (2012): Messung des Exzess-N₂ im Grundwasser mit der N₂/Ar-Methode als neue Möglichkeit zur Prioritätensetzung und Erfolgskontrolle im Grundwasserschutz

Scheffer, F. & Schachtschabel, P. (1992): Lehrbuch der Bodenkunde, 13. Aufl.- 220 S., Stuttgart (F. Enke).

Waldzustandsberichte 2019, 2018 und 2017

Abrufbar unter

www.nw-fva.de und www.umwelt.hessen.de

Schwefeldüngung; Landwirtschaftskammer NRW

Abrufbar unter:

<https://www.landwirtschaftskammer.de/landwirtschaft/ackerbau/pdf/s-duengung-pdf.pdf>