

GeoBerichte 35



LANDESAMT FÜR
BERGBAU, ENERGIE UND GEOLOGIE



Methan im Grundwasser Niedersachsens



Niedersachsen



GeoBerichte 35

Landesamt für
Bergbau, Energie und Geologie

Methan im Grundwasser Niedersachsens

JOHANNA OEST, JÖRG ELBRACHT,
STEFAN SCHLOEMER, CHRISTIAN ILLING &
MARTIN BLUMENBERG

Hannover 2019

Impressum

Herausgeber: © Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie

Stilleweg 2
30655 Hannover
Tel. (0511) 643-0
Fax (0511) 643-2304

Download unter www.lbeg.niedersachsen.de

1. Auflage.

Version: 17.04.2019

Redaktion: Ricarda Nettelmann

Mail: bodenkundlicheberatung@lbeg.niedersachsen.de

Titelbild: Titelbild: Methan-Grundwasserproben, Foto: Stefan Schloemer (BGR).

ISSN 1864–6891 (Print)

ISSN 1864–7529 (digital)

DOI 10.48476/geober_35_2019

GeoBer.	35	S. 3 – 53	24 Abb.	8 Tab.	Anh.	Hannover 2019
---------	-----------	-----------	---------	--------	------	---------------

Methan im Grundwasser Niedersachsens

JOHANNA OEST, JÖRG ELBRACHT, STEFAN SCHLOEMER, CHRISTIAN ILLING & MARTIN BLUMENBERG

Kurzfassung

Methan (CH₄) gehört neben Kohlendioxid und Schwefelwasserstoff zu den häufigsten im anoxischen Grundwasser vorkommenden Gasen. Es kann durch Mikroorganismen in situ im Grundwasser gebildet werden (biogenes Methan) oder aus tieferen Kohlenwasserstofflagerstätten in das Grundwasser migrieren (thermogenes Methan). Da bisher noch keine Methangehalte im Grundwasser Niedersachsens flächendeckend ermittelt wurden, wurde ein Verbundvorhaben zwischen dem Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie (LBEG) und der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) ins Leben gerufen. Ziel des Projektes war es, Hintergrundwerte für gelöstes Methan im Grundwasser zu ermitteln und Kenntnisse über die Herkunft der Gase zu gewinnen. Dafür wurden in den Jahren 2014 bis 2016 durch den Niedersächsischen Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN) die Messstellen des niedersächsischen Grundwassergütemessnetzes beprobt und konserviert. Die Proben wurden durch die BGR auf die Konzentrationen von gelöstem Methan, Ethan und Propan analysiert und Isotopenuntersuchungen durchgeführt.

Die Studie hat gezeigt, dass Methan ubiquitär im Grundwasser Niedersachsens verbreitet ist. Die Konzentrationen liegen hauptsächlich im sehr geringen bis mittleren Bereich (42 % <1 µg/l und 85 % <1000 µg/l). Die Vorkommen an Methan zeigen Merkmale, die charakteristisch für biogene Gase sind. Dies sind der geringe Anteil an höheren Kohlenwasserstoffen (Methan/(Ethan+Propan) >1000) und die niedrigen δ¹³C-Werte von Methan (<-55 ‰ vs. PDB). Bei der Gesamtbetrachtung der vorliegenden Ergebnisse wurde in keiner der untersuchten Messstellen ein signifikanter Gehalt an thermogenem Gas erkannt (z. B. SCHLOEMER et al. 2016, 2018).

Hohe Methankonzentrationen treten insbesondere in den Marschen und Niederungen mit hohem Anteil organischer Substanz in den Sedimenten und in Bereichen mit großflächig verbreiteten Mooren auf. In den Geestgebieten und dem niedersächsischen Bergland wurden hohe Methankonzentrationen selten detektiert. Die Grundwässer mit erhöhten Methangehalten zeichnen sich größtenteils durch geringe Gehalte an Sauerstoff (<0,5 mg/l), Nitrat (<0,5 mg/l) und Sulfat (<5 mg/l) aus. Dies sind Bedingungen, unter denen methanogene Mikroorganismen ihre Energie durch die Bildung von Methan gewinnen können.

Inhalt

Vorwort	5
1. Einleitung	6
1.1. Zielsetzung.....	7
2. Stand der Forschung	7
3. Grundlagen	8
3.1. Biogenes Methan.....	9
3.2. Thermogenes Methan.....	10
3.3. Höhere Kohlenwasserstoffe.....	11
3.4. Methanabbau.....	11
3.5. Isotopische Merkmale thermogener, biogener und oxidierter Gase.....	12
4. Geologie und Hydrogeologie Niedersachsens	13
4.1. Niedersächsisches Tiefland.....	15
4.2. Niedersächsisches Bergland.....	16
4.3. Kohlenwasserstoff-Lagerstätten.....	17
5. Methodik	18
5.1. Probennahme und -aufbereitung.....	18
5.2. Analytik.....	19
6. Ergebnisse und Auswertung	21
6.1. Herkunft und Eigenschaften der gelösten Kohlenwasserstoffe.....	21
6.2. Vergleich der Gasgehalte und der Hydrogeochemie.....	23
6.2.1. Geochemische Klassifizierung der Grundwässer.....	23
6.2.2. Redox-Bedingungen.....	25
6.3. Vergleich der Methankonzentrationen und der (Hydro-)geologie.....	31
6.3.1. Statistische Ermittlung der Methan-Hintergrundwerte.....	32
6.3.2. Methan-Hintergrundwerte in den Hydrogeologischen Räumen und Teilräumen.....	34
6.4. Vergleich der Isotopensignaturen der Methanvorkommen mit den hydrogeologischen Bedingungen.....	41
7. Zusammenfassung und Fazit	43
8. Dank	44
9. Quellen	45
9.1. Literatur.....	45
9.2. Karten/Software/Internetquellen.....	48
10. Anhang	49

Vorwort

Bei der Diskussion um die Gewinnung von Energierohstoffen rücken die Auswirkungen auf Mensch und Natur immer stärker in den Fokus. Vor allem mögliche Einflüsse auf das Grund- und Trinkwasser machen vielen Menschen Sorgen. Um eventuelle Gefahren für unser wichtigstes Lebensmittel rechtzeitig zu erkennen und die oft kontroversen Diskussionen auf eine sachliche Grundlage zu stellen, haben wir ein umfangreiches Erkundungsprogramm konzipiert.

In einem Verbundprojekt mit dem Niedersächsischen Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN) sowie der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) haben wir belastbare Aussagen zu den natürlichen Methankonzentrationen im Grundwasser erarbeitet. Mehr als 1600 Grundwasserproben wurden in einem aufwändigen Prozess nach neuestem Stand von Wissenschaft und Technik analysiert. Dieses in Deutschland bislang einmalige Projekt hat eine fundierte Datengrundlage geschaffen, mit der es zukünftig noch besser möglich ist, nachteilige Einflüsse auf das Grundwasser zu erkennen und mit entsprechenden Schutzmaßnahmen darauf zu reagieren.

Dieser Geobericht dokumentiert die gewonnenen Daten und Interpretationen und leistet damit einen substanziellen Beitrag zu einer Versachlichung der Diskussionen zur Nutzung des Untergrundes. Darüber hinaus gibt es die Ergebnisse in Form einer interaktiven Karte auf dem Kartenserver des LBEG (<http://nibis.lbeg.de/cardomap3/>), so dass sie sowohl Fachleuten für den Grundwasserschutz als auch einer breiten Öffentlichkeit als Informationsquelle zur Verfügung stehen.



Andreas Sikorski

Präsident des Landesamtes für
Bergbau, Energie und Geologie

1. Einleitung

Viele internationale Studien haben sich in den letzten Jahren mit Methanvorkommen und deren Herkunft und Eigenschaften in Grundwassersystemen befasst (z. B. OSBORN et al. 2011, HEISIG & SCOTT 2013). Sie haben gezeigt, dass gelöstes Methan im Grundwasser ubiquitär verbreitet und hauptsächlich biogenen Ursprung ist (z. B. MOLOFSKY et al. 2013, HUMEZ et al. 2016, BORDELEAU et al. 2015, LI & CARLSON 2014). Biogenes Methan wird in höheren Konzentrationen häufig in känozoischen Lockersedimenten detektiert (z. B. MCMAHON et al. 2017, ATKINS, SANTOS & MAHER 2015) oder in Zusammenhang gebracht mit kreidezeitlichen kohleflözführenden Schichtfolgen (z. B. OWEN et al. 2016, HUMEZ et al. 2016).

Auf natürliche Weise kann Methan über zwei Hauptpfade ins Grundwasser gelangen (s. Abb. 1). Biogenes Methan kann im Grundwasser in situ unter anoxischen Bedingungen von Mikroorganismen gebildet werden (JONES, NAGLE & WHITMAN 1987, DEPPENMEIER & MÜLLER 2008, THIELEMANN 2000). Thermogenes Methan kann aus tieferen Erdschichten, z. B. aus Kohlenwasserstoff-Lagerstätten, in das Grundwasser migrieren. Zweites ist möglich, wenn der Aufstieg der Gase bzw. gelösten Gase nicht durch geologische Barrieren vollständig verhindert wird. Die wesentliche Senke von Methan, das ins Grundwassersystem eingetreten ist oder in situ gebildet wurde, ist der Abbau durch Mikroorganismen. Dieser ist sowohl unter oxidischen als auch anoxischen Bedingungen möglich. Hierbei wird Methan zu Kohlendioxid bzw. Hydrogenkarbonat oxidiert. Somit ist nicht nur die Bildung, sondern der Verbleib von Methan im Grundwasserleiter maßgeblich durch die mikrobielle Aktivität gesteuert.

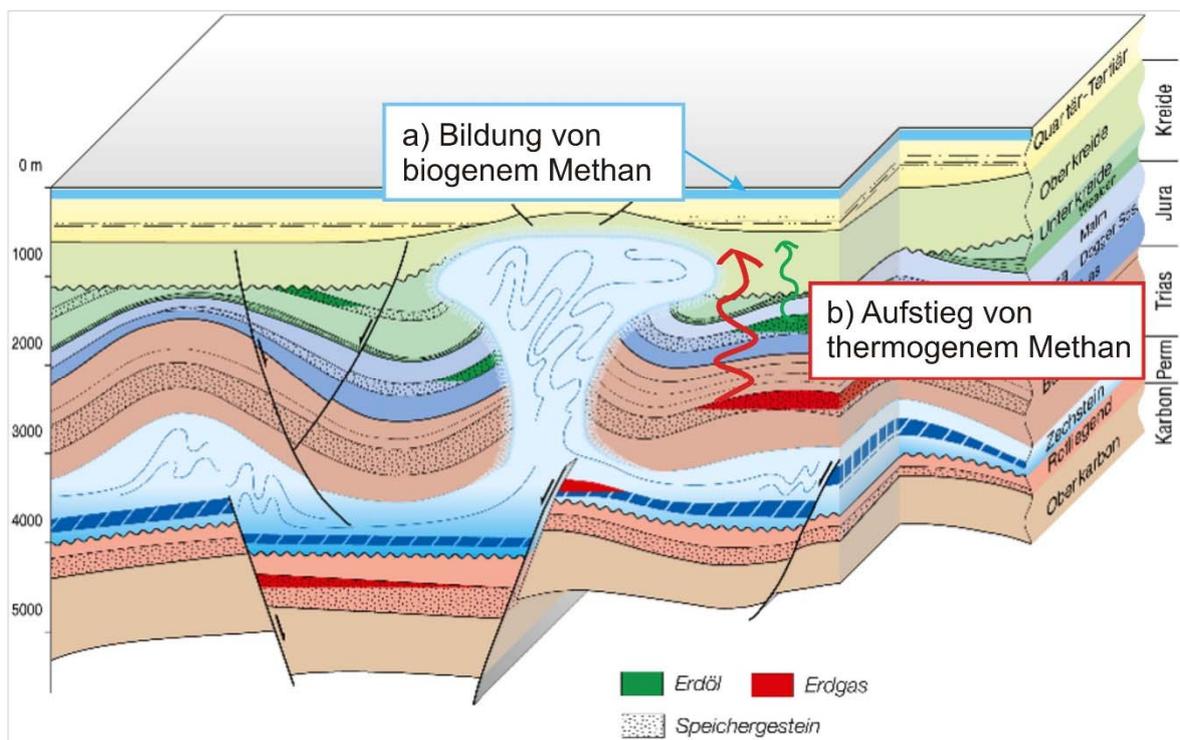


Abb. 1: Mögliche Eintragspfade von Methan ins Grundwasser (das oberflächennahe blaue Band): a) In-situ-Bildung im Grundwasser, b) Aufstieg von thermogenem Methan aus tieferliegenden Kohlenwasserstofflagerstätten.

Niedersachsen hat große Erdöl- und Erdgasreserven. Etwa 95 % der nationalen Erdgas- und etwa ein Drittel der Erdölproduktion liegen im zweitgrößten Bundesland der Bundesrepublik Deutschland (WESTERLAGE, BRINKMANN & HERRMANN et al. 2017). Im Zuge der intensiven Debatten um die Förderung von Kohlenwasserstoffen im Allgemeinen und besonders im Zusammenhang mit Technologien wie „Hydraulic Fracturing“ sind die Auswirkungen auf die Umwelt und dabei vor allem der Schutz des Grundwassers vor Verunreinigungen von besonderer Bedeutung. Dabei sind Basisdaten zu den natürlichen Vorkommen von gelösten Kohlenwasserstoffen im Grundwasser notwendig, um die Diskussion auf eine faktenbasierte Grundlage zu stellen und somit zu versachlichen. Insbesondere Methan, der in der Natur und unter den Erdgasen häufigste aller Kohlenwasserstoffe, ist hier von Interesse.

Die Konzentration eines Stoffes, welche sich auf natürliche Weise in einem hydrogeologischen System einstellt, wird als Hintergrundkonzentration bzw. Hintergrundwert bezeichnet. Während sich die Bestimmung von Hintergrundwerten bislang im Wesentlichen auf anorganische Wasserinhaltsstoffe konzentrierte (SCHLEYER & KERNDORFF 1992, KUNKEL et al. 2004, WAGNER et al. 2011), werden hier erstmalig Hintergrundwerte für Methan in niedersächsischen Grundwasservorkommen ermittelt.

1.1. Zielsetzung

Das Projekt „Methan-Hintergrundwerte im Grundwasser Niedersachsens“ ist ein Verbundvorhaben zwischen dem Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie (LBEG) und der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR). Der Schwerpunkt der Aufgaben des LBEG in diesem Projekt ist die statistische Ermittlung von geogenen Hintergrundwerten für gelöstes Methan im Grundwasser von Niedersachsen. Als Bezugseinheiten werden die hydrogeologischen Teilräume der HÜK 500 (ELBRACHT, MEYER & REUTTER 2010) herangezogen. Zudem sollen Erkenntnisse zu den Zusammenhängen zwischen den hydrochemischen und hydrogeologischen Bedingungen und den Methangehalten gewonnen werden. Der Arbeitsschwerpunkt der BGR ist neben der analytischen Quantifizierung der im Grundwasser gelösten Kohlenwasserstoffe insbesondere die Charakterisierung der Methanquellen mit Hilfe

der molekularen und isotopischen Zusammensetzung der gelösten Kohlenwasserstoffe.

Da bis 2014 noch keine flächendeckenden Methandaten vorlagen, wurden für dieses Verbundvorhaben in den Jahren 2014 bis 2016 im Rahmen der Grundwassergüteüberwachung durch den Niedersächsischen Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN) mehr als 1300 Grundwassermessstellen beprobt. Zudem nimmt das LBEG seit 2014 im Rahmen eines Untersuchungsprogramms zur „Natürlichen Charakteristik des Grundwassers in Niedersachsen“ Proben für die Gasanalyse. Diese Proben wurden von der BGR auf die Konzentration von gelöstem Methan, Ethan und Propan analysiert und Isotopenuntersuchungen durchgeführt. Zur Charakterisierung der hydrochemischen Bedingungen des Grundwassers werden die Grundwasserbeschaffenheitsdaten der beprobten Grundwässer des NLWKN bzw. des LBEG herangezogen und ausgewertet.

Dieser Geobericht befasst sich vorrangig mit den Zusammenhängen zwischen den Gehalten an Methan und der Hydrogeologie und Hydrogeochemie Niedersachsens. Methan-Hintergrundwerte werden für die Hydrogeologischen Räume und Teilräume ermittelt.

2. Stand der Forschung

Bis zu dieser Studie gab es nur wenige Untersuchungen zu gelösten Kohlenwasserstoffen im Grundwasser Deutschlands. SCHERER et al. (1998) untersuchten norddeutsche Brunnen von Wasserwerken auf gelöstes Methan und brachten die Gehalte in Zusammenhang mit dem Reduktionsgrad des Grundwassers. Sie stellten fest, dass hohe Methankonzentrationen hauptsächlich in anoxischen, stark reduzierten Grundwässern auftreten. Im Münsterland, einer Region mit flözführenden Oberkarbon-Schichten, untersuchte MELCHERS (2008) gasführende Grundwässer auf die Herkunft, Verteilung und Eigenschaften des Methans. Er zeigte, dass Methan hauptsächlich biogenen Ursprungs ist und diese Grundwässer durch geringe Sulfat- und erhöhte Hydrogenkarbonatkonzentrationen gekennzeichnet sind.

International wurden in den letzten Jahren insbesondere durch die Debatten um den Einfluss

der unkonventionellen Erdgasförderung auf die Grundwasserqualität Studien zu den Gehalten von gelösten Kohlenwasserstoffen im Grundwasser durchgeführt. Diese Studien stammen in der Regel aus Regionen, in denen bereits seit längerem im Zusammenhang mit der Gasförderung die Methode des „Hydraulic Fracturings“ angewendet wird. Hierzu zählen Studien aus den Vereinigten Staaten (McMAHON et al. 2017, LI & CALRSON 2014), von den Britischen Inseln (SMEDLEY et al. 2017, DARLING & GOODY 2006, BELL et al. 2017), aus Kanada (HUMEZ et al. 2016, MORITZ et al. 2015), Australien (ATKINS, SANTOS & MAHER 2015, CURRELL et al. 2016, OWEN et al. 2016) und China (HUANG et al. 2017). Diese Studien beschäftigen sich insbesondere mit der Fragestellung, ob thermogenes Methan aus der Erdgasförderung in das Grundwasser gelangt ist, ob thermogenes Methan natürlich in das Grundwasser migriert ist oder ob biogenes Methan in situ durch Mikroorganismen gebildet wurde. Es wurden jedoch auch Studien in Gebieten durchgeführt, in denen die Methode des „Hydraulic Fracturing“ noch nicht angewandt wurde (BORDELEAU et al. 2015). Zur Beurteilung werden in diesen Studien auch die (hydro-)geologischen und hydrochemischen Bedingungen mit den Gasgehalten in Beziehung gesetzt.

Das Ergebnis vieler internationaler Studien ist, dass in den untersuchten Grundwässern vorwiegend biogenes Methan vorliegt (HUMEZ et al. 2016, LI & CALRSON 2014, MORITZ et al. 2015, ATKINS, SANTOS & MAHER 2015, CURRELL et al. 2016, HUANG et al. 2017). Einträge, die im Zusammenhang mit der Förderung von Erdgas stehen, konnten in einigen Studien jedoch nicht ausgeschlossen werden (z. B. MORITZ et al. 2015). Zudem wurde in einzelnen Fällen ein natürlicher Aufstieg thermogener Gase nachgewiesen (z. B. BORDELEAU et al. 2015). Hohe Gehalte von biogenem Methan treten insbesondere in känozoischen Ablagerungen auf (McMAHON et al. 2017, ATKINS, SANTOS & MAHER 2015) oder werden mit kohleflözführenden Schichtabfolgen in Zusammenhang gebracht (z. B. OWEN et al. 2016). Des Weiteren wurde gezeigt, dass die hohen Methangehalte mit geringen Sauerstoff-, Nitrat- und Sulfatgehalten (McMAHON et al. 2017, HUMEZ et al. 2016) und erhöhten Gehalten an Hydrogenkarbonat (DARLING & GOODY 2006), Ammonium und gelöstem organischen Kohlenstoff (McMAHON et al. 2017) korrelieren.

Die BGR veröffentlichte 2016 in Zusammenarbeit mit dem LBEG bereits eine Peer-Review-Publikation, in die die Daten aus den Jahren 2014 und 2015 einfließen (SCHLOEMER et al. 2016). In einer weiteren Publikation (SCHLOEMER et al. 2018) wurde der Gesamtdatensatz (2014–2016) ausgewertet. Der Schwerpunkt beider Publikationen liegt auf der Auswertung der molekularen und isotopischen Zusammensetzung der Gase im Hinblick auf die Genese und mikrobielle Überprägung.

3. Grundlagen

Methan (CH₄) ist als Spurengas mit $0,17 \times 10^{-3}$ Vol.-% Bestandteil der Atmosphäre (MERKEL & SPERLING 1996). Im anoxischen Grundwasser gehört Methan neben Kohlendioxid und Schwefelwasserstoff zu den am häufigsten vorkommenden Gasen. Abhängig von der Konzentration, dem Druck und der Temperatur liegt Methan im Grundwasser komplett gelöst oder im Gleichgewicht mit einer freien Gasphase vor. Im Grundwasser steigt die Löslichkeit generell mit zunehmendem Druck und abnehmender Temperatur. Diese Abhängigkeit führt dazu, dass es bei der Entnahme von methangesättigtem Grundwasser aus größeren Tiefen durch die Druckabnahme zu einer Entgasung an der Oberfläche kommen kann, die z. B. bei der Grundwassergewinnung zur Trinkwasseraufbereitung zu Problemen führen kann. Die Sättigungskonzentration von gelöstem Methan liegt bei ca. 27 mg/l (15°C und 1 bar Methan-Partialdruck; DUAN et al. 1992, WIESENBURG & GUINASSO 1979).

Ist das Grundwasser gesättigt an Methan, kommt es zur Bildung einer Gasphase. Freies Gas steigt auf Grund der geringen Dichte auf. Somit verhält es sich im Grundwasser anders als gelöstes Methan, welches durch Advektion und Dispersion mit dem Grundwasserstrom transportiert wird. Die Eigenschaft von Methan, eine Gasphase zu bilden, stellt auch eine Gefahr beispielsweise für Bohrtätigkeiten im Untergrund dar (WREDE 2016). Kommt das unter einer hemmenden Schicht akkumulierte Gas durch die Bohrtätigkeit in Kontakt mit Luft, so kann ein explosionsfähiges Gemisch entstehen. Dies ist bei einer Konzentration von 4,4–17 Vol.-% Methan in der Luft der Fall (GESTIS STOFFDATENBANK).

Methan kann nach der Entstehungsweise in biogenes (oder mikrobielles) und thermogenes Methan unterschieden werden. In den folgenden Unterkapiteln werden Genese, Senken und Eigenschaften der biogenen und thermogenen Gase kurz beschrieben.

3.1. Biogenes Methan

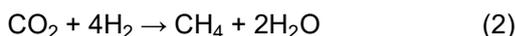
Die mikrobielle Gemeinschaft in Grundwasser-Ökosystemen ist vielfältig. Verschiedene anorganische bzw. organische Verbindungen werden von Mikroorganismen artspezifisch zum Aufbau der Biomasse und zur Energiegewinnung genutzt. Beim Energiestoffwechsel katalysieren die Mikroorganismen chemische Reaktionen unter Verwendung von spezifischen Elektronenakzeptoren. Der Prozess der Methanogenese ist eine Art der Energiegewinnung von spezifischen Mikroorganismen der Domäne der Archaeen (GRIEBLER & MÖSSLACHER 2003). Diese Mikroorganismen werden als Methanbildner oder Methanogene bezeichnet. Bestimmte Arten können ihre Energie durch die Fermentation von Acetat (CH_3COOH), andere durch die Reduktion von Kohlendioxid (CO_2) durch Wasserstoff (H_2) gewinnen (WHITICAR, FABER & SCHOELL 1986). Bei diesen beiden Reaktionen wird Methan gebildet, welches als mikrobielles

oder biogenes Methan bezeichnet wird. Im Rahmen dieser Arbeit wird der Ausdruck biogenes Methan verwendet. Folgende Reaktionsgleichungen geben diese Prozesse wieder:

Acetatfermentation:



CO_2 -Reduktion:



Die Methanogenese ist die energetisch ungünstigste einer Reihe von chemischen Reaktionen, die andere Mikroorganismen zur Energiegewinnung nutzen. So ist der Energiegewinn durch Acetatfermentation geringer als beispielsweise die Reduktion von Sauerstoff, Nitrat, Mangan(IV), Eisen(III) und Sulfat (GRIEBLER & MÖSSLACHER 2003). Diese chemischen Reaktionen und deren jeweiliger Energiegewinn sind in Tabelle 1 aufgelistet. Der Gewinn an freier Energie ist als ΔG^0 angegeben. Diese Reaktionen sind exergon, da die freie Energie ΔG^0 bei allen Reaktionen negativ ist. In anoxischen Grundwassersystemen, in denen energetisch günstigere Elektronenakzeptoren als Kohlendioxid vorhanden sind, kann es durch die Konkurrenz mit anderen Mikroorganismen zur Hemmung der Methanogenese kommen (ABRAM & NEDWELL 1978).

Tab. 1: Chemische Reaktionen (mit dem Ausgangssubstrat Acetat), die von Mikroorganismen zur Gewinnung der Energie ΔG^0 [kJ/mol] genutzt werden (GRIEBLER & MÖSSLACHER 2003).

Reaktion	Reaktionsgleichung	ΔG^0 [kJ/mol] (organ. Substr.)
aerobe Respiration	$\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-908
Denitrifikation	$\text{CH}_3\text{COOH} + 8/5\text{NO}_3^- \rightarrow 2\text{CO}_2 + 4/5\text{N}_2 + 14/5\text{H}_2\text{O}$	-672
Nitrat-Reduktion	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NO}_3^- \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{NH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-608
Mn(IV)-Reduktion	$\text{CH}_3\text{COOH} + 4\text{MnO}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 4\text{Mn}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O}$	-607
Fe(III)-Reduktion	$\text{CH}_3\text{COOH} + 8\text{Fe}(\text{OH})_3 + 16\text{H}^+ \rightarrow 2\text{CO}_2 + 8\text{MFe}^{2+} + 14\text{H}_2\text{O}$	-227
Sulfat-Reduktion	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{CO}_2 + 8\text{Fe}^{2+} + 14\text{H}_2\text{O}$	-80
Acetatfermentation	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	-67

Organische Verbindungen und Nährstoffe, welche von Mikroorganismen zum Aufbau der Biomasse und für den Energiestoffwechsel genutzt werden, werden in vielen Grundwassersystemen hauptsächlich über die Oberfläche eingetragen. Hierdurch und aufgrund der oben beschriebenen Reihenfolge der biochemischen Prozesse zur Energiegewinnung bilden sich in

Grundwassersystemen häufig verschiedene Redoxzonen entlang von vertikalen und hydraulischen Gradienten aus (GRIEBLER & MÖSSLACHER 2003). In Abbildung 2 ist die charakteristische Abfolge der verfügbaren Elektronenakzeptoren in einem Grundwasserneubildungsgebiet schematisch dargestellt. Die Zone der methano-

genen Bedingungen folgt den sulfatreduzierenden Bedingungen. In Grundwassersystemen müssen nicht alle Zonen ausgebildet sein, und es können auch biochemische Prozesse gleichzeitig ablaufen. Dies ist beispielsweise abhängig von der verfügbaren Menge an organischem Material sowie den hydrogeologischen Gegebenheiten.

Einige internationale Studien zeigen, dass Methan in größeren Mengen hauptsächlich in

Grundwässern mit geringen Sauerstoff-, Nitrat- und Sulfat-Konzentrationen vorkommt (MOLOFKY et al. 2016, MCMAHON et al. 2017). Jedoch werden geringe Mengen an Methan auch in Grundwassersystemen gefunden, welche Sauerstoff enthalten. Dies kann beispielsweise in kleinräumigen anoxischen Bereichen vorkommen, wenn der Verbrauch von Sauerstoff die Nachlieferung von Sauerstoff übersteigt (DARLING & GOODY 2006).

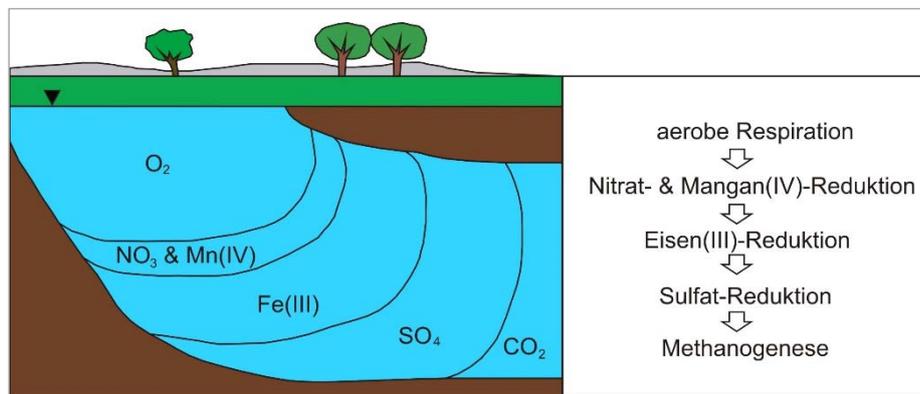


Abb. 2: Charakteristische Zonierung der Elektronenakzeptoren in Grundwassersystemen (verändert nach GRIEBLER & MÖSSLACHER 2003).

3.2. Thermogenes Methan

Thermogenes Methan entsteht bei der thermischen Zersetzung von organischem Material, folglich bei der Bildung von Kohle, Erdöl und Erdgas. Die Ausgangsmaterialien von Erdöl und Erdgas sind abgestorbene aquatische Kleinstlebewesen oder pflanzliches organisches Material. Unter sauerstofffreien Bedingungen werden diese nicht vollständig zersetzt, und biomasse-reiche Sedimente werden gebildet. Durch die Versenkung dieser Sedimente werden diese in den tieferen Schichten der Erdkruste erhöhten Druck- und Temperaturverhältnissen ausgesetzt, und Erdöl und Erdgas werden daraus gebildet. Mit zunehmender thermischer Reife steigt der Anteil an Erdgas, welches hauptsächlich aus Methan besteht. In Niedersachsen stammen Erdöl und Erdgas insbesondere aus dem Oberkarbon, dem unteren Jura und der unteren Kreidezeit (HEUNISCH et al. 2017). Die Bildung der Kohlenwasserstoffe ist schematisch in Abbildung 3 dargestellt.

Druckgetrieben migrieren die Kohlenwasserstoffe aus den Muttergesteinen, in welchen sie gebildet wurden, in Richtung Erdoberfläche (TISSOT & WELTE 1984). Unter bestimmten Bedingungen können sich im Untergrund sogenannte „geologische Fallen“ bilden, in denen sich ein Teil dieser Kohlenwasserstoffe ansammelt. Ist der Aufstieg nicht durch geologische Barrieren verhindert, so kann es zu einem weiteren Aufstieg bis an die Erdoberfläche kommen. Zum Beispiel steigt in Wietze (Niedersachsen) das Erdöl bis an die Oberfläche auf und wurde dort abgeschöpft (BGR 2009). In der Regel befinden sich die Erdgas- und Erdöllagerstätten jedoch weit unterhalb der Grundwasserleiter, die zur Trinkwassergewinnung genutzt werden.

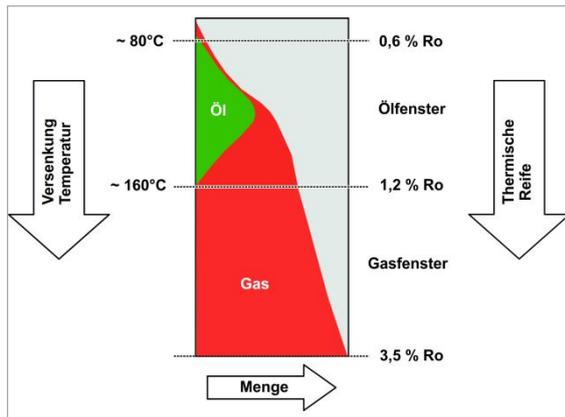


Abb. 3: Schema der Bildung von Kohlenwasserstoffen (Erdöl und Erdgas) aus organischem Material in Abhängigkeit von Temperatur, Versenkung und thermischer Reife (aus BGR 2016 nach TISSOT & WELTE 1984).

Des Weiteren entsteht bei der thermischen Reifung von Kohle thermogenes Methan. Kohle entsteht bei der Kompaktion und Inkohlung von vorwiegend höheren terrestrischen Pflanzen in nichtmarinen Bereichen (TISSOT & WELTE 1984). Entsprechendes organisches Material wurde in Mooren abgelagert, und aus dem Torf können durch Inkohlung mit zunehmendem Inkohlungsgrad Braunkohle, Steinkohle und Anthrazit entstehen (PRESS & SIEVER 2017). Es kommt dabei durch den Verlust an Wasser, Kohlendioxid und Methan zu einer Anreicherung des Kohlenstoffs. Abhängig u. a. von der Durchlässigkeit der Deckschichten oberhalb der Kohlevorkommen, verbleibt das gebildete Gas in der Kohle bzw. steigt auf (TISSOT & WELTE 1984).

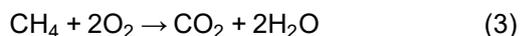
3.3. Höhere Kohlenwasserstoffe

Hauptbestandteil von Erdgas ist Methan. Nebenbestandteile sind u. a. die höheren Kohlenwasserstoffe Ethan, Propan und Butan (TISSOT & WELTE 1984). Das Verhältnis von Methan zur Summe aus Ethan und Propan ist dabei typischerweise kleiner 100 (WHITICAR, FABER & SCHOELL 1986). Dadurch unterscheiden sich thermogene Gase deutlich von biogenen Gasen, da höhere Kohlenwasserstoffe bei mikrobiellen Stoffwechselaktivitäten nur in Spuren gebildet werden. Das Verhältnis von Methan zur Summe aus Ethan und Propan ist bei biogenen Gasen generell größer 1000 (BERNARD, BROOKS & SACKETT 1977). Diese Verhältnisse werden zur Charakterisierung der Gase verwendet.

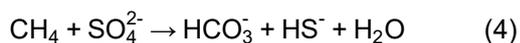
Gase aus marinen und terrestrischen Muttergesteinen unterscheiden sich sowohl im Verhältnis Methan/(Ethan + Propan) als auch im Verhältnis Ethan/Propan. Gase aus terrestrischen Muttergesteinen (Pflanzenresten) sind generell methanreicher (höheres Methan/(Ethan + Propan)-Verhältnis) und weisen einen geringeren Anteil an Propan auf.

3.4. Methanabbau

Die Senke des gelösten Methans im Grundwasser ist die Methanoxidation. Sowohl unter oxidischen als auch anoxischen Bedingungen (z. B. KNITTEL & BOETIUS 2009) kann es im Grundwasser zu einem Abbau von Methan durch Mikroorganismen kommen. Methan wird hierbei zu Kohlendioxid (CO₂) bzw. Hydrogencarbonat oxidiert. Diese Eigenschaft von metabolisch spezialisierten Mikroorganismen wird als Methanotrophie bezeichnet. Bei der aeroben Methanoxidation kommt es beim Eintritt von Methan in sauerstoffhaltige Grundwässer zu einem Abbau des Methans durch methanotrophe Mikroorganismen. Dies kann durch folgende Reaktionsgleichung beschrieben werden:

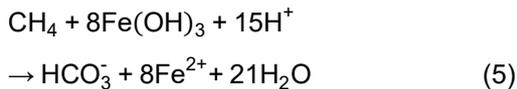


In sauerstoffarmen Wässern können metabolisch spezialisierte Mikroorganismen zur Methanoxidation andere verfügbare Elektronenakzeptoren, wie beispielsweise Sulfat (SO₄) und Nitrat (NO₃), nutzen. Viele Erkenntnisse über die Methanoxidation basieren auf Studien der Meeresforschung, insbesondere die Kopplung zwischen Methanoxidation und Sulfatreduktion (z. B. HINRICHS et al. 1999). Im Meeressediment ist dieser Prozess verantwortlich für den Abbau eines großen Anteils des im Untergrund produzierten Methans und letztendlich somit auch für die Minderung des Eintritts des Treibhausgases in die Atmosphäre. Folgende Reaktionsgleichung beschreibt diesen Prozess:



Endprodukte sind hierbei Hydrogencarbonat (HCO₃⁻) und Hydrogensulfid-Anionen (HS⁻). Insbesondere in den letzten zehn Jahren wurden auch Studien veröffentlicht, welche sich mit der anaeroben Methanoxidation im Grundwasser befassen. VAN STEMPVOORT et al. (2005) zeigten beispielweise, dass thermogenes Methan, welches aus Bohrungen austritt, in anoxischen

Grundwasser durch sulfatreduzierende Mikroorganismen abgebaut wird. SIVAN et al. (2011) zeigten, dass in Seesedimenten in sulfatarmen Wässern Eisen(III)-hydroxide als Reduktionsmittel zur Methanoxidation von Mikroorganismen verwendet wird. Folgende Reaktionsgleichung beschreibt die Methanoxidation durch die Reduktion von Eisen(III)-Oxiden (Fe(OH)₃):



Hierbei wird Eisen (Fe²⁺) gelöst.

3.5. Isotopische Merkmale thermogener, biogener und oxidierter Gase

Isotopengeochemische Untersuchungen können angewandt werden, um Informationen zur Herkunft der Gase und zu mikrobiellen Oxidationsprozessen zu erlangen. Hierbei wird der relative Unterschied zwischen dem Isotopenverhältnis der Probe und einem Standard (PDB, SMOW) ermittelt, wobei jeweils das Verhältnis vom schweren zum leichten Isotop angegeben wird. Die Kohlenstoffisotope betrachtend, wird der δ¹³C-Wert nach Gleichung 6 berechnet (COPLIN 2011). Der δ²H-Wert wird analog zum δ¹³C-Wert mit dem schweren Deuterium (²H) und leichten Protium (¹H) berechnet (Gl. 7).

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{Probe}} - \left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{Standard}}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{Standard}}} \times 1000 \text{ ‰} \quad (6)$$

$$\delta^2\text{H} = \frac{\left(\frac{^2\text{H}}{^1\text{H}}\right)_{\text{Probe}} - \left(\frac{^2\text{H}}{^1\text{H}}\right)_{\text{Standard}}}{\left(\frac{^2\text{H}}{^1\text{H}}\right)_{\text{Standard}}} \times 1000 \text{ ‰} \quad (7)$$

Methanogene Mikroorganismen bevorzugen bei ihren Stoffwechselaktivitäten das leichtere Kohlenstoffisotop ¹²C und das leichtere Wasserstoffisotop ¹H. Durch diese Isotopenfraktionierung hinterlässt der Prozess der Methanogenese ein charakteristisches Isotopensignal sowohl am Kohlenstoff als auch am Wasserstoff des biogenen Methans. Der δ¹³C-Wert liegt in der Regel im Bereich von -110 bis -50 ‰ (PDB) und der δ²H-Wert im Bereich von -400 bis -170 ‰ (SMOW) (WHITICAR, FABER & SCHOELL 1986). Das durch die CO₂-Reduktion

gebildete Methan hat einen geringeren δ¹³C-Wert (-110 bis -60 ‰) als das durch Acetatfermentation gebildete Methan (-65 bis -50 ‰) (WHITICAR, FABER & SCHOELL 1986).

Thermogenes Gas ist im Vergleich zu biogenem Methan isotopisch schwerer (WREDE 2016). Der δ¹³C-Wert liegt generell zwischen -50 und -25 ‰ (TISSOT & WELTE 1984) und der δ²H-Wert zwischen -260 und -150 ‰ (SCHOELL 1980). Das Isotopenverhältnis ist auch abhängig vom Ausgangsmaterial und dem Reifegrad (SCHOELL 1983). Methan, das in Zusammenhang mit kohleführenden Sedimenten im Grundwasserleiter detektiert wird, zeigt häufig keine thermogene, sondern eine biogene Isotopensignatur (BARNHART et al. 2016). Die Ursache hierfür ist, dass Mikroorganismen in den kohleführenden und damit reich organischen Ablagerungen Methanogenese betreiben und dieses Methan ins Grundwasser gelangt. Dies ist beispielsweise auch im Grundwasser des Münsterlandes beobachtet worden (MELCHERS 2008).

Auch bei dem mikrobiellen Methanabbau kommt es zu Isotopenfraktionierungsprozessen. Mikroorganismen oxidieren Methan zu Kohlendioxid bzw. Hydrogencarbonat, wobei bevorzugt das leichte Kohlenstoffisotop (¹²C) abgebaut wird. Im verbleibenden Methanvorkommen reichert sich ¹³C an, folglich wird der δ¹³C-Wert größer (BARKER & FRITZ 1981). Dies kann dazu führen, dass sich der δ¹³C-Wert von biogenem, oxidiertem Methan dem typischen Bereich von Erdgas annähert und als thermogenes Methan fehlinterpretiert wird. HUMEZ et al. (2016) führten dafür den Ausdruck „pseudo-thermogen“ ein.

4. Geologie und Hydrogeologie Niedersachsens

In diesem Kapitel werden die geologischen und hydrogeologischen Verhältnisse Niedersachsens kurz beschrieben. Detaillierte Informationen sind im vom LBEG veröffentlichten Geobericht 3 (ELBRACHT, MEYER & REUTTER 2010) und im Geobericht 6 (HEUNISCH et al. 2017) zu finden.

Niedersachsen erstreckt sich von der Nordseeküste bis zum Harz und lässt sich in drei Landschaften gliedern: das niedersächsische Tiefland im Norden, Teil des Norddeutschen Beckens, das niedersächsische Berg- und Hügelland sowie den Harz im Süden (SEEDORF 1977).

Geologisch unterscheiden sich diese Gebiete stark voneinander. Im Tiefland überdecken mächtige quartär- und tertiärzeitliche Lockersedimente die mesozoischen Festgesteine. Die Mächtigkeit dieser känozoischen Sedimente nimmt generell von Norden nach Süden ab. Der Übergang zum niedersächsischen Berg- und Hügelland findet in etwa auf der Höhe der Städte Bramsche, Hannover und Braunschweig statt. Im niedersächsischen Berg- und Hügelland stehen mesozoische und zu einem sehr geringeren Anteil auch paläozoische Festgesteine, im Harz paläozoische Festgesteine an der Oberfläche an oder sind nur zum Teil von geringmächtigen känozoischen Lockersedimenten bedeckt. Abbildung 4 zeigt eine geologische Übersicht von Niedersachsen.

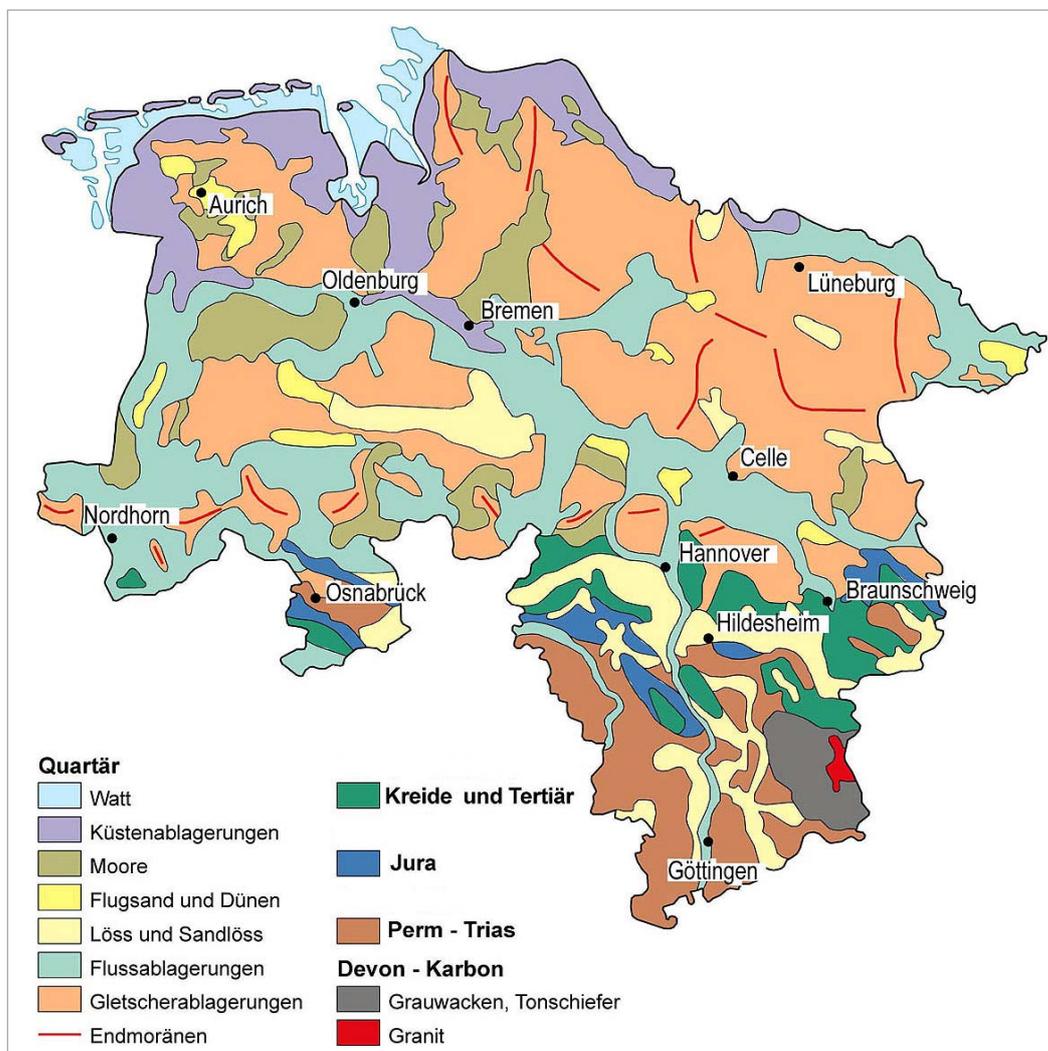


Abb. 4: Geologische Übersicht von Niedersachsen und Bremen (HEUNISCH et al. 2017).

Auch hydrogeologisch unterscheiden sich diese Landschaften stark voneinander. In den Lockersedimenten des Tieflandes strömt das Grundwasser in Porengrundwasserleitern. In den Festgesteinen des Berglands und des Harzes hingegen dominieren Kluft- oder Karstgrundwasserleiter, und nur in den geringmächtigen känozoischen Lockersedimenten fließt das Wasser in Porengrundwasserleitern. Niedersachsen wurde im Zuge der Umsetzung der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie in Hydrogeologische Großräume (GR), Räume (R) und

Teilräume (TR) untergliedert (ELBRACHT, MEYER & REUTTER 2010). Bei diesen Einheiten handelt es sich um Gebiete mit ähnlichen hydrogeologischen, hydraulischen und geochemischen Eigenschaften. Die Hydrogeologischen Räume und Teilräume Niedersachsens sind in der Karte in Abbildung 5 dargestellt. Die Hydrogeologischen Teilräume sind mit Nummern gekennzeichnet. Die Namen zu den Nummern der Teilräume sind im Anhang zu finden.

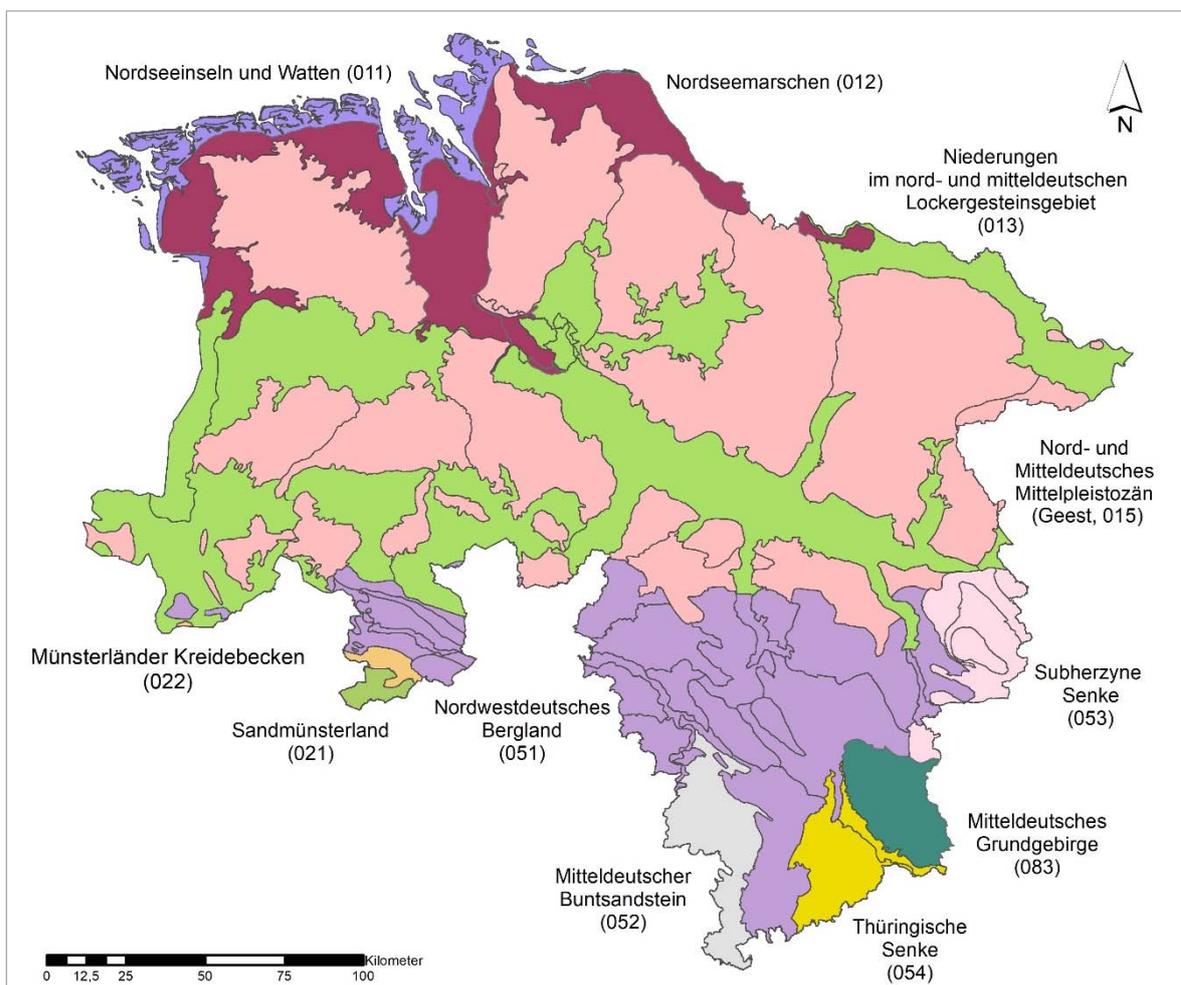


Abb. 5: Hydrogeologische Räume (3-stellig) und Teilräume (5-stellig) von Niedersachsen. Die Teilraum-Bezeichnungen zu den Nummern sind im Anhang zu finden.

4.1. Niedersächsisches Tiefland

Das niedersächsische Tiefland ist Teil des Großraumes Nord- und Mitteldeutsches Lockergesteinsgebiet (01) und ist in vier Hydrogeologische Räume untergliedert (ELBRACHT, MEYER & REUTTER 2010):

- Nordseeinseln und Watten (011),
- Nordseemarschen (012),
- Niederungen im nord- und mitteldeutschen Lockergesteinsgebiet (013),
- Nord- und mitteldeutsches Mittelpleistozän (015).

Für den Raum Nord- und mitteldeutsches Mittelpleistozän wird in diesem Bericht der für Niedersachsen übliche Begriff „Geest“ verwendet.

Vor der ostfriesischen Küste im Nordwesten Niedersachsens erstreckt sich eine Reihe von Barriere-Inseln. Die Watten, welche südlich der Inseln gelegen sind, werden durch Seedeiche von den Nordseemarschen (kurz: Marschen) getrennt. Die Nordseemarschen sind weite, ebene Gebiete, deren Geländehöhen meist nur wenig über dem Meeresspiegel liegen und die sich vor allem morphologisch von den höherliegenden Gebieten der Geest abgrenzen. Sie wurden geprägt durch die Transgressionen und Regressionen der Nordsee im Holozän. Hierdurch sind die pleistozänen Lockersedimente von überwiegend bindigen holozänen Meeresablagerungen bedeckt, die reich an organischer Substanz sind. Charakteristisch für diese Ablagerungen sind Wechselfolgen aus Torflagen und klastischen Sedimenten, welche durch den Wechsel von marinen, terrestrischen und limnischen Bedingungen entstanden sind. Die bindigen Marschböden werden als Kleimarsch bezeichnet. Ein charakteristisches Landschaftsmerkmal der Marschen sind neben den Kleiböden die Moore. Die Niedermoore im Sietland sind die niedrigsten Gebiete der Marschen, mit Höhen unter dem Meeresniveau. Im Übergang zu den morphologisch höherliegenden Geestgebieten sind Randmoore entstanden. Vor allem im Bereich dieser Marschrandmoore ist der Torf bis zu mehreren Metern mächtig.

Die bindigen holozänen Ablagerungen bilden in den Marschen zusätzlich zu pleistozänem Till (Geschiebelehm/-mergel) eine schützende Deckschicht für das Grundwasser. Das Grundwasser unterhalb dieser Schichten ist in der Re-

gel gespannt. Aufgrund der geringen Durchlässigkeit dieser Ablagerungen und des geringen Flurabstandes ist die Grundwasserneubildung gering. In der Regel sind zwei Hauptgrundwasserleiter ausgebildet. Lauenburger Ton und tertiärzeitliche Tonschichten bilden häufig die Trennschicht. Das obere Stockwerk liegt in pleistozänen und das tiefere in tertiärzeitlichen Lockersedimenten. Das obere Grundwasserstockwerk führt auf Grund von Küstenversalzung häufig höher mineralisiertes Grundwasser. Das Grundwasser ist oft reich an gelöstem organischen Kohlenstoff (DOC), Ammonium und Eisen.

Die Geesten grenzen sich morphologisch von den tiefer liegenden Marschen und Niederungen ab. Es sind glaziale Aufschüttungslandschaften, bestehend aus Schmelzwassersand und Till. Die höchste Erhebung ist der Wilseder Berg in der Lüneburger Heide mit einer Höhe von 169 m über NHN. Unter den pleistozänen eiszeitlichen Lockersedimenten sind im Norden tertiärzeitliche Ablagerungen zu finden. Die Mächtigkeit der känozoischen Lockersedimente nimmt nach Süden hin ab, und im Übergangsbereich zum Berg- und Hügelland steht Festgestein bereits oberflächennah an. In Nordniedersachsen können die eiszeitlichen Ablagerungen flächenhaft bis zu 100 m mächtig sein. In elsterzeitlichen Rinnen, welche häufig tief durch die tertiärzeitlichen Ablagerungen schneiden, kann die Mächtigkeit bis zu 500 m betragen. Der Hydrogeologische Raum „Nord- und mitteldeutsches Mittelpleistozän“ ist in 26 Hydrogeologische Teilräume untergliedert. Dazu gehört eine Reihe von kleineren Stauchendmoränen-Gebieten im Süden des Tieflandes. Landschaftlich charakteristisch für die Geest sind sandige Böden mit beispielsweise Heidebedeckung und Kiefernwäldern. Moore sind auf Grund des häufig hohen Flurabstandes generell selten. Eine Ausnahme stellt die Oldenburgisch-Ostfriesische Geest (01501) im Nordwesten Niedersachsens dar. Hier haben sich großflächig Hochmoore auf dem saalezeitlichen Till gebildet.

Geestgebiete sind Grundwasserneubildungsgebiete mit meist ungespannten Grundwasserdruckverhältnissen, im Vergleich zu Marschen und Niederungen relativ großem Flurabstand und abwärts gerichteten Druckgradienten (HEINKELE et al. 2002). In der südlichen Hälfte des norddeutschen Tieflandes ist in der Regel nur ein Grundwasserstockwerk in pleistozänen Ablagerungen ausgebildet. In Nordniedersachsen

sind in den Geestbereichen zwei Hauptgrundwasserstockwerke ausgebildet. Das obere liegt in pleistozänen und das tiefere in tertiärzeitlichen Lockersedimenten. Im Nordosten befindet sich das tiefere Stockwerk in den miozänen Braunkohlesanden. Der Flurabstand ist insbesondere im Nordosten oft sehr groß und beträgt beispielsweise in der Lüneburger Heide (01522, 01523) bis zu 50 m. Die Grundwasserbeschaffenheit variiert aufgrund der heterogenen Materialzusammensetzung von Grundwasserleitern und deren Deckschichten.

Die Niederungen des nord- und mitteldeutschen Lockergesteinsgebiets (013), im Folgenden kurz als Niederungen bezeichnet, sind flache aber oft sehr breite Talsenken, die ursprünglich als eiszeitliche Entwässerungssysteme entstanden sind. Somit sind sie morphologisch deutlich von den höherliegenden Geestbereichen abgegrenzt. Der Verlauf der Flüsse Elbe und Weser entspricht im Wesentlichen noch dem Verlauf der pleistozänen Urstromtäler. Die Niederungen werden hauptsächlich aus Talsanden und Flussschottern aufgebaut, die eiszeitliche Schichten überlagern. Im Holozän wurden die weichselzeitlichen Niederungen nicht grundlegend verändert. Es kam lediglich noch zur Ablagerung weiterer Flusssedimente und von Auelehm. Zum Teil haben sich Moore gebildet. Die Hydrogeologischen Teilräume der Niederungen, in denen großflächig Moore verbreitet sind, werden im Bericht als Moorniederungen zusammengefasst. Zu diesen zählen die Hunte-Leda (01307), Diepholzer- (01309), Hamme- (01310) und Bourtanger Moorniederung (01306). In einigen Teilräumen sind warmzeitliche und interstadiale Sedimente, die in die eiszeitliche Lockergesteinsabfolge eingeschaltet sind, weit verbreitet. So findet man zum Beispiel im Norden des Quakenbrücker Beckens (01308) Ablagerungen der Eem-Warmzeit und des Weichsel-Interstadials. Auch in der Ems-Vechte-Niederung (01305) sind eemzeitliche Ablagerungen weitflächig verbreitet. Ablagerungen aus der Holstein-Warmzeit sind unter anderen in der Bourtanger Moorniederung zu finden.

Niederungsgebiete stellen wie die Marschen generell Grundwasserentlastungsgebiete dar. Diese sind allgemein gekennzeichnet durch einen aufsteigenden Druckgradienten und einen geringen Flurabstand (HEINKELE et al. 2002). In Nordniedersachsen sind in den Niederungen häufig zwei Hauptgrundwasserstockwerke ausgebildet. Das obere Stockwerk, abgetrennt vom tieferen durch beispielsweise tertiärzeitliche

Tone und Schluffe, bilden pleistozäne Sandschichten. Das Grundwasser steht oberflächennah an, ist in Gebieten, in denen Auelehm fehlt, in der Regel ungespannt und nicht gut gegen anthropogene Einflüsse geschützt. Die tieferen Stockwerke im Norden liegen in tertiärzeitlichen Lockersedimenten und sind durch überlagernde Schichten gut geschützt. Die Grundwasserbeschaffenheit variiert stark. Sie ist generell durch sauerstoffzehrende Prozesse geprägt. In Bereichen mit Mooren kann das Grundwasser einen großen Anteil an organischen Bestandteilen enthalten.

4.2. Niedersächsisches Bergland

Im niedersächsischen Bergland, Teil der Großräume Mitteldeutsches Bruchschollenland (05) und West- und mitteldeutsches Grundgebirge (08), stehen mesozoische und paläozoische Gesteine an der Oberfläche oder unter geringmächtiger Bedeckung känozoischer Ablagerungen an. Im Hydrogeologischen Raum Nordwestdeutsches Bergland (051) dominieren Sedimentgesteine der Kreide-, Jura- und Trias-Zeit. Im nördlichen Bereich, an der Grenze zur Geest, stehen die Festgesteine nah an der Oberfläche an und sind großflächig von pleistozänem Till und Lössablagerungen bedeckt. Das mesozoische Deckgebirge ist tektonisch stark überprägt, so dass komplexe Lagerungsverhältnisse häufig sind. Die Tonsteine der Unterkreide sowie die des Unterjura können reich an organischer Substanz sein, wie z. B. der Posidonien-schiefer des Unterjura und der „Wealden“ (Bückeberg-Gruppe) der Unterkreide. Im Harz (08301), Teil des Großraumes West- und mitteldeutsches Grundgebirge, stehen Gesteine aus dem Silur bis Perm an der Oberfläche an. Überwiegend in Talauen und Senken befinden sich im Bergland quartärzeitliche Ablagerungen. Dazu gehören vor allem Flussablagerungen und weitflächig Löss am Nordrand des Deckgebirges.

Ergiebige Grundwasservorkommen gibt es in den geklüfteten Sandsteinen und verkarsteten Kalk- und Mergelsteinen. Dazu gehören der Sandstein der Unterkreide, der Kalkstein des Oberjura und der Sand- und Kalkstein aus der Trias (z. B. Muschelkalk und Buntsandstein). An Störungs- und Schichtquellen tritt das Grundwasser häufig aus.

Durch den heterogenen geologischen Aufbau des niedersächsischen Berglandes sind die hydrogeologischen Verhältnisse sehr komplex und wechselhaft. Die Grundwasserbeschaffenheit variiert und ist insbesondere von dem durchflossenen Gestein abhängig. Die Fließgeschwindigkeit des Grundwassers ist in den Karst- und Kluftgrundwasserleitern generell hoch, wodurch die Verweilzeit von Stoffen, die über die Oberfläche eingetragen werden, gering ist.

4.3. Kohlenwasserstoff-Lagerstätten

In Niedersachsen gibt es zahlreiche Erdöl- und Erdgaslagerstätten (LANGER 2011, BÖDECKER et al. 2018). Diese liegen im Niedersächsischen Becken, dem südlichen Teil des niedersächsischen Tieflandes. Das Erdgasmuttergestein ist überwiegend die Kohle des Oberkarbons. Erdgasspeichergesteine stammen hauptsächlich aus dem Zechstein, Rotliegenden und Karbon. Die Erdölmuttergesteine entstammen der unteren Kreide (v. a. Wealden), dem unteren Jura (v. a. Posidonienschiefer), dem Perm und dem Tertiär (s. Tab. 2). Erdöl wird in der Regel aus Sandsteinen des Jura und der Kreide gefördert (s. Tab. 2).

Tab. 2: Stratigraphische Tabelle mit einem Überblick der in Niedersachsen verfügbaren Rohstoffe, u. a. Förderhorizonte, aus denen in Niedersachsen Erdgas gewonnen wird (BÖDECKER et al. 2018).

Zeitalter (Beginn in Mio. Jahren)	Nutzbarer Rohstoff
Quartär 2,6	Weiß- und Schwarztorf, Auelehm, Marschenklei, Flug- und Dünen sand, Kieselgur, Sand und Kies, Lauenburger Ton, Quarzsand
Tertiär 66	Schwermineralsand, Basalt, Ton, Spezialton, Quarzsand, Braunkohle
Kreide 145	Quarzsand, Kalkmergelstein, Eisenerz, Kalkstein, Schwespat, Erdöl, Steinkohle, Tonstein, Sandstein
Jura 201	Tonstein, Eisenerz, Kalkstein, Dolomitstein, Asphaltkalk, Erdöl, Erdgas, Quarzit, Kalkoolith, Ölschiefer
Trias 252	Ton- und Schluffstein, Sandstein, Gipsstein, Kalkstein, Kalkmergelstein, Erdgas
Perm 299	Gips- und Anhydritstein, Kali- und Magnesiumsalz, Steinsalz, Dolomitstein, Erdgas
Karbon 359	Steinkohle, Quarzit, Gabbro, Erdgas, Grauwacke
Devon 419	Kalkstein, Diabas

5. Methodik

5.1. Probennahme und -aufbereitung

Die niedersachsenweite Beprobung von Grundwassermessstellen erfolgte in den Jahren 2014 bis 2016 durch den NLWKN und das LBEG im Rahmen turnusmäßiger Grundwasserbeprobungen. Der NLWKN hat zusätzliche Proben für

dieses Projekt im Rahmen der Beprobung des Grundwassergütemessnetzes zur Grundwasserüberwachung genommen. Im Jahr 2015 wurde nur eine kleine Auswahl der Messstellen beprobt. Im Rahmen des Programmes „Natürliche Charakteristik der Grundwasserkörper Niedersachsens“ nimmt das LBEG seit 2014 zusätzlich Proben für die Methananalyse. Abbildung 6 zeigt die in den drei Jahren durch das LBEG und den NLWKN beprobten Grundwassermessstellen (ca. 1600).

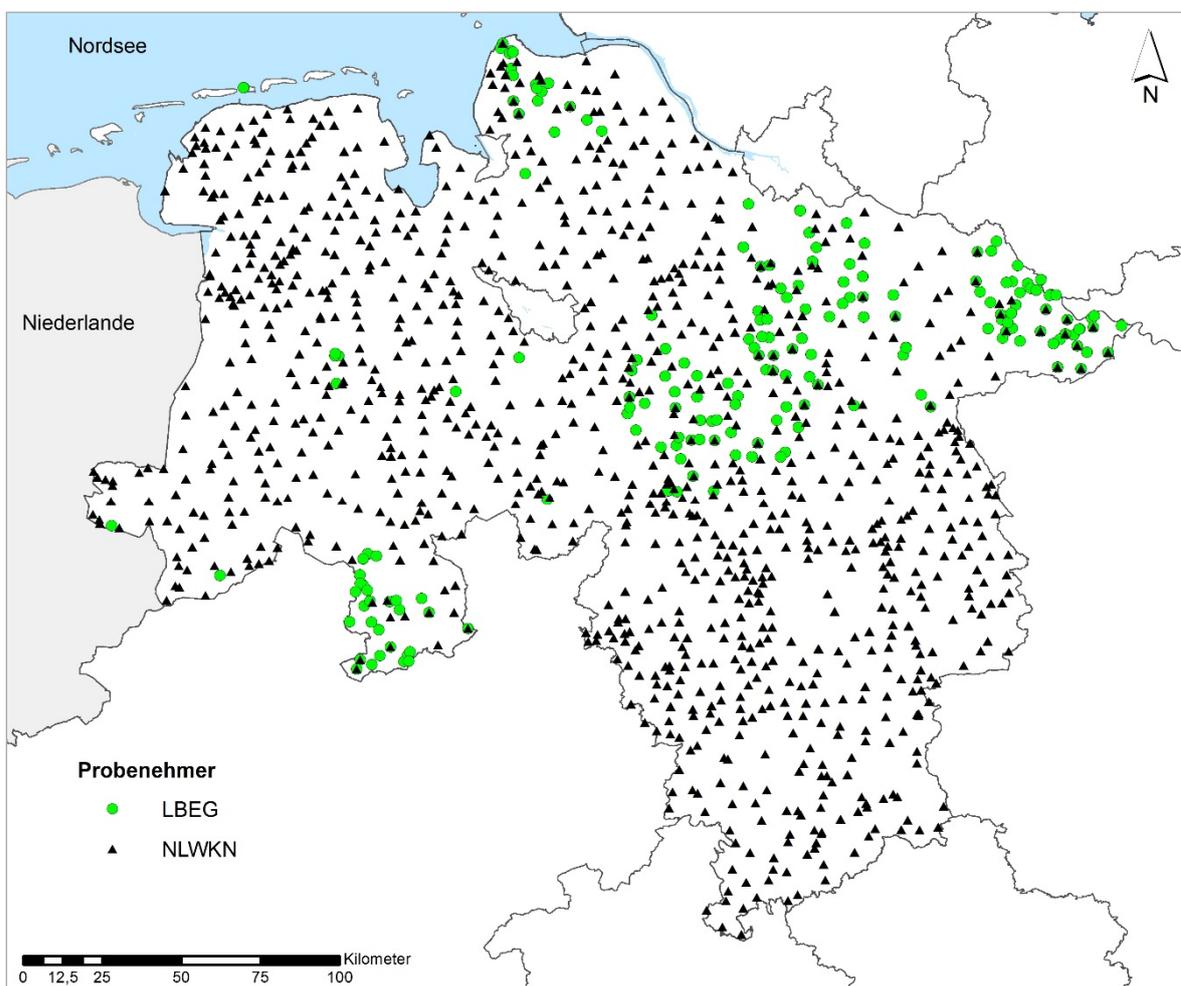


Abb. 6: Lage der Grundwassermessstellen, welche in den Jahren 2014 bis 2016 durch den NLWKN (schwarzes Dreieck; ca. 1300 Messstellen) und das LBEG (grüner Kreis; ca. 300 Messstellen) beprobt wurden.

Die Probenahme erfolgt gemäß DIN 38402 mittels der Tauchmotorpumpe MP1 (Abb. 7a), welche mindestens 1 m unter dem abgesenkten Grundwasserspiegel eingehängt wird. Die Probe wird aus einem Bypass aus dem Förderstrom genommen. Wie in Abbildung 7b zu sehen ist, wird der Schlauch des Bypasses in eine 122-ml-Glasflasche (Septumflasche) gehalten, und die Flasche wird kontinuierlich bis zum

Überlaufen gefüllt. Die Flaschen werden blasenfrei und luftdicht mit Aluminium-Bördelkappen mit Septen verschlossen. Um bei der Lagerung der NLWKN-Proben einen Abbau des Methans durch Mikroorganismen zu verhindern, wurden die Proben vor Lagerung angesäuert (2 ml ca. 30%ige HCl). Die LBEG-Proben wurden nicht angesäuert, da eine umgehende Gasanalytik möglich war.

a)



b)



Abb. 7: a) Grundwasserprobenahme mittels Tauchmotorpumpe MP1 (Foto: Roskam, NLWKN), b) Grundwasserentnahme zur Gas- und Isotopenanalyse durch einen LBEG-Mitarbeiter.

5.2. Analytik

Die Gas- und Isotopenanalytik der Proben wurden im Fachbereich „Geochemie der Rohstoffe“ der BGR durchgeführt. Alle Proben wurden mittels Headspace-GC-Analyse auf die Konzentration von gelöstem Methan, Ethan und Propan analysiert.

Im Rahmen der Analyse werden ca. 25 ml der Grundwasserprobe aus der Glasflasche durch Helium ersetzt. Nach einer Equilibrierungszeit von etwa 2 Stunden auf dem Schütteltisch wird der Gasdruck der Probe gemessen. Die Messung der Gaskonzentration erfolgt am Gaschromatographen (Agilent 6890). Die Stoffmengenkonzentration der gelösten Kohlenwasserstoffe wird mit Hilfe des Henry-Gesetzes aus der Gaskonzentration im Headspace-Volumen (in ppm), dem Gasvolumen, dem Wasservolumen, dem Druck und der Henry-Konstante errechnet. Aus dem Ergebnis kann die Masse- bzw. Volumenkonzentration errechnet werden. Die Messsensitivität ist im Gegensatz zu anderen Studien

sehr hoch. Sie liegt bei einer Gaskonzentration im Headspace-Volumen von 0,2 ppm, woraus sich für Methan, Ethan und Propan Bestimmungsgrenzen von ca. 0,017 µg/l, 0,025 µg/l und 0,037 µg/l ergeben.

In Publikationen zur Gasgeochemie, wie z. B. SCHLOEMER et al. (2016, 2018), sind die gelösten Methankonzentrationen üblicherweise in Volumenkonzentration angeben. Die Konzentrationen in Masse- und Volumenkonzentration können mittels Tabelle 3 ineinander umgerechnet werden. Die Angaben der gelösten Gase beziehen sich auf 293 K und 101.325 Pa. Eine Umrechnung in die gängige Angabe Vol-% ist mit diesen Druck- und Temperaturwerten möglich.

Tab. 3: Umrechnungsfaktoren zur Berechnung der Gaskonzentrationen von Massenkonzentration [$\mu\text{g/l}$] in Volumenkonzentration [$\mu\text{l/l}$] (293 K, 101325 Pa).

Gas	Umrechnungsfaktor
Methan	1 $\mu\text{g/l}$ = 1,5 $\mu\text{l/l}$
Ethan	1 $\mu\text{g/l}$ = 0,8 $\mu\text{l/l}$
Propan	1 $\mu\text{g/l}$ = 0,5 $\mu\text{l/l}$

Die Kohlenstoff-Isotopie des gelösten Methans wurde im ersten Teil des Projektes (Proben aus den Jahren 2014 und 2015) ab einer Konzentration von $\sim 0,5 \mu\text{g/l}$ bestimmt (SCHLOEMER et al. 2016). Bei den Folge-Proben (2016) wurden die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte ab einer Konzentration von $\sim 50 \mu\text{g/l}$ gemessen und das Isotopenverhältnis $\delta\text{D}(\text{CH}_4)$ ab einer Konzentration von $\sim 0,5 \text{ mg/l}$. $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des koexistierenden Kohlendioxids wurden ausschließlich an den nicht-angesäuerten Proben gemessen. Die Anzahl der untersuchten Proben pro Methodik ist in Tabelle 4 zu finden.

Die Grundwasserbeschaffenhheitsdaten zu den Proben des NLWKN wurden der Landesdatenbank, die zu den LBEG-Proben der NIBIS-Labordatenbank entnommen.

Tab. 4: Anzahl der in den Jahren 2014 bis 2016 durchgeführten Gas- und Isotopenmessungen an den untersuchten Grundwasserproben.

Jahr	Gasanalytik	Isotopenuntersuchungen		
	Methan, Ethan, Propan	$\delta^{13}\text{C}(\text{Methan})$	$\delta\text{D}(\text{Methan})$	$\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$
2014	984	614	–	5
2015	402	310	–	115
2016	1333	360	196	32

6. Ergebnisse und Auswertung

In diesem Kapitel werden die gelösten Gasgehalte im Zusammenhang mit den hydrochemischen (Kapitel 6.2) und den hydrogeologischen (Kapitel 6.3) Bedingungen ausgewertet und die Methan-Hintergrundwerte der Hydrogeologischen Räume und Teilräume (Kapitel 6.3) präsentiert. Diese Auswertungen beziehen die Erkenntnisse aus den Publikationen von SCHLOEMER et al. (2016, 2018) mit ein, die daher zusammen mit der Konzentrationsverteilung der Gase im folgenden Kapitel 6.1 kurz vorgestellt werden.

6.1. Herkunft und Eigenschaften der gelösten Kohlenwasserstoffe

Die Spannweite der gemessenen Methankonzentration der ca. 2700 untersuchten Proben ist groß und reicht von unterhalb der Bestimmungsgrenze ($<0,017 \mu\text{g/l}$) bis 67 mg/l . Nur bei 12 Proben liegen die Methankonzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze. Bei 47 Proben ist die gemessene Konzentration höher als die Sättigungskonzentration von Methan bei 1 bar Partialdruck (27 mg/l), wodurch es bei der Probenahme zu einer Entgasung gekommen sein kann. Im Folgenden werden Konzentrationen $<1 \mu\text{g/l}$ als „sehr gering“, Konzentrationen zwischen $1\text{--}1000 \mu\text{g/l}$ als „gering bis mittel“ und Konzentrationen $>1000 \mu\text{g/l}$ als „hoch“ bezeichnet.

Etwa 700 Messstellen wurden sowohl 2014 als auch 2016 beprobt. In Abbildung 8a werden die Methankonzentrationen aus den beiden Jahren miteinander verglichen. Insgesamt zeigt sich, dass die Unterschiede gering sind, der mittlere Variationskoeffizient beträgt $\sim 35\%$. Im geringen Konzentrationsbereich ist die Streuung hoch, was durch mehrere Prozesse erklärt werden kann. Sie können z. B. durch Variationen der Abläufe bei den Probenahmen und Analysen, durch Messunsicherheit und/oder auch durch jahreszeitliche Veränderungen hervorgerufen werden. Um in den folgenden Auswertungen nicht Messstellen, die mehrfach beprobt wurden, zu überrepräsentieren, wird jeweils die aktuellste Probe pro Messstelle herangezogen. Die Häufigkeitsverteilung der Methankonzentrationen aller Messstellen ist im Histogramm in Abbildung 8b dargestellt. Die gesamte Verteilung der Methankonzentration ist nicht normal-

bzw. lognormalverteilt. Dies wird in den Kapiteln 6.2 und 6.3 ausführlich diskutiert.

Die Konzentrationen der höheren Kohlenwasserstoffe Ethan und Propan sind in den untersuchten Proben insgesamt sehr gering. Nur bei 29 % bzw. 6 % der Messstellen liegen die Ethan- bzw. Propankonzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze von $0,025$ bzw. $0,037 \mu\text{g/l}$, und die Konzentrationen sind bis auf wenige Ausnahmen geringer als $1 \mu\text{g/l}$. Ebenso ist der relative Anteil dieser höheren Kohlenwasserstoffe im Vergleich zu Methan gering. Das Verhältnis von Methan zur Summe aus Ethan und Propan ist in fast allen Proben größer 1000. Dies sind typische Merkmale für biogene Gase (WHITICAR, FABER & SCHOELL 1986). Die deskriptive Statistik zu den Gasgehalten ist in Tabelle 5 zu finden.

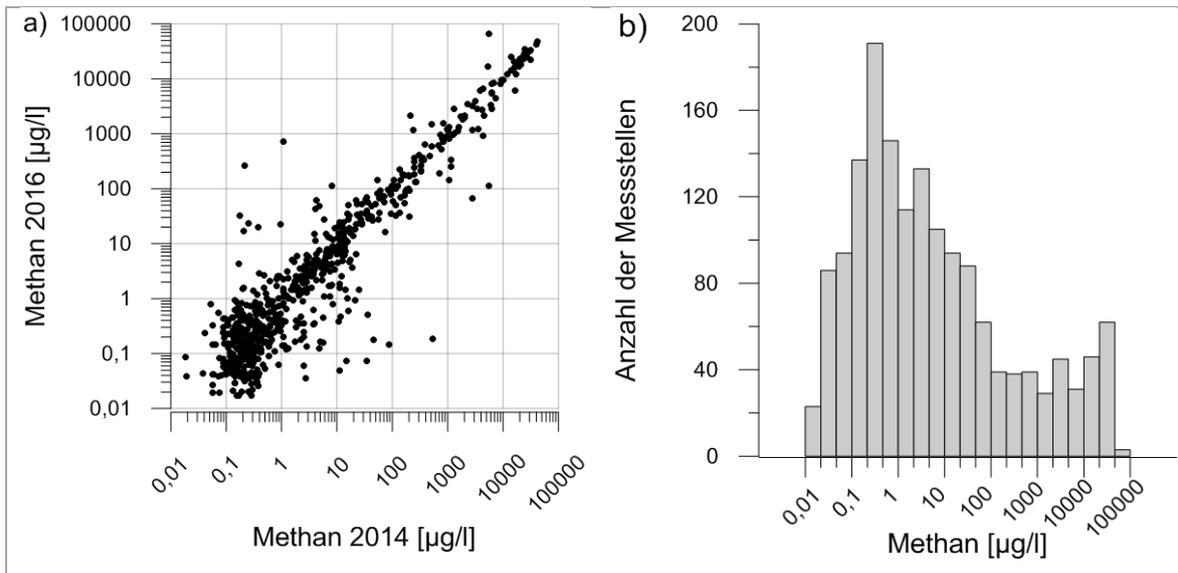


Abb. 8: a) Vergleich der Methankonzentrationen von ca. 700 Grundwassermessstellen, b) Häufigkeitsverteilungen der Methankonzentrationen aller beprobten Grundwassermessstellen (n = 1605). Pro Messstelle wird nur der aktuellste Messwert herangezogen. Abbildungen a) und b) sind modifiziert nach SCHLOEMER et al. (2018).

Tab. 5: Deskriptive Statistik der Kohlenwasserstoffe Methan, Ethan und Propan und der stabilen Isotope von Methan (BG = Bestimmungsgrenze, Min = Minimum, 25 % = Unteres Quartil, 50 % = Median, 75 % = Oberes Quartil, Max = Maximum).

Gas	Anzahl n	Einheit	<BG	Min	25 %	50 %	75 %	Max
Methan	1605	[µg/l]	12	<0,017	0,3	2	42	67160
Ethan	1605	[µg/l]	1143	<0,025	<0,025	<0,025	0,03	288
Propan	1605	[µg/l]	1514	<0,037	<0,037	<0,037	<0,037	0,5

Ebenfalls charakteristisch für biogene Gase sind niedrige $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Methan $<-50\text{‰}$ (vs. PDB). Dieses Merkmal zeigen 80 % der Proben, bei denen Isotopenuntersuchungen aufgrund ausreichender Konzentrationen durchgeführt werden konnten. Die Häufigkeitsverteilung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Methan ist in Abbildung 9 dargestellt. Im Gegensatz zur Methankonzentration ist diese Häufigkeitsverteilung annähernd normalverteilt.

Die Proben mit hohen Methangehalten zeigen alle die für biogenes Gas charakteristische Isotopensignatur. Im Gegensatz zu den hohen Methankonzentrationen schwanken die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte bei Methankonzentrationen im sehr geringen bis mittleren Bereich stark. Sie variieren zwischen -110 und 25‰ vs. PDB. Dabei liegt ein Teil der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte (15 % der Proben) in dem Bereich, der auch charakteristisch für ther-

mogenes Gas ist (-50‰ – -25‰ vs. PDB). Aufgrund der generell niedrigen Gehalte an höheren Kohlenwasserstoffen schließen SCHLOEMER et al. (2016) darauf, dass diese hohen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte durch mikrobielle Oxidationsprozesse von ursprünglich biogen gebildetem Methan hervorgerufen wurden. Es handelt sich bei diesen Gasen sehr wahrscheinlich nicht um thermogenes Methan, sondern um „pseudo-thermogenes“ Methan (s. o.).

Im Jahr 2016 wurde bei Proben mit hohen Methangehalten auch $\delta^2\text{H}$ von Methan bestimmt. Die $\delta^2\text{H}$ -Werte von Methan liegen hauptsächlich zwischen -150‰ und -350‰ vs. SMOW, was typisch – in Analogie zu den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten – für eine mikrobielle Bildung von Methan ist, aber zusätzlich auf Methanbildung durch CO_2 -Reduktion und untergeordnet Acetatfermentation hinweist (SCHLOEMER et al. 2018).

Insgesamt haben die Auswertungen der Isotopen- und Gasanalysen der Grundwasserproben aus Niedersachsen gezeigt, dass die im Grundwasser gelösten Gase vorwiegend die Merkmale von biogenen Gasen haben. In

keiner der untersuchten Grundwasserproben konnte bei der Gesamtbetrachtung der vorliegenden Ergebnisse ein signifikanter Gehalt an thermogenen Gas erkannt werden (SCHLOEMER et al. 2016, 2018).

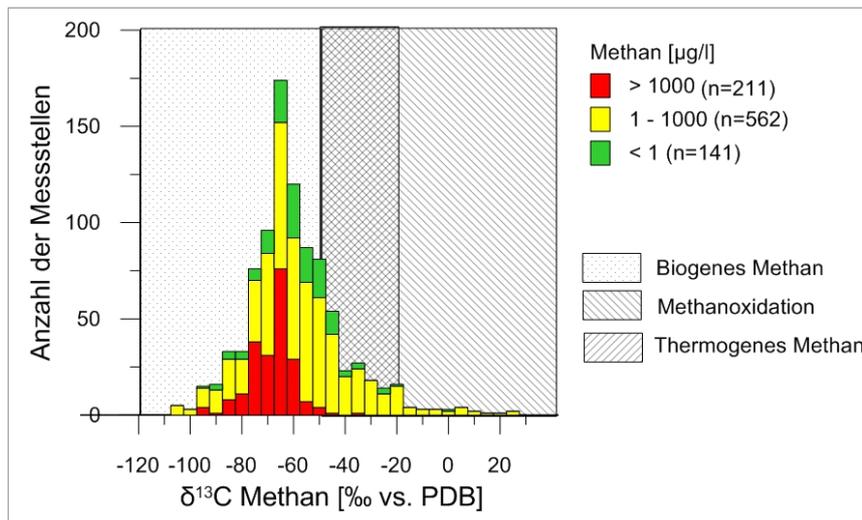


Abb. 9: $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Methan (n = 914). Pro Messstelle wird nur der aktuellste Messwert herangezogen. Abbildung modifiziert nach SCHLOEMER et al. (2018).

6.2. Vergleich der Gasgehalte und der Hydrogeochemie

Im vorigen Kapitel 6.1 wurde gezeigt, dass sowohl der geringe Anteil höherer Kohlenwasserstoffe am gelösten Gas als auch die Isotopensignaturen des Methans darauf hindeuten, dass die Vorkommen an gelösten Kohlenwasserstoffen im Grundwasser Niedersachsens durch mikrobielle Stoffwechselprozesse gebildet und teilweise durch sekundäre mikrobielle Oxidationsprozesse überprägt wurden. Da mikrobielle Aktivitäten im Grundwasser stark von den geochemischen Bedingungen des Wassers abhängig sind, werden sie in diesem Kapitel mit den Methangehalten verglichen. Zuerst erfolgt eine Klassifizierung der Grundwässer mit Hilfe des Piper-Diagrammes nach FURTAK & LANGGUTH (1967). Darauffolgend werden (redox-sensitive) Parameter sowie verschiedene Reduktionsgrade des Grundwassers mit den gelösten Gasgehalten verglichen.

6.2.1. Geochemische Klassifizierung der Grundwässer

Die Grundwasserproben werden in Abbildung 10 in einem Piper-Diagramm dargestellt. Dies ist eine gängige und international angewandte Methode, die es ermöglicht, die Hauptinhaltsstoffe der Grundwasserproben zu vergleichen. Im Anionendreieck werden die Äquivalente (Stoffmenge [Mol] x stöchiometrische Wertigkeit z) von Chlorid (Cl), Hydrogencarbonat (HCO_3), Sulfat (SO_4) und Nitrat (NO_3) dargestellt. Abweichend von PIPER (1944) werden im Anionendreieck Sulfat und Nitrat auf einer Achse gruppiert, um diese für Mikroorganismen potenziellen Elektronenakzeptoren vom Anion Chlorid zu trennen. Im Kationen-Dreieck werden die Äquivalente von Calcium (Ca) und Eisen (Fe), Natrium (Na) und Kalium (K) sowie Magnesium (Mg) verglichen. In der Raute werden die Grundwässer zur Charakterisierung der hydrochemischen Eigenschaften anhand der Anionen- und Kationenzusammensetzung in sieben Wassertypen nach FURTAK & LANGGUTH (1967) differenziert.

Im Anionen-Dreieck zeigt die Verteilung der hohen Methankonzentrationen einen klaren Trend: Hohe Methankonzentrationen treten fast ausschließlich in Proben mit einem geringen Anteil an Sulfat und Nitrat auf. Nur wenige Proben mit hohen Methankonzentrationen weisen einen größeren Mengenanteil als 10 % Sulfat und Nitrat auf. Hier wird bereits der Einfluss der Elektronenakzeptoren Nitrat und Sulfat deutlich, der intensiv im folgenden Kapitel 6.2.2 diskutiert wird. Im Kationen-Dreieck hingegen ist kein Trend erkennbar.

In der Raute des Piper-Diagramms erfolgt eine Abgrenzung der Proben nach FURTAK & LANGGUTH (1967). Die Anteile der Proben, klassifiziert nach sehr geringen, geringen bis mittleren und hohen Methankonzentrationen an den Wassertypen, sind in Tabelle 5 aufgelistet.

Auffällig ist, dass hohe Methankonzentrationen nur sehr selten in den Grundwassertypen

- b (erdalkalische Wässer, hydrogencarbonatisch-sulfatisch),
- c (erdalkalische Wässer, sulfatisch) und
- e (erdalkalische Wässer mit höherem Alkaligehalt, überwiegend sulfatisch bzw. chloridisch) auftreten.

Hier liegt der Anteil bei unter 5 % an den Gesamtmessstellen des jeweiligen Grundwassertyps.

Einen erhöhten Anteil an hohen Methankonzentrationen gibt es vor allem in den Grundwassertypen

- a, d und f (hydrogencarbonatische Wässer) sowie
- g (chloridische alkalische Wässer). Diese chloridisch alkalischen Wässer stammen größtenteils aus den Marschen.

Einige internationale Studien haben gezeigt, dass hohe Konzentrationen an Methan vor allem in Wässern vorkommen, die dem Na-HCO₃-Typus (Kategorie f) entsprechen (z. B. MOLOFSKY et al. 2013, HARKNESS et al. 2017). Dabei wurde nachgewiesen, dass Gase aus tiefliegenden devonischen Ablagerungen natürlich ins Grundwasser migrieren und damit für die hohen Methankonzentrationen verantwortlich sind. Im Gegensatz dazu treten in Niedersachsen hohe Methankonzentrationen in den jungen Ca/Fe-dominierten Grundwässern auf und sind hier offenbar nicht an aufsteigendes Tiefenwasser gebunden.

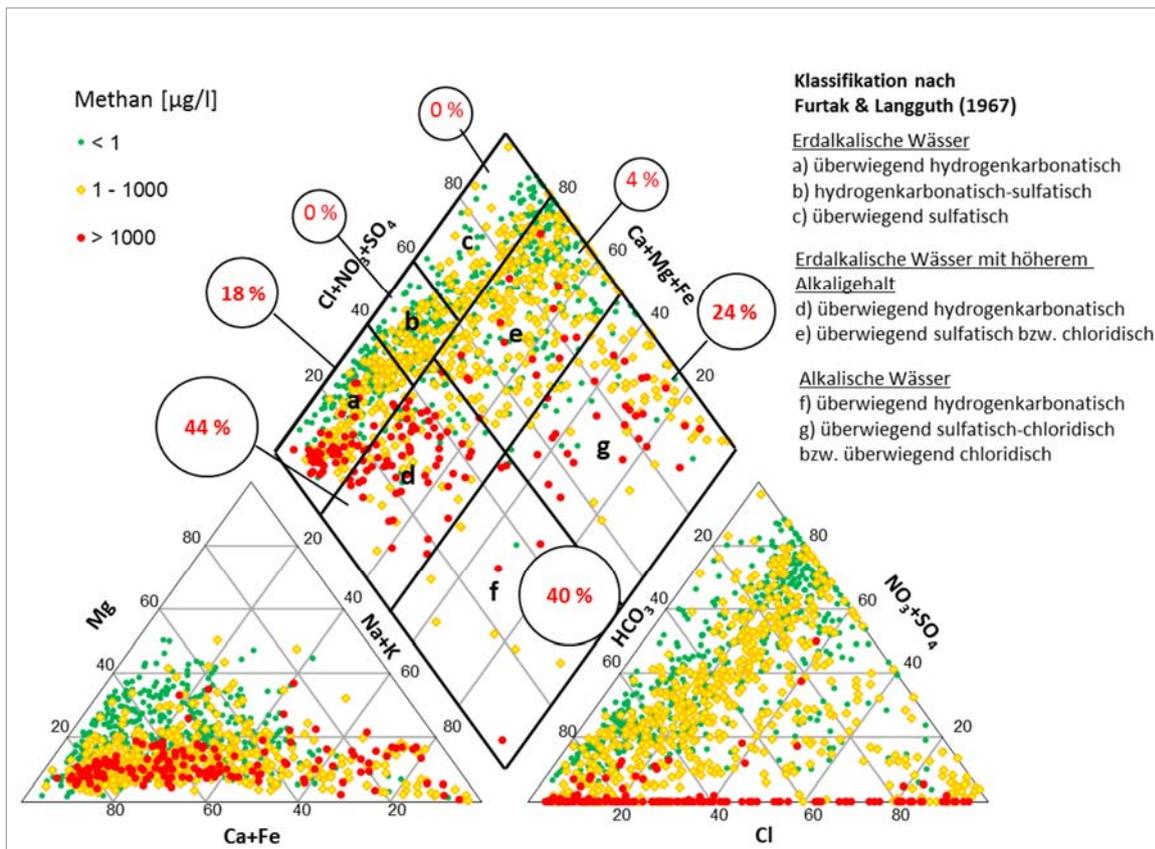


Abb. 10: Hydrochemische Auswertung der Proben im Piper-Diagramm. Die Proben werden nach FURTA & LANGGUTH (1967) in Grundwassertypen klassifiziert. Der Anteil der Proben mit Methankonzentrationen >1000 µg/l an den Wassertypen ist in den Kreisen angegeben.

6.2.2. Redox-Bedingungen

Die Bildung und der Abbau von Methan sind im Allgemeinen (wie in Kapitel 3.1 beschrieben) maßgeblich abhängig von den Redox-Bedingungen des Grundwassers. Um diesen Zusammenhang für die in dieser Studie untersuchten Grundwässer zu bestimmen, werden die Gehalte von Sauerstoff, Nitrat, Mangan (gelöst),

Eisen (gelöst) und Sulfat mit den Methangehalten verglichen. Dies erfolgt in Abbildung 12, untergliedert für geringe (<1 µg/l), geringe bis mittlere (1–1000 µg/l) und hohe (>1000 µg/l) Methankonzentrationen mittels Boxplot-Diagrammen. Die Darstellungsweise der Boxplot-Diagramme ist in Abbildung 11 erläutert. Die Mindestanzahl von Proben für einen Boxplot liegt bei 10 Proben. Bei weniger Proben wird kein Boxplot erstellt und nur die Anzahl der Proben angegeben.



Abb. 11: Darstellung der Konzentrationen mit Hilfe eines Boxplots. Die Box entspricht hierbei dem Konzentrationsbereich, in dem 50% der Werte liegen. Der Beginn der Box stellt das untere Quartil (Q25), der Strich innerhalb der Box den Median (Q50) und das Ende der Box das obere Quartil (Q75) dar. Die Whisker entsprechen dem 10. und 90. Perzentil (Q10 und Q90). Die Punkte außerhalb der Whisker geben die unteren bzw. oberen 10% der Verteilung wieder (WALSER 2011).

Grundwässer mit hohen Sauerstoff- und Nitratkonzentrationen ($>0,5$ mg/l) haben vorwiegend geringe Methangehalte (80 % bzw. 77 % <1 $\mu\text{g/l}$). Liegen die Sauerstoff- und Nitratgehalte im geringen Bereich ($<0,5$ mg/l), so sind die Methankonzentrationen bei 82 bzw. 87 % der Proben >1 $\mu\text{g/l}$. Die Methankonzentrationen

schwanken jedoch stark. Die Boxplot-Diagramme von Sulfat unterscheiden sich von denen von Sauerstoff und Nitrat insofern, dass bei geringen Sulfatgehalten (<5 mg/l) vorwiegend nur hohe Methangehalte (75 % >1000 $\mu\text{g/l}$) auftreten.

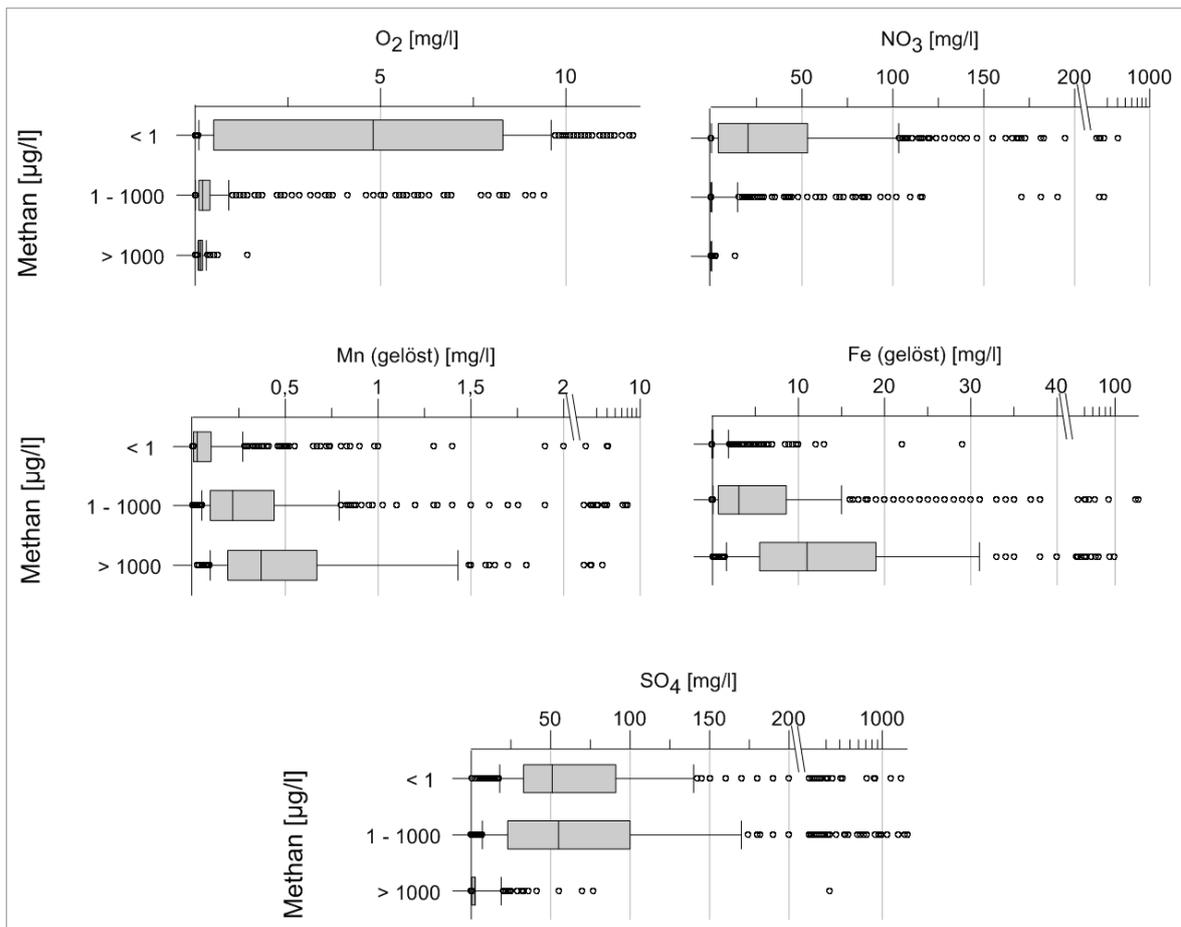


Abb. 12: Vergleich der Konzentrationen von Sauerstoff (O₂), Nitrat (NO₃), Mangan (gelöst), Eisen (gelöst) und Sulfat (SO₄) bei Proben mit sehr geringen (<1 $\mu\text{g/l}$, n = 553), geringen bis mittleren ($1-1000$ $\mu\text{g/l}$, n = 565) und hohen Methankonzentrationen (>1000 $\mu\text{g/l}$, n = 187).

Die Boxplot-Diagramme zu Eisen (gelöst) und Mangan (gelöst) verhalten sich tendenziell gegenläufig zu denen von Sauerstoff, Nitrat und Sulfat. Grundwässer mit geringen Eisen- bzw. Mangangehalten (<1 bzw. $0,1$ mg/l) zeigen hauptsächlich auch geringe Methangehalte (72 % bzw. 71 % <1 $\mu\text{g/l}$). Bei erhöhten Eisen- bzw. Mangangehalten (>1 bzw. $0,1$ mg/l) sind 89 bzw. 81 % der Methangehalte >1 $\mu\text{g/l}$, schwanken jedoch stark.

Da im Allgemeinen metabolisch spezialisierte Mikroorganismen die Elektronenakzeptoren Sauerstoff, Nitrat, Eisen(III), Mangan(IV) und Sulfat in dieser Reihenfolge aufbrauchen, können Reduktionsgrade anhand der Gehalte definiert werden. Die ausgewählten Parameter und deren Schwellenkonzentrationen variieren leicht in unterschiedlichen Klassifikationen (z. B. McMAHON et al. 2009, SCHERER, RICKERT

& WICHMANN 1998). MCMAHON et al. (2009) definierten Reduktionsgrade von der Sauerstoffreduktion bis hin zur Methanogenese anhand der Gehalte von O₂, NO₃, Mn²⁺, Fe²⁺ und SO₄. Eine Übertragung der Kategorien hat gezeigt, dass insbesondere Kriterien für Eisen und Mangan nicht auf die in dieser Studie untersuchten Grundwässer anwendbar ist. Dies könnte u. a. dadurch zu erklären sein, dass sich noch kein Lösungsgleichgewicht eingestellt hat. Aufgrund

dessen werden Eisen und Mangan bei der Definition der Reduktionsgrade ausgeschlossen und vier Reduktionsgrade anhand der Sauerstoff-, Nitrat- und Sulfatkonzentrationen definiert (s. Tab. 6). Da bei einem Großteil der Grundwasseranalysen die Bestimmungsgrenze von Sulfat bei 5 mg/l liegt, wird dieser Wert auch als Schwellenwert festgelegt. Bei Sauerstoff und Nitrat wurden die Werte von MCMAHON et al. (2009) übernommen.

Tab. 6: Definierte Reduktionsgrade für das Grundwasser, basierend auf den Konzentrationen von Sauerstoff (O₂), Nitrat (NO₃) und Sulfat (SO₄).

Reduktionsgrad	Bezeichnung	O ₂ [mg/l]	NO ₃ [mg/l]	SO ₄ [mg/l]
1	O ₂ ↑	> 0,5	> 0,5	> 5
2	O ₂ ↓, NO ₃ ↑	< 0,5	> 0,5	> 5
3	O ₂ ↓, NO ₃ ↓, SO ₄ ↑	< 0,5	< 0,5	> 5
4	O ₂ ↓, NO ₃ ↓, SO ₄ ↓	< 0,5	< 0,5	< 5

In Abbildung 13 werden die Methankonzentrationen der vier Reduktionsgrade mittels Histogrammen dargestellt. Grundwässer der Reduktionsgrade 1 (O₂ ↑) und 2 (O₂ ↓, NO₃ ↑) zeichnen sich durch Methankonzentrationen im hauptsächlich sehr geringen Bereich aus. Das Maximum der Häufigkeitsverteilung liegt zwischen 0,1–1 µg/l (Peak 1). In Grundwässern des Reduktionsgrades 3 (O₂ ↓, NO₃ ↓, SO₄ ↑) liegen die Methankonzentrationen hauptsächlich im geringen bis mittleren Bereich (1–1000 µg/l). Das Maximum der Häufigkeitsverteilung liegt zwischen 1–10 µg/l (Peak 2). Erst Grundwässer des Reduktionsgrades 4 (O₂ ↓, NO₃ ↓, SO₄ ↓) zeichnen sich vorwiegend durch hohe Methankonzentrationen aus (>1000 µg/l, Peak 3). In Abb. 13d ist das Histogramm der gesamten Methankonzentrationen in die vier gebildeten Kollektive unterteilt. Hier ist zu erkennen, dass das multimodale Verteilungsmuster der Gesamtkonzentration von Methan durch die Reduktionsgrade beschrieben werden kann.

Diese Auswertungen zeigen, dass in Grundwässern mit erhöhten Gehalten an Sauerstoff (>0,5 mg/l), Nitrat (>0,5 mg/l) und/oder Sulfat (>5 mg/l) in der Regel mit sehr geringen bis mittleren Methangehalten (<1000 µg/l) zu rechnen ist. Die Gründe hierfür sind, dass die Methanogenese gehemmt wird und dass aus tieferen Wässern eindringendes Methan abgebaut werden kann.

Doch gibt es auch einige Ausnahmen: Hohe Methangehalte wurden auch in einigen Grundwässern mit hohen Sauerstoff-, Nitrat- und/oder Sulfatgehalten gemessen. Eine Ursache hierfür kann sein, dass sich Grundwässer unterschiedlicher Zusammensetzung gemischt haben und sich in dem Mischwasser noch kein Lösungsgleichgewicht eingestellt hat. Eine weitere Ursache können sehr kleinräumige Bereiche mit anoxischen Bedingungen, in denen Methanbildung stattfinden kann (DARLING & GOODY 2006), im ansonsten oxischen Grundwasserleiter sein.

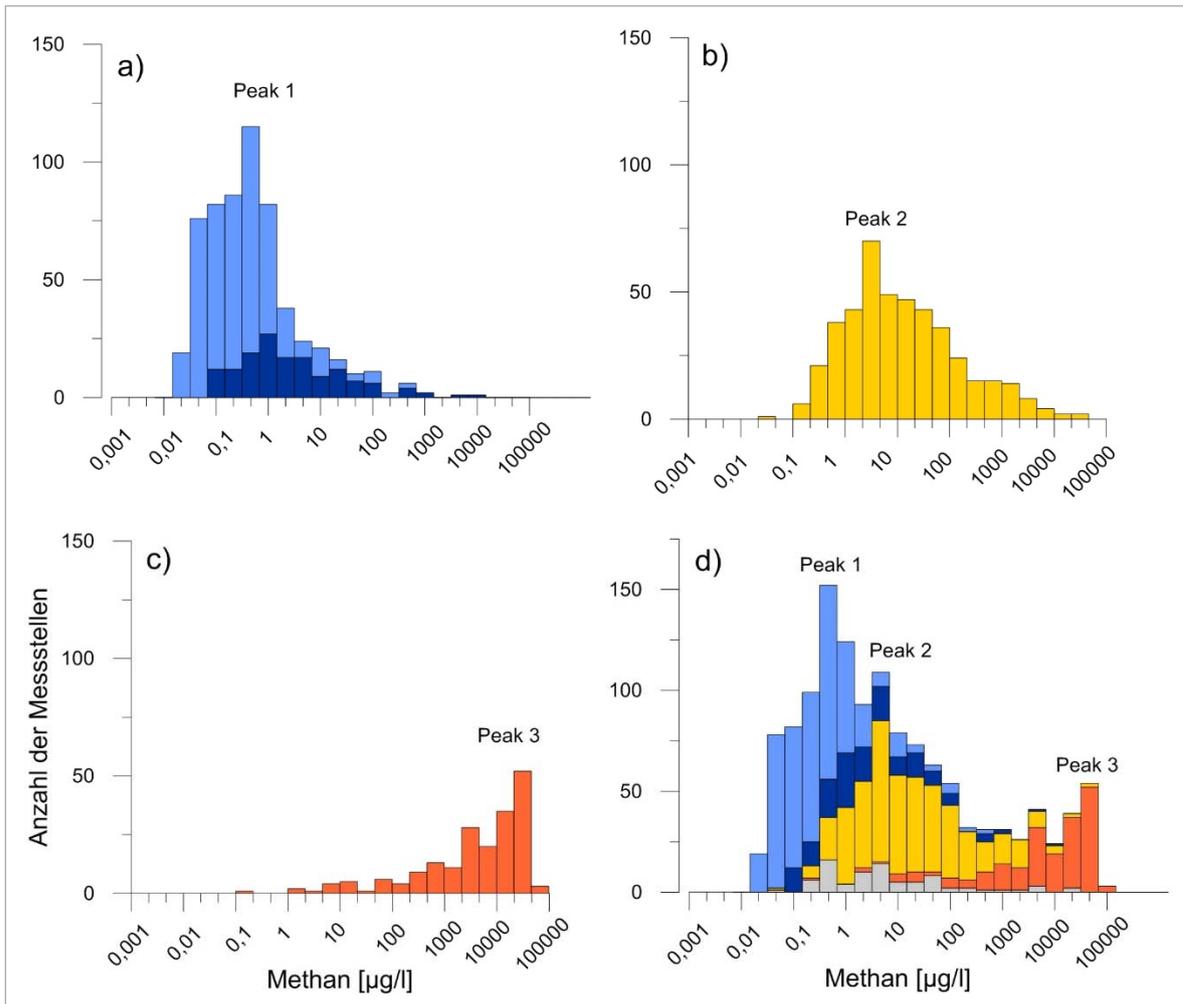


Abb. 13: Häufigkeitsverteilungen der Methankonzentration, untergliedert in die vier Reduktionsgrade a) $O_2\uparrow$ ($n = 446$) und $O_2\downarrow$, $NO_3\uparrow$ ($n = 146$), b) $O_2\downarrow$, $NO_3\downarrow$ und $SO_4\uparrow$ ($n = 438$) sowie c) $O_2\downarrow$, $NO_3\downarrow$ und $SO_4\downarrow$ ($n = 195$). In d) ist das Histogramm der Gesamtkonzentration unterteilt in die vier Reduktionsgrade. Proben, welche keinem der vier Reduktionsgrade zugeordnet werden konnten, wurden in Grau dargestellt ($n = 81$).

Weitere Parameter, die Auskunft zu der mikrobiellen Aktivität im Grundwasser geben können, sind Hydrogencarbonat, gelöster organischer Kohlenstoff (DOC) und Ammonium (NH_4). In Abbildung 14 werden die Gehalte dieser Ionen und Verbindungen ebenfalls für sehr geringe ($<1 \mu\text{g/l}$), geringe bis mittlere ($1\text{--}1000 \mu\text{g/l}$) und hohe ($>1000 \mu\text{g/l}$) Methankonzentrationen verglichen.

Grundwässer mit hohen Hydrogencarbonat-Konzentrationen zeigen im Schnitt nur leicht erhöhte Methangehalte. Die Auswertung des Piper-Diagrammes hat jedoch ergeben, dass die hohen Methankonzentrationen bevorzugt in

hydrogencarbonathaltigen Grundwässern auftreten. Auf dem ersten Blick ist dies widersprüchlich. Es lässt sich aber dadurch erklären, dass Grundwässer mit hohen Methangehalten in Wässern mit einem geringen Anteil an Sulfat und Nitrat vorkommen, woraus sich im Piper-Diagramm ein relativ hoher Anteil an Hydrogencarbonat ergibt. Grundwässer mit hohen Sulfatkonzentrationen zeigen i. d. R. geringe Methangehalte, können jedoch hohe Hydrogencarbonatkonzentrationen aufweisen. Somit ist die absolute Konzentration an Hydrogencarbonat kein Indikator für hohe Methangehalte.

Die Boxplot-Diagramme zu Ammonium und zu DOC ähneln sich. Grundwässer mit hohen Ammonium- bzw. DOC-Gehalten zeigen im Schnitt deutlich höhere Methangehalte (48 bzw. 40 % >1000 µg/l) im Vergleich zu Grundwässern mit geringen Ammonium- bzw. DOC-Gehalten (2 % >1000 µg/l). Dies unterstützt die Aussage, dass es sich bei dem detektierten Methan um vorwiegend biogenes Methan handelt, da DOC eine wichtige Kohlenstoffquelle für die acetatbasierte

Methanogenese ist. Ammonium ist die stabile Oxidationsstufe von Stickstoffverbindungen unter stark reduzierten Bedingungen (BÖHLKE, SMITH & MILLER 2006). Da es unter diesen Bedingungen bei der Mineralisation von organischem Material entsteht, stellt es möglicherweise ein Proxy für einen hohen Anteil an bzw. Umsatz von organischem Material in dem Grundwasserleiter dar.

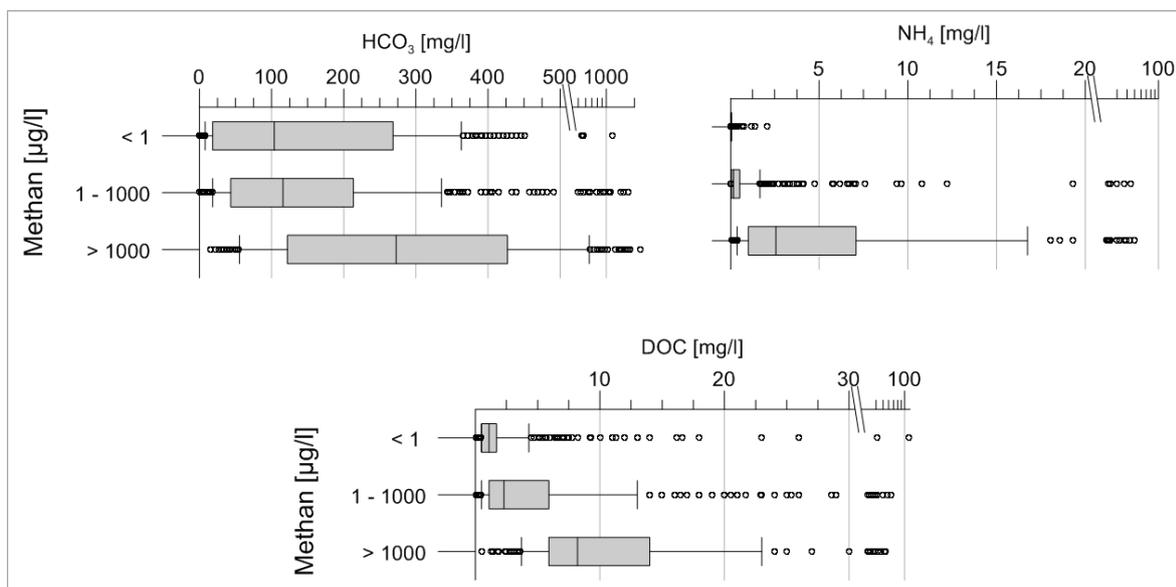


Abb. 14: Vergleich der Konzentrationen von Hydrogenkarbonat (HCO₃), Ammonium (NH₄) und gelöstem organischen Kohlenstoff (DOC) für sehr geringe (<1 µg/l, n = 187), geringe bis mittlere (1–1000 µg/l, n = 553) und hohe Methankonzentrationen (>1000 µg/l, n = 565).

Zusammengefasst kann gesagt werden, dass hohe Methankonzentrationen bevorzugt in Grundwässern mit geringen Konzentrationen an Sauerstoff (<0,5 mg/l), Nitrat (<0,5 mg/l) und Sulfat (<5 mg/l) sowie erhöhten Ammonium- (>0,1 mg/l) und DOC-Gehalten (>1 mg/l) auftreten. Die Grundwässer zeichnen sich zudem häufig durch erhöhte Gehalte an Mangan-, Eisen- und Hydrogenkarbonat aus. Der hier beschriebene Zusammenhang zwischen Methan und Sauerstoff, Nitrat und Sulfat deckt sich in etwa mit den Ergebnissen der Studie von SCHERER, RICKERT & WICHMANN (1998). Sie zeigten, dass höhere Methangehalte in norddeutschen Brunnen überwiegend in Grundwässern mit geringem Sauerstoff (≤1 mg/l), Nitrat (<0,7 mg/l) und Sulfat (≤5 mg/l) auftreten. Ähnliche Ergebnisse zeigt auch eine aktuelle Studie aus den

Vereinigten Staaten. McMAHON et al. (2017) untersuchten ca. 800 Grundwasserbrunnen und stellten fest, dass hohe Methankonzentrationen in Wässern mit geringen Sauerstoff-, Nitrat- und Sulfatkonzentrationen (<0,5 mg/l) auftreten. Sie beobachteten ebenfalls eine positive Korrelation zwischen Methan und DOC sowie Ammonium.

In drei Spider-Diagrammen (Abb. 15) werden für die drei Konzentrationsbereiche von Methan (<1 µg/l, 1–1000 µg/l, >1000 µg/l) die Konzentrationen von Sauerstoff (O₂), Nitrat (NO₃), Sulfat (SO₄), Hydrogenkarbonat (HCO₃), gelöstem organischen Kohlenstoff (DOC), Eisen (Fe), Mangan (Mn) und Ammonium (NH₄) dargestellt. Hierbei wird deutlich, dass sich drei unterschiedliche „Spinnennetze“ ergeben, die aus

unterschiedlichen charakteristischen Stoffgehalten resultieren. Liegen keine Informationen zu Methangehalten einer Probe aus Niedersachsen vor, so können diese Diagramme zusammen mit den Hintergrundwerten der Hydrogeologischen Räume und Teilräume (folgende

Kapitel) verwendet werden, um auf einen ungefähren Konzentrationsbereich zu schließen. Dafür müssen die Gehalte aller acht Parameter mit denen in den drei Spider-Diagrammen verglichen werden.

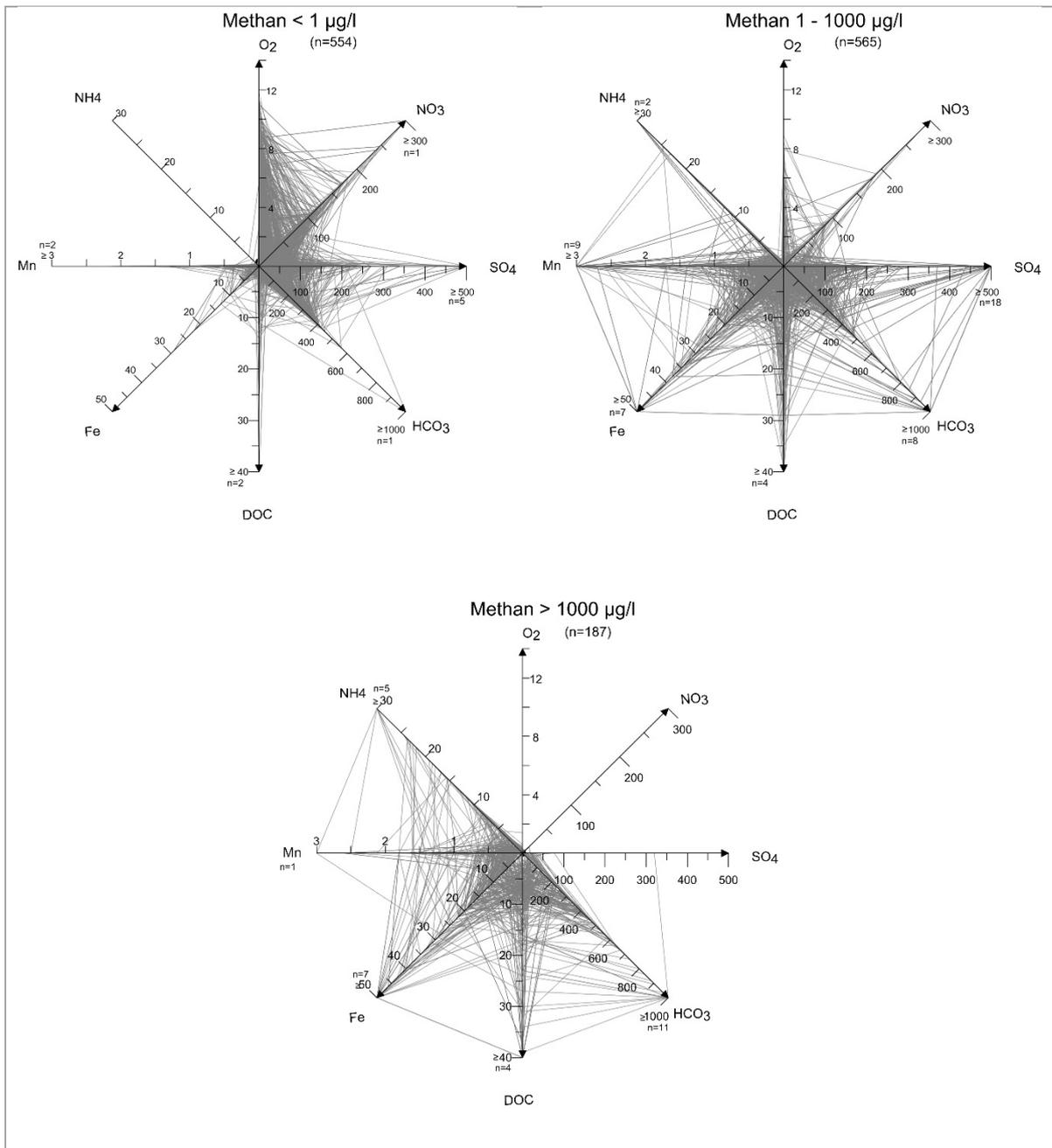


Abb. 15: Die Spider-Diagramme zeigen für sehr geringe, geringe bis mittlere und hohe Methangehalte die Konzentrationen an Sauerstoff (O₂), Nitrat (NO₃), Sulfat (SO₄), Hydrogenkarbonat (HCO₃), gelöstem organischen Kohlenstoff (DOC), Eisen (Fe), Mangan (Mn) und Ammonium (NH₄).

6.3. Vergleich der Methankonzentrationen und der (Hydro-)geologie

Bei der Betrachtung der Methankonzentrationen in Niedersachsen in Abbildung 16 ist ein regionales Muster erkennbar. Hohe Methankonzentrationen treten insbesondere in den Küstenregionen im Nordwesten auf und sind hingegen in den Geestgebieten (mit Ausnahme der Oldenburgisch-ostfriesischen Geest) und im niedersächsischen Bergland (05, 08) eine Seltenheit. In diesem Kapitel werden die Hintergrundwerte für Methan in den hydrogeologischen Räumen und Teilräumen dargestellt und mit Hilfe der Erkenntnisse aus den vorigen Kapiteln diskutiert.

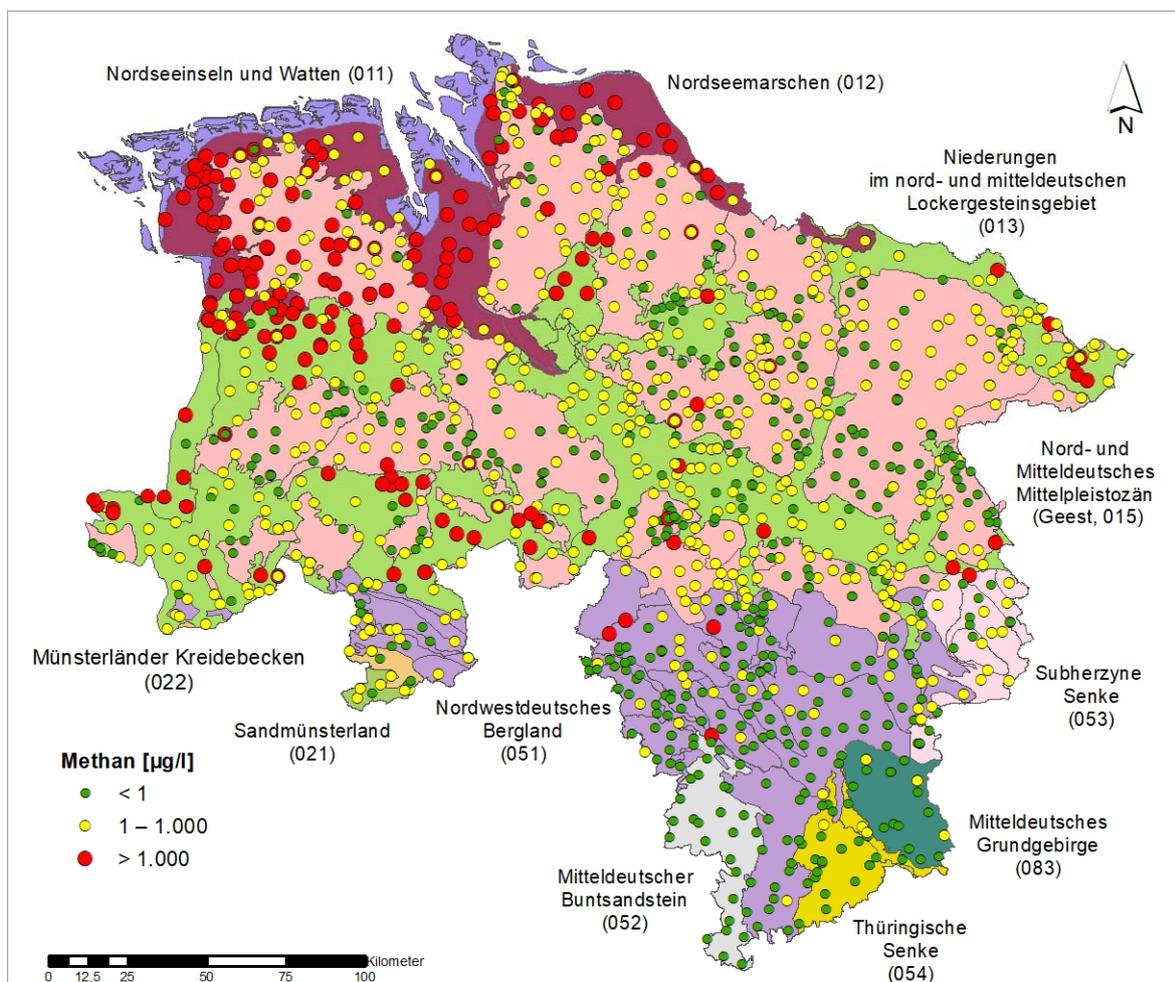


Abb. 16: Verteilung der Methankonzentrationen in den Hydrogeologischen Räumen Niedersachsens. Liegen Messstellen mit unterschiedlichen Filtertiefen nah aneinander, so liegt die niedrigere Konzentration grafisch über der höheren Konzentration, damit beide erkennbar sind. Diese Darstellung spiegelt somit nicht die Filtertiefe wieder.

6.3.1. Statistische Ermittlung der Methan-Hintergrundwerte

Das Auswertungsverfahren, welches zur Ableitung der geochemischen Hintergrundwerte standardmäßig von den Geologischen Diensten Deutschlands bundesweit verwendet wird (z. B. WAGNER et al. 2011) und in der Grundwasserverordnung (BMU 2017) vorgeschrieben ist, basiert auf dem Prinzip des Wahrscheinlichkeitsnetzes nach LEPELTIER (1969). Unter Verwendung dieser Methode wurden im Rahmen eines gemeinsamen Projekts der staatlichen geologischen Dienste zur Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie hydrogeochemische Hintergrundwerte für eine Vielzahl von anorganischen Stoffen bundesweit ermittelt. Die Bezugseinheiten sind die hydrogeologischen Einheiten der Hydrogeologischen Übersichtskarte 1 : 200.000 (ELBRACHT, MEYER & REUTTER 2010, BEER et al. 2016). Im norddeutschen Lockergesteinsgebiet wurden abweichend davon die Hydrogeologischen Teilräume verwendet (WAGNER et al. 2011).

Dabei handelt es sich um ein grafisches Verfahren, bei dem der (log-)normalverteilte Datensatz im Wahrscheinlichkeitsnetz eine Gerade ergibt. Lognormale Verteilungen ergeben eine Gerade, wenn die Messwertachse logarithmisch skaliert wird. Das 90%-Perzentil der angepassten Verteilung ist der Hintergrundwert. Detaillierte Informationen zu diesem Auswertungsverfahren sind von der LAWA (2015) und WAGNER et al. (2011) veröffentlicht. Eine entscheidende Vo-

raussetzung für die Anwendung dieser Methodik ist, dass der Datensatz für die geochemische Einheit, die betrachtet wird, annähernd (log)normalverteilt vorliegt. Nur kleinräumige Anomalien anthropogener und geogener Natur sollen aus dem Datensatz ausgeschlossen werden (LAWA 2015).

Wie auch die Gesamtverteilung (s. Abb. 13) sind auch die Methankonzentrationen der untersuchten Grundwässer in den einzelnen Hydrogeologischen Räumen und Teilräumen bi- bzw. multimodal verteilt. Ursache hierfür sind die im vorigen Kapitel diskutierten Reduktionsbedingungen des Grundwassers und Entgasungsphänomene von Methan. Diese multimodal verteilten Methankonzentrationen erfüllen nicht die Voraussetzungen für die Auswertung mit Wahrscheinlichkeitsnetzen. Anhand von drei Beispielen, welche mit der Version WALTER (2012) des Excel-Makros ProbNet erstellt wurden, wird dies in Abbildung 17 kurz gezeigt. Dargestellt sind die Häufigkeitsverteilungen von Methan für drei Hydrogeologische Teilräume sowie die mit Hilfe des Wahrscheinlichkeitsnetzes angepassten Verteilungen (blaue Linie) und die errechneten 90%- und 95%-Perzentile. Die angepasste Verteilung beschreibt die Verteilung der gemessenen empirischen Daten (schwarze Linie) schlecht. Deshalb wurden die Hintergrundwerte für Methan nicht wie für anorganische Wasserinhaltsstoffe mittels des statistischen Verfahrens des Wahrscheinlichkeitsnetzes ermittelt, sondern mit Boxplot-Diagrammen (s. Abb. 11) beschrieben.

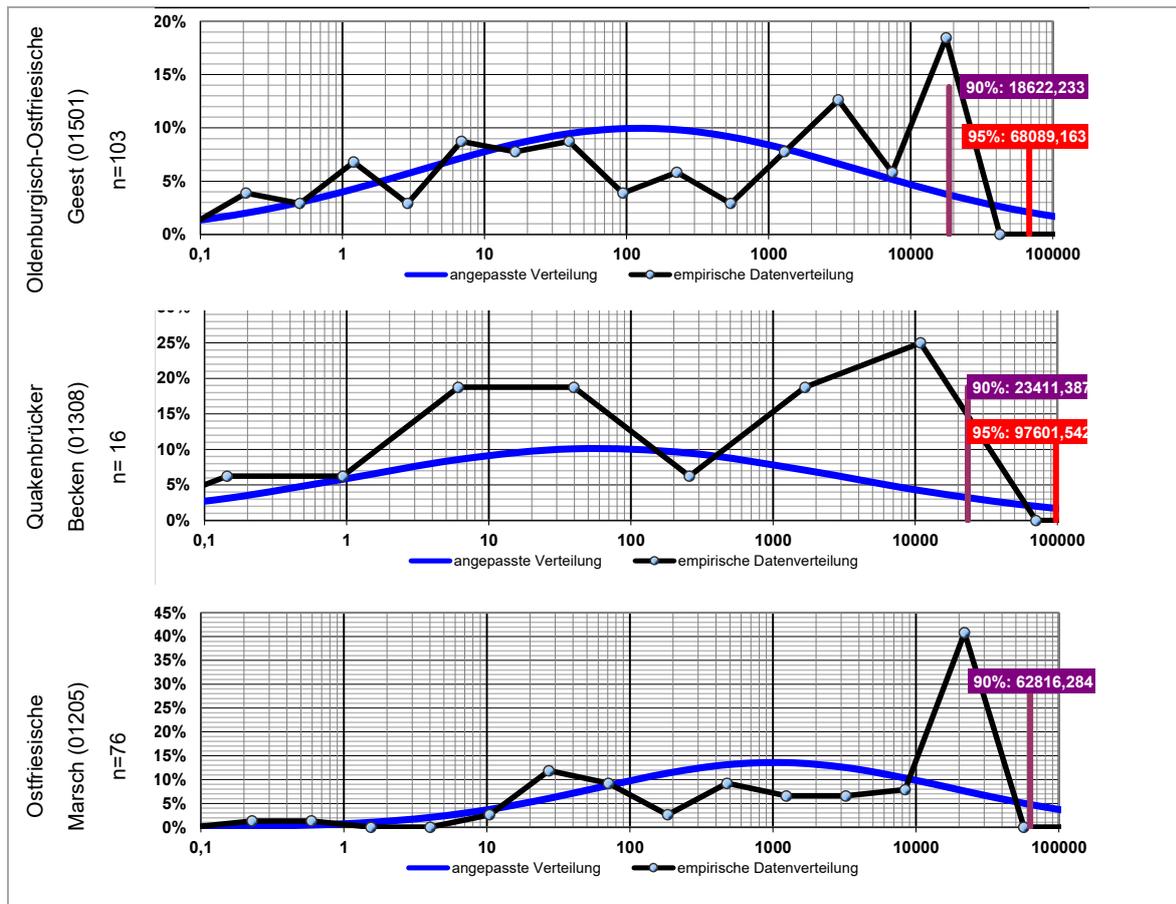


Abb. 17: Ableitung der Hintergrundwerte von Methan für drei Hydrogeologische Teilräume mit Hilfe des Wahrscheinlichkeitsnetzes (Excel-Makro Probnat). Die schwarze Linie zeigt das Histogramm der gemessenen Werte und die blaue Linie die angepasste Normalverteilung. In den lila bzw. roten Quadraten sind die berechneten 90%- bzw. 95%-Perzentile der angepassten Verteilung zu sehen.

6.3.2. Methan-Hintergrundwerte in den Hydrogeologischen Räumen und Teilräumen

Beim Vergleich der Methankonzentrationen in den Hydrogeologischen Großräumen und Räumen zeigt sich, dass im Nord- und mitteldeutschen Lockergesteinsgebiet (01, kurz Lockergesteinsgebiet) die Methankonzentrationen höher sind als im niedersächsischen Bergland, das Teil der Hydrogeologischen Großräume Mitteldeutsches Bruchschollenland (05) und West- und mitteldeutsches Grundgebirge (08) ist. In den hydrogeologischen Räumen des niedersächsischen Berglandes sind die Konzentrationsverteilungen sehr ähnlich (s. Abb. 18). Die

Methankonzentrationen liegen hauptsächlich im sehr geringen Bereich (ca. 80 % <1 µg/l), und hohe Konzentrationen sind eher eine Ausnahme (<1 % >1000 µg/l). Im Lockergesteinsgebiet treten gehäuft hohe Konzentrationen in den Marschen (012, ca. 60 % >1000 µg/l), gefolgt von den Niederungen (013, ca. 15 % >1000 µg/l) und seltener in den Geesten (015, <10 % >1000 µg/l) auf. Da für den Raum Nordseeinseln und Watten nicht genügend Werte vorliegen, kann der Raum statistisch nicht ausgewertet werden. Der Großraum Rheinisch-Westfälisches Tiefland (02), der nur zu einem geringen Anteil in Niedersachsen liegt, ähnelt vom geologischen Aufbau der Geest, und auch die Methankonzentrationen liegen im gleichen Bereich.

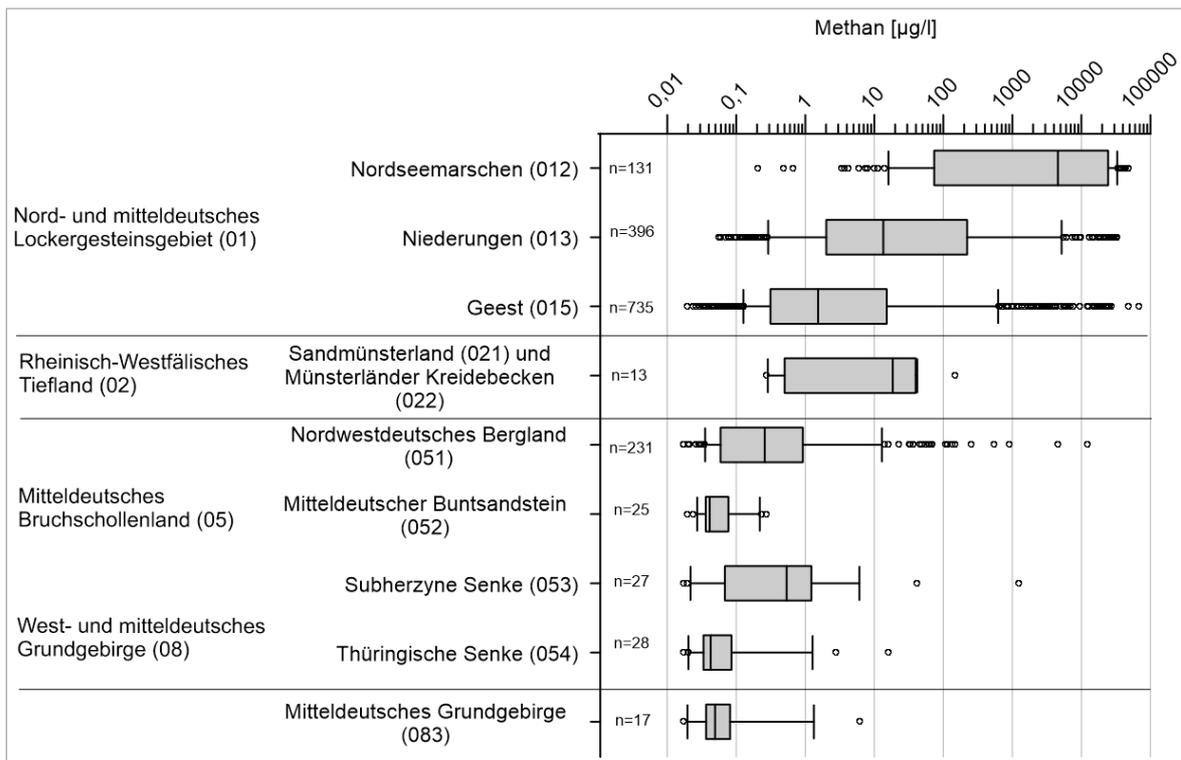


Abb. 18: Methan-Hintergrundwerte in den Hydrogeologischen Großräumen und Räumen (n = Anzahl der untersuchten Grundwasser-Messstellen).

In Abbildung 19 sind die Methangehalte der Marschen, Niederungen, der Geest und des Berglands weiter in die in Kapitel 6.2 vorgestellten Reduktionsklassen untergliedert. Das Rheinisch-Westfälische Tiefland wird hier nicht dargestellt, da zu wenig Proben für eine statistische Auswertung vorliegen.

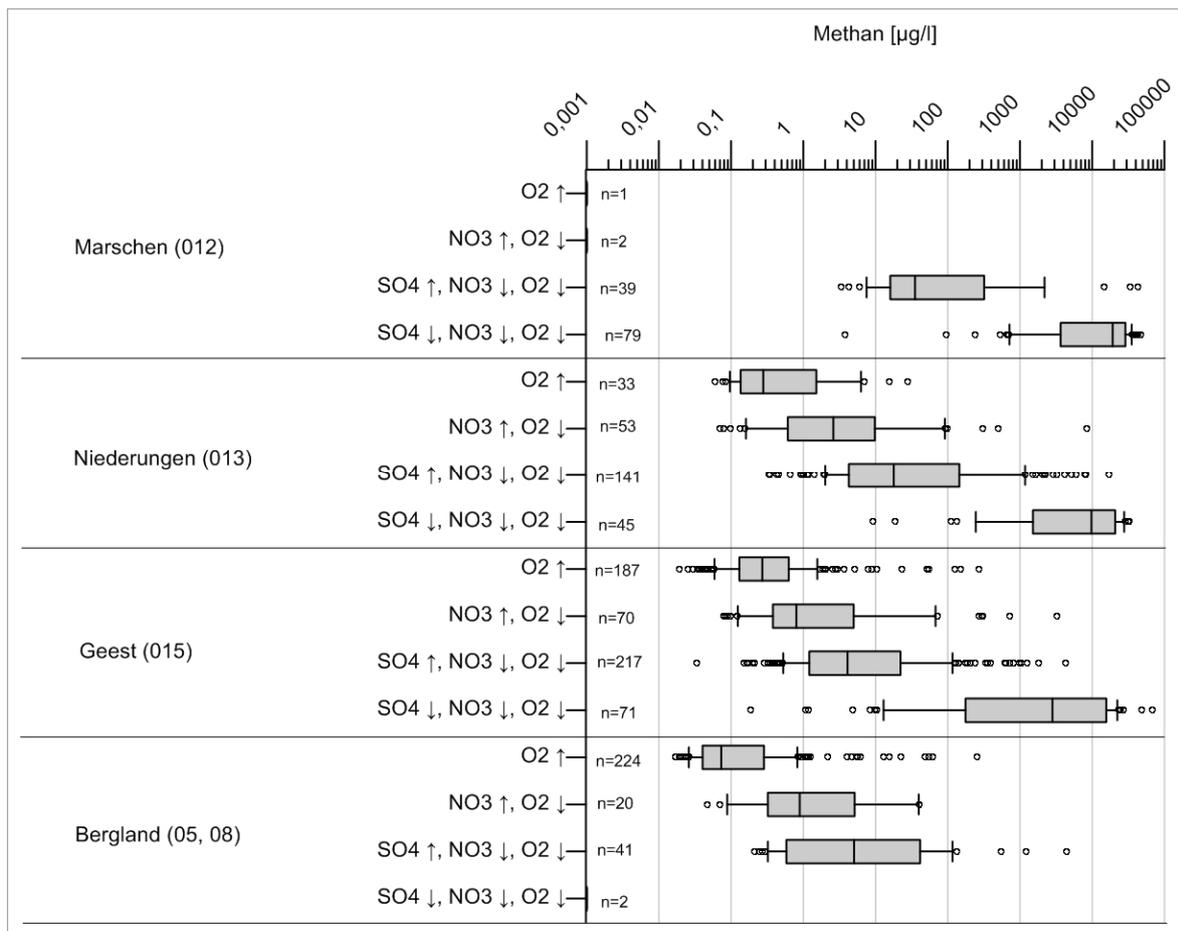


Abb. 19: Verteilung der Methankonzentrationen in den Hydrogeologischen Räumen Marschen, Niederungen und Geest sowie im niedersächsischen Bergland, untergliedert in die vier in Tabelle 5 definierten Reduktionsgrade.

Die Methan-Hintergrundwerte der Hydrogeologischen Teilräume der Marschen, Niederungen und der Geest sind in Abb. 20 zu sehen. Im Anhang sind die Hintergrundkonzentrationen (Median und 90%-Perzentil) aller beprobten Hydrogeologischen Teilräume zu finden. Teilräume mit weniger als 10 Messstellen werden mit (hydro-)geologisch ähnlichen Teilräumen aggregiert.

In den Marschen (012) treten gehäuft hohe Methankonzentrationen auf. Dies ist bei mehr als 50 % der Messstellen in den drei Teilräumen Ostfriesische Marsch (01206), Unterweser-Marsch (01205) und Elbmarsch (01204) der Fall. Die hohen Konzentrationen treten in den glazialen Sanden unterhalb der holozänen bindigen Marschablagerungen auf, welche sich generell durch einen hohen Anteil organischer Substanz auszeichnen (ELBRACHT, MEYER & REUTTER 2010). Die Grundwässer sind gekennzeichnet durch geringe Sauerstoff-, Nitrat- und Sulfatkonzentrationen. Diese Bedingungen werden unter anderem dadurch hervorgerufen, dass die Marschen Grundwasserentlastungsgebiete mit aufsteigenden Druckgradienten sind und die bindigen Marschablagerungen eine Nachlieferung von sauerstoffhaltigem Wasser weitgehend unterbinden. Eine schnelle Entgasung wird durch die bindigen Sedimente ebenfalls verhindert.

Die hohen Konzentrationen treten sowohl im oberen als auch in den tiefen Grundwasserleitern auf. So treten in der Ostfriesischen Marsch sowohl bei >50 % der Messstellen in den quartärzeitlichen als auch in den tertiärzeitlichen Sedimenten hohe Konzentrationen auf (s. Abb. 21). In Abbildung 19 ist zu sehen, dass die geringen bis mittleren Methankonzentrationen hauptsächlich in Grundwässern mit erhöhten Sulfatgehalten detektiert wurden. Diese zum Teil sehr hohen Sulfatkonzentrationen (>250 mg/l) wurden sowohl in flachen als auch tiefen Grundwasserleitern insbesondere im Nordosten der Ostfriesischen Marsch gemessen. Sie sind auf Küstenversalzungsprozesse zurückzuführen (HAHN 1982, DEUS & ELBRACHT 2014).

In den unterschiedlichen Niederungen des Lockergesteinsgebietes (013) variieren die Methankonzentrationen stark. Gehäuft treten hohe Konzentrationen insbesondere in den Moorniederungen auf (ca. 40 %). Moorniederungen sind

die Niederungen, in denen große Flächenanteile mit holozänen Nieder- und Hochmooren bedeckt sind (01306, 01307, 01309, 01310). Durch mikrobielle Abbauprozesse von organischer Substanz können im Grundwasser reduzierende bis methanogene Bedingungen entstehen. Hohe Methankonzentrationen treten oberflächennah unter Torf und Sedimenten mit einem sehr hohen Anteil organischer Substanz, aber auch in tieferen Grundwasserleitern auf. So ist die Methankonzentration in oberflächennahen Grundwasserleitern in der Hunte-Leda-Moorniederung (01307) im Bereich der Moore hoch, in den übrigen Gebieten, die höhere Nitrat- und/oder Sulfatgehalte haben, jedoch niedrig. Im tieferen Grundwasserleiter aus tertiärzeitlichen Sanden ist die Methankonzentration überwiegend hoch (s. Abb. 21).

In den Moorniederungen treten zum Teil zusätzlich zu den holozänen Mooren noch weitere Ablagerungen auf, die einen hohen Anteil organischer Substanz enthalten und reduzierende Bedingungen mit hervorrufen können. Dies sind zum Beispiel Ablagerungen der Holstein-Warmzeit in der Bourtanger Moorniederung (01306). In der Diepholzer Moorniederung (01309) stehen an der Basis der pleistozänen Grundwasserleiter mesozoische Ablagerungen an, zu denen auch Unterkreide-Tone gehören, welche z. T. einen hohen Anteil an Organik enthalten.

Warmzeitliche bzw. interstadiale Ablagerungen sind in den Niederungen im Südwesten Niedersachsens weit verbreitet. Dazu zählen neben der bereits erwähnten Bourtanger Moorniederung (01306) das Quakenbrücker Becken (01308) und die Ems-Vechte-Niederung (01305). Im Quakenbrücker Becken sind Ablagerungen der Eem-Warmzeit und des Weichsel-Interstadials hauptsächlich im nördlichen Teil verbreitet (HAHNE, KEMLE & MERKT 1994). Hier wurden sehr hohe Methankonzentrationen (>10.000 µg/l) in Sanden unterhalb der warmzeitlichen Ablagerungen gemessen. Diese gering durchlässigen Schichten verhindern bzw. mindern den Eintrag von sauerstoffhaltigem Grundwasser. Die Grundwasserleiter oberhalb der warmzeitlichen Sedimente, welche in der Regel unbedeckt und ungespannt sind, zeigen tendenziell geringe Methankonzentrationen. In der Ems-Vechte-Niederung stehen die höchsten Konzentrationen ebenfalls im Zusammenhang mit warmzeitlichen Ablagerungen.

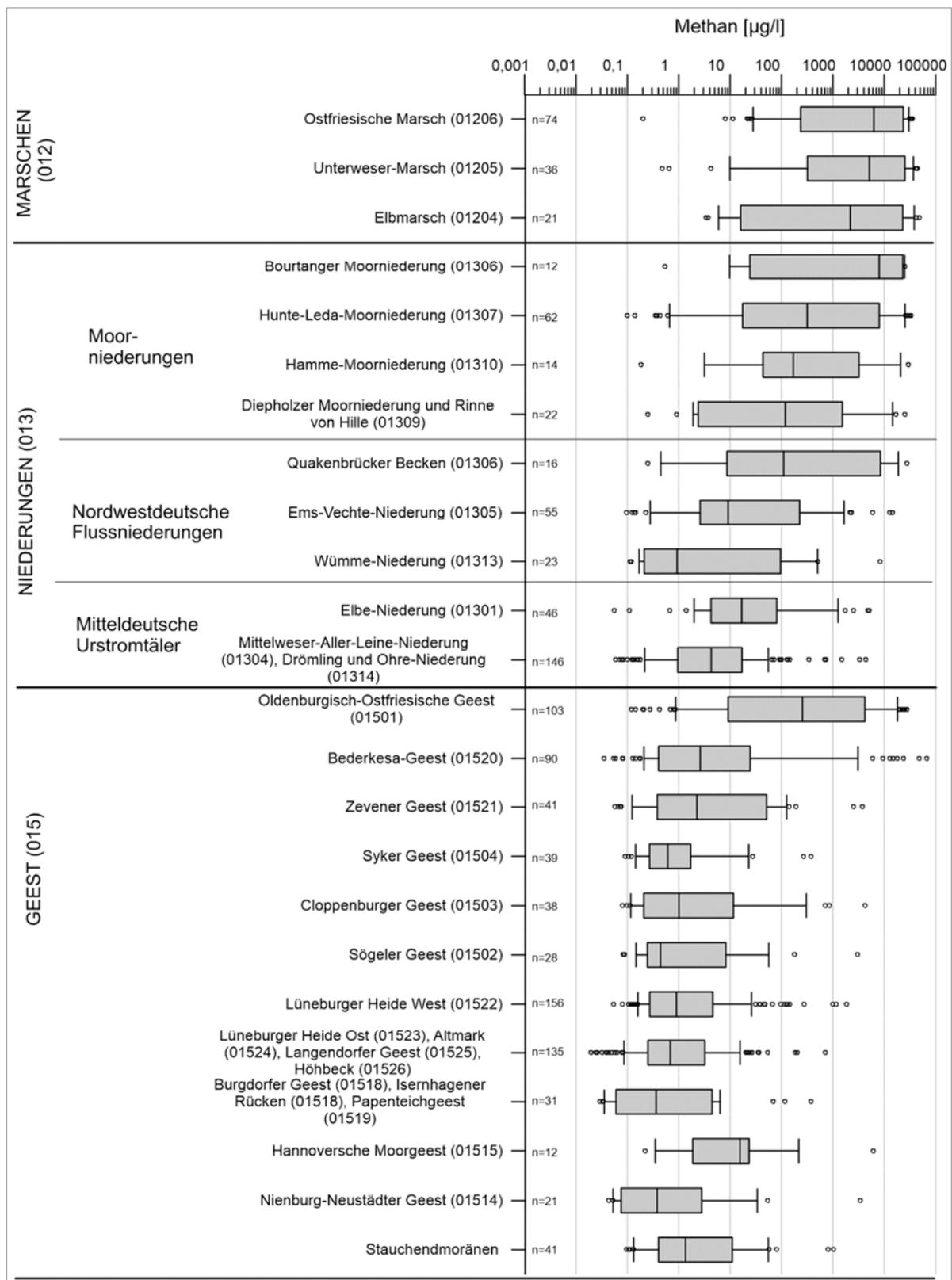


Abb. 20: Methan-Hintergrundwerte der Hydrogeologischen Teilräume des niedersächsischen Lockergesteinsgebietes (n = Anzahl der Messstellen). Die im südlichen Teil des Flachlandes liegenden Geestbereiche sind zu Stauchendmoränen aggregiert.

Der größte Anteil an niedrigen Methankonzentrationen in den Niederungen zeigen die Wümme-Niederung (01313), Elbe-Niederung (01301) und Mittelweser-Aller-Leine-Niederung (01304). Hohe Methankonzentrationen treten hier seltener auf (<5 %).

Die Elbe-Niederung und Mittelweser-Aller-Leine-Niederung entsprechen noch weitgehend den quartärzeitlichen Entwässerungsrinnen („Urstromtäler“). Moorgebiete und warmzeitliche Ablagerungen spielen hier im Gegensatz zu den bereits genannten Niederungen eine unter-

geordnete Rolle. Dies spiegelt sich in hauptsächlich niedrigeren bis mittleren Methangehalten wider (ca. 95 %). Eine Besonderheit der Elbe-Niederung ist jedoch, dass sich das tiefe Grundwasserstockwerk in miozänen Sanden befindet, zu denen die miozänen Braunkohlesande gehören. Grundwasserproben aus den miozänen Sanden zeigen zwar in der Regel nur geringe bis mittlere Konzentrationen. Vereinzelt hohe Konzentrationen könnten aber in Zusammenhang zu den kohlehaltigen Braunkohlesanden stehen.

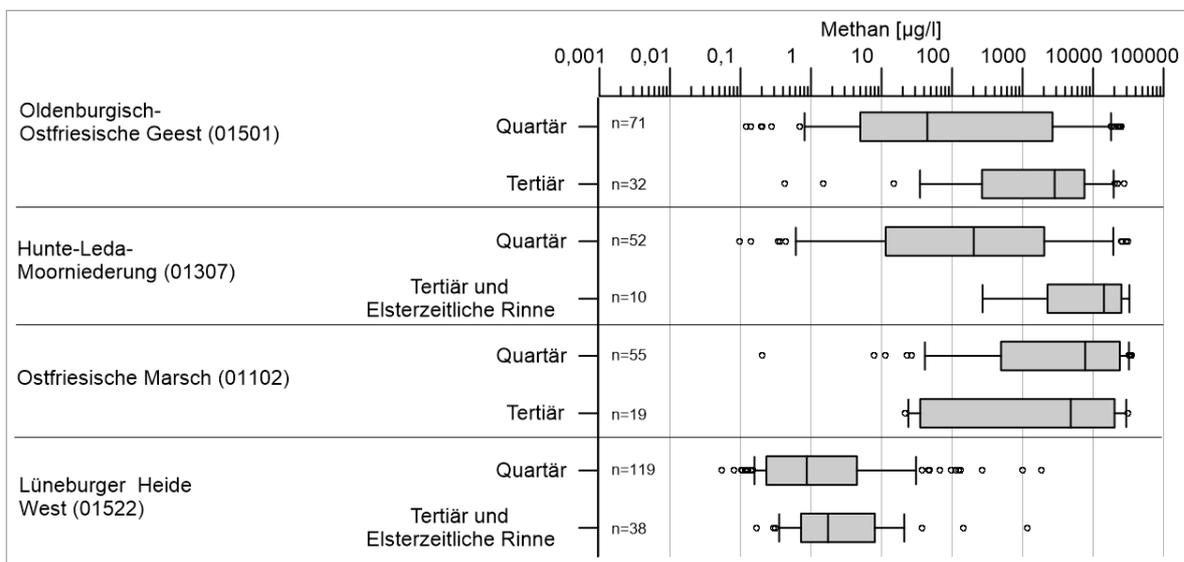


Abb. 21: Vergleich der Methankonzentrationen in den quartär- und tertiärzeitlichen Lockergesteins-Grundwasserleitern von vier Hydrogeologischen Teilräumen.

In den Geestgebieten (015) sind die Methankonzentrationen hauptsächlich im sehr geringen bis mittleren Bereich (>90 %). Diese Gebiete werden von eiszeitlich gebildeten Ablagerungen aufgebaut, welche im Gegensatz zu warmzeitlichen Ablagerungen generell wenig organische Substanz enthalten. Es sind Grundwasserneubildungsgebiete, und durch den abwärts gerichteten Druckgradienten können gelöste Stoffe in tiefere Grundwasserleiter transportiert werden. Dies führt häufig zu erhöhten Sauerstoff- und Nitratgehalten im Grundwasser (s. Abb. 19) und spiegelt sich in insgesamt sehr geringen bis mittleren Methankonzentrationen wider.

Unter den Geesten stellt die Oldenburgisch-Ostfriesische Geest (01501) eine Ausnahme mit gehäuft hohen Methankonzentrationen dar (ca. 45 %). Eine Besonderheit dieser Geest ist, dass die pleistozäne Schichtenabfolge weitflächig durch gering wasserdurchlässigen Till abgeschlossen ist und sich Nieder- und Hochmoore darauf gebildet haben. Die Grundwässer weisen in der Regel geringe Sauerstoff- und Nitratkonzentrationen (<0,5 mg/l) und erhöhte DOC-Gehalte (>2 mg/l) auf. Bei zusätzlich geringen Sulfatgehalten wurden sowohl in pleistozänen sowie pliozänen Grundwasserleitern hohe Methangehalte gemessen (s. Abb. 21).

In den anderen Geestgebieten treten hohe Konzentrationen nur lokal auf. In der Regel stehen diese im Zusammenhang mit holozänen Hoch- und Niedermooren. So stammen die hohen Methankonzentrationen, die in der Bederkesa-Geest (01520) festgestellt wurden, hauptsächlich aus Randgebieten der Geest, wo große Randmoore verbreitet sind. Diese liegen im Norden im Übergangsbereich zur Elbmarsch (01204) und im Westen zur Unterweser-Marsch (01205) hin. In der Hannoverschen Moorgeest (01515) wurden in den moorigen Randbereichen des Steinhuder Meeres hohe Konzentrationen gemessen.

Vereinzelt wurden auch in der Geest hohe Gaskonzentrationen im Zusammenhang mit warmzeitlichen Ablagerungen gemessen. In der Sögelger Geest (01502) kommen die höchsten Konzentrationen in Bereichen mit warmzeitlichen holsteinzeitlichen Ablagerungen vor, wobei die Konzentrationen in der Regel hoch sind, wenn die Filterstrecke der Grundwasser-Messstelle unterhalb der warmzeitlichen Ablagerungen ist. Am Rande der Dammer Berge (01510) wurden ebenfalls hohe Methankonzentrationen gemessen. Hier ziehen sich die warmzeitlichen bzw. interstadialen Sedimente des Quakenbrücker Beckens (01308) in den Teilraum. Die hohen Konzentrationen wurden auch hier im Grundwasser unterhalb der warmzeitlichen Sedimente gemessen.

Miozäne Braunkohlesande sind im Nordwesten Niedersachsens verbreitet, sie bilden in der Lüneburger Heide (01522, 01523) zum Teil die tieferen Grundwasserleiter. Jedoch zeigt sich, dass sowohl in den quartärzeitlichen als auch tertiärzeitlichen Ablagerungen trotz z. T. höherer Gehalte an organischer Substanz hohe Gaskonzentrationen selten sind (s. Abb. 21), was möglicherweise auf den Diageneseegrad organischer Reste zurückzuführen ist.

Im niedersächsischen Bergland (05, 08) liegen die Konzentrationen hauptsächlich im sehr geringen Bereich (ca. 80 %). Hohe Methankonzentrationen sind sehr selten (<1 %). Die untersuchten oberflächennahen Grundwässer im gesamten Bergland weisen größtenteils höhere Sauerstoffgehalte auf (s. Abb. 19). Eine Ursache hierfür ist, dass Wasser in Kluft- und Karstgrundwasserleitern generell schneller fließt und somit die Elektronenakzeptoren von der Oberfläche weiter und tiefer in die Grundwasserleiter eingetragen werden. Auch läuft der Abbau von organischer Substanz in Klüften generell langsamer ab als in Porengrundwasserleitern. Dadurch treten reduzierende Bedingungen seltener auf.

Vereinzelt gibt es aber auch im Bergland mittlere und hohe Methankonzentrationen. Das Bergland wird von einer Vielzahl stratigraphischer Einheiten aufgebaut, und es hat sich gezeigt, dass deren hydrogeologische Situation (u. a. Gesteinszusammensetzung, Lagerung, Wasserführung) signifikanten Einfluss auf die Methanführung hat (s. Abb. 22). Niedrige Methankonzentrationen treten in Karst- und Kluftgrundwasserleitern im Kalkstein und im Sandstein auf. Dabei ist zu erkennen, dass sie in Grundwassermessstellen in oder oberhalb von Gesteinen der Unterkreide öfter leicht erhöht sind. Insbesondere eine Messstelle in der Calenberger Lössbörde (05114) ist besonders auffällig. Diese ist im Unterkreide-Ton verfiltert, der einen hohen Anteil feinverteilter organischer Substanz enthält. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des Methans der Proben liegen bei -72 ‰ vs. PDB und sind somit im Bereich von biogenem Methan. Dies lässt darauf schließen, dass diese Konzentration dominierend durch methanogene Mikroorganismen in diesen Formationen gebildet wurde.

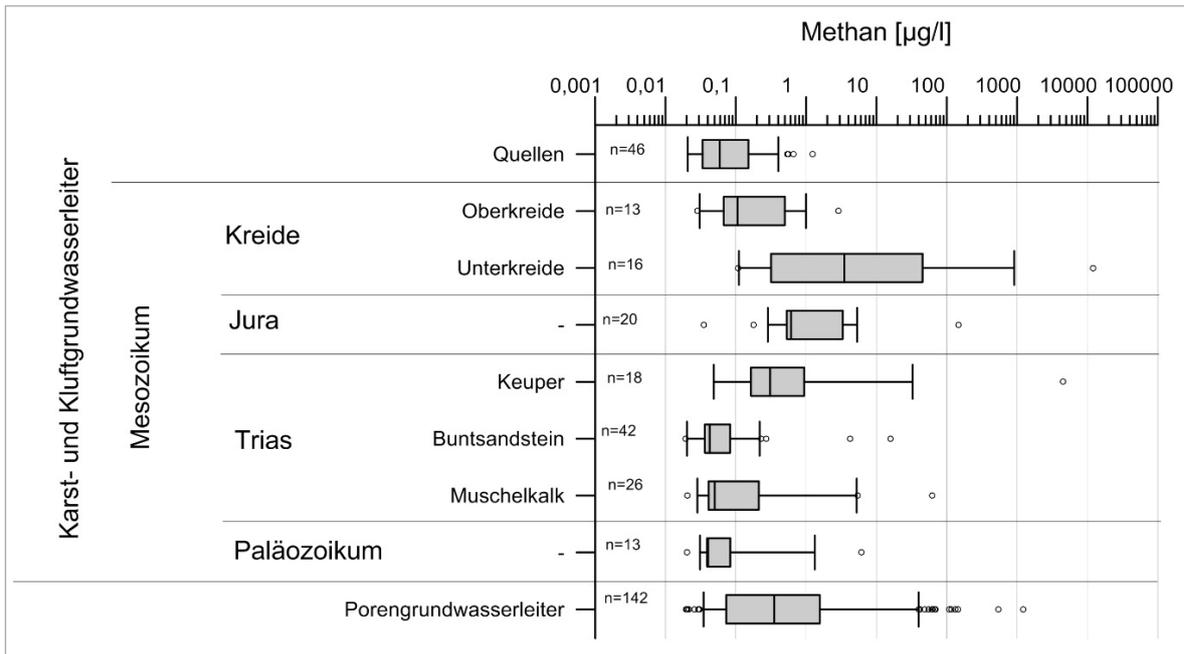


Abb. 22: Methankonzentrationen in den mesozoischen und paläozoischen Karst- und Klufthwasserleitern (n = 148) sowie Porengrundwasserleitern (n = 142) des niedersächsischen Berglandes. Die Quellen werden gesondert gezeigt (n = 46).

6.4. Vergleich der Isotopensignaturen der Methanvorkommen mit den hydrogeologischen Bedingungen

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von hohen Methankonzentrationen ($>1000 \mu\text{g/l}$) liegen durchweg eindeutig im Bereich von biogenen Methan, wohingegen bei Methankonzentrationen $<1000 \mu\text{g/l}$ die Schwankungsweite der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte groß ist (s. Abb. 23). Der Großteil zeigt in allen Einheiten eine eindeutige biogene Signatur ($<-55 \text{‰}$ vs. PDB), und etwa ein Drittel liegt im Bereich $>-55 \text{‰}$ vs. PDB. Die Untersuchungen von SCHLOEMER et al. (2016, 2018) deuten darauf hin, dass die Signatur bei Letzteren durch mikrobielle Oxidationsprozesse zustande kommt.

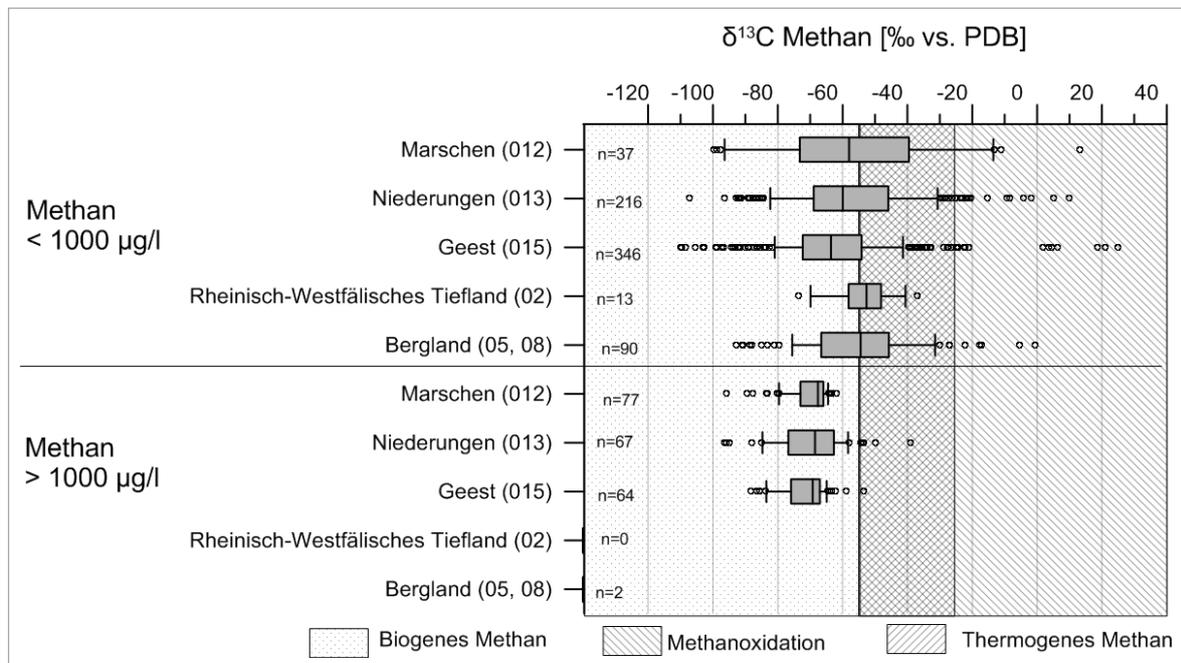


Abb. 23: Verteilung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des Methans in den Marschen, Niederungen, Geestgebieten und im Bergland, untergliedert in die Proben mit Methankonzentrationen größer und kleiner $1000 \mu\text{g/l}$.

Bei der Betrachtung der unterschiedlichen Filtertiefen wird dies noch deutlicher. In Abbildung 24 werden die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte bei Proben mit Methankonzentrationen $<1000 \mu\text{g/l}$ für die Hydrogeologischen Räume Marschen, Niederungen und Geest für flache und tiefe Filter unterschieden. Da die Mächtigkeit der Lockergesteine von Nord- nach Südniedersachsen abnimmt, werden für diese Auswertung die nördlichen von den südlichen Geestgebieten unterschieden. Es zeigt sich, dass die Schwankungsbreite der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte in den flachen Filtern grö-

ßer als in den tieferen Filtern und häufiger größer -55‰ vs. PDB ist. In den flachen Grundwasserleitern sind die energetisch günstigen Elektronenakzeptoren (O_2 , NO_3 , SO_4) tendenziell in höheren Konzentrationen vorhanden, somit kann es hier bevorzugt zum Abbau von Methan kommen. Dies bekräftigt die Annahme von SCHLOEMER et al. (2016, 2018), dass es sich bei den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten von Proben mit niedrigen Methangehalten um „pseudo-thermogenes“ Methan handelt.

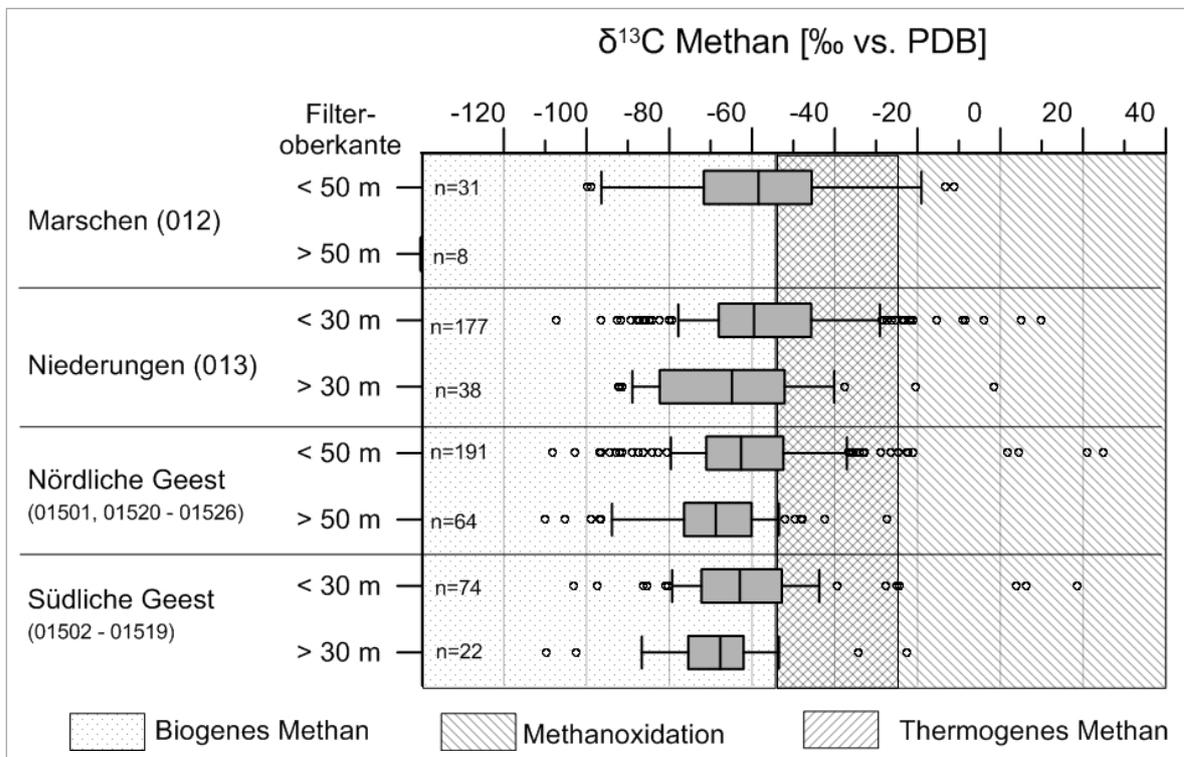


Abb. 24: Verteilung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Methan in den flachen und tiefen Filtern in den Marschen, Niederungen und nördlichen bzw. südlichen Geestgebieten. Da die Schwankungsbreite bei Methankonzentrationen $<1000 \mu\text{g/l}$ generell groß ist, werden nur diese Proben herangezogen.

7. Zusammenfassung und Fazit

Im Rahmen des Verbundvorhabens „Methan im Grundwasser Niedersachsens“ wurden an ca. 1600 Grundwassermessstellen Gas- und Isotopenuntersuchungen durchgeführt. Das Hauptziel des Vorhabens war es, hydrochemische Hintergrundwerte von Methan für die Hydrogeologischen Teilräume Niedersachsens abzuleiten. Zudem sollten Kenntnisse über die Herkunft des Methans im Grundwasser mit Hilfe von Isotopenuntersuchungen und Gasanalysen gewonnen werden.

Die Besprobungs- und Messkampagnen haben gezeigt, dass gelöstes Methan ubiquitär im Grundwasser Niedersachsens verbreitet ist. Die Konzentrationen liegen hauptsächlich im sehr geringen bis mittleren Konzentrationsbereich (0,01–1000 µg/l, ca. 85 %). Hohe Methankonzentrationen (>1000 µg/l) treten seltener auf (ca. 15 %). Die Häufigkeitsverteilungen der Methankonzentrationen sind nicht (log-)normalverteilt, weshalb Hintergrundwerte nicht mit Hilfe des Wahrscheinlichkeitsnetzes ermittelt wurden. Stattdessen wurden die Methankonzentrationen mit Hilfe von Boxplot-Diagrammen dargestellt.

Entscheidende Erkenntnis dieser Studie durch das LBEG und die BGR ist, dass die Vorkommen an Methan vorwiegend eindeutig biogener Herkunft sind. Dies ist das Ergebnis der Auswertungen zu den hydrogeologischen und -geochemischen Bedingungen in Kombination mit den Isotopen- und Gasuntersuchungen.

Hohe Methankonzentrationen treten insbesondere in Gebieten mit einem hohen Anteil organischer Substanz in den Sedimenten und großflächig verbreiteten Mooren auf. Dazu zählen die Nordseemarschen (012), Moorniederungen, Niederungen mit weitflächig verbreiteten warmzeitlichen Sedimenten in der glazialen Abfolge (Quakenbrücker Becken (01306) und Ems-Vechte-Niederung (01305)) sowie die Oldenburgisch-Ostfriesische Geest (01501). Die Oldenburgisch-Ostfriesische Geest unterscheidet sich von den anderen Geestgebieten durch weitflächig verbreitete Moore. Gebiete, in denen sehr geringe bis mittlere Methankonzentrationen dominieren, sind das niedersächsische Bergland, die restlichen Geestgebiete und die weiten Niederungen (z. B. Mittelweser-Aller-Leine-Niederungen (01304 + 01314)).

Die Grundwässer, in denen hohe Methankonzentrationen detektiert wurden, sind stark anoxisch. Sie zeichnen sich durch geringe Konzentrationen an Sauerstoff (<0,5 mg/l), Nitrat (<0,5 mg/l) und Sulfat (<5 mg/l) aus. Unter diesen Bedingungen können methanogene Mikroorganismen ihre Energie durch die Bildung von Methan gewinnen. Des Weiteren weisen die Grundwässer auch erhöhte Konzentrationen an gelöstem organischen Kohlenstoff und Ammonium auf. Sehr geringe bis mittlere Methankonzentrationen treten in Grundwässern mit erhöhten Konzentrationen an Sauerstoff (>0,5 mg/l), Nitrat (>0,5 mg/l) und/oder Sulfat (>20 mg/l) auf. Unter diesen Bedingungen kann es zur Hemmung der Methanogenese und zum mikrobiellen Abbau von Methan kommen. In Tabelle 7 sind die wesentlichen Ergebnisse zusammengestellt.

Tab. 7: 90%-Perzentile der Methankonzentrationen [µg/l] mit Angabe der Probenzahl.

Hydrogeologischer (Groß-)Raum mit Nr.	Gesamter Datensatz	Untergliederung in Reduktionsgrade			
		O ₂ ↑	O ₂ ↓, NO ₃ ↑	O ₂ ↓, NO ₃ ↓, SO ₄ ↑	O ₂ ↓, NO ₃ ↓, SO ₄ ↓
Marschen (012)	33000 (131)	k. A. (1)	k. A. (2)	1500 (39)	35000 (79)
Niederungen (013)	5100 (396)	6,3 (33)	81 (53)	1200 (141)	27000 (45)
Geest (015)	570 (735)	1,6 (187)	27 (70)	120 (217)	22000 (71)
Rheinisch-Westfälisches Tiefland (02)	34 (13)	k. A. (4)	k. A. (5)	k. A. (3)	k. A. (0)
Bergland (05, 08)	6,0 (307)	0,7 (220)	4,2 (15)	120 (38)	k. A. (0)

Die gelösten Kohlenwasserstoffe zeigen überwiegend eine charakteristische biogene Gas- und Isotopensignatur. Der Anteil an höheren Kohlenwasserstoffen ist gering (Methan/(Ethan+Propan) >1000). Ebenfalls typisch sind die niedrigen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Methan (<-50 ‰ vs. PDB), welche ein Großteil der Methanproben ausweist. In allen hydrogeologischen Räumen zeigen geringe Methankonzentrationen zu einem geringen Anteil ein „pseudo-thermogenes“ Isotopensignal. Das bedeutet, dass die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Methan im Bereich von thermogenem Methan liegen. Sie werden jedoch durch Oxidationsprozesse von biogenem Methan unter den oben genannten Bedingungen von Mikroorganismen hervorgerufen. Bei keiner der Untersuchungen, bei denen die Gaskonzentration eine Aussage zuließ, wurden charakteristische Merkmale thermogener Gase festgestellt.

Die in dieser Studie ermittelten Methan-Hintergrundwerte (Abb. 20) können in Verbindung mit den hydrochemischen Bedingungen (Abb. 15) herangezogen werden, um im Grundwasser gemessene Gaskonzentrationen im Hinblick auf Entstehung bzw. Herkunft der Gase einzuschätzen. Sie können ebenfalls herangezogen werden, um die gemessenen Methankonzentrationen im Grundwasser einzuschätzen. Diese Studie hat zudem gezeigt, dass zur aussagekräftigen Identifikation der Herkunft der Gase insbesondere der Gehalt an höheren Kohlenwasserstoffen ermittelt werden muss. Isotopenuntersuchungen allein sind auf Grund der oben diskutierten Prozesse nicht aussagekräftig genug.

8. Dank

Unser Dank gilt dem Niedersächsischen Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN) für die wertvolle und angenehme Zusammenarbeit. Die Entnahme und Bereitstellung von Grundwasserproben hat einen maßgeblichen Beitrag zum Projekt geleistet.

Dabei haben Frau Münstedt und Herr Roskam die Arbeiten des NLWKN koordiniert und so maßgeblich zum Gelingen des Projektes beigetragen. Darüber hinaus auch vielen Dank an Herrn Roskam für die Durchsicht des Geobereichs und die hilfreichen Anmerkungen.

9. Quellen

9.1. Literatur

- ABRAM, J. W. & NEDWELL, D. B. (1978): Inhibition of methanogenesis by sulphate reducing bacteria competing for transferred hydrogen. – *Archives of Microbiology* **117**: 89–92; Berlin (Springer) – ISSN 0302-8933.
- ATKINS, M. L., SANTOS, I. R. & MAHER, D. T. (2015): Groundwater methane in a potential coal seam gas extraction region. – *Journal of Hydrology: Regional Studies* **4**, Part B: 452–471; Amsterdam (Elsevier) – ISSN 2214-5818.
- BARKER, J. F. & FRITZ, P. (1981): Carbon isotope fractionation during microbial methane oxidation. – *Nature* **293**: 289–291; London (Macmillan Publishers).
- BARNHART, E. P., EDWIN, P. W., JONES, E. J. P., RITTER, D. J., MCINTOSH, J. C., CLARK, A. C., RUPPERT, L. F., CUNNINGHAM, A. B., VINSON, D. S., OREM, W. & FIELDS, M. W. (2016): Hydrogeochemistry and coal-associated bacterial populations from a methanogenic coal bed. – *International Journal of Coal Geology* **162**: 14–24; Amsterdam (Elsevier) – ISSN 0166-5162.
- BEER, A., FRITSCH, J.-G., HÜBSCHMANN, M., KÄRCHER, T., NOMMENSEN, B., REUTTER, E., SCHUSTER, H., WAGNER, B. & ZAEPKE, M. (2016): Regionale Hydrogeologie von Deutschland : die Grundwasserleiter: Verbreitung, Gesteine, Lagerungsverhältnisse, Schutz und Bedeutung. – *Geol. Jb.* **163**: 452 S.; Stuttgart (Schweizerbarth).
- BELL, R. A., DARLING, W. G., WARD, R. S., BASAVA-REDDI, L., HALWA, L., MANAMSA, K. & Ó DOCHARTAIGH, B. E. (2017): A baseline survey of dissolved methane in aquifers of Great Britain. – *Science of the Total Environment* **601–602**: 1803–1813; Amsterdam (Elsevier).
- BERNARD, B., BROOKS, J. M. & SACKETT, W. M. (1977): A geochemical model for characterization of hydrocarbon gas sources in marine sediments. – *Proc. Offshore Tech. Conf.* 435–438; Amsterdam (Elsevier).
- BGR – BUNDESANSTALT FÜR GEOWISSENSCHAFTEN UND ROHSTOFFE (2009): Energierohstoffe 2009. – 284 S.; Hannover (BGR).
- BGR – BUNDESANSTALT FÜR GEOWISSENSCHAFTEN UND ROHSTOFFE (2016): Schieferöl und Schiefergas in Deutschland – Potenziale und Umweltaspekte. – 197 S.; Hannover (BGR).
- BMU – BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ, BAU UND REAKTORSICHERHEIT (2017): Verordnung zum Schutz des Grundwassers (Grundwasserverordnung – GrwV) vom 9. November 2010 (BGBl. I: 1513, die zuletzt durch Artikel 1 der Verordnung vom 4. Mai 2017 (BGBl. I: 1044) geändert worden ist. – 16 S.; Berlin.
- BÖDECKER, S., HELM, C., HOFMANN, M., HÖPER, H., LANGER, A., MANDL, J., POSER, C., RÖHLING, H.-G. & WESTERLAGE, C. (2018): Rohstoffsicherungsbericht Niedersachsen 2018. – 105 S.; Hannover.
- BÖHLKE, J. K., SMITH, R. L. & MILLER, D. N. (2006): Ammonium transport and reaction in contaminated 34 groundwater. Application of isotope tracers and isotope fractionation studies. – *Water Resources Research*. **42**: W05411; New York City (Wiley).
- BORDELEAU, G., RIVARD, C., LAVOIE, D., MORT, A., AHAD, J., MALET, X. & XU, X. (2015): Identifying the source of methane in groundwater in a 'virgin' area with regards to shale gas exploitation: a multi-isotope approach. – *Procedia Earth and Planetary Science* **13**: 219–222; Amsterdam (Elsevier) – ISSN 1878-5220.
- COPLEN, T. B. (2011): Guidelines and recommended terms for expression of stable isotope-ratio and gas-ratio measurement results. – *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **25**: 2538–2560; New York City (Wiley).
- CURRELL, M., BANFIELD, D., CARTWRIGHT, I. & CENDÓN, D. I. (2017): Geochemical indicators of the origins and evolution of methane in groundwater: Gippsland Basin, Australia. – *Environmental Science and Pollution Research* **24**: 13168–13183; Berlin (Springer) – ISSN 0944-1344.
- DARLING, W. G. & GOODY, D. C. (2006): The hydrogeochemistry of methane: Evidence from English groundwaters. – *Chemical Geology* **229**: 293–312; Amsterdam (Elsevier) – ISSN 0009-2541.

- DEPPENMEYER, U. & MÜLLER, V. (2008): Life close to the thermodynamic limit: How methanogenic Archaea conserve energy. – *Bioenergetics* **45**: 123–152; Berlin, Heidelberg.
- DEUS, N. & ELBRACHT, J. (2014): 3D-Modelling of the salt-/fresh water interface in coastal aquifers of Lower Saxony (Germany) based on airborne electromagnetic measurements (HEM). – *Proceed. SWIM 2014 - 23rd Salt Water Intrusion Meeting*: 95–98; Hannover.
- DIN 38402: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Allgemeine Angaben (Gruppe A) - Teil 51: Kalibrierung von Analysenverfahren - Lineare Kalibrierfunktion (A 51). – Ausgabe-datum 2017-05; Berlin (Beuth).
- DUAN, Z., MØLLER, N., GREENBERG, J. & WEARE, J. H. (1992): The prediction of methane solubility in natural waters to high ionic strength from 0 to 250°C and from 0 to 1600 bar. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56** (4): 1451–1460; Oxford (Pergamon Press).
- ELBRACHT, J., MEYER, R. & REUTTER, E. (2010): Hydrogeologische Räume und Teilräume in Niedersachsen. – mit Beiträgen von LINDER, B. & MAI, C., 2. Aufl., *GeoBerichte* **3**: 117 S., 42 Abb.; Hannover (LBEG).
- FURTAK, H. & LANGGUTH, H. R. (1967): Zur hydrochemischen Kennzeichnung von Grundwässern und Grundwassertypen mittels Kennzahlen. – *Mem. IAH-Congress VII*: 86–96; Hannover.
- GRIEBLER, C. & MÖSSLACHER, F. (2003): Grundwasser-Ökologie. – 512 S.; Wien (Facultas) – ISBN 3-8252-2111-3.
- HAHN, J. (1982) Das Erscheinungsbild der Küstenversalzung im Raume Wittmund/Ostfriesland. – *Berliner geowissenschaftliche Abhandlungen* **A41**: 107–166; (Dietrich Reimer Verlag).
- HAHNE, J., KEMLE, S. & MERKT, J. (1994): Eem-, weichsel- und saalezeitliche Ablagerungen der Bohrung „Quakenbrück GE 2“. – In: MEYER, K.-D. (Hrsg.) (1994): Neuere Untersuchungen an Interglazialen in Niedersachsen. – *Geol. Jb.* **A134**: 9–69; Hannover.
- HARKNESS, J. S., DARRAH, T. H., WARNER, N. R., WHYTE, C. J., MOORE, M. T., MILLOT, R., KLOPPMAN, W., JACKSON, R. B. & VENGOSH, A. (2017): The Geochemistry of Naturally Occurring Methane and Saline Groundwater in an Area of Unconventional Shale Gas Development. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* **208**: 302–334; Amsterdam (Elsevier).
- HEINKELE, T., VOIGT, H.-J., JAHNKE, C., HANNAPPEL, S. & DONAT, E. (2002): Charakterisierung der Empfindlichkeit von Grundwasserkörpern. – 126 S.; Berlin (Umweltbundesamt).
- HEISIG, P. M. & SCOTT, T.-M. (2013): Occurrence of Methane in Groundwater of South-Central New York State, 2012 - Systematic Evaluation of a Glaciated Region by Hydrogeologic Setting. – 32 S.; New York (U. S. Geological Survey) – ISSN 2328-0328.
- HEUNISCH, C., CASPERS, G., ELBRACHT, J., LANGER, A., RÖHLING, H.-G., SCHWARZ, C. & STREIF, H. (2017): Erdgeschichte von Niedersachsen - Geologie und Landschaftsgeschichte. – *GeoBerichte* **6**: 84 S., 57 Abb., 18 Tab.; Hannover (LBEG).
- HINRICHS, K.-U., HAYES, J. M., SYLVA, S. P., BREWER, P. G. & DELONG, E. F. (1999): Methane-consuming archaeobacteria in marine sediments. – *Nature* **398**: 802–805; London (Macmillan Publishers)
- HUANG, T., PANG, Z., TIAN, J., LI, Y., YANG, S. & LUO, L. (2017): Methane content and isotopic composition of shallow groundwater: implications for environmental monitoring related to shale gas exploitation. – *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **312**: 577–585; Berlin (Springer).
- HUMEZ, P., MAYER, B., ING, J., NIGHTINGALE, M., BECKER, V., KINGSTON, A., AKBILGIC, O. & TAYLOR, S. (2016): Occurrence and origin of methane in groundwater in Alberta (Canada): Gas geochemical and isotopic approaches. – *Science of The Total Environment* **541**: 1253–1268; Amsterdam (Elsevier) – ISSN 0048-9697.
- JONES, W. J., NAGLE, D. P. & WHITMAN, W. B. (1987): Methanogens and the diversity of Archaeobacteria. – *Microbio. Rev.* **51**: 135–177; Washington.
- KNITTEL, K. & BOETIUS, A. (2009): Anaerobic Oxidation of Methane: Progress with an Unknown Process. – *Annual Review of Microbiology* **63**: 311–334; Palo Alto (Annual Reviews).

- KUNKEL, R., VOIGT, H. J., WENDLAND, F. & HANNAPPEL, S. (2004): Die natürliche, ubiquitär überprägte Grundwasserbeschaffenheit in Deutschland. – Schriften FZ Jülich, Umwelt/Environment **47**: 204 S.; Jülich – ISBN 3-89336-353-X.
- LANGER, A. (2011): Rohstoffe in Niedersachsen – eine Übersicht. – In: KLEEBERG, K. (Hrsg.): Von der „Theerkuhle“ zum Ölschacht. Gewinnung von Erdöl und Kalisalz in Niedersachsen. – EDGG **246**: 16–23; Hannover.
- LAWA – LÄNDERARBEITSGEMEINSCHAFT WASSER (2015): Hydrogeochemische Hintergrundwerte im Grundwasser und ihre Bedeutung für die Wasserwirtschaft. – 22 S.; Berlin.
- LEPELTIER, C. (1969): A simplified statistical treatment of geochemical data by graphical representation. – Economic Geology **64**: 538–550.
- LI, H. & CARLSON, K. H. (2014): Distribution and Origin of Groundwater Methane in the Watenberg Oil and Gas Field of Northern Colorado. – Environmental Science and Technology **48**: 1484–1491; Washington (American Chemical Society).
- MCMAHON, P. B., BELITZ, K., BARLOW, J. R. B. & JURGENS, B. C. (2017): Methane in aquifers used for public supply in the United States. – Applied Geochemistry **84**: 337–347; Amsterdam (Elsevier) – ISSN 0883-2927.
- MCMAHON, P. B., COWDERY, T. K., CHAPPELLE, F. H. & JURGENS, B. C. (2009): Redox Conditions in Selected Principal Aquifers of the United States. – 6 S.; New York (U. S. Geological Survey)
- MELCHERS, C. (2008): Methan im südlichen Münsterland - Genese, Migration und Gefahrenpotenzial. – 153 S.; Münster (Westfälische Wilhelms-Universität).
- MERKEL, B. & SPERLING, B. (1996): Hydrogeochemische Stoffsysteme, Teil I. – DVWK-Schriften **110**: 288 S.; Bonn.
- MOLOFSKY, L. J., CONNOR, J. A., WYLIE, A. S., WAGNER, T. & FARHAT, S. K. (2013): Evaluation of Methane Sources in Groundwater in Northeastern Pennsylvania. – Groundwater **51**: 333–349; Westerville (National Groundwater Association).
- MOLOFSKY, L. J., CONNOR, J. A., MCHUGH, T. E., RICHARDSON, S. D., WOROSZYLO, C. & ALVAREZ, P. J. (2016): Environmental Factors Associated With Natural Methane Occurrence in the Appalachian Basin. – Groundwater **54**: 656–668; Hoboken (Wiley).
- MORITZ, A., HÉLIE, J.-F., PINTI, D. L., LAROCQUE, M., BARETCHE, D., RETAILLEAU, S., LEFEBVRE, R. & GÉLINAS, Y. (2015): Baseline Concentrations and Sources in Shallow Aquifers from the Shale Gas-Prone Region of the St. Lawrence Lowlands (Quebec, Canada). – Environmental Science and Technology **49**: 4765–4771; Washington (American Chemical Society).
- OSBORN, S. G., VENGOSH, A., WARNER & N. R., JACKSON, R. B. (2011): Methane contamination of drinking water accompanying gas-well drilling and hydraulic fracturing. – Proc. Nat. Acad. Sci. **108**: 172–178; Washington D. C.
- OWEN, D. D. R., SHOUAKAR-STASH, O., MORGENSTERN, U. & ARAVENA, R. (2016): Thermodynamic and hydrochemical controls on CH₄ in a coal seam gas and overlying alluvial aquifer: new insights into CH₄ origins. – Scientific reports **6**: 20 S.; London (Macmillan Publishers).
- PIPER, A. (1944): A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses. – Earth & Space Science News **25**: 2324–9250; Florida (American Geophysical Union).
- PRESS, F. & SIEVER, R. (2017): Allgemeine Geologie. – 7. Aufl.: 769 S.; Heidelberg (Springer).
- SCHERER, E., RICKERT, K. & WICHMANN, K. (1998): Entwicklung eines Klassifizierungssystems für reduzierte Grundwässer - beispielhaft für Grundwässer aus Förderbrunnen des Norddeutschen Flachlandes. – VOM WASSER **91**: 121–136; Karlsruhe (Technologiezentrum Wasser).
- SCHLEYER, R. & KERNDORFF, H. (1992): Die Grundwasserqualität westdeutscher Trinkwasserressourcen. – 245 S.; Weinheim (VCH).
- SCHLOEMER, S., ELBRACHT, J., BLUMENBERG, M. & ILLING, C. J. (2016): Distribution and origin of dissolved methane, ethane and propane in shallow groundwater of Lower Saxony, Germany. – Applied Geochemistry **67**: 118–132; Amsterdam (Elsevier) – ISSN 0883-2927.

- SCHLOEMER, S., OEST, J., ILLING, C. J., ELBRACHT, J. & BLUMENBERG, M. (2018): Spatial distribution and temporal variation of methane, ethane and propane background levels in shallow aquifers - A case study from Lower Saxony (Germany). – *Journal of Hydrology: Regional Studies* **19**: 57–79; Amsterdam (Elsevier).
- SCHOELL, M. (1980): The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins. – *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**: 649–661; Oxdorf (Pergamon Press).
- SCHOELL, M. (1983): Genetic characterization of natural gas. – *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* **67**: 2225–2238; Amsterdam (Elsevier).
- SEEDORF, H. H. (1977): *Topographischer Atlas Niedersachsen und Bremen*. – 289 S.; Neumünster.
- SIVAN, O., ADLER, M., PEARSON, A., GELMAN, F., BAR-OR, I., JOHN, S. G. & ECKERTE, W. (2011): Geochemical evidence for iron-mediated anaerobic oxidation of methane. – *Limnology and Oceanography* **56**: 1536–1544; Wisconsin (Association for the Sciences of Limnology and Oceanography).
- SMEDLEY, P. L., WARD, R. S., BEARCOCK, J. M. & BOWES, M. J. (2017): Establishing the Baseline in Groundwater Chemistry in Connection with Shale-gas Exploration: Vale of Pickering, UK. – *Procedia Earth and Planetary Science* **17**: 678–681; Amsterdam (Elsevier) – ISSN 1878-5220.
- THIELEMANN, T. (2000): Der Methanhaushalt über kohleführenden Sedimentbecken: Das Ruhrbecken und die Niederrheinische Bucht. Methanbildung, -migration und -austausch mit der Atmosphäre. – *Ber. Forsch. Zentr. Jülich* **3792**: 350 S.; Jülich.
- TISSOT, B. P. & WELTE, D. H. (1984): *Petroleum formation and occurrence*. – 699 S.; Berlin (Springer).
- VAN STEMPVOORT, D., MAATHUIS, H., JAWORSKI, E., MAYER, B. & RICH, K. (2005): Oxidation of fugitive methane in ground water linked to bacterial sulfate reduction. – *Ground Water* **43**: 187–199; Westerville (National Ground-Water Association).
- WAGNER, B., WALTER, T., HIMMELSBACH, T., CLOS, P., BEER, A., BUDZIAK, D., DREHER, T., FRITSCH, H. G., HÜBSCHMANN, M., MARCZINEK, S., PETER, A., POESER, H., SCHUSTER, H., STEINEL, A., WAGNER, F. & WIRSING, G. (2011): *Hydrogeochemische Hintergrundwerte der Grundwässer Deutschlands als Wep Map Service*. – *Grundwasser*, **16** (3): 155–162; Berlin (Springer).
- WALSER, H. (2011): *Statistik für Naturwissenschaftler*. – 336 S.; Stuttgart (UTB GmbH) – ISBN 978-3-8252-3541-3.
- WESTERLAGE, C., BRINKMANN, S. & HERRMANN, B. (2017): *Erdöl- und Erdgasreserven in der Bundesrepublik Deutschland am 1. Januar 2017*. – 14 S.; Hannover (LBEG).
- WHITICAR, M. J., FABER, E. & SCHOELL, M. (1986): Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO₂ reduction vs. acetate fermentation-Isotope evidence. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* **50**: 693–709; Amsterdam (Elsevier) – ISSN 0016-7037.
- WIESENBURG, D. A. & GUINASSO, N. L. (1979): Equilibrium solubilities of methane, carbon monoxide, and hydrogen in water and sea water. – *Journal of Chemical and Engineering Data* **24** (4): 356–360; Washington (American Chemical Society).
- WREDE, V. (2016): Schiefergas und Flözgas - Potenziale und Risiken der Erkundung unkonventioneller Erdgasvorkommen in Nordrhein-Westfalen aus geowissenschaftlicher Sicht. – *scriptum* **23**: 128 S.; Krefeld.

9.2. Karten/Software/Internetquellen

GESTIS STOFFDATENBANK: www.dguv.de/ifa/stoffdatenbank; Aufruf: 24.05.2018.

LBEG (2014): *Hydrogeologische Übersichtskarte von Niedersachsen 1 : 500.000 – Hydrogeologische Teilräume und Einheiten (HUEK500GUEK)*. – KARTENSERVEN DES LBEG: *Niedersächsisches Bodeninformati-onssystem (NIBIS®)*. – <http://nibis.lbeg.de/cardomap3/>; Hannover (LBEG).

WALTER, T. (2012): *Probnat 121210.xlsm*.

10. Anhang

Tab. 8: Methan-Hintergrundkonzentrationen [$\mu\text{g/l}$] in den hydrogeologischen Teilräumen (TR) Niedersachsens.

Teilraum-ID	Hydrogeologischer Teilraum (TR)	Anzahl aggregierter TR	Aggregierte Hydrogeologische Teilräume	Probenanzahl	Median [$\mu\text{g/l}$]	90%-Perzentil [$\mu\text{g/l}$]
Hydrogeologischer Raum 011 Nordseeinseln und Watten						
01102	Ostfriesische Inseln	–		2	nicht ausgewertet (zu wenig Proben)	
01103	Ostfriesische Watten	–		0	nicht ausgewertet (zu wenig Proben)	
Hydrogeologischer Raum 012 Nordseemarschen						
01204	Elbmarsch	–		21	2190	38290
01205	Unterweser-Marsch	–		36	5140	36180
01206	Ostfriesische Marsch	–		74	6294	29884
Hydrogeologischer Raum 013 Niederungen im nord- und mitteldeutschen Lockergesteinsgebiet						
01301	Elbe-Niederung	–		46	16,8	1084
01304	Mittelweser-Aller-Leine-Niederung	2	01304+01314	146	4,3	54,2
01305	Ems-Vechte-Niederung	–		55	9,1	1436
01306	Bourtanger Moorniederung	–		12	7996	24631
01307	Hunte-Leda-Moorniederung	–		62	316,2	25348
01308	Quakenbrücker Becken	–		16	110,1	16845,0
01309	Diepholzer Moorniederung und Rinne von Hille	–		22	119,1	14075,5
01310	Hamme-Moorniederung	–		14	168,8	16200,0
01313	Wümme-Niederung	–		23	0,9	480,2
01314	Drömling und Ohre-Niederung	2	01304+01314	146	4,3	54,2
Hydrogeologischer Raum 015 Nord- und mitteldeutsches Mittelpleistozän						
01501	Oldenburgisch-Ostfriesische Geest	–		103	254,7	18086
01502	Sögeler Geest	–		28	0,4	52,4
01503	Cloppenburger Geest	–		38	1,0	106,3
01504	Syker Geest	–		39	0,6	17,4

Teilraum-ID	Hydrogeologischer Teilraum (TR)	Anzahl aggregierter TR	Aggregierte Hydrogeologische Teilräume	Probenanzahl	Median [µg/l]	90%-Perzentil [µg/l]
01505	Itterbecker Geest	10	01505+01506+01507+01508+01509+01510+01511+01512+01513+01516	41	1,4	55,3
01506	Lohner Geest	10	01505+01506+01507+01508+01509+01510+01511+01512+01513+01516	41	1,4	55,3
01507	Emsbürener Geest	10	01505+01506+01507+01508+01509+01510+01511+01512+01513+01516	41	1,4	55,3
01508	Lingener Höhe	10	01505+01506+01507+01508+01509+01510+01511+01512+01513+01516	41	1,4	55,3
01509	Ankumer Höhe	10	01505+01506+01507+01508+01509+01510+01511+01512+01513+01516	41	1,4	55,3
01510	Dammer Berge	10	01505+01506+01507+01508+01509+01510+01511+01512+01513+01516	41	1,4	55,3
01511	Kellenberg-Geest	10	01505+01506+01507+01508+01509+01510+01511+01512+01513+01516	41	1,4	55,3
01512	Diepenauer Geest	10	01505+01506+01507+01508+01509+01510+01511+01512+01513+01516	41	1,4	55,3
01513	Böhrde-Geest	10	01505+01506+01507+01508+01509+01510+01511+01512+01513+01516	41	1,4	55,3
01514	Nienburg-Neustädter Geest	–		21	0,4	33,8
01515	Hannoversche Moorkeest	–		12	15,6	196,5
01516	Wedemark-Geest	10	01505+01506+01507+01508+01509+01510+01511+01512+01513+01516	41	1,4	55,3
01517	Isernhagener Rücken	3	01517+01518+01519	31	0,4	6,4
01518	Burgdorfer Geest	3	01517+01518+01519	31	0,4	6,4
01519	Papenteich-Geest	3	01517+01518+01519	31	0,4	6,4
01520	Bederkesa-Geest	–		90	2,6	2406,3
01521	Zevener Geest	–		41	2,3	125,9
01522	Lüneburger Heide West	–		156	0,9	23,5
01523	Lüneburger Heide Ost	4	01523+01524+01525+01526	135	0,7	13,8
01524	Altmark mit Colbitz-Letzlinger Heide	4	01523+01524+01525+01526	135	0,7	13,8
01525	Langendorfer Geest	4	01523+01524+01525+01526	135	0,7	13,8
01526	Höhbeck	4	01523+01524+01525+01526	135	0,7	13,8

Teilraum-ID	Hydrogeologischer Teilraum (TR)	Anzahl aggregierter TR	Aggregierte Hydrogeologische Teilräume	Probenanzahl	Median [µg/l]	90%-Perzentil [µg/l]
Hydrogeologischer Raum 021 Sandmünsterland						
02101	Niederungen der Ems und der oberen Lippe	–		10	9,9	39,8
Hydrogeologischer Raum 022 Münsterländer Kreidebecken						
02207	Ochtruper Sattel	–		0	nicht ausgewertet (zu wenig Proben)	
02208	Osning und Thieberg	–		3	nicht ausgewertet (zu wenig Proben)	
Hydrogeologischer Raum 051 Nordwestdeutsches Bergland						
05101	Bentheimer Berge	6	05101+05102+05103+05104+05105+05106	28	1,5	64,3
05102	Ibbenbüren-Osnabrücker Bergland	6	05101+05102+05103+05104+05105+05106	28	1,5	64,3
05103	Wiehengebirge	6	05101+05102+05103+05104+05105+05106	28	1,5	64,3
05104	Südliches Vorland des Wiehengebirges	6	05101+05102+05103+05104+05105+05106	28	1,5	64,3
05105	Herforder Mulde	6	05101+05102+05103+05104+05105+05106	28	1,5	64,3
05106	Stemweder Berg	6	05101+05102+05103+05104+05105+05106	28	1,5	64,3
05107	Kreidemergel des nördlichen Wiehengebirgsvorlandes	–		0	nicht ausgewertet (zu wenig Proben)	
05109	Herford-Hamelner Bergland	–		18	0,2	1,3
05110	Steinheim-Ottensteiner Hochfläche	–		14	0,1	23,2
05112	Bückebergvorland	2	05112+05113	15	0,4	154,7
05113	Calenberger Bergland	2	05112+05113	15	0,4	154,7
05114	Calenberger Lössbörde	–		21	0,5	35,9
05115	Hilsmulde	2	05115+05118	12	0,4	0,6
05116	Leinetalgraben	–		19	< 0,1	0,1
05117	Innerste-Bergland und nördliches Harzvorland	–		41	0,1	0,5
05118	Sackmulde	2	05115+05118	12	0,4	0,6

Teilraum-ID	Hydrogeologischer Teilraum (TR)	Anzahl aggregierter TR	Aggregierte Hydrogeologische Teilräume	Probenanzahl	Median [µg/l]	90%-Perzentil [µg/l]
05119	Braunschweig-Hildesheimer Lössbörde	2	05119+05120	24	0,1	10,4
05120	Wolfenbütteler Hügelland	2	05119+05120	24	0,1	10,4
05121	Hase-Else-Werre-Talaue	–		11	1,1	55,4
05122	Oberweser-Talaue	–		13	0,2	3,3
05123	Leine-Innerste-Talaue	2	05123+05124	15	0,5	17,9
05124	Oker-Talaue	2	05123+05124	15	0,5	17,9
05125	Homburger Zechsteingebiet	–		0	nicht ausgewertet (zu wenig Proben)	
05127	Karbon im Osnabrücker Bergland	–		0	nicht ausgewertet (zu wenig Proben)	
05128	Karbon im Teutoburger Wald	–		0	nicht ausgewertet (zu wenig Proben)	
05129	Zechstein im Teutoburger Wald	–		0	nicht ausgewertet (zu wenig Proben)	
Hydrogeologischer Raum 052 Mitteldeutscher Buntsandstein						
05201	Fulda-Werra-Bergland und Solling	–		25	< 0,1	0,2
Hydrogeologischer Raum 053 Subherzyne Senke						
05301	Subherzyne Mulde	5	05301+05302+05303+05304+05305	27	0,5	5,6
05302	Oschersleben-Bernburger Scholle	5	05301+05302+05303+05304+05305	27	0,5	5,6
05303	Schönebeck-Weferinger Scholle	5	05301+05302+05303+05304+05305	27	0,5	5,6
05304	Wolfsburger Hügelland und Lappwald	5	05301+05302+05303+05304+05305	27	0,5	5,6
05305	Elm	5	05301+05302+05303+05304+05305	27	0,5	5,6
Hydrogeologischer Raum 054 Thüringische Senke						
05401	Zechsteinrand der Thüringischen Senke	2	05401 + 05402	28	< 0,1	0,5
05402	Buntsandsteinumrandung der Thüringischen Senke	2	05401 + 05402	28	< 0,1	0,5
Hydrogeologischer Raum 083 Mitteldeutsches Grundgebirge						
08301	Harz	–		17	< 0,1	1,3
08302	Magdeburg-Flechtinger Hochlage	–		0	nicht ausgewertet (zu wenig Proben)	

Autoren

- Johanna Oest
Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie,
Referat L 3.2 Grundwasser- und Abfallwirtschaft, Altlasten,
Stilleweg 2,
30655 Hannover.
- Dr. Jörg Elbracht
Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie,
Referat L 3.6 Hydrogeologie,
Stilleweg 2,
30655 Hannover.
- Dr. Stefan Schloemer
Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe,
Fachbereich B 1.5 Geochemie der Rohstoffe,
Stilleweg 2,
30655 Hannover.
- Dr. Christian Illing
ehemals
Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe,
Fachbereich B 1.5 Geochemie der Rohstoffe,
Stilleweg 2,
30655 Hannover.
- Dr. Martin Blumenberg
Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe,
Fachbereich B 1.5 Geochemie der Rohstoffe,
Stilleweg 2,
30655 Hannover.

ISSN 1864 – 7529