

Fachinformation des Landesumweltamtes
(nur Internetpräsentation)

Nr. 12

**Altlastenbearbeitung
im Land Brandenburg**

KORA Projekt "Brand – Niedergörsdorf"
Teil-Abschlussbericht (Entwurf)

Beurteilung von „Natural Attenuation“ (NA) am
Standort Niedergörsdorf, Tanklager 1



LANDESUMWELTAMT
BRANDENBURG



Die vorliegende Informationsschrift basiert auf dem Entwurf des Teilabschlussberichtes „Beurteilung von NA am Standort Niedergörsdorf, Tanklager 1“, welcher vom Tübinger Grundwasser-Forschungsinstitut in Zusammenarbeit mit dem Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH und der TU Berlin im Auftrag des BMBF Forschungsvorhabens zum "Kontrollierten natürlichen Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden" (KORA) im Jahre 2006 erarbeitet wurde.

Auftraggeber: Bundesministerium für Bildung und Forschung - BMBF
Heinemannstr. 2
53175 Bonn

Auftragnehmer: Brandenburgische Bodengesellschaft für Grundstücksverwaltung
und -Verwertung mbH
Hauptallee 116 / 6
15838 Waldstadt

Tübinger Grundwasser-Forschungsinstitut
Sigwartstr. 10 D
72076 Tübingen
u.a.

Endredaktion: Landesumweltamt Brandenburg, Referat T6, Dipl. Dipl.-Ing. André Wunsch
Tel.: 0331/2776-138 (144)
Fax. 0331/2776-306
E-Mail: andre.wuensch@lua.brandenburg.de

Download: <http://www.mluv.brandenburg.de/info/lu>

Fachinformation des Landesumweltamtes (Internetpräsentation) - Nr. 12

Herausgeber:
Landesumweltamt Brandenburg (LUA)
Abt. Technischer Umweltschutz, Ref. Altlasten – T 6
Berliner Straße 21 - 25
14467 Potsdam

Potsdam, im Juni 2006

Diese Internetpräsentation erfolgt im Rahmen der Öffentlichkeitsarbeit des Ministeriums für Ländliche Entwicklung, Umwelt und Verbraucherschutz des Landes Brandenburg. Sie darf weder von Parteien noch von Wahlwerbern zum Zwecke der Wahlwerbung verwendet werden. Der Bericht einschließlich aller Abbildungen ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung des Herausgebers unzulässig und strafbar. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Bearbeitung in elektronischen Systemen.

Der Herausgeber übernimmt keine Gewähr für die Richtigkeit, Genauigkeit und Vollständigkeit der Angaben sowie für die Beachtung privater Rechte Dritter. Die in der Veröffentlichung geäußerten Ansichten und Meinungen müssen nicht mit den Meinungen des Herausgebers übereinstimmen.

KORA Projekt "Brand – Niedergörsdorf"

Teil-Abschlussbericht

Beurteilung von NA am Standort Niedergörsdorf, Tanklager 1

ENTWURF

Autoren

Anita Peter ¹

Benedict Miles ¹

Georg Teutsch ²

Unter Mitarbeit von

Lothar Vigelahn ³

¹ Tübinger Grundwasser-Forschungsinstitut, Prof. Dr. G. Teutsch

² Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH

³ Technischer Umweltschutz Berlin

Tübingen, den 01.03.2006

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Übersicht über durchgeführte Arbeiten am Standort	6
2.1	Übersicht der bis 2002 durchgeführten Arbeiten am Standort	6
2.2	Übersicht der im Rahmen von KORA durchgeführten Arbeiten am Standort	7
3	Darstellung des Ist-Zustandes	8
3.1	Allgemeine Charakterisierung	8
3.2	Geologie, Hydrogeologie und Hydrologie	8
3.3	Schadenssituation	10
3.3.1	Quelle	10
3.3.1.1	<i>Lokalisierung der Quelle</i>	10
3.3.1.2	<i>Schadstoffinventar und zu erwartende Sättigungskonzentrationen</i>	12
3.3.1.3	<i>Schadstoffmasse</i>	15
3.3.2	Schadstofffahne im Grundwasser	19
3.3.2.1	<i>Horizontale Ausbreitung der Schadstofffahne im Grundwasser</i>	19
3.3.2.2	<i>Vertikale Ausbreitung der Schadstofffahne im Grundwasser</i>	20
3.3.3	Identifikation potenzieller Rezeptoren bzw. Schutzobjekte	25
4	Ermittlung der natürlichen Schadstoffminderungsprozesse	26
4.1	Qualitativ	26
4.1.1	Bewertung von Konzentrationszeitreihen	26
4.1.2	Bewertung der räumlichen Schadstoffverteilung	29
4.1.3	Bewertung der Verteilung von Elektronenakzeptoren und geochemischen Bedingungen	32
4.1.4	Mikrobiologische Untersuchungen	35
4.2	Quantitativ	37
4.2.1	Bestimmung der Emission aus dem Schadensherd	38
4.2.2	Bestimmung von Schadstofffrachten im Grundwasser	43
4.2.3	Bestimmung des biologischen Abbaus	45
4.2.3.1	<i>Ermittlung von Abbauraten aus Felddaten</i>	45
4.2.3.2	<i>Ermittlung der Gesamtoxidationskapazität und der Abbauleistung verschiedener TEAPs</i>	47
4.2.4	Bestimmung der Sorption und analytische Berechnung von maximalen Fahnenlängen	49

4.2.5	Bestimmung der Volatilisierung	52
4.2.6	Ergebnisse der reaktiven Transportmodellierung	55
5	Prognose	61
5.1	Prognose zur Lebensdauer der Quelle	61
5.2	Prognose zur Fahnenentwicklung	65
6	Zusammenfassende Beurteilung von NA	67
7	Abkürzungen und Symbole	70
8	Literatur	72
8.1	Standortgutachten	72
8.2	Wissenschaftliche Literatur und Software-Links	73
9	Anhang	76
9.1	Pläne	76
9.1.1	Übersichtsplan zum Standort und durchgeführte Erkundungsarbeiten	76
9.1.2	Verbreitung und Höhenlage des Schluff- und Tonhorizontes in der ungesättigten Zone am Tanklager 1.	77
9.1.3	Grundwassergleichenplan März 2003	78
9.1.4	Grundwassergleichenplan Nov. 2004	79
9.1.5	Grundwassergleichenplan Aug. 2005	80
9.2	Daten	81
9.2.1	Ausbau- und Stammdaten GW- und Bodenluftmessstellen	81
9.2.2	Ergebnisse Bodenluftsondierung	83
9.2.3	Ergebnisse der Boden- und Kerosinanalysen	84
9.2.4	Ergebnisse GW-Probenahme während Sondierung März-Mai 2003	86
9.2.4.1	Darstellung der Monoaromatischen Kohlenwasserstoffe und Elektronenakzeptoren März-Mai 2003	86
9.2.4.2	Räumliche Verteilung der Einzelstoffe März-Mai 2003	87
9.2.5	Ergebnisse GW-Monitoring Dez. 03 – Aug.05	88
9.2.5.1	Zeitreihen von Grundwasser- und Phasenständen an Grundwassermessstellen mit aufschwimmender Kerosinphase	88
9.2.5.2	Zeitreihen von Grundwasserständen an phasefreien Grundwassermessstellen	89
9.2.5.3	Gegenüberstellung der Ergebnisse der Grundwasseranalysen Dez.03 – Aug.05	90

9.2.5.4	Darstellung der Schadstofffahne als Summe von BTEX, TMB und Cumol, GW-Beprobung Dez.03	91
9.2.5.5	Darstellung der Schadstofffahne als Summe von BTEX, TMB und Cumol, GW-Beprobung Nov.04	92
9.2.5.6	Darstellung der Schadstofffahne als Summe von BTEX, TMB und Cumol, GW-Beprobung Aug.05	93
9.2.5.7	Darstellung der vertikalen stoffspezifischen Schadstofffahnen entlang der Transekten T1 und T2 für die GW-Monitoringkampagnen Dez.03, Nov.04 und Aug.05	94
9.2.5.7.1	Vertikale Schadstofffahne für Benzol an T1 und T2 für Dez.03, Nov.04 und Aug.05	94
9.2.5.7.2	Vertikale Schadstofffahne für Toluol an T1 und T2 für Dez.03, Nov.04 und Aug.05	95
9.2.5.7.3	Vertikale Schadstofffahne für Ethylbenzol an T1 und T2 für Dez.03, Nov.04 und Aug.05	96
9.2.5.7.4	Vertikale Schadstofffahne für Xylol an T1 und T2 für Dez.03, Nov.04 und Aug.05	97
9.2.5.7.5	Vertikale Schadstofffahne für Cumol an T1 und T2 für Dez.03, Nov.04 und Aug.05	98
9.2.5.7.6	Vertikale Schadstofffahne für 1,2,4-Trimethylbenzol an T1 und T2 für Dez.03, Nov.04 und Aug.05	99
9.2.5.7.7	Vertikale Schadstofffahne für 1,2,3-Trimethylbenzol an T1 und T2 für Dez.03, Nov.04 und Aug.05	100
9.2.5.7.8	Vertikale Schadstofffahne für 1,3,5-Trimethylbenzol an T1 und T2 für Dez.03, Nov.04 und Aug.05	101
9.2.5.7.9	Vertikale Schadstofffahne für Ethyltoluole an T1 und T2 für Dez.03, Nov.04 und Aug.05.	102
9.2.5.8	Darstellung der vertikalen Verbreitung der Elektronenakzeptoren bzw. derer Abbauprodukte entlang der Transekten T1 und T2 für die GW-Monitoringkampagnen Aug.03, Nov.04 und Aug.05	103
9.2.5.8.1	Vertikale Verbreitung von Nitrat an T1 und T2 für Aug.03, Nov.04 und Aug.05.	103
9.2.5.8.2	Vertikale Verbreitung von Eisen-II an T1 und T2 für Aug.03, Nov.04 und Aug.05	104
9.2.5.8.3	Vertikale Verbreitung von Mangan an T1 und T2 für Aug.03, Nov.04 und Aug.05.	105
9.2.5.8.4	Vertikale Verbreitung von Sulfat an T1 und T2 für Aug.03, Nov.04 und Aug.05.	106
9.2.5.8.5	Vertikale Verbreitung von Hydrogenkarbonat an T1 und T2 für Aug.03, Nov.04 und Aug.05.	107
9.2.5.8.6	Vertikale Verbreitung von Sauerstoff an T1 und T2 für Aug.03.	108

1. Einleitung

Auf der ehemaligen WGT-Liegenschaft Niedergörsdorf, Tanklager 1 sind in den Jahren von 1991 – 2002 zum Teil umfassende Erkundungsarbeiten von der Orientierenden Erkundung, über Detail- zu Sanierungsuntersuchungen und Sanierungsmaßnahmen durchgeführt worden, um die Gefährdung für Grundwasser und Boden durch ausgelaufenes Kerosin in der Bodenzone zu verringern. Aufgrund geringer Effizienz wurde die Sanierungsmaßnahme nach nur einem Jahr Betrieb eingestellt und der Standort einem jährlichen Monitoring zur Überwachung der Schadenssituation überlassen. Als Ergänzung bzw. Ersatz zu der aktiven Sanierungsmaßnahme beschloss die Eigentümerin der Liegenschaft, die Brandenburgische Boden, 2001 im Rahmen des BMBF-Forschungsvorhabens zum "Kontrollierten natürlichen Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden" (KORA) einen Projektantrag zur Untersuchung und Quantifizierung der NA-Prozesse an dem Standort in Zusammenarbeit mit dem Tübinger Grundwasser-Forschungsinstitut, Prof. Dr. Teutsch, der Freien Universität Berlin, Arbeitsgruppe Hydrogeologie Prof. Pekdeger, der Universität Tübingen, Arbeitsgruppe Umweltmineralogie / Mikrobiologie, Prof. Haderlein, und dem Technischen Umweltschutz Berlin, Dipl.-Ing. Vigelahn, zu stellen. Das Projekt startete zum August 2002, voraussichtliches Projektende ist Dez. 2006. In diesem Bericht zur Gesamtbeurteilung von NA am Standort Niedergörsdorf, TL1, werden alle bis Ende 2005 durchgeführten Arbeiten am Standort in eine Gesamtbewertung zu NA einbezogen, mit einem Schwerpunkt auf den Arbeiten, die im Rahmen des KORA-Projektes durchgeführt wurden. Aber auch die zahlreichen Daten, Erkenntnisse und nicht zuletzt die Infrastruktur am Standort, die aus den Untersuchungen zur Altlastenbearbeitung vor 2002 stattgefunden haben, flossen in die Bewertung mit ein.

Die Struktur des vorliegenden Berichts richtet sich inhaltlich an den fachlichen Anforderungen für die standortbezogenen Untersuchungen, wie sie das LABO/ALA -Positionspapier "Berücksichtigung natürlicher Schadstoffminderungsprozesse bei der Altlastenbearbeitung" vom 01.06.2005 und in Ansätzen auch die ITVA Arbeitshilfe "Monitored Natural Attenuation" von Dezember 2004 formulieren. Die Anlehnung an die fachlichen Anforderungen des LABO/ALA-Papieres stellt nicht notwendiger Weise eine übereinstimmende Sichtweise der Autoren bzw. der beteiligten Projektpartner bzgl. der rechtlichen Einordnung von MNA dar.

Die angewendeten Methoden zur Erfüllung der standortbezogenen Untersuchungen entstammen eigener Forschungsarbeit bzw. beruhen auf dem wissenschaftlichen Stand zur Beurteilung von NA.

Anmerkung:

Im Anschluss an jedes (Teil-)Kapitel sind zusammenfassend in einem entsprechenden Kasten **allgemeine Hinweise und ggf. Empfehlungen zu verwendeten Methoden** zusammengestellt. Die Empfehlungen beziehen sich dabei auf die im Rahmen des Projektes gemachten Erfahrungen und sind somit nur bedingt verallgemeinerbar.

Methoden, die im Rahmen dieses Projektes, aber nicht am Tanklager 1 angewendet wurden, sind mit einem Stern * gekennzeichnet.

Methoden, die nicht in diesem Projekt angewendet wurden, aber ebenfalls für die entsprechende Fragestellung geeignet erscheinen, sind mit zwei Sternen ** gekennzeichnet.

Die zusammenfassende Auflistung der Methoden erhebt nicht den Anspruch auf Vollständigkeit.

2. Übersicht über durchgeführte Arbeiten am Standort

Im Folgenden werden zwei tabellarische Übersichten über alle Erkundungsarbeiten gegeben, die vor bzw. während des KORA-Projektes durchgeführt worden sind. Auf diese Erkundungsarbeiten, insbesondere die während des KORA-Projektes erfolgten, wird in den folgenden Kapiteln nicht in ihrer chronologischen Abfolge, sondern fachlich sortiert nach NA-Gesichtspunkten eingegangen.

2.1 Übersicht der bis 2002 durchgeführten Arbeiten am Standort

Tabelle 1 Übersicht über Erkundungs- und Sanierungsmaßnahme am Tanklager 1, Niedergörsdorf, bis 2002 zu Beginn des KORA-Projektes.

Zeit	Auftragnehmer	Erkundungs- u. Sanierungsmaßnahmen	Untersuchungen / Analysen	Anzahl
1991	Amt f. Wehrgeophysik	Historische Erkundung Sondierungen		
1993 - 1994	IABG	GW-Messstellenbau, Grundwasseruntersuchungen Bodenluftuntersuchungen in 1.8 – 3.0 m Tiefe	GW (MKW, BTX, Phenol-Index, PAK, Ionen, Schwermetalle, Gesamtcyanid) BL (FIP-Summenparameter)	3 GW-Messstellen 2 Grundwasserproben (an 2 Messstellen) 6 FID Messungen 6 Bodenluftproben
1995	IABG	Geologie, Hydrogeologie, Meteorologische Daten, Historische Erkundung, Luftauswertung, GW-Messstellenbau und Grundwasseruntersuchungen	GW (MKW, BTEX und PAK)	1 GW-Messstellen 4 Grundwasserproben
1996	Analytech	Historische Erkundung, Messstellenbau, Trockenbohrungen, Bodenproben, Bodenuntersuchungen, Grundwasseruntersuchungen, Phasenstandsmessungen	Boden (MKW, BTEX, PAK), GW (MKW, BTEX).	6 GW-Messstellen 20 Bodenproben 7 Grundwasserproben (an 7 Messstellen) 12 Phasenstandsmessungen
1996 - 1999	Voigt Ingenieure GmbH Luckau	Stichtagsmessungen der Wasser- und Phasenstände in den Jahren 1996 -1999		
1997	Analytech	Sicherungsplanung.		
1997	Analytech	GW-Messstellenbau, Phasenstandsmessungen, Grundwasseruntersuchungen, Rammkernsondierungen mit Bodenuntersuchung.	GW (BTX und MKW) Boden (MKW, BTEX)	3 GW-Messstellen 13 Phasenstandsmessungen 10 Grundwasserproben 15 Sondierungen 23 Bodenproben
1997	Analytech	Sicherungsplanung und Ausführungsplanung der Phasenabschöpfmaßnahme		
1998 - 1999	Voigt Ingenieure GmbH	Phasenabschöpfmaßnahme an den Messstellen TL1-1 und TL1-3		
1999	Dr. Erwin Weßling GmbH	Grundwasseruntersuchungen, GWstands- u. Phasenmessungen	GW (MKW, AKW, DOC, Ionen, Hydrogencarbonat, Phosphat, CSB, BSB).	13 Phasenstandsmessungen 9 Grundwasserproben
1999	Dr. Erwin Weßling GmbH	Grundwasseruntersuchungen, GWstands- u. Phasenmessungen	GW (MKW, BTEX)	13 Phasenstandsmessungen 7 Grundwasserproben
1999	Voigt Ingenieure GmbH Luckau	Historische Erkundung Stand der Sicherungsarbeiten Bewertung der Sicherungsmaßnahme Schutzgutgefährdung und Gefährdungsabschätzung Handlungsvorschläge Kosten der bisherigen Sicherungsarbeiten		
1999	Voigt Ingenieure GmbH Luckau	Beschreibung des Stands der Sicherungsmaßnahme.		
1999	Dr. Erwin Weßling GmbH	Grundwasseruntersuchungen, GWstands- u. Phasenmessungen	GW (MKW, BTEX, BTEX ⁺)	13 Phasenstandsmessungen 11 Grundwasserproben
1999	Dr. Erwin Weßling GmbH	Grundwasseruntersuchungen, GWstands- u. Phasenmessungen	GW (MKW, BTEX, BTEX ⁺)	13 Phasenstandsmessungen 11 Grundwasserproben
1999	Dr. Erwin Weßling GmbH	Grundwasseruntersuchungen, GWstands- u. Phasenmessungen	GW (MKW, AKW)	13 Phasenstandsmessungen 9 Grundwasserproben
2000	Holtzmann	Historische Erkundung Gefahrenanalyse		
2000	Terrasond	Grundwassermessstellenbau		5 GW-Messstellen

2000	WCI	Berechnung der förderbaren Kerosinmenge		
2000	Fugro	Grundwasseruntersuchungen, Phasenproben, GWstands- u. Phasenmessungen, Bodenproben.	GW (MKW, BTEX Ionen, Phosphat, CSB, CSV Cr, BSB5, DOC, Hydrogencarbonat) Phase (FID – Screening) Boden (MKW, BTEX, PAK Schwermetalle, Cyanide gesamt, EOX, PCB, LCKW)	18 Phasenstandsmessungen 16 Grundwasserproben 3 Phasenproben 1 Bodenproben
2000	TAB	Bodenuntersuchung	Porenanteil, Dichte des Bodens, Trockendichte des Bodens, C-Gehalt, Corg, MKW, BTEX, Ionen Wasserhaltekapazität, Atmungsaktivität, MKW-abbauende Mikroorganismen	30 Bodenproben insgesamt
2000	TAB	Bodenluftuntersuchungen in 17-18m Tiefe (TL1-15) und in 18-19m Tiefe (TL1-16)	BTEX, CH ₄ , O ₂ , N ₂ , CO ₂ , H ₂ S	2 BLproben
2001	Enerlyt	Grundwasseruntersuchungen	MKW, BTEX, Ionen, Phosphat (gesamt); BSB 5, CSB, DOC	10 GWproben

GW: Grundwasser, BL: Bodenluft

2.2 Übersicht der im Rahmen von KORA durchgeführten Arbeiten am Standort

Die Erkundungsarbeiten am Tanklager 1 sind anhand von innovativen Direct-Push-Verfahren durchgeführt worden, die eine adaptive, d.h. auf den fortschreitenden Erkenntnisgewinn abgestimmte Vorgehensweise ermöglichten. Ziel der Erkundungsarbeiten war die Charakterisierung des Mehrphasensystems, das heißt der ungesättigten Zone mit Boden, Kerosin, Wasser und Luft sowie der gesättigten Zone mit seinem Kapillarsaumbereich bestehend aus Wasser, Boden und Kerosin. Die Geoprobe-Erkundungsarbeiten sowie der Messstellenbau und der Bioventing-Versuch fanden 2003 statt, das Grundwassermonitoring wurde in den Jahren 2004 und 2005 fortgesetzt.

Tabelle 2 Übersicht über die Erkundungsarbeiten im Rahmen des KORA-Projektes zwischen 2003 - 2005.

Zeit	Auftragnehmer / Projektpartner	Erkundungsmaßnahme	Untersuchungen / Analysen	Anzahl
2003	Dr. Körner Geomonitoring	Geoprobe-Sondierungen mit EC-Logs		28
2003	Dr. Körner Geomonitoring, Labor Terracon	Geoprobe-Sondierungen mit Grundwasserprobenahme	Einzelstoffanalytik auf monoaromatische KW ¹⁾ , EA, Ionen	26
2003	Dr. Körner Geomonitoring	Geoprobe-Sondierungen mit tiefenhorizontierter Bodenluftprobenahme in der ungesättigten Zone und Kapillarsaumbereich	<i>in situ</i> Analytik auf VOC mittels PID	12
2003 / 2004	Dr. Körner Geomonitoring, Geochem. Labor Univ. Tübingen, FU Berlin, Techn. Umweltschutz Berlin	Bodenprobenahmen in der ungesättigten Zone und im Kapillarsaum	- Einzelstoffanalytik auf monoaromatische KW, Alkane, PAKs - Porosität - Wassergehalt - Corg - Säulenversuche (Sättigungskonzentrationen) - Mikrobiol. Bakterienpopulationen (vor u. nach d. Bioventingversuch) - Wasserspannungskurven	6
2003	Dr. Körner Geomonitoring, Geochem. Labor Univ. Tübingen	Kerosinprobenahme	Einzelstoffanalytik auf monoaromatische KW, Alkane, PAK	1
2003	Dr. Körner Geomonitoring	Bau von Multilevel-GW-Messstellen		10
2003 - 2005	Dr. Körner Geomonitoring, Labor Terracon, Labor Wessling	4 x GW-Monitoring an ML-GW-Messstellen und 2 x an bestehenden konvent. GW-Messstellen	Einzelstoffanalytik auf monoaromatische KW, EA, Ionen	4 bzw. 2
2003	Dr. Körner Geomonitoring	Bau von Multilevel-Bodenluft-Messstellen mit Sauerstoffinjektionsstellen in der ungesättigten Zone und Kapillarsaumbereich		5
2003 / 2004	Techn. Umweltschutz Berlin	Bodenluftbeprobung vor und nach dem Bioventing-Versuch	BTEX, Alkane (C1-C4 und C6), CO ₂ und O ₂	2
2003 / 2004	Techn. Umweltschutz Berlin	Bioventing-Versuch über 9 Monate	BL (Alkane (C1-C4 und C6), CO ₂ und O ₂)	1

¹⁾ Monoaromatische Kohlenwasserstoffe umfassen: BTEX, Trimethylbenzole, (Ethyltoluole), Isopropylbenzol und Propylbenzol.

3. Darstellung des Ist-Zustandes

3.1 Allgemeine Charakterisierung

Die Liegenschaft "Flugplatz Niedergörsdorf" liegt etwa 60 km südsüdwestlich von Berlin und 6 km westlich von Jüterbog im Landkreis Teltow-Fläming, Land Brandenburg. Die Fläche erstreckt sich über 1100 ha auf einer Erhebung des „Kleinen Fläming“, in der Heinrichsdorfer Heide im nördlichen Fläming Waldhügelland. Morphologisch prägnant ist die Grenzlage zum Baruther Urstromtal im Norden. Die durchschnittlichen Geländehöhen des Gebietes betragen zwischen 93 und 108 m ü NN.

Das Gelände besteht aus dem eigentlichen Flugplatz, einer Fliegerkaserne und einem bewaldeten Bereich mit Schießständen. Auf dem Flugplatz befanden sich 5 Tanklager verschiedener Lagerkapazität, die miteinander über eine Ringleitung verbunden waren. Die heutige Nutzung des Geländes durch eine Gokartbahn, Gleitschirmschule sowie gewerbliche Nutzung (Militärhistorische Sammlung) umfasst Teilbereiche der Liegenschaft, inklusive einiger der ehemaligen Hangars, jedoch nicht den Bereich des Tanklagers 1. Eine landwirtschaftliche Nutzung des Geländes findet nicht statt. Das Gelände ist frei zugänglich.

3.2 Geologie, Hydrogeologie und Hydrologie

Der geologische Untergrund der Liegenschaft Niedergörsdorf wird aus einer etwa 20 bis 30 m mächtigen Folge von quartären Fein- und Mittelsanden (kf-Wert $\approx 10^{-4}$ - 10^{-5} m/s) gebildet. Diese Sandabfolge ist in der ungesättigten Zone vor allem im nördlichen Bereich des Tanklagers 1 zwischen 5 und 15 m unter GOK von Ton-/Schluffschichten durchsetzt. Anhand von Bohrprofilen und den Logs der elektrischen Leitfähigkeiten konnte die räumliche Verbreitung der Ton-/Schluffschichten gut auskartiert werden (s. Abbildung 1 und Plan 9.1.1 im Anhang). Es ist zu vermuten, dass die Ton- und Schluffschichten in der ungesättigten Zone des Tanklagers 1 aushaltend sind, da bisweilen in den Bohrungen Schichtenwasser angetroffen wurde. Der somit als Stauer wirkende Schluff/Tonhorizont fällt nach Nordnordost ein (s. Plan 9.1.2 im Anhang), so dass angenommen werden kann, dass ein Teil der Grundwasserneubildung nach NNO abgeführt wird und nicht unmittelbar in diesen Bereichen dem Hauptgrundwasserleiter zugeführt wird.

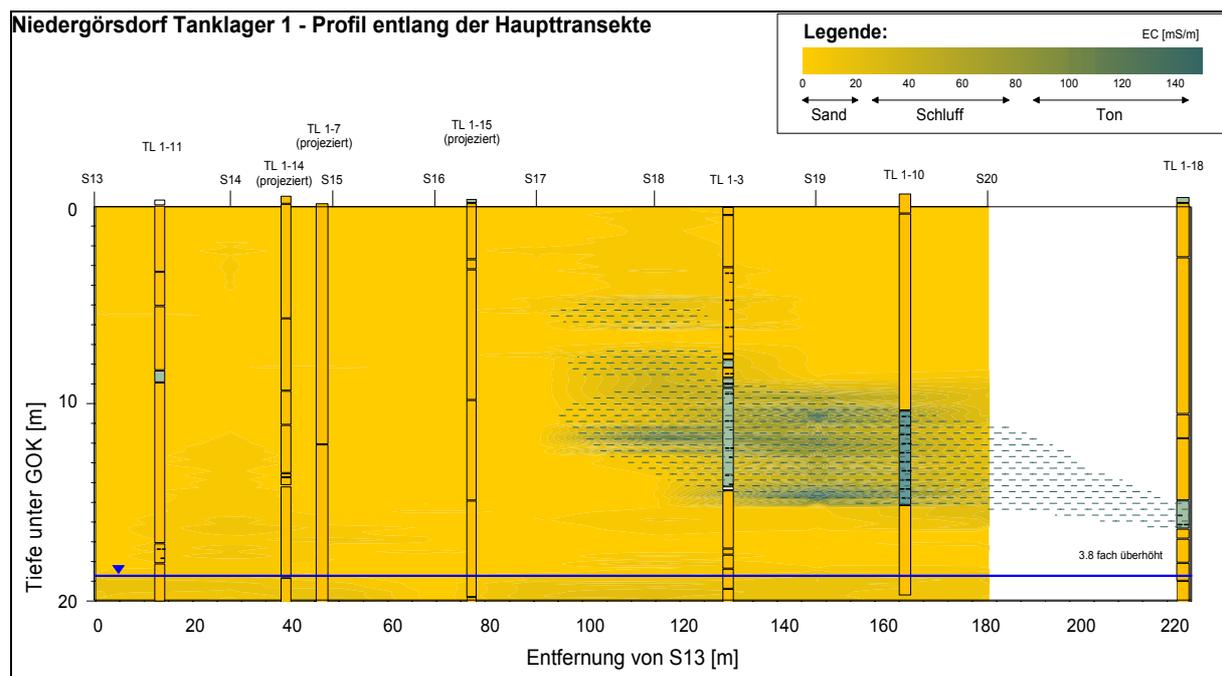


Abbildung 1 Interpolierte Elektrische Leitfähigkeiten aus EC-Logs in Kombination mit Bohrprofilen zur Darstellung der Verbreitung von Schluff- und Tonschichten in der ungesättigten Zone.

In ca. 19-20 m unter GOK wird das Grundwasser des ungespannten Grundwasserleiters angetroffen, der zwischen 5 bis 12 m mächtig ist. Ein flächendeckend ausgebildetes, wenigstens 16 m mächtiges schluffiges Geschiebemergelpaket bildet den Grundwasserstauer. Die Grundwasserströmungsrichtung ist regional nach Nordosten zum Baruther Urstromtal ausgerichtet. Die Grundwasserströmungsgeschwindigkeit beträgt wenige 10er m/a.

Um die Variabilität der Grundwasserstände im Bereich des Tanklagers 1 zu beurteilen, sind die Grundwasserstandsdaten seit Beginn der Aufzeichnungen von 1993 bis 2005 ausgewertet worden (Vgl. Abbildung 2 und Abbildung 9.2.5.2 im Anhang). Die Grundwasserstandsschwankungen sind erheblich, insbesondere in den Jahren von 1996 bis 2002 wurden kontinuierlich fallende Grundwasserstände beobachtet. Die Differenzen in den Grundwasserständen betragen für diesen Zeitraum zwischen 1.7 und 2.1m. Unregelmäßige Abstände zwischen den Stichtagsmessungen erlauben jedoch keine Beurteilung der kurzfristigen Grundwasserstandsschwankungen in diesem Zeitraum, die jedoch - wie in den Jahren mit erhöhter Messfrequenz sichtbar (seit 2002) – durchaus erheblich sein können. Zwischen 2002 und 2005 wurden mitunter sehr kurzfristige Schwankungen beobachtet, insbesondere zwischen einem Grundwasserhochstand im Juni 2003 und Niedrigstand im August bzw. Oktober 2003 wurden Grundwasserstandsschwankungen zwischen 0.16 und 0.9 m registriert. Seit dem trockenen Sommer 2003 erfolgte wieder ein allgemeiner Anstieg auf Grundwasserstände, die in etwa dem Niveau von 2001-2002 entsprechen.

Die Frage, ob die schwankenden Grundwasserstände einen Einfluss auf die Grundwasserströmungsrichtung haben, läßt sich nicht abschließend beurteilen, da für die Konstruktion von Grundwassergleichenplänen aufgrund von alternierend auftretender Kerosinphase unterschiedliche Messstellen herangezogen werden mussten. So wiesen die Messstelle TL1-13 und TL1-10 zu manchen Zeitpunkten keine Phase auf, so dass sie in diesen Fällen in die Gleichenplan-konstruktion einbezogen werden konnten. Vor diesem Hintergrund sind die Grundwassergleichenpläne von März 2003, Okt. 2004 und Aug. 2005 (vgl. Abb. 9.1.3 bis 9.1.5 im Anhang) mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. An dieser Stelle sei erwähnt, dass ein Nachteil der im Rahmen des Projektes gebauten Multilevel-Messstellen die fehlende Möglichkeit zur Messung von Grundwasserständen ist, da die Innendurchmesser der einzelnen Beprobungsschläuche mit 10 mm zu gering für ein Lichtlot sind. Somit konnten die neu gebauten Messstellen nicht für eine fundiertere Grundwassergleichenplankonstruktion herangezogen werden.¹

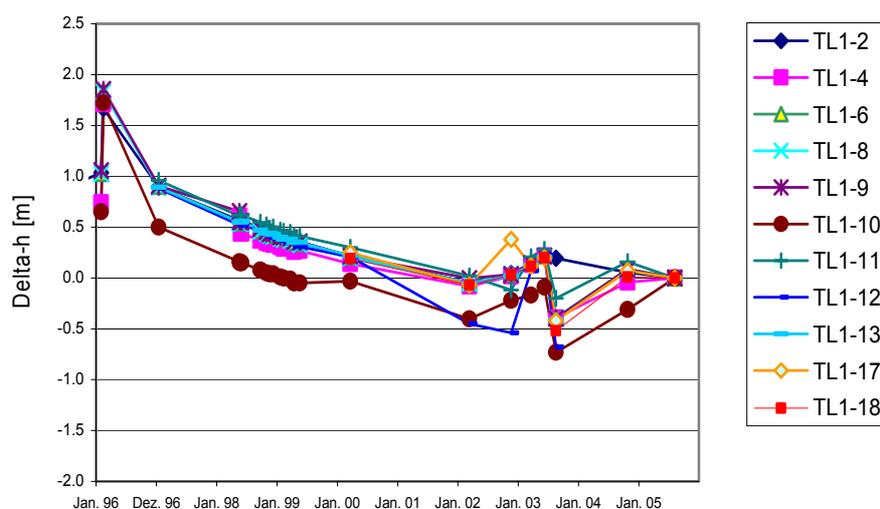


Abbildung 2 Grundwasserstandsschwankungen an den phasefreien Messstellen bezogen auf den Grundwasserstand von August 2005.

¹ Aus diesen Erfahrungen heraus wurden an den beiden anderen Projektstandorten Niedergörsdorf, Tanklager 2 und Brand, Haupttanklager 1"- Messstellen gebaut, die die Messung von Grundwasserständen erlauben und darüber hinaus über herausnehmbare, verschiebbare Packersysteme tiefenhorizontiert beprobbar sind.

Aus Abbildung 2 ist zu erkennen, dass die Schwankungen zwischen einzelnen Stichtagsmessungen in den Messstellen unterschiedlich groß sind, was für eine Änderung der Strömungsrichtung sprechen könnte. Das Ausmaß der Änderung läßt sich aus den Gleichenplänen abschätzen, jedoch nicht mit Sicherheit bestimmen. Demnach schwankt die Strömungsrichtung etwa zwischen Nordnordost und Ostnordost und weist somit Schwankungsbreite von ca. 45° auf, die möglicherweise zum Teil durch die unterschiedliche Datenlage bestimmt sein kann (s.o.). So ändert sich bspw. für den Stichtagsdatensatz von März 2003 die Strömungsrichtung um $16\text{-}23^\circ$, wenn die Messstelle TL1-13, die an anderen Stichtagsmessungen Phase-führend war und somit nicht in die Gleichenplanerstellung einbezogen werden konnte, nicht berücksichtigt wird.

Die jährlichen Niederschläge betragen an der nahegelegenen Messstation Jaenickendorf (www.jaenickendorf-wetter.de) 520 mm/a (1991-2004), so dass mit einer Grundwasserneubildungsrate zwischen 30 mm/a und 300 mm/a (Methode nach Bagrov, 1953) gerechnet werden kann. Wie oben bereits erwähnt kann es aufgrund der Schluff/Tonschichten, die bereichsweise in der ungesättigten Zone angetroffen werden, zu einer Reduzierung der Grundwasserneubildung in diesen Bereichen kommen. Die Neigung dieser Schichtung nach Nordosten bewirkt u.U. eine Ableitung des Neubildungswassers in diese Richtung, außerhalb der Reichweite des Schadensherdes. Eine Sensitivitätsanalyse der Grundwasserneubildungsrate auf die Emission aus dem Schadensherd erfolgt in Kap. 4.2.1.

3.3 Schadenssituation

3.3.1 Quelle

3.3.1.1 Lokalisierung der Quelle

Basierend auf den schon zu Beginn des KORA Projektes bestehenden 18 Grundwassermessstellen, sowie den Direct-Push-Sondierungen mit Grundwasserprobenahme, und Bodenluftprobenahme konnte eine detaillierte Kartierung der Kerosinverbreitung vorgenommen werden (s. Plan 9.1.1 im Anhang).

Die Erfassung der scheinbaren Phasenmächtigkeiten in den bestehenden 18 Grundwassermessstellen zeigte, dass an 5 Messstellen immer aufschwimmende Phase angetroffen wurde, an 5 weiteren Messstellen zeitweise (s. Abbildung 9.2.5.1 im Anhang). Hierbei ist die scheinbare Phasenmächtigkeit bzw. das Auftreten von freischwimmender Phase überhaupt direkt abhängig von der Höhe des Grundwasserstands in der Messstelle bzw. dem Aquifer. Niedrige Grundwasserstände bedingen tendenziell größere scheinbare Phasenmächtigkeiten, aufgrund des erhöhten Potenzialgefälles in der Kerosinphase zwischen Messstelle und angrenzendem Sediment. Umgekehrt führen hohe Grundwasserstände zu einer Verdrängung bzw. einem Einschluss von Kerosin, so dass die Mobilität des Kerosins stark eingeschränkt ist bzw. der Anteil an funikulärem Kerosin sinkt (Aral und Liao, 2002). Dies kann bei sehr hohen Grundwasserständen, wie sie im Juni 2003 beobachtet wurden, zu einem kompletten Verschwinden der freischwimmenden Kerosinphase in der Messstelle führen (TL1-5, TL1-10, TL1-12, TL1-13, TL1-14 in Abbildung 9.2.5.1 im Anhang). Für eine Eingrenzung der Quelle ist dies nur bedingt von Bedeutung, da in den meisten Fällen davon ausgegangen werden kann, dass auch das eingeschlossene oder residual gebundene Kerosin zu einer Emission von Schadstoffen in das Grundwasser führen wird. Lediglich an Messstellen, die offenbar am Rand der Quelle gelegen sind und wenn überhaupt nur sehr geringe scheinbare Phasenmächtigkeiten aufwiesen, kann ein jahrelanges Nichtvorhandensein von Phase tatsächlich ein "Verschwinden" der Phase bedeuten im Sinne einer Lösung der wasserlöslichen Bestandteile. Dies könnte für die Messstellen TL1-10 und TL1-13 zutreffen, weshalb sie in der Phasenkartierung in Abb. 9.1.1 als unsicher markiert wurden. Für die Abschätzung der Emission aus dem Schadensherd (s. Kap. 4.2.1) wurde eine konservative Annahme getroffen und TL1-10 in die Schadensherdkartierung einbezogen.

Weitere wichtige Informationen zur Lokalisierung der Quelle lieferten die Grundwasserbeprobungen, die direkt während den Direct-Push-Sondierungen durchgeführt wurden. Die Sondierungen S16, S21 und S23 wiesen in der Summe der analysierten Monoaromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen (AKW) Konzentrationen auf, was rund der Hälfte der Sättigungskonzentrationen für alle analysierten Kerosininhaltsstoffe entspricht (s. auch Kap. 3.3.1.2) und wurden somit bei der Kartierung der Quelle als Schadenherd berücksichtigt. Ein weiteres Ergebnis der Grundwasserbeprobungen während der Sondierungen ist der Hinweis, dass es sich vermutlich um zwei separate Schadensherde handelt, da im Bereich von S3 und S10 sehr geringe AKW-Konzentrationen nachgewiesen wurden (s. Abb. 9.2.4 im Anhang). Eine geringe FeIII-Abbauaktivität im Sinne von niedrigen FeII-Konzentrationen in diesem Bereich bestätigt diese Vermutung (s. Abb. 9.2.4 im Anhang).

Anhand der Bodenluftsondierungen mit *in-situ* Analytik von VOC mittels PID konnte eine vertikale Eingrenzung des Schadensherds vorgenommen werden. Es wurde keine Eintragsstelle von Kerosin bzw. Kontaminationen in der ungesättigten Zone gefunden, 9 von 12 Bodenluftsondierungen zeigten erhöhte PID-Signale lediglich im unmittelbaren Kapillarsaumbereich (s. Abb. 9.2.2 im Anhang), Hinweis auf eine laterale Verbreitung des Kerosins auf dem Kapillarsaum nach der Passage durch die ungesättigte Zone sowie auf Abbauprozesse in der ungesättigten Zone (s. Kap. 4). Auch unterhalb des stauenden Schluff/Tonhorizonts in der ungesättigten Zone findet offenbar keine Anreicherung von volatilen Kohlenwasserstoffen in der Bodenluft statt, so weist das PID-Profil der Sondierung S18 lediglich im untersten Beprobungsniveau erhöhte Konzentrationen auf. Anhand der Bodenluftsondierungen an den Sondierpunkten S7, S13 und S14, an denen kein oder kein nennenswert erhöhtes PID-Signal gemessen wurde, konnte eine Abgrenzung des Schadensherdes nach Süden und Südwesten vorgenommen werden.

Die gesamte Schadensherdfläche wird somit auf rund 5300 m² beziffert, wobei etwa 3700 m² auf den östlichen, größeren Schadensherd entfallen und 1600 m² auf den kleineren westlichen. Während der westliche Schadensherd nahezu vollständig von den Schluff/Tonschichten in der ungesättigten Zone abgedeckt ist, sind beim östlichen Schadensherd rund 1500 m² ohne Abdeckung in der ungesättigten Zone, d.h. etwa 40% der Fläche (s. auch Abbildung 9.1.2 im Anhang). Die Auswirkungen des Stauers in der ungesättigten Zone auf die Emission aus dem Schadensherd werden in Kap. 4.2.1 und 4.2.5 näher erläutert.

Methoden zur Lokalisierung und Abgrenzung des Schadensherds:

- Historische Erkundung
- Messstellen mit aufschwimmender Phase
- Bodenluftprobenahme mit *in-situ* Analytik
- Grundwasserprobenahme während Direct-Push-Sondierung (z.B. BAT-Probenahme)
- Bodenprobenahme
- ROST-Sondierungen *
- MIP-Sondierungen *
- Radon-Messungen in der Bodenluft **

Hinweise und Empfehlungen:

- Mit Grundwasserprobenahmen und MIP-Sondierungen ist keine eindeutige Unterscheidung zwischen Phase (Schadensherd) und Kontamination in wässriger Phase (Schadstofffahne) möglich.

3.3.1.2 Schadstoffinventar und zu erwartende Sättigungskonzentrationen

Zur Identifizierung des Stoffinventars wurden im Geochemischen Labor der Universität Tübingen von einer Kerosinprobe der Messstelle TL1-1 neben Gesamtionen-Chromatogrammen (TICs) Einzelstoffanalysen für Alkane, monoaromatische Kohlenwasserstoffe (AKW) sowie polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) durchgeführt.

Das TIC (Abbildung 3) weist den typischen Siedebereich für Kerosin mit n-Alkanen zwischen C8 und C14 bei einem Maximum bei C10 und C11 auf.

Die Einzelstoffanalytik weist neben den n-Alkanen die aromatischen Verbindungen als wichtige Bestandteile des Kerosin aus (s. Abbildung 4).

Auf der Basis dieser Kerosinzusammensetzung können stoffspezifisch die theoretisch zu erwartenden Sättigungskonzentration im Wasser mit

$$C_{w,i}^{sat} = \chi_i \gamma_i S_i \quad (1)$$

bzw. in der Bodenluft mit

$$C_{a,i}^{sat} = \chi_i \frac{p_i^0 MW_i}{RT_{abs}} \gamma_i \quad (2)$$

anhand des Raoult'schen Gesetzes berechnet werden. Hierbei sind $C_{w,i}^{sat}$ und $C_{a,i}^{sat}$ die Sättigungskonzentrationen im Wasser bzw. der Bodenluft für den Stoff i , χ_i die Molfraktion im Phasengemisch, γ_i die Aktivität, S_i die Löslichkeit in Wasser, p_i^0 der Dampfdruck über reiner Phase, MW_i das Molgewicht, R die universelle Gaskonstante (8.3144 l kPa mol⁻¹ K⁻¹) und T_{abs} die absolute Temperatur.

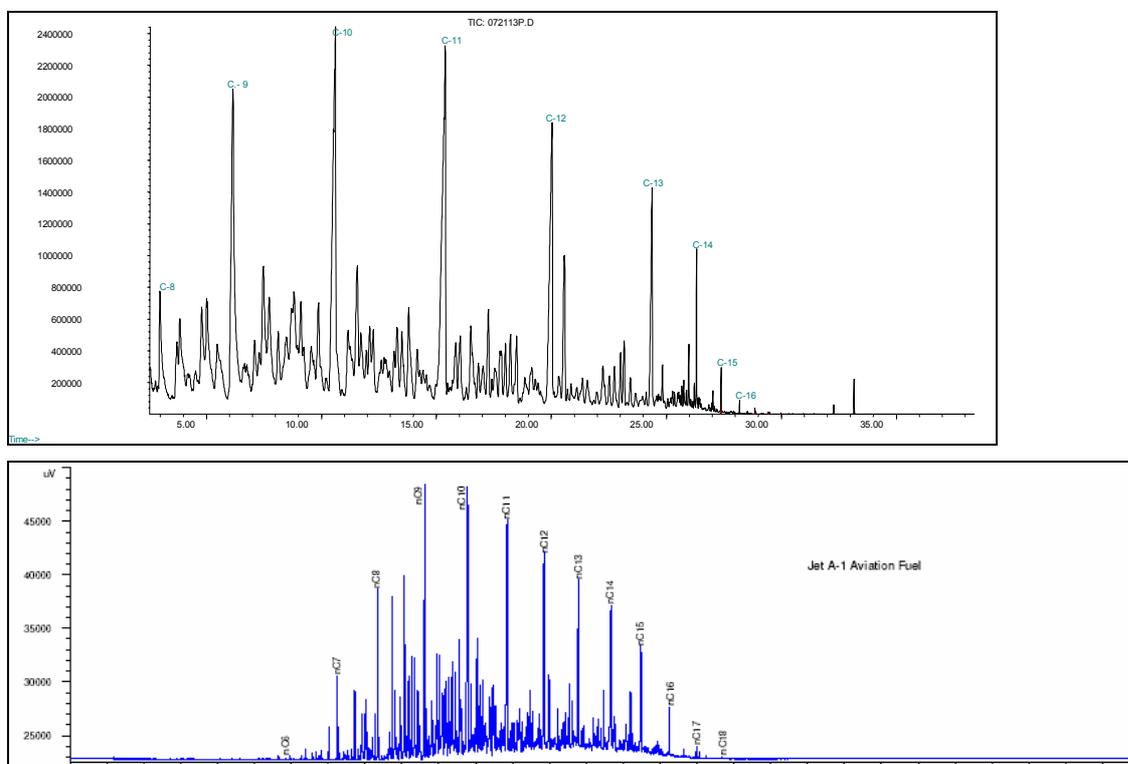


Abbildung 3 Vergleich von TICs für Kerosin von TL1-1 (oben) und Jet A-1 (unten) (Jet A-1: Neuhaus, 2005).

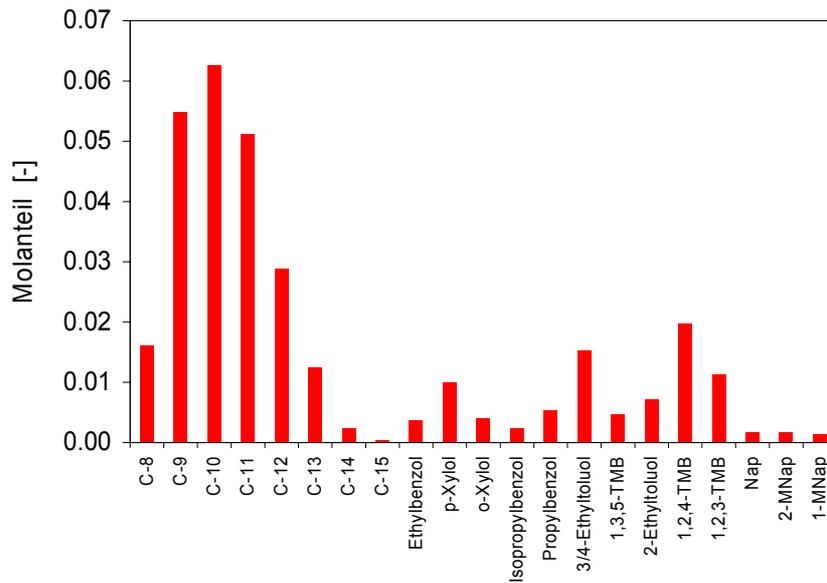


Abbildung 4 Kerosinzusammensetzung an TL1-1, dargestellt sind alle identifizierten Substanzen mit einem Molanteil > 0.0004.

In Abbildung 5a und b sind diese theoretisch erreichbaren Sättigungskonzentrationen im Wasser und in der Luft dargestellt. Es wird offensichtlich, dass neben den klassischen (B)TEX Substanzen, hier vor allem den Xylenen, insbesondere die Trimethylbenzole und die Ethyltoluole eine große Rolle bei der Lösung vom NAPL ins Grundwasser spielen. Die nahezu unlöslichen n-Alkane spielen hingegen für eine Grundwassergefährdung keinerlei Rolle. Anders sieht es in der Bodenluft aus, aufgrund der hohen Partialdrücke ist in der Bodenluft vor allem mit n-Alkanen zu rechnen, die aromatischen Kohlenwasserstoffe spielen hier eine untergeordnete Rolle. Dies wurde durch quantitative Bodenluftanalysen vor und während des Bioventing-Versuchs (s. 2. und 3. KORA-Zwischenbericht Brand/Niedergörsdorf) bestätigt.

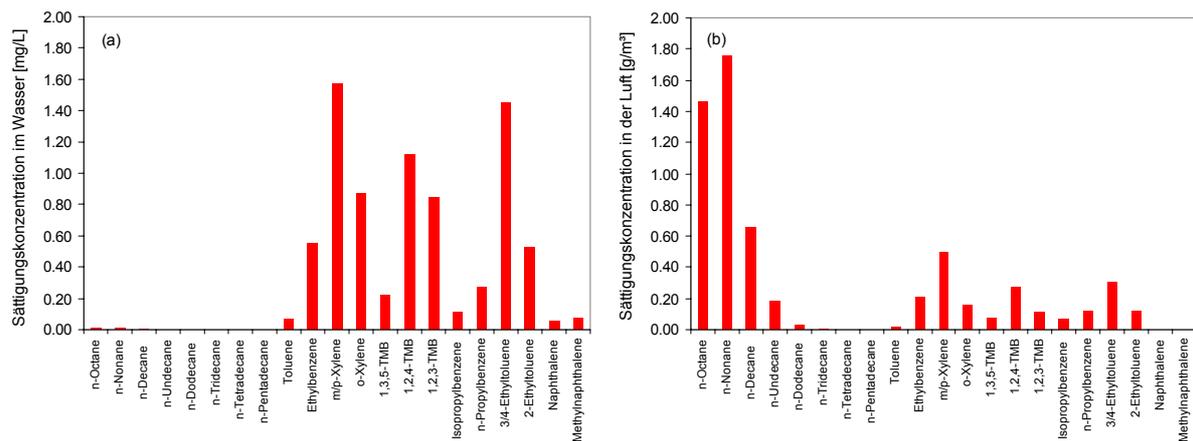


Abbildung 5 Errechnete Sättigungskonzentrationen (a) im Wasser und (b) in der Luft gemäß Raoult'schem Gesetz basierend auf der Kerosinanalyse von TL1-1.

Neben der Berechnung der theoretisch zu erwartenden Sättigungskonzentrationen auf der Basis der experimentell ermittelten Kerosinzusammensetzung wurden im Geochemischen Labor der Universität Tübingen zwei Säulenversuche mit kontaminiertem Bodenmaterial aus dem Kapillarsaubereich der Sondierungen S16 und S34 durchgeführt (s. auch 2. KORA-Zwischenbericht Brand/Niedergörsdorf). Die sich einstellenden Gleichgewichtskonzentrationen im Eluat dieser Säulenversuche stellen eine weitere Basis für die Abschätzung von Emissionen aus der

Quelle dar und liefern mit den errechneten Sättigungskonzentrationen eine mögliche Bandbreite zu erwartender Parameterunsicherheit für Schadensherdkonzentrationen.

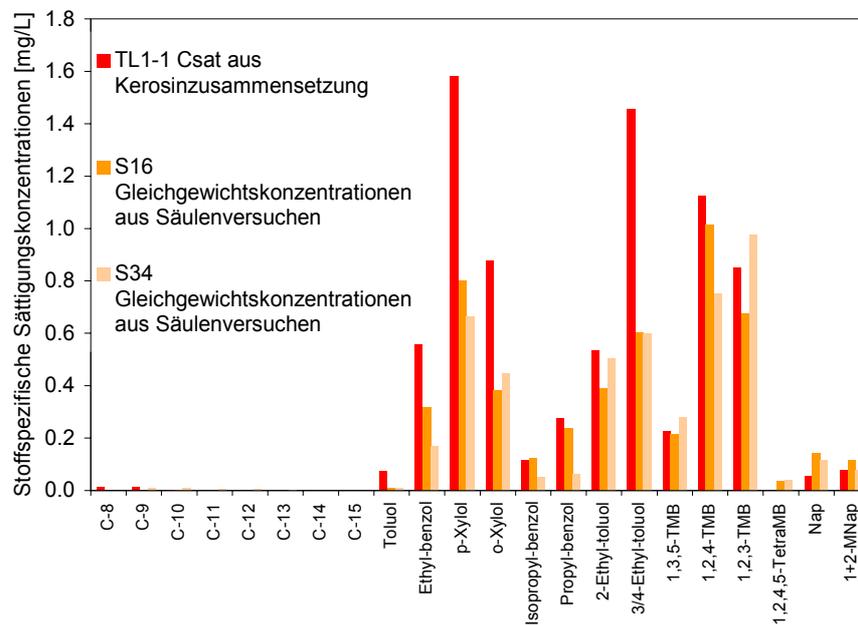


Abbildung 6 Vergleich der errechneten Sättigungskonzentrationen aus der Kerosinzusammensetzung mit den Gleichgewichtskonzentrationen aus Säulenversuchen.

Trotz Abweichungen zwischen den nach dem Raoult'schen Gesetz errechneten Sättigungskonzentrationen und den im Experiment ermittelten Gleichgewichtskonzentrationen, kann die klare Aussage getroffen werden, dass neben den Xylenen insbesondere mit den Trimethylbenzolisomeren und Ethyltoluolen im Grundwasser gerechnet werden muss. Benzol ist weder im Kerosin nachgewiesen worden noch im Eluat der Säulenversuche, wurde jedoch in geringen Konzentrationen an einzelnen Messstellen / Sondierpunkten im Grundwasser nachgewiesen, so dass angenommen werden kann, dass Benzol in geringen Anteilen im Kerosin vorhanden war, aufgrund der hohen Löslichkeit und Henry-Konstante rasch aus dem Kerosingemisch verschwindet.

Die Summe der Sättigungskonzentrationen im Wasser aller identifizierten Verbindungen (entspr. Abbildung 6) variiert für die zwei Methoden zwischen rd. 4,8 mg/L und 7,8 mg/L.

Methoden zur Bestimmung des Schadstoffinventars:

- Phasenanalysen und Ableitung von Sättigungskonzentrationen in Bodenluft und Grundwasser
- Säulenversuche mit Phasen-kontaminiertem Bodenmaterial
- Dialyseversuche **
- Fingerprinting **

Hinweise und Empfehlungen:

- An den drei Projektstandorten hat sich gezeigt, dass die übliche BTEX-Analytik nur einen kleinen Teil der identifizierbaren Schadstoffe umfasst. Bedeutende, nicht zu vernachlässigende Schadstoffe / Schadstoffgruppen sind die Trimethylbenzole und Ethyltoluole.

3.3.1.3 Schadstoffmasse

Frühere Schätzungen des nach der Phasenabschöpfung noch verbliebenen Kerosinvolumens variieren – je nach angenommener Porosität und scheinbarer Phasenmächtigkeiten – zwischen rund 400 und 800 m³ (WCI, 2000). Diese Schätzungen beruhen auf Berechnungen mit der Software Oil Vol (Draper Aden Environmental Modeling, Inc.), die basierend auf gemessenen scheinbaren Phasenmächtigkeiten Sättigungsprofile des Mehrphasensystems Wasser-Luft-Kerosin berechnen und diese räumlich integrieren. Zwar untersuchte WCI (2000) ansatzweise den Einfluss der Porosität auf das geschätzte Kerosinvolumen, jedoch nicht die Sensitivität der Van Genuchten Parameter, die die Relation zwischen Wassergehalt und Saugspannung wiedergibt und damit die essentielle Grundlage für die Berechnung der Mehrphasensättigungsprofile bildet. Im Rahmen des KORA-Projektes wurden an der FU Berlin von zwei Bodenproben vom Tanklager 1 (S13 und S34) sowie von zwei Bodenproben vom Tanklager 2 (TL2-27 und TL2-28) Wasserspannungskurven experimentell ermittelt (s. 2. KORA-Zwischenbericht) und an diese mit der Software RETC Van Genuchten Parameter gefittet. Zusätzlich dazu wurden anhand von Sieblinien aus früheren Untersuchungen (TAB, 2000) mit der häufig verwendeten Software Soilprop (Environmental Systems & Technologies, Inc) und Rosetta (United States Salinity Laboratory) Van Genuchten Parameter geschätzt. Abbildung 7 gibt einen Überblick über die verschiedenen Methoden, mit denen die Van Genuchten Parameter bestimmt wurden. Basierend auf dieser Bandbreite an ermittelten Van Genuchten Parametern (s. Tabelle 3) wurde – ebenso wie bei der Software Oil Vol – über die Sättigungsprofile von Kerosin, die vertikal und horizontal integriert werden, das verbliebene Kerosinvolumen ermittelt.

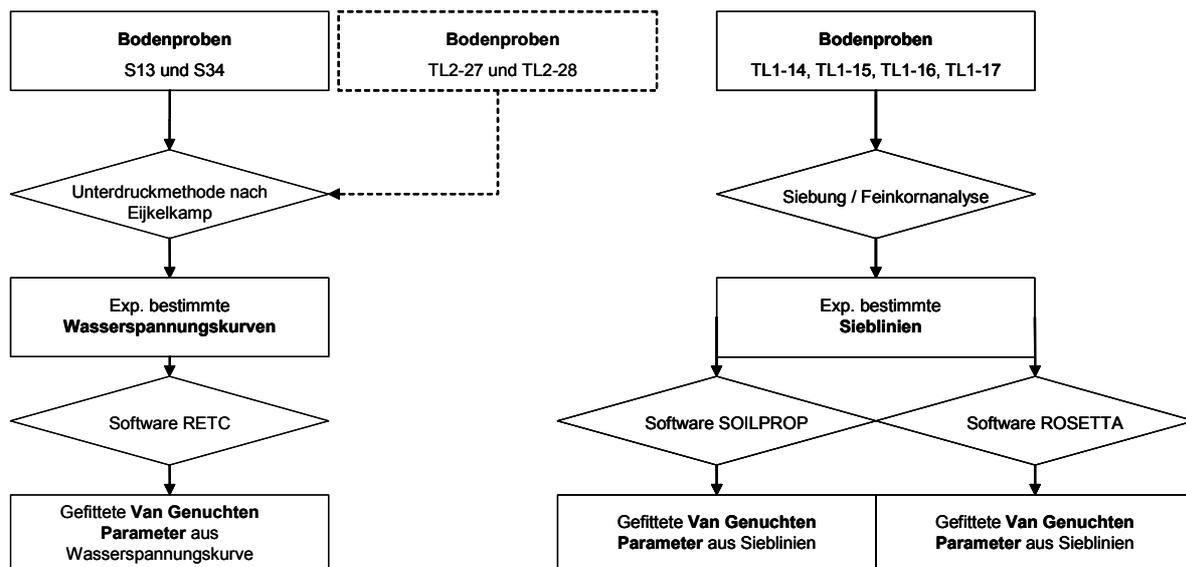


Abbildung 7 Flussdiagramm zur Bestimmung von Van Genuchten Parametern aus Bodenproben über experimentell bestimmte Wasserspannungskurven sowie Sieblinien.

Das Kerosinvolumen wurde nur für den östlichen, größeren Schadensherd berechnet, da im Bereich des kleineren westlichen Schadensherds lediglich eine Messstelle (TL1-16) permanent phaseführend ist, so dass sowohl die laterale Ausdehnung als auch eine repräsentative scheinbare Phasenmächtigkeit schwer zu bestimmen ist. Die folgenden Untersuchungen, die im Rahmen des KORA-Projektes im Sinne von Messstellenbau und Fahnenkartierung erfolgten, beschränkten sich somit auf den östlichen Schadensherd.

Für die Berechnung des Kerosinvolumens werden neben den Van Genuchten Parametern die Schadensherdgeometrie sowie die scheinbaren Phasenmächtigkeiten benötigt, von denen auf die Phasenverteilung im angrenzenden Sediment geschlossen werden kann (s. unten, sowie Peter et al., eingereicht; Farr et al., 1990; Lenhard et al., 1990). Für die Quellgeometrie wurde von einer Länge und Breite von 110 m und 34 m (= 3740 m²) ausgegangen. Die scheinbaren Phasen-

mächtigkeiten für die letzte Stichtagsmessung von August 2005, die im Vergleich zu den Zeitreihen der Phasenmächtigkeiten der letzten Jahre repräsentativer ist als die Stichtagsmessungen von 2003 und 2004 (s. Abbildung 9.2.5.1 im Anhang und Kap. 3.3.1.1), betragen im Mittel an den phasenführenden Messstellen des östlichen Schadensherds 0.44 m, mit einem Minimum von 0.24 m und einem Maximum von 0.59 m. Basierend auf diesem Datensatz und der ermittelten Bandbreite an Van Genuchten Parametern wurde die verbliebene Kerosinmenge über die vertikale und laterale Integration der Phasensättigungsprofile errechnet (s. Peter et al., eingereicht).

Tabelle 3 Übersicht über die ermittelten Van Genuchten Parameter (Sr: residuale Wassersättigung, α und n: Van Genuchten Parameter, n_{tot} : Gesamtporosität, T: scheinbare Phasenmächtigkeit).

Methode / Software	Sedimenttyp	Proben	Sr [-]	α [1/m]	n [-]	n_{tot} [-]	V_{NAPL} für			
							T=0.44m [m ³]	T=0.24m [m ³]	T=0.59m [m ³]	
Wasserspannungskurve + RETC	mS	S13	0.031	13.850	2.06	0.42	212	58	362	
	U ³⁾	S34	0.005	0.099	1.23	0.44 ¹⁾				
	fS-mS	TL2-27 ²⁾	0.053	4.186	1.86	0.38	38	8	79	
	mS	TL2-28 ²⁾	0.040	4.510	2.44	0.37	38	5	90	
Sieblinien + Rosetta	U ³⁾	TL1-17/2	0.124	0.721	1.64	0.46				
	U, fS ³⁾	TL1-16/2	0.104	1.009	1.52	0.33				
	fS,u ³⁾	TL1-14/2	0.086	5.130	1.61	0.35				
	fS	TL1-16/1	0.138	3.168	4.28	0.38	4	0.2	19	
	fS-mS	TL1-17/1	0.142	3.230	4.05	0.35	5	0.2	20	
	mS	TL1-15/2, TL1-14/1, TL1-14/3	0.149	3.508	3.37	0.31	9	1	31	
	mS-gS	TL1-15/3	0.126	4.701	2.22	0.29	31	5	69	
	gS	TL1-15/1	0.132	3.206	4.37	0.41	4	0.2	20	
	Sieblinien + Soilprop	U ³⁾	TL1-17/2	0.135	0.332	3.56	0.48			
		U, fS ³⁾	TL1-16/2	0.159	0.349	3.67	0.41			
fS,u ³⁾		TL1-14/2	0.161	4.490	1.50	0.31				
fS		TL1-16/1	0.116	3.180	5.29	0.43	2	< 0.1	14	
fS-mS		TL1-17/1	0.128	4.280	3.42	0.39	22	2	68	
mS		TL1-15/2, TL1-14/1, TL1-14/3	0.129	7.763	2.40	0.40	100	18	200	
mS-gS		TL1-15/3	0.156	20.700	1.88	0.32	176	58	283	
gS		TL1-15/1	0.135	18.400	3.19	0.37	279	81	447	

¹⁾ Experimentell ermittelte Porosität.

²⁾ Proben stammen vom Tanklager 2, Niedergörsdorf.

³⁾ Die schluffigen Sedimente wurden nicht in die Berechnungen für das Kerosinvolumen einbezogen, da sie am Tanklager 1 lediglich in der ungesättigten Zone außerhalb des Kapillarsaums auftreten.

Es wird davon ausgegangen, dass in dem 3-Phasensystem Wasser-Phase-Luft Wasser die benetzende Phase ist, Luft die nicht-benetzende und Phase die intermetierende. Dies bedeutet, dass das 3-Phasensystem mathematisch anhand von zwei 2-Phasensystemen, Wasser-Phase und Phase-Luft, beschrieben werden kann. Die Sättigungsprofile lassen sich entsprechend der Van Genuchten Gleichung (Van Genuchten, 1980) für diese zwei Systeme wie folgt berechnen:

$$S_w(h_{ow}) = S_r + (1 - S_r) \cdot \left[1 + (\alpha \gamma_{ow} h_{ow})^n \right]^{-m} \quad (3)$$

und

$$S_t(h_{ao}) = S_o + S_w = S_r + (1 - S_r) \cdot \left[1 + (\alpha \gamma_{ao} h_{ao})^n \right]^{-m} \quad (4)$$

wobei S_w und S_o die Sättigungen von Wasser und Phase sind, S_t die gesamt Fluid Sättigung, d.h. $S_t = S_w + S_o$. h_{ow} bzw. h_{ao} ist die Höhe über dem Phase-Wasser- bzw. Phase-Luft-Interface, α , n und m die Van Genuchten Parameter, γ_{ow} und γ_{ao} sind Skalierungsfaktoren, definiert als $\gamma_{ow} = \sigma_{aw} / \sigma_{ow}$ und $\gamma_{ao} = \sigma_{aw} / (\sigma_{aw} - \sigma_{ow})$, wobei σ_{ij} die Oberflächenspannung zwischen den Phasen i und j ist. Die Phasensättigung wird errechnet über $S_o = S_t - S_w$.

lager 1 entfernt) herangezogen. Hier lieferte Rosetta gegenüber Soilprop die besseren Wasserspannungskurven verglichen mit den experimentell ermittelten Wasserspannungskurven.

Da der Kapillarsaumbereich bei 6 von 10 Brunnen aus mittleren Sanden besteht, bei 2 aus Grobsand und 2 aus Feinsand, ist zu vermuten, dass die genannten Werte von 2 bis 280 m³ obere und untere Grenzwerte für die Kerosinmenge darstellen. Somit läge die Abschätzung von WCI (die jedoch auf einer größeren Schadensherdfläche beruhte) eher am oberen Rande dessen, was wahrscheinlich ist.

Vor diesem Hintergrund der im Schnitt niedriger geschätzten Kerosinmenge erklärt sich auch der geringe Erfolg der Phasenabschöpfung, die zwischen 1998 und 1999 lediglich 3 m³ Kerosin fördern konnte, bevor sie aufgrund zu geringer Effizienz eingestellt wurde.

Trotz aller Unsicherheiten, die die Bestimmung der verbleibenden Kerosinmenge mit sich bringt, muss an dieser Stelle ausdrücklich betont werden, dass die Kerosinmenge in aller Regel kaum Auswirkungen auf die Emission ins Grundwasser hat, wie weiter unten quantitativ nachgewiesen wird (s. Kap. 4.2.1), wohl aber auf die Emission in die Bodenluft (s. Kap. 4.2.1) sowie auf die Lebensdauer der Quelle (s. Kap. 5.1). Von Bedeutung für die Emission ins Grundwasser ist vor allen anderen Faktoren die Kontaktfläche zwischen Grundwasser und Kerosin bzw. die Kontaktfläche zwischen Kerosin und perkolierendem Neubildungswasser und damit die laterale Ausbreitung des Kerosins. Vor diesem Hintergrund ist das Kerosinvolumen im Sinne eines Einflusses auf die Emission ins Grundwasser lediglich dann bedeutend, wenn bei großen Volumina an freier Phase in Verbindung mit grobkörnigen Sedimenten die Mobilität der Phase so hoch ist, dass es zu einer weiteren lateralen Ausbreitung kommen kann. Die zwei Messstellen, an denen dies aufgrund von Grobsand im Kapillarsaumbereich sowie errechneten scheinbaren Phasensättigungen im Sediment von 50 -75 % der Fall sein könnte, sind die Messstellen TL1-1 und TL1-3, an denen aufgrund zu geringer Effektivität die Phasenabschöpfung nach wenigen Wochen bzw. einem Jahr eingestellt wurde. An den anderen Messstellen bzw. für die anderen Sedimenttypen werden maximale Phasensättigungen von < 15 % errechnet, bzw. 30-50 % für den mittleren Sand unter Verwendung der mit RETC und Soilprop errechneten Van Genuchten Parameter. Aufgrund der hier aufgezeigten Parameterunsicherheiten kann somit nicht ausgeschlossen werden, dass Kerosin als noch mobile Phase vorliegt, aufgrund der Erfahrungen im Feld kann es jedoch als unwahrscheinlich bezeichnet werden.

Methoden zur Bestimmung der Schadstoffmasse (für LNAPLs):

- Historische Erkundung
- Analytische Berechnung der Schadstoffmasse in Phase über räumliche Integration von Fluidsättigungsprofilen
- Numerische Berechnung der Schadstoffmasse in Phase über räumliche Integration von Fluidsättigungsprofilen (z.B. Software Spill Vol) *
- Inverse Modellierung der Phasenausbreitung mit Mehrphasenmodell (z.B. Compflow) **
- Hochauflösende Bodenprobenahme, Schadstoffextraktion und räumliche Interpolation **

Hinweise und Empfehlungen:

- Wenn keine zuverlässigen Daten über Schadstoffmengen aus der Historischen Erkundung bekannt sind, ist eine Bestimmung der Schadstoffmasse äußerst schwierig, da die drei folgenden Methoden extrem sensitiv auf die Van Genuchten Parameter (Wasserspannungskurven) sind, die i.d.R. nur an wenigen Bodenproben bestimmt werden und eine große Variabilität aufweisen können. Wenn die Möglichkeit einer hochauflösenden Bodenprobenahme besteht, kann die Unsicherheit der Schadstoffmassenbestimmung reduziert werden, entweder über eine genauere Bestimmung repräsentativer Van Genuchten Parameter oder über räuml. Interpolation der Schadstoffgehalte.

3.3.2 Schadstofffahne im Grundwasser

Zur Kartierung der Schadstofffahnen standen neben den konventionellen schon 2002 bestehenden 18 Grundwassermessstellen (s. Tabelle 1) 28 Direct-Push-Sondierungen mit Grundwasserprobenahme im März - Mai 2003 sowie ab Juni 2003 10 Multilevel-Messstellen mit je 3 Probenahmehorizonten und 5 kombinierte Bodenluft- und Grundwassermessstellen für Grundwasserprobenahmen zur Verfügung. Ausbau- und Stammdaten zu allen Messstellen finden sich im Anhang 9.2.1.

Seit Beginn des KORA-Projektes 2002 fanden sechs Grundwasserprobenahmen statt, jedoch an z.T. unterschiedlichen Messstellennetzen und aufgrund von Schwierigkeiten mit dem Labor teilweise mit unterschiedlichem Parameterumfang sowie zwei verschiedenen Laboren. Folgende Beprobungen bei folgendem Messstellen- und Parameterumfang haben stattgefunden:

Tabelle 4 Übersicht über Grundwasserbeprobungen im Zeitraum 2003-2005.

Zeit der Probenahme	Beprobte Messstellen / Sondierpunkte	Parameterumfang	Labor
März - Mai 2003	Einmalige GW-Probenahme an 26 Sondierpunkten S3-S28	BTEX+Cumol+TMB, Ammonium, Nitrat, Nitrit, Sulfat, Hydrogencarbonat, Eisen II und III, Mangan, Sulfid, Methan ¹⁾	Terracon
Aug. 03	10 DP-ML-GW-Messstellen ³⁾ 5 DP-BL-GW-Messstellen ³⁾ 9 Konv. GW-Messstellen ³⁾	MKW ²⁾ +BTEX+Cumol+TMB+Ethyltoluole, Ammonium, Nitrat, Nitrit, Sulfat, Hydrogencarbonat, Eisen II und III, Mangan, Methan, Phosphat, DOC	Terracon (ML), Wessling (Konv. Messst.)
Dez. 03	10 DP-ML-GW-Messstellen	BTEX+Cumol+TMB+Ethyltoluole+Naphtalin	Terracon
Mai 04	10 DP-ML-GW-Messstellen	BTEX+Cumol+TMB+Ethyltoluole	Terracon
Nov. 04	10 DP-ML-GW-Messstellen 5 DP-BL-GW-Messstellen 8 Konv. GW-Messstellen	MKW ²⁾ +BTEX+Cumol+TMB+Ethyltoluole, Ammonium, Nitrat, Nitrit, Sulfat, Hydrogencarbonat, Eisen II und III, Mangan, DOC ²⁾ .	Wessling
Aug. 05	10 DP-ML-GW-Messstellen 5 DP-BL-GW-Messstellen 8 Konv. GW-Messstellen	MKW ²⁾ +BTEX+Cumol+TMB+Ethyltoluole, Ammonium, Nitrat, Nitrit, Sulfat, Hydrogencarbonat, Eisen II und III, Mangan, DOC ²⁾ .	Wessling

¹⁾ Nicht an allen Sondierpunkten.

²⁾ Nur an konventionellen GW-Messstellen.

³⁾ DP-ML-GW-Messstelle: Direct-Push-Multilevel-Grundwassermessstelle; DP-BL-GW-Messstelle: kombinierte Direct-Push Bodenluft-Grundwasser-Messstelle; konv. GW-Messstelle: konventionelle 2-5"-Grundwassermessstelle.

Bei der Probenahme vom Aug. 03 konnten aufgrund von im Nachhinein nicht klärbaren Schwierigkeiten bei der Probenahme und / oder Analytik an allen Messstellen keinerlei Schadstoffe nachgewiesen werden, weshalb die Probenahme und Analytik auf Schadstoffe (BTEX+Cumol+TMB+ Ethyltoluole) im Dez. 03 nachgeholt wurde. Die Beprobung im Mai 04 ergab z.T. sehr widersprüchliche Ergebnisse zu der Beprobung im Dez. 03 (s. Abbildung 9.2.5.3 im Anhang), weshalb ab Nov. 04 das Labor gewechselt wurde und Wessling die Analytik sowohl an den konventionellen als auch den Direct-Push Messstellen übernahm. Die Werte der Dez. 03, Nov. 04 und Aug. 05-Beprobung sind vergleichbar und liefern ein plausibles Schadensbild für die gesättigte Zone (s. auch Abb. 9.2.5.3 im Anhang). Die Beprobungen vom Aug. 03 und Mai 04 werden deshalb hier bzgl. ihrer Schadstoffkonzentrationen nicht weiter dargestellt.

3.3.2.1 Horizontale Ausbreitung der Schadstofffahne im Grundwasser

Ein erstes flächendeckendes Bild über die Schadenssituation im Grundwasser ergab die Direct-Push-Sondierung im März-Mai 2003, bei der ca. einem Meter unter Grundwasserspiegel mit einem 0.5 m langen Filter Grundwasserproben genommen wurden und auf Schadstoffe (BTEX+

Trimethylbenzole (TMB) + Cumol) sowie Elektronenakzeptoren analysiert wurde (s. Dr. Körner Geomonitoring, 2004). Die Ergebnisse der Beprobung sind in Abbildung 9.2.4 im Anhang dargestellt. Aus Abbildung 9.2.4a wird die Belastungssituation mit den zwei Schadenszentren deutlich, mit Konzentrationen bis zu 3900 µg/L Summe monoaromatischer Kohlenwasserstoffe (BTEX+TMB+Cumol). Wie aus den Laborversuchen (Säulenversuche und Kerosinanalysen, s. Kap. 3.3.1.2) zu erwarten war, weisen die Xylole und die Trimethylbenzole mit rund 1500 µg/L bzw. 1900 µg/L die höchsten Konzentrationen im Grundwasser auf. Anhand der Grundwasserbeprobungen während der Direct-Push-Sondierungen konnte die Schadstofffahne der monoaromatischen Kohlenwasserstoffe nach Osten und Südwesten gut abgegrenzt werden. Die Abgrenzung nach Norden erfolgte durch die schon bestehenden Grundwassermessstellen TL1-17 und TL1-18 sowie weitere im Anschluss an die Direct-Push-Sondierungen gesetzten Multilevel-Grundwassermessstellen (s. Tabelle 2 und Tabelle 9.2.1 im Anhang).

Der Bau der Multilevel-Grundwassermessstellen und deren tiefenhorizontierte Beprobungen im Dezember 2003, November 2004 und August 2005 geben weitere Aufschlüsse über die horizontale und vertikale Ausdehnung der Schadstofffahne. Zur Kartierung der horizontalen Schadstoffverbreitung wurde in den Abbildungen 9.2.5.4 bis 9.2.5.6 im Anhang die Summe von BTEX, den Trimethylbenzol-Isomeren (1,2,4-TMB, 1,2,3-TMB und 1,3,5-TMB) und Cumol dargestellt. Hierbei wurden für die Multilevel-Messstellen nicht der mittlere Wert aus den drei Niveaus, sondern im Sinne einer Kartierung der vertikalen Fahnenmitte das Maximum von den drei Beprobungsniveaus dargestellt. Somit sind diese Werte nicht direkt mit den tiefenintegrierten Konzentrationen aus den konventionellen Messstellen vergleichbar, dennoch sind letztere der Vollständigkeit und zusätzlichen Information wegen in die Darstellung mit aufgenommen worden.

Folgende Aussagen lassen sich aus der horizontalen Verbreitung der Schadstoffe im Grundwasser ableiten (Abbildungen 9.2.5.4 bis 9.2.5.6 im Anhang):

- Die horizontale Verbreitung der Schadstoffe (als Summe aus BTEX, TMB und Cumol) ist im Bereich der vermuteten Kerosinverbreitung innerhalb kurzer Distanzen sehr heterogen, was auf eine heterogene und nicht zusammenhängende Verteilung des Kerosins schließen läßt. Die maximalen Konzentrationen an den Multilevel-Messstellen schwanken zum Teil innerhalb weniger Meter lateral um 1 bis 2 Größenordnungen (Vgl. beispielsweise B23 und B16 oder B17). Dies kann zusätzlich zu oder anstelle der lateralen heterogenen Konzentrationsverbreitung aufgrund der nicht lückenlosen vertikalen Erfassung des Aquifers (die Filterstrecken der ML-Messstellen haben im Schadensherdbereich Abstände von 0.4 m) auf eine starke vertikale Heterogenität der Schadstofffahne hinweisen.
- Außerhalb der vermuteten Kerosinverbreitung sind die Konzentrationen in der Summe von BTEX, TMB und Cumol kleiner als 150 µg/L, mit rasch abnehmender Tendenz bei zunehmender Transportstrecke. Innerhalb von rund 60 bis 120 m nehmen die Konzentrationen in der Summe BTEX, TMB und Cumol von Schadensherd"rand" (B34 und B23) von > 1000 µg/L auf < 10 µg/L ab (Dez. 2003). Dies ebenso wie die Tatsache, dass innerhalb des Schadensherdes trotz oder gerade wegen der heterogenen Kerosinverbreitung sehr geringe Schadstoffkonzentrationen angetroffen werden, weist qualitativ auf effiziente NA-Prozesse hin.

Stoffspezifische Charakteristika werden im folgenden anhand der Schadstofffahnen einzelner Substanzen entlang der Vertikaltransekten besprochen sowie im Kap. 4.1.2 im Hinblick auf die Abbaubarkeit erörtert.

3.3.2.2 Vertikale Ausbreitung der Schadstofffahne im Grundwasser

An zwei Transekten entlang der Grundwasserströmungsrichtung wurden stoffspezifische Schadstofffahnen im Grundwasser im Abstrom des östlichen Hauptschadensherds tiefenhorizontiert

untersucht. Die westliche Transekte T1 verläuft von B33 über B16, B17, B34 zu B20. Die östliche Transekte T2 führt von B21 über B23, B24, B35 zu B36 (s. Plan 9.1.1 im Anhang).

Im Anhang ist in den Abbildungen 9.2.5.7.1 bis 9.2.5.7.9 jeweils die vertikale Ausbreitung von Benzol, Toluol, Ethylbenzol, den Xylenen, Cumol, den Trimethylbenzolen und den Ethyltoluolen für die Beprobungskampagnen Dez. 03, Nov. 04 und Aug.05 für beide Transekten dargestellt. Bevor auf stoffspezifische Charakteristika einzelner Fahnen eingegangen wird, sollen zunächst allgemeine Bemerkungen zu den vertikalen Fahnen vorangestellt werden:

- Die vertikale Fahnenmächtigkeit ist in aller Regel sehr gering. Innerhalb von kürzesten vertikalen Distanzen wurden Unterschiede in den Schadstoffkonzentrationen von 1-2 Größenordnungen beobachtet (vgl. beispielsweise die Konzentrationen von Ethylbenzol an B23 im Dez.03 oder Nov.04 in Abbildung 9.2.5.7.3 im Anhang: hier wurden im zweiten Beprobungsniveau (19.94-20.14 m uGOK) 547 bzw. 490 µg/L gemessen, während im dritten Beprobungsniveau (20.54-20.74 m uGOK) 0 bzw. 3.5 µg/L detektiert wurden. Dies bestätigt die im Labor beobachteten sehr kleinen transversalen Dispersivitäten, die zu äußerst geringmächtigen Schadstofffahnen führen (Klenk & Grathwohl, 2002).
- Der erstgenannte Punkt führt im Zusammenhang mit einem räumlich heterogenen Schadensherd (vermutlich keine flächenhafte Verteilung des Kerosins) zu einzelnen Schadstofffahnen, die sich wie einzelne "Finger" im Grundwasser ausbreiten (vgl. beispielsweise die drei Schadstofffahnen in der Transekte T2 für Ethylbenzol im Aug.05, Abbildung 9.2.5.7.3 im Anhang). Aufgrund der – im Verhältnis zur vertikalen– relativ geringen horizontalen Dichte an Beprobungspunkten kann nicht immer eine belastbare Trennung der einzelnen Fahnen vorgenommen werden, insbesondere wenn die Konzentrationen < 10 µg/L sind. (Vgl. die Unterscheidung in zwei bzw. drei Fahnen für Ethylbenzol im Nov. 04 und Aug.05 an der Transekte T2, Abbildung 9.2.5.7.3 im Anhang).
- Die laterale Ausbreitung der meisten Schadstoffe ist geprägt von einer raschen Abnahme innerhalb kurzer Distanzen von Konzentrationen >100 µg/L auf Konzentrationen im Bereich von 10er µg/L. Die Abnahme um eine weitere Größenordnung auf rd. 1 µg/L erfolgt in der Regel auf einer größeren Transportstrecke (vgl. Cumol und 1,3,5-Trimethylbenzol an T2 im Nov.04, Abbildungen 9.2.5.7.5 und 9.2.5.7.8 im Anhang), wobei hier zu beachten ist, dass die Belastbarkeit dieser Konzentrationswerte aufgrund der Nähe zur Nachweisgrenze sowie des größeren Einflusses möglicher Probenahmeartefakte geringer ist als bei hohen Konzentrationswerten. Dennoch könnte auch eine abnehmende biologische Abbauaktivität Ursache für die "Streckung" der Fahnen im unteren Konzentrationsbereich sein.
- Sowohl lateral wie vertikal konnten die Schadstofffahnen nicht zu allen Zeitpunkten für alle Substanzen entlang der Transekten klar abgegrenzt werden, d.h. mit Konzentrationen < Nachweisgrenze auskartiert werden. Für alle Substanzen gilt jedoch für alle drei Beprobungskampagnen, dass die jeweils entfernteste Multilevel-Messstelle in jeder Transekte in allen Beprobungsniveaus Konzentrationen < 10 µg/L aufweist. Unter Einbezug der weiter im Abstrom gelegenen vollverfilterten Messstellen TL1-17 und TL1-18 kann somit die laterale Schadstoffausbreitung nach N-NW als abgegrenzt bezeichnet werden, nach NNE fehlen hingegen Messstellen in diesem Abstand als zusätzliche Sicherheitskontrolle. Vertikal war hingegen eine klare Abgrenzung nicht immer möglich, wobei das Muster der Fahnenausbreitung die Vermutung nahelegen lässt, dass die Konzentrationen in der Vertikalen rasch abnehmen (vgl. Pkt 1). Am Beispiel des Toluols an der Transekte 2 lässt sich zeigen, dass die fehlende vertikale Abgrenzung im Dez.03 an der Messstelle B35 (am untersten Niveau wurden 15.5 µg/L gemessen) sehr wahrscheinlich nicht bedeutet, dass die Schadstofffahne mit nennenswerten Konzentrationen abtaucht, da in den folgenden beiden

Beprobungskampagnen eine zuverlässige vertikale Abgrenzung erfolgen konnte, siehe 9.2.5.7.2 im Anhang) (vgl. auch die Unterschiede in den Grundwasserständen zu den drei Beprobungskampagnen: im Aug.03 war der Grundwasserstand ca. 0.5 m niedriger als im Nov.04 und Aug.05, Abbildung 9.2.5.2 im Anhang)

- Der Zustand der Schadstofffahnen wird basierend auf den drei Beprobungskampagnen als stationär eingestuft, dies gilt gleichermaßen für alle Schadstoffe (Ausnahme Toluol, s. weiter unten). Insbesondere die 100 µg/L- und 10 µg/L-Isolinien, also der zentrale Teil der Schadstofffahne mit der größten Masse, weisen keine nennenswerten räumlichen Veränderungen über die drei Kampagnen hinweg auf, und dies obwohl sich die hydraulische Situation von Aug.03 mit einem Grundwasseranstieg von rund einem halben Meter im Vergleich zu Nov. 04 und Aug.05 nennenswert geändert hat. Die 1 µg/L-Isolinie weist hingegen durchaus räumliche Schwankungen auf, wobei - wie oben bereits genannt - die Belastbarkeit dieser Werte im Vergleich zu höheren Konzentrationswerten geringer ist.

Im folgenden wird kurz auf zusätzliche stoffspezifische Eigenschaften der Schadstofffahnen eingegangen (Abbildungen 9.2.5.7.1 bis 9.2.5.7.9 im Anhang):

- Benzol** - Obwohl Benzol weder in der Kerosinprobe noch im Eluat der Säulenversuche mit kerosinkontaminiertem Bodenmaterial nachgewiesen werden konnte (vgl. Kap. 3.3.1.2), wurde Benzol in geringen Konzentrationen lokal begrenzt im Grundwasser detektiert. Dieser vermeintliche Widerspruch liegt an der sehr hohen Löslichkeit und dem hohen Dampfdruck von Benzol, so dass Benzol als erste Substanz aus einem Kerosingemisch gelöst bzw. volatilisiert sein wird. Die hohe Löslichkeit bedeutet desweiteren, dass ein relativer Massenanteil von $3 \cdot 10^{-7}$ von Benzol im Kerosin vom Tanklager 1 ausreichen würde, um eine Benzol-Konzentration im Wasser von 1 µg/L hervorzurufen.
- Die Benzolfahne ist räumlich klar begrenzt und zeitlich stationär, es werden nur lokal Konzentrationen >10 µg/L gemessen.
- Toluol** - An der Transekte T1 werden im Dez.03 zwei Schadstofffahnen auskartiert, die sich aufgrund insgesamt sehr geringer Konzentrationen um 1 µg/L im Nov.04 nicht mehr separieren lassen. Tendenziell scheinen die Konzentrationen im Nov.04 und Aug.05 gegenüber Dez.03 abgenommen zu haben. (Vgl. aber auch Aussagen zur Unsicherheit bei Konzentrationen ≤ 1 µg/L weiter oben).
- An der Transekte T2 wird lokal an B21 eine Schadstofffahne in einer Tiefe von 1.5 – 2.5 m unter Grundwasserspiegel angetroffen, dies wird – in Übereinstimmung mit den anderen Substanzen – als ein "Finger" gedeutet, dessen Schadensherd oberstromig von B21 zu liegen scheint. Die zweite Schadstofffahne um B23, B24 und B35 zeigt Maximalkonzentrationen von wenigen 10er µg/L, mit einer Tendenz zu abnehmenden Konzentrationen bzw. zu einem "Schrumpfen" der 10 µg/L-Isolinie. Da Toluol mit Benzol zu den bestlöslichen Substanzen im Kerosin zählt, weist ein tendenzielles Schrumpfen dieser Schadstofffahnen im Grundwasser auf eine allmähliche Abnahme von Toluol im Schadensherd hin.
- Ethylbenzol** - An beiden Transekten werden Maximalkonzentrationen von 120-258 µg/L (T1) bzw. 560 – 709 µg/L (T2) erreicht. An T1 werden im Dez.03 und Aug.05 zwei Fahnen auskartiert, deren Umgrenzung im Nov.04 nicht klar hervorzuheben ist. An T1 ist eine leichte Ausbreitung der 1 µg/L-Isolinie im Aug.05 gegenüber Dez.03 und Nov.04 zu beobachten (Vgl. aber auch Aussagen zur Unsicherheit bei Konzentrationen ≤ 1 µg/L weiter oben).

- An T2 werden im Dez.03 zunächst zwei Fahnen beobachtet, die oberstromige "angeschnittene" Fahne bei B21, sowie die zweite Fahne um B23 und B24. Erstere kann im Nov.04 nicht nennenswert detektiert werden, jedoch wieder im Aug.05. Dies beweist eine räumliche Variabilität der Fahne im niedrigen Konzentrationsbereich. Die zweite Fahne um B23 und B24 scheint sich im Nov.04 auszudehnen gegenüber Dez.03, wobei das Ethylbenzol vor allem in niedrigen Konzentrationen weiter transportiert zu werden scheint. Die Probenahme im Aug.05 hingegen lässt einen weiteren "Herd" vermuten, wobei die Konzentrationen im Zentrum der dritten Fahne um B35 mit 11-16 µg/L zu niedrig sind, um einem eigenen Schadensherd als Ursprung zu haben. Möglicherweise kam es hier zu einem lateralen "Fingering" um undurchlässigere Bereiche herum, so dass diese beiden Fahnen demselben Schadensherd entstammen. Eine weitere Erklärung wäre, dass der Schadensherd dieser Fahne weiter westlich im Bereich von B34 der Transekte T1 liegt, was auf eine stärker nach Osten gerichtete Grundwasserströmungsrichtung hindeuten würde.
- Xylole**
- An T1 werden für Dez.03 wie auch bei Ethylbenzol zwei Fahnen kartiert, die sich im Nov.04 und Aug.05 zu überschneiden scheinen. Dies könnte für eine Ausbreitung der oberstromigen Fahne sprechen, wobei die Konzentrationen an den beiden oberstromigen Messstellen B33 und B16 über die Zeit tendenziell abnehmen, während hingegen an der Messstelle B17 eine Konzentrationszunahme im Nov.04 und Aug.05 gegenüber Dez.03 beobachtet wird. Da aber sowohl die 100 µg/L-Isolinie als auch die Front der 10 µg/L-Isolinie stationär mit Tendenz abnehmend ist, wird die Zunahme an B17 nicht mit einer Ausdehnung der Fahne als vielmehr mit einer zeitlich bedingten Variabilität erklärt.
 - Die Konzentrationen an der kombinierten Bodenluft- und Grundwassermessstelle BL15 (oberstromig von B33, aus Platzgründen nicht markiert) zeigen, wie stark die Konzentrationen dicht unter dem Grundwasserspiegel bzw. der Kerosinphase schwanken: im Nov.04 wurden hier 550 µg/L gemessen, im Aug. 05 44 µg/L. Dies wird nach Meinung der Autoren nicht – oder nicht allein – durch biologischen Abbau bzw. einer Reduktion von Xylole im Kerosingemisch zugeschrieben, als vielmehr schwankenden Grundwasserständen in Kombination mit einer sich ändernden Emission aus dem Schadensherd bzw. einer variablen vertikalen Schadstoffverbreitung.
 - An der Transekte T2 ähnelt das Muster der Ausbreitung der Xylole stark dem Ausbreitungsverhalten von Ethylbenzol, weshalb nicht weiter darauf eingegangen wird.
- Cumol**
- An T1 werden im Dez.03 wieder zwei Fahnen beobachtet, die oberstromige scheint bei den folgenden Beprobungen zu schrumpfen. Die zweite Fahne weist mit rund 200µg/L, dann 40 und 60 µg/L tendenziell abnehmende Maximalwerte auf, wobei die 10 µg/L-Isolinie stationär bleibt. Die 1µg/L-Isolinie scheint sich im Aug.05 gegenüber den vorigen Beprobung auszudehnen (Vgl. aber auch Aussagen zur Unsicherheit bei Konzentrationen ≤ 1 µg/L weiter oben).
 - Das Fahnenmuster an T2 ist für Cumol ähnlich wie für die Xylole und Ethylbenzol, jedoch mit stärkerer Tendenz eines Fahnen Schrumpfens der zweiten Fahne um B23, B24 und B35.

TMB-Isomere und Ethyltoluole

- An T1 wird ein ähnliches Verhalten von den Trimethylbenzol-Isomeren und Ethyltoluolen beobachtet wird für Cumol und die Xylole. Die Abgrenzung der ersten, oberstromigen Fahne ist für die drei Beprobungen nicht ganz eindeutig, zusätzlich weist die einzelne Beprobung an der kombinierten Bodenluft- und Grundwassermessstelle BL15 (oberstromig von B33, aus Platzgründen nicht markiert) sehr nah der Grundwasseroberfläche Konzentrationen um 2 Größenordnungen über der nahegelegenen Messstelle B33 auf, was wie oben beschrieben auf eine sehr flache Fahne hinweist.
- An der Transekte T2 ähnelt das Muster der Ausbreitung der Trimethylbenzol-Isomere und Ethyltoluole stark dem Ausbreitungsverhalten von Ethylbenzol und den Xylole, weshalb nicht weiter darauf eingegangen wird.
- Innerhalb der TMB-Isomere weist 1,2,4-TMB die höchsten Konzentrationen auf (Maximalkonzentrationen von rd. 500-1000µg/L je nach Beprobungskampagne), gefolgt von 1,2,3-TMB (Maximalkonzentrationen von rd. 370-600µg/L je nach Beprobungskampagne) und 1,3,5-TMB (Maximalkonzentrationen von rd. 100-200µg/L je nach Beprobungskampagne). Die Ethyltoluole treten in ähnlichen Konzentrationen wie 1,2,4-TMB auf, mit maximalen Konzentrationen von rund 480-880µg/L. Bei allen Substanzen ist eine Abnahme der maximalen Konzentrationen mit der Zeit zu beobachten.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Xylole, die Trimethylbenzole und die Ethyltoluole die höchsten Konzentrationen im Grundwasser aufweisen. Für alle detektierten Stoffe gilt, dass die Fahne stationär ist, bei einzelnen Substanzen eine Tendenz zum Schrumpfen der Fahne vermutet werden kann. Dieses Schrumpfen bezieht sich auf den räumlichen Rückgang der "Hauptmasse" der Fahne also eine Verlagerung des Massenschwerpunktes in Richtung des Schadensherds. Dies kann dennoch bedeuten, dass es zeitweise zu einer scheinbaren Fahnausbreitung im Sinne eines Vordringens von niedrigen Schadstoffkonzentrationen aufgrund von Grundwasserstandsschwankungen und daraus angenommenen Änderungen der Strömungsrichtung kommen kann.

Methoden zur räumlichen Abgrenzung der Schadstofffahne im Grundwasser:

- Direct-Push-Sondierungen mit Grundwasserprobenahme oder in-situ Analytik (z.B. MIP *)
- Grundwassermessstellen (vollverfiltert oder Multilevel-Messstellen)

Hinweise und Empfehlungen:

- In-situ Analytik wie z.B. MIP kann i.d.R. keine endgültige Fahnenabgrenzung ermöglichen, da die Nachweisgrenzen zu hoch sind und weitere Faktoren wie umgebendes Sediment zu großen Einfluss haben. Für eine optimierte Platzierung von Messstellen eignen sich in-situ Methoden sehr gut.
- Die räumliche Abgrenzung der Schadstofffahnen im Grundwasser muss stoffspezifisch erfolgen (also nicht nur summarisch für BTEX od. MKW), da das Ausbreitungsverhalten zwischen den Schadstoffen sehr variieren kann.
- Für eine vertikale Fahnenabgrenzung sind Multilevel-Messstellen oder Messstellenbündel mit Filterstrecken in unterschiedl. Tiefen unerlässlich.
- Die Korrelation zwischen Grundwasserständen und Schadstoffkonzentrationen bzw. Fahnausbreitung sollte betrachtet werden.

3.3.3 Identifikation potenzieller Rezeptoren bzw. Schutzobjekte

Für eine Gefährdungsabschätzung ist es notwendig potenzielle Rezeptoren oder Schutzobjekte zu identifizieren, die unmittelbar, mittelbar oder langfristig durch den Schadensfall am Tanklager 1 betroffen sein könnten. Bewertungsrelevante Schutzgüter, aus denen standortbezogen Schutzobjekte definiert werden, sind:

- Mensch
- Grundwasser
- Oberflächenwasser (aquatische Ökosysteme)
- Boden (terrestrische Ökosysteme).

Folgende Schutzobjekte können am Tanklager 1 definiert werden:

Mensch: Die nächstgelegene Wohnsiedlung ist die 2-3 km entfernte Ortschaft "Altes Lager" im Nordosten des Tanklagers 1 sowie das ebenfalls rund 2-3 km entfernte Dorf Niedergörsdorf. Auf dem Flugplatz findet bereichsweise (östlich des Tanklagers 1) eine Nutzung in Form einer Gocart-Bahn und einer Gleitschirmschule statt.

Grundwasser: Die Wasserwerke (WW) Jüterbog I bis III. Die WWI und II liegen rund 5 bzw. 7km östlich des Tanklagers 1, das WWIII mehr als 4 km nördlich der Schadensfläche.

Oberflächenwasser: Das nächste als Vorflut dienende Oberflächengewässer ist die Nuthe und ist rund 5 km entfernt.

Boden: Der Boden, der unmittelbar der Kontamination ausgesetzt ist, befindet sich in einer Teufenlage von rund 17-20 m unter GOK.

Über folgende Wirkungspfade können die Schutzobjekte von einer Schadensfläche betroffen sein (§ 2 Pkt. 8 BBodSchV):

Boden – Mensch (Wirkungspfad 1)

Bei der derzeitigen Nutzung bzw. Nicht-Nutzung des Geländes um das Tanklager 1 ist keine Gefährdung für Menschen über diesen Wirkungspfad zu besorgen.

Boden – Nutzpflanze – Mensch (Wirkungspfad 2)

Es findet keine landwirtschaftliche Nutzung auf dem Gelände statt, somit ist keine Gefährdung für Menschen über diesen Wirkungspfad zu besorgen.

Boden – Grundwasserfassung – Mensch (Wirkungspfad 3)

Das Tanklager 1 liegt nicht im unmittelbaren Anstrom der drei Wasserwerke, da die Abstromrichtung nach Nordosten gerichtet ist, die WWI und II östlich und das WWIII nördlich liegen. Die Entfernungen sind ausreichend groß, um eine Gefährdung ausschließen zu können.

Boden – Oberflächenwasser – Mensch (Wirkungspfad 4)

Die Entfernung der Vorflut ist ausreichend groß, um eine Gefährdung ausschließen zu können.

Boden – Innenraumluft – Mensch (Wirkungspfad 5)

Es stehen keine Gebäude auf dem Gelände, so dass dieser Wirkungspfad bei der derzeitigen Nutzung nicht relevant ist.

Boden – Außenluft – Mensch (Wirkungspfad 6)

Die Kontamination befindet sich maßgeblich in einer Teufenlage von mehr als 17 m unter GOK, es wurde keine Kontaminationen in der ungesättigten Zone gefunden. Die durchgeführten Bodenluftuntersuchungen zeigen Belastungen lediglich im Kapillarsaubereich. Es ist somit nicht davon auszugehen, dass Schadstoffe über die Bodenluft an die Atmosphäre gelangen.

Boden – Grundwasser (Wirkungspfad 7)

Das Grundwasser ist im Bereich der Kontamination um das ehemalige Tanklager 1 stark belastet. Es bildet sich eine Schadstofffahne im Grundwasser, die jedoch nach rund 100-200 m nicht mehr detektierbar ist.

Boden – Aquatische und Terrestrische Ökosysteme (Wirkungspfad 8 u. 9)

Da der kontaminierte Boden aufgrund seiner Tiefe immobil ist, d.h. es kann nicht zu Erosion durch Wind oder Wasser des kontaminierten Bodens kommen, besteht keine Gefährdung weiterer aquatischer oder terrestrischer Ökosysteme.

4. Ermittlung der natürlichen Schadstoffminderungsprozesse

4.1 Qualitativ

Im US EPA (1999) Protokoll "Use of Monitored Natural Attenuation at Superfund, RCRA Corrective Action, and Underground Storage Tank Sites" werden sogenannte "Lines of Evidence" genannt, anhand derer ein qualitativer Nachweis für Natural Attenuation erbracht werden kann. Diese "Lines of Evidence" sind:

- Konzentrationszeitreihen, die einen klaren Trend zur Abnahme von Schadstoffmasse und –konzentration über die Zeit zeigen.
- Analysen, die zeigen, dass die geochemischen Bedingungen geeignet sind für biologischen Abbau und dass biologischer Abbau stattfindet. Dies beinhaltet:
 - abnehmende Elektronenakzeptor- und –donorkonzentrationen
 - zunehmende Abbauproduktkonzentrationen
- Mikrobiologische Untersuchungen, die bestätigen, dass biologischer Abbau stattfindet.

Diese Punkte werden in den folgenden Unterkapiteln erläutert.

4.1.1 Bewertung von Konzentrationszeitreihen

An den schon vor Beginn des KORA-Projektes bestehenden Grundwassermessstellen wurden, je nach Datum der Messstellenerrichtung, seit 1993 Grundwasserproben analysiert (s. auch Tabelle 1). Viele der Messstellen weisen jedoch aufschwimmende Kerosinphase auf, so dass diese Messstellen nicht oder nur mit Hilfskonstruktionen wie Hilfsverrohrungen oder Abschöpfen der Phase beprobt werden konnten. Eine verlässliche Probe kann jedoch nach Auffassung der Autoren dadurch nicht erhalten werden. Es werden somit im folgenden nur Pegel ohne Kerosinphase in die Betrachtung der Zeitreihen aufgenommen, was wiederum bedingt, dass erst Grundwasseranalysen ab 1996 zum Tragen kommen, da zuvor lediglich an Messstellen mit Phase beprobt worden ist.

Abbildung 9 zeigt die Zeitreihen von BTEX an den acht phasefreien konventionellen Grundwassermessstellen. 1996 wurde an den vier Messstellen TL1-4, -6, -9 und -10 gemessen, zwischen 1997 und 1999 an TL1-2, -6, -9, -10 und -11 und ab 2000 an allen acht Messstellen. Bis einschließlich 1999 wurden an allen fünf bzw. sechs Messstellen keine nennenswerten BTEX-Konzentrationen gemessen, erst ab 2000 zeigen insbesondere die beiden schadensherdnahen Messstellen TL1-6 und TL1-11 Konzentrationen oberhalb des Geringfügigkeitsschwellenwertes der LAWA (2004) für monoaromatische Kohlenwasserstoffe von 20 µg/L bzw. des Prüfwertes der Brandenburger Liste (1993) von 40 µg/L. Die Messstelle TL1-11 liegt oberstromig der bekannten Schadensherdausmaße, was auf einen weiteren (Teil-)Schadensherd deuten könnte, der sich oberstromig von TL1-11 befinden könnte. Maximale Konzentrationen von BTEX wurden in den meisten Messstellen zwischen 2000 und 2001 erreicht, seither nehmen die Konzentrationen – mit Ausnahme eines weiteren Peaks von TL1-6 im Jahr 2002 – stetig ab bzw.

wurde BTEX nicht mehr detektiert. Die Tatsache, dass die hier betrachteten Messstellen ausserhalb des Schadensherds erst ab 2000 erhöhte BTEX-Konzentrationen aufweisen, läßt zunächst drei Vermutungen zu:

1. Die Schadstofffahne hat sich bis 2000/2001 ausgebreitet, erst dann die Messstellen TL1-6 und TL1-10 erreicht und beginnt unmittelbar wieder zu schrumpfen.
2. Die Schadstofffahne war schon vor 2000/2001 quasi stationär, jedoch innerhalb der "Grenzen", die durch die Messstellen TL1-6 und TL1-10 gegeben sind, und schwankt nur aufgrund temporaler Variationen an den Fahnenrändern, so dass es mal zum Nachweis und mal zu keinem Nachweis von BTEX an diesen Messstellen kommt.
3. Nach der Phasenabschöpfmaßnahme in den Jahren 1998-1999 kommt es zu einer verstärkten Emission von kerosinbürtigen Stoffen ins Grundwasser. Danach stellt sich wieder ein stationärer Zustand ein.

Gegen die erste Vermutung spricht, dass das Stadium, in der sich die Fahne in einem stationären Zustand befände, mit 1-2 Jahren zu kurz ist angesichts der großen Schadensherdmasse. So könnten die Vermutungen 2 und / oder 3 zu dem beobachteten Fahnenverhalten geführt haben.

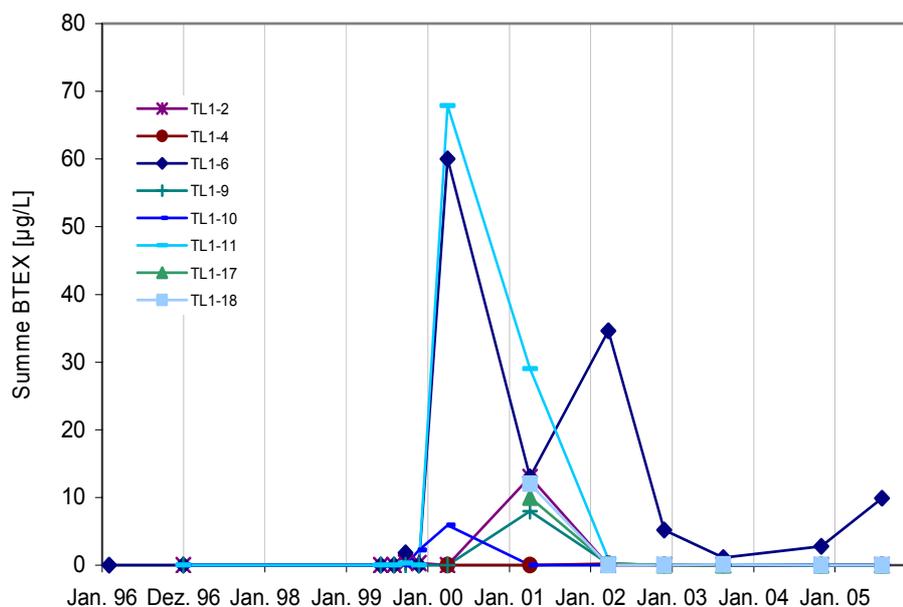


Abbildung 9 BTEX-Konzentrationszeitreihen an den phasefreien, vollverfilterten konventionellen Grundwassermessstellen.

Die seit 2003 durchgeführten Grundwasseranalysen an den Multilevel-Messstellen zeigen ein ähnliches Bild wie die Zeitreihen an der konventionellen Messstellen, jedoch mit Einschränkungen. Zunächst muss betont werden, dass auf der Basis von drei Probenahmekampagnen keine belastbare Zeitreihenanalyse durchgeführt werden kann, jedoch lassen sich in manchen Fällen qualitative Tendenzen erkennen. Desweiteren wird an dieser Stelle nochmals erwähnt, dass die quasi Punktmessungen, wie sie die Low-Flow-Beprobungen an 20cm langen Filterstrecken der Multilevel-Messstellen darstellen, sensitiver auf Grundwasserstandsschwankungen, Fließrichtungsänderungen etc. reagieren als vollverfilterte Messstellen, die mit einer rund 10-100 mal höheren Pumprate beprobt werden.

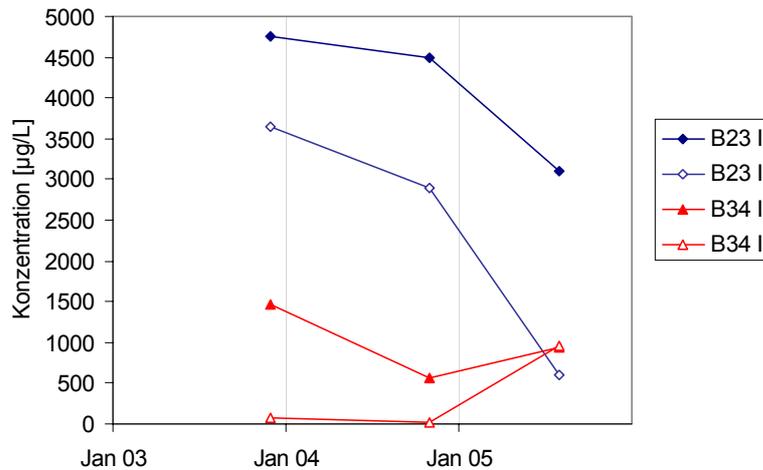


Abbildung 10 Konzentrationszeitreihen der Monoaromaten (Summe BTEX, Cumol, TMB und Ethyltoluole) an den zwei Schadensherdnahen Multilevelmessstellen B23 und B34.

An den beiden Multilevel-Messstellen, die dem Schadensherd oder Bereichen des Schadensherds lateral wie vertikal am nächsten zu liegen scheinen, B23 und B34, ist nur für die beiden Beprobungshorizonte B23 I und II (das dritte Beprobungsniveau zeigt Konzentrationen in 2 Größenordnungen darunter, s. Abbildungen 9.2.5.7 im Anhang) ein klarer Trend der Konzentrationen von Monoaromaten nach unten zu erkennen (Abbildung 10). Die Messstelle B34 zeigt am oberen Beprobungshorizont B34 I keinen klaren Trend und am unteren eine Tendenz nach oben. Die Konzentration am unteren Horizont erreicht somit das Niveau des oberen Horizonts, was konkret eine Zunahme der Fahnenmächtigkeit an dieser Stelle bedeutet.

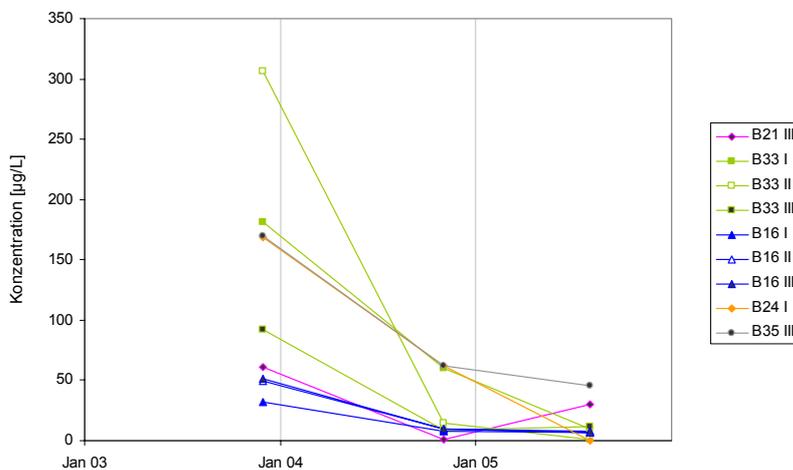


Abbildung 11 Konzentrationszeitreihen der Monoaromaten (Summe BTEX, Cumol, TMB und Ethyltoluole) an Multilevel-Messstellen, die einen abnehmenden bzw. keinen Trend zeigen.

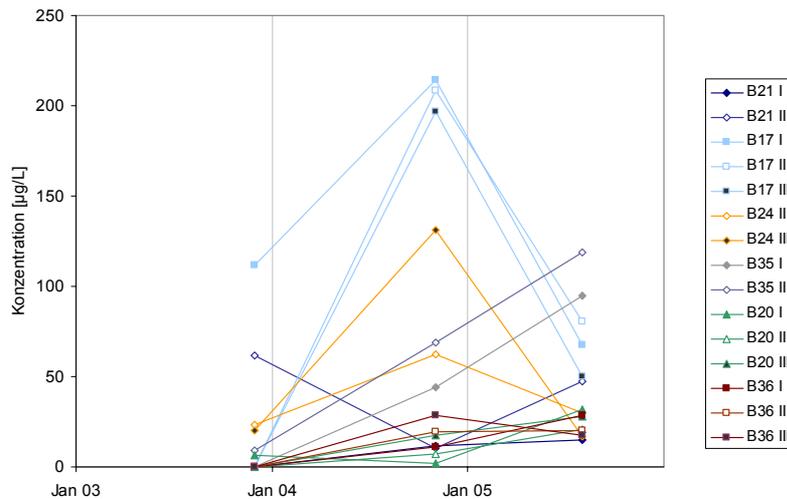


Abbildung 12 Konzentrationszeitreihen der Monoaromaten (Summe BTEX, Cumol, TMB und Ethyltoluole) an Multilevel-Messstellen, die einen zunehmenden bzw. nicht eindeutigen Trend zeigen.

Die übrigen Messstellen, die mitunter auch im Schadensherdbereich liegen, aber keine Konzentrationen in der Summe der Monoaromaten $> 500 \mu\text{g/L}$ aufweisen, zeigen ein ähnlich geteiltes Verhalten: tendenziell weisen die Messstellen im Bereich des Schadensherds eine fallende Tendenz auf (s. Abbildung 11), während manche Messstellen, die im Abstrom liegen, keinen deutlichen Trend oder im Fall von B35 eine Tendenz nach oben aufweisen (s. Abbildung 12). Im unteren Konzentrationsbereich (Summe Monoaromaten $< 40 \mu\text{g/L}$) sind aufgrund oben genannter Schwierigkeiten Aussagen zu deutlichen Trends in den Zeitreihen nur bedingt zu erreichen, so dass an dieser Stelle zusammenfassend gesagt werden kann, dass 11 Messstellenniveaus eine abnehmende Tendenz zeigen, gegenüber 3 mit steigender Tendenz und 16 mit keiner eindeutigen Tendenz für die Stationarität der Fahne sprechen.

Qualitative Methoden zum Nachweis von NA:

1. Bewertung der Stationarität der Fahne:

- Bewertung von Konzentrationszeitreihen (mit statistischen Methoden der Zeitreihenanalyse **)

Hinweise und Empfehlungen:

- Statistische Zeitreihenanalysen sind erst bei längeren Zeitreihen anwendbar. Bei kurzen Zeitreihen, wie im vorliegenden Fall mit drei Beprobungskampagnen, sind belastbare Aussagen zur Stationarität der Fahne nur selten zu erlangen.

4.1.2 Bewertung der räumlichen Schadstoffverteilung

Die zweite von der US EPA geforderte „Line of evidence“ (1999) ist die Abnahme der Schadstoffkonzentrationen mit zunehmender Distanz zum Schadensherd ebenso wie die Abnahme von am Abbau beteiligten Elektronenakzeptoren und die Zunahme von Reaktionsprodukten (die beiden letzt genannten Punkte werden in Kap. 4.1.3 besprochen). Sowohl die einmalige lateral hochauflösende Beprobung des Grundwassers anhand von Direct-Push Sondierungen im März-Mai 2003 als auch die folgenden drei Grundwasserprobenahmekampagnen an den Multilevelmessstellen zeigen eine eindeutige Konzentrationsabnahme der BTEX-Substanzen mit zunehmender Transportstrecke (s. Abbildungen 9.2.4, 9.2.5.4 bis 9.2.5.6 und 9.2.5.7 im Anhang).

Ein Hinweis auf den Abbau von BTEX-Stoffen im Grundwasser ist die relative Anreicherung von nicht oder schlecht abbaubaren Stoffen (z.B. Trimethylbenzole) gegenüber besser abbaubaren Stoffen wie beispielsweise BTEX (Wiedemeier et al., 1995), da aufgrund von Dispersion und/oder Sorption und Volatilisierung die alleinige Abnahme der Konzentration noch kein ausreichender Hinweis auf biologischen Abbau ist. Nicht-abbaubare Stoffe unterliegen ebenfalls Dispersionsprozessen ggf. auch Sorption und Volatilisierung, so dass die *relative* Anreicherung dieser Stoffe gegenüber BTEX qualitativ auf einen Abbau von BTEX schließen lässt. Wiedemeier et al. (1995) nennen die Trimethylbenzole unter anaeroben Bedingungen als nicht abbaubar, weshalb sie sie als konservative Tracer verwenden. Aus der einmaligen Beprobung mit Direct-Push-Sondierungen im März-Mai 2003 geht hervor, dass zwei der drei Trimethylbenzol-Isomere (1,2,3- und 1,3,5-Trimethylbenzol) mit zunehmender Fließstrecke nicht signifikant abnehmen, ein Hinweis auf die schlechte Abbaubarkeit von diesen Trimethylbenzol-Isomeren (s. Abbildung 13b), während 1,2,4-Trimethylbenzol ein ähnliches Abbauverhalten aufweist wie die übrigen Monoaromaten. In den folgenden Grundwasserbeprobungen von Dez. 03, Nov. 04 und Aug. 05 zeigten hingegen alle drei Trimethylbenzol-Isomere eine Abnahme mit der Fließstrecke (s. Abbildung 14), mit einem etwas flacheren Gefälle im Vergleich zu den BTEX-Substanzen.

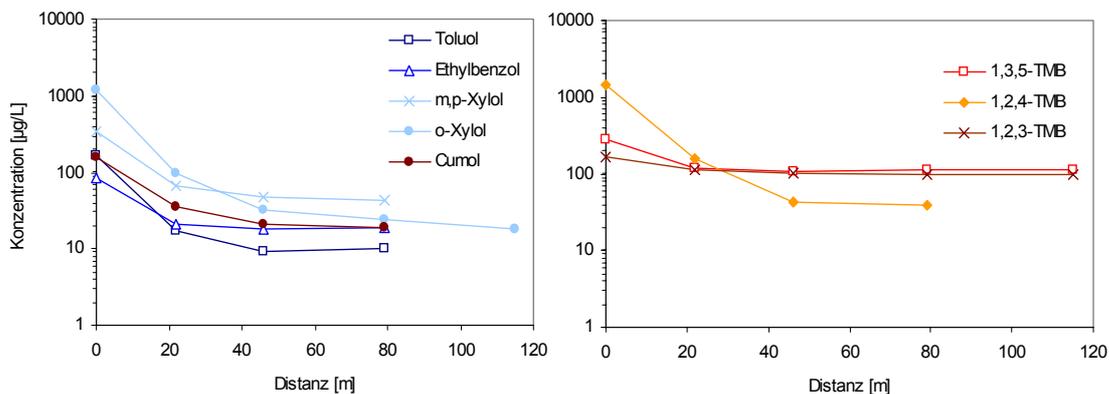


Abbildung 13 Grundwasserbeprobung aus Direct-Push-Sondierung März-Mai 2003: (a) BTEX-Konzentrationen entlang der Transekte S16-S20 in Grundwasserfließrichtung, (b) TMB-Konzentrationen an derselben Transekte.

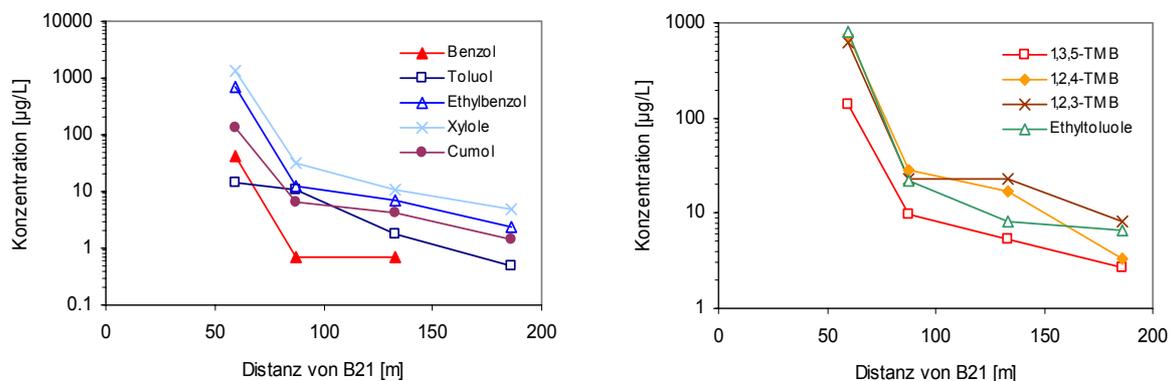


Abbildung 14 Grundwasserbeprobung Nov04: (a) BTEX-Konzentrationen entlang der Transekte 2 in Grundwasserfließrichtung, (b) TMB- und Ethyltoluol-Konzentrationen an derselben Transekte.

Als Maß für die relative BTEX-Abreicherung wird das Verhältnis der schwerabbaubaren Substanzen (hier 1,2,3- und 1,3,5-TMB) zur Gesamtsumme der identifizierten Substanzen berechnet. Es wird somit erwartet, dass dieses Verhältnis TMB/AKW mit zunehmender

Fließstrecke zunimmt, als Hinweis auf das zunehmende Verschwinden der besserabbaubaren Substanzen und ein Zurückbleiben der schwerabbaubaren. In Abbildung 15a ist das Verhältnis der Trimethylbenzol-Isomere (TMB) zur Gesamtsumme der monoaromatischen Kohlenwasserstoffe (AKW) dargestellt, das sich aus der Beprobungskampagne von März-Mai 2003 ergibt. Während die Trimethylbenzole im Bereich des Schadensherds rund 50 % der AKW ausmachen, nimmt dieser Anteil mit zunehmender Distanz vom Schadensherd auf über 90 % zu. In Abbildung 15b ist das Verhältnis von 1,2,3-Trimethylbenzol und 1,3,5-Trimethylbenzol zu den AKW dargestellt, da zu vermuten ist, dass am Tanklager 1 1,2,4-Trimethylbenzol auch biologischem Abbau unterliegt (vgl. auch Abbildung 13). Das erkennbare Muster der Anreicherung der TMB gegenüber den übrigen AKW bleibt jedoch dasselbe.

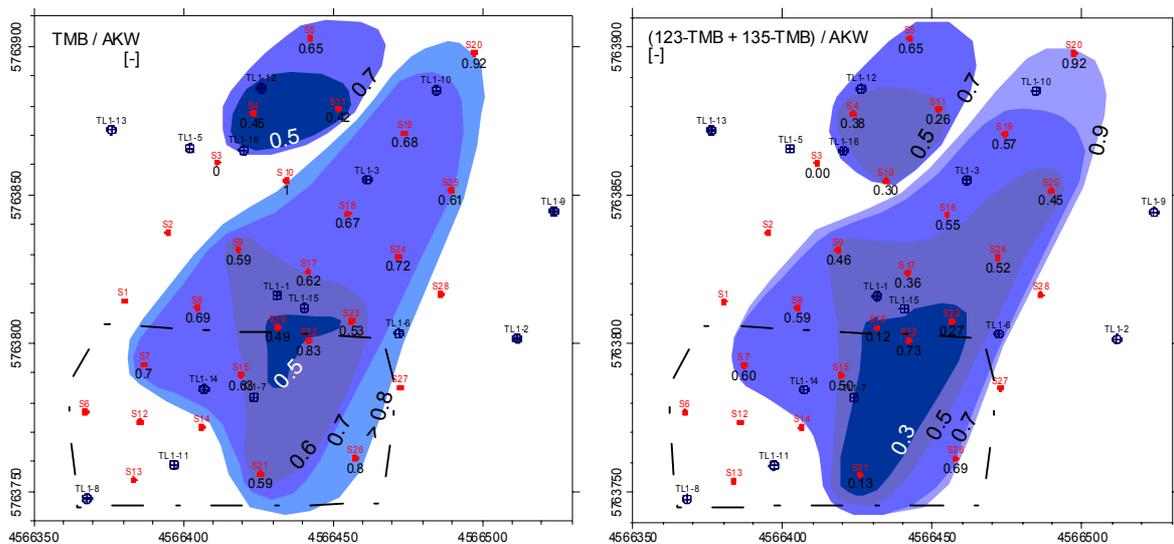


Abbildung 15 Verhältnis der Trimethylbenzole zur Gesamtsumme der monoaromatischen Kohlenwasserstoffe (BTEX, Cumol, TMB) (a) Summe von 124-, 123- und 135-Trimethylbenzol zur Gesamtsumme monoaromatischer Kohlenwasserstoffe, (b) Summe von 123- und 135-Trimethylbenzol zur Gesamtsumme monoaromatischer Kohlenwasserstoffe von der Grundwasserbeprobung März-Mai 2003 anhand von Direct-Push Sondierungen.

Eine ähnliche relative Anreicherung der 1,2,3- und 1,3,5-Trimethylbenzole ließ sich auch in den anderen Grundwasserbeprobungskampagnen feststellen, auch wenn – wie in Abbildung 14 gezeigt – die TMB-Konzentrationen absolut gesehen auch abnehmen mit der Fließstrecke. In Abbildung 16 ist das Verhältnis der beiden schlecht abbaubaren TMB-Isomere zu AKW für zwei schadensherdnahe Messstellen und zwei Messstellen am Fahnenrand aus allen drei Beprobungskampagnen von allen Beprobungsniveaus aufgetragen. Die Mittelwerte dieser Kennzahl an den vier Messstellen zeigen deutlich den Trend zur Anreicherung der beiden TMB-Isomere im Fahnenrandbereich (0.39-0.54) gegenüber dem Schadensherd (0.61-0.78), trotz möglicher Überlagerungen von mehreren Fahnen (s. Kap. 3.3.2.2 und Abbildungen 9.2.5.7 im Anhang), die die hohen Standardabweichungen bedingen könnten.

Als Fazit aus den oberen Betrachtungen lässt sich folgern, dass die Fahne zeitlich stationär und damit räumlich begrenzt ist. Die beobachtete räumliche Begrenzung und damit Abnahme der BTEX+Cumol Konzentrationen muss durch Prozesse zusätzlich zur Dispersion und Diffusion also "echten" NA-Prozesse bedingt sein, sonst wäre keine Anreicherung von schwerer abbaubaren Substanzen zu beobachten. Die Identifizierung und Quantifizierung dieser NA-Prozesse erfolgt im Kap. 4.2. In diesem Zusammenhang bleibt die Frage nach dem Verbleib der schwer abbaubaren Substanzen 1,2,3- und 1,3,5-Trimethylbenzol zunächst offen. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass eine relative Anreicherung nicht bedeuten muss, dass die

angereicherten Substanzen selbst nicht abbaubar sind, sondern lediglich schlechter abbaubar als die verglichenen Substanzen. Die signifikante Abnahme der Konzentrationen auch der beiden TMB-Isomere lässt vermuten, dass NA-Prozesse auch für diese Substanzen wirksam sind. Der Versuch einer Quantifizierung wird im Kap. 4.2 folgen.

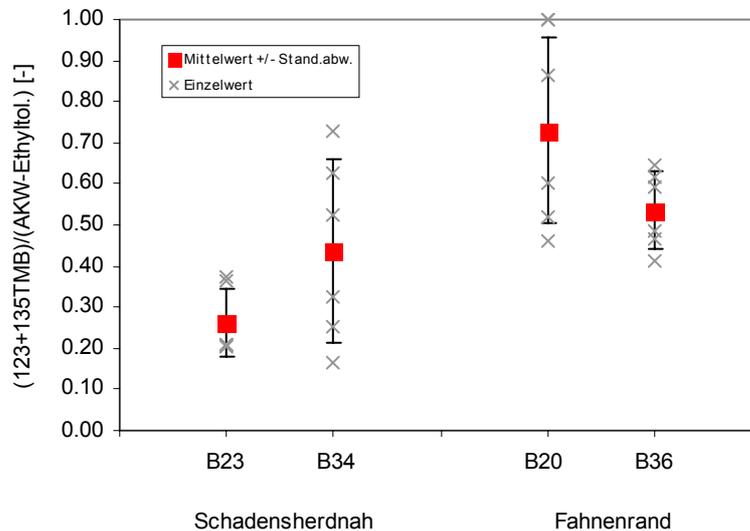


Abbildung 16 Mittelwerte und Einzelwerte des Verhältnisses (1,2,3-TMB + 1,3,5-TMB)/Summe AKW (ohne Ethyltoluole) als Maß für die relative Abreicherung der AKW mit zunehmender Transportstrecke aus den tiefenhorizontierten Grundwasserbeprobungen an den Multilevelmessstellen von Dez. 03, Nov. 04 und Aug.05.

Qualitative Methoden zum Nachweis von NA:

2. Bewertung der räumlichen Schadstoffausbreitung:

- Vergleich zwischen reaktiver und konservativer Stoffausbreitung über relative Anreicherung schlecht oder nichtabbaubarer Substanzen
- Vergleich zwischen reaktiver und konservativer Stoffausbreitung über Bestimmung von konservativer Stoffausbreitung mit Fließgeschwindigkeiten und Beginn des Eintrags **

Hinweise und Empfehlungen:

- Schwierigkeit besteht in der Identifikation nicht- oder schlechtabbaubarer Substanzen bzw. wenn vorhanden, ist es schwierig, für diese NA zu akzeptieren.
- Eintragszeitpunkt ins Grundwasser ist selten bekannt.

4.1.3 Bewertung der Verteilung von Elektronenakzeptoren und geochemischen Bedingungen

Neben der Abnahme der Schadstoffkonzentrationen mit der Distanz ist insbesondere die Abnahme möglicher Elektronenakzeptoren bzw. die Zunahme der Abbauprodukte (im Fall von $\text{FeIII}_s \rightarrow \text{FeII}_{aq}$) ein wichtiger qualitativer Hinweis dafür, dass nicht allein nicht-destruktive Prozesse wie Dispersion, Sorption und Volatilisierung, sondern auch biologischer Abbau zu der beobachteten Konzentrationsabnahme führen. Thermodynamisch ist für die unterschiedlichen Mikroorganismen-Populationen folgende Reihenfolge der Elektronenakzeptoren günstig, wobei der aerobe Abbau gegenüber dem anaeroben nicht nur energetisch günstiger, sondern auch deutlich schneller abläuft (Berry et al., 1997; Wiedemeier et al., 1999):



Für eine Bewertung der Verbreitung und des Verbrauchs an Elektronenakzeptoren standen die Daten von vier Beprobungskampagnen zur Verfügung: die lateral hochauflösende Direct-Push-Probenahme von März-Mai 2003, sowie die drei Probenahmekampagnen an den Multilevel-Grundwassermessstellen entlang von zwei Transekten in Grundwasserströmungsrichtung im Aug. 03, Nov. 04 und Aug.05. An dieser Stelle musste auf die Probenahmekampagne im Aug.03 anstatt der von Dez.03 zurückgegriffen werden, da bei der Nachholbeprobung im Dez.03 keine Ionen analysiert wurden (s. dazu auch Kap. 3.3.2 und Tabelle 4).

Aus der Direct-Push-Beprobung im März-Mai 2003 wurde die horizontale Ausbreitung von Elektronenakzeptoren erstellt (s. Abbildung 9.2.4.1). Die Abnahme der Elektronenakzeptoren Nitrat und Sulfat (Abbildung 9.2.4.1b,d) sowie die Zunahme von Eisen II (Abbildung 9.2.4.1c) zeigen qualitativ, dass mikrobiologischer Abbau von Kerosinkomponenten stattfindet. Dass dieser Abbau zu einer nahezu vollständigen Reduktion einzelner Stoffe führt, zeigen die so genannten „Schatten“ von Elektronenakzeptoren: beispielsweise an den Punkten S27 und S28 wurden keine mono-aromatischen Kohlenwasserstoffe mehr nachgewiesen, hingegen zeigen sowohl Sulfat als auch Nitrat noch reduzierte Konzentrationen verglichen mit dem Hintergrund, sowie Eisen II erhöhte Konzentrationen. Auf eine quantitative Untersuchung des biologischen Abbaus wird in Kapitel 4.2.3 näher eingegangen.

Die Beprobungen an den Multilevel-Messstellen von Aug. 03, Nov. 04 und Aug. 05 bestätigen einerseits die Abnahme der Nitrat und Sulfat-Konzentrationen (s. Abbildungen 9.2.5.8.1 und 9.2.5.8.4 im Anhang) bzw. die Zunahme der FeII/Mn-Konzentrationen (s. Abbildungen 9.2.5.8.2 und 9.2.5.8.3 im Anhang) mit zunehmender Transportstrecke und andererseits das komplexe Muster aus mindestens zwei Fahnen, das sich schon in den Schadstofffahnen zeigte (s. Abbildungen 9.2.5.7.1 bis 9.2.5.7.9 im Anhang). Zeitlich ist ebenso wie bei den Schadstofffahnen keine nennenswerte Veränderung der Elektronenakzeptor-Fahnen zu erkennen. Eine Zonierung im Sinne einer räumlichen Abfolge der oben genannten Abbaureaktionen von der Methanogenese über Sulfatreduktion, Eisen/Mangan-Reduktion, Nitrat-Reduktion hin zum aeroben Abbau mit zunehmender Entfernung vom Schadensherd, wie sie in der Literatur berichtet wurde (Christensen et al., 2000; Wiedemeier et al., 1999), konnte hier nicht beobachtet werden. Vielmehr scheinen alle Reaktionen kleinräumig nebeneinander abzulaufen mit einem Schwerpunkt jeweils in den Schadensherdbereichen um B34 in der Transekte T1 und B23 in der Transekte T2.

Zur Veranschaulichung der Abnahme der Elektronenakzeptoren mit der Distanz bzw. der Zunahme von FeII und MnII als Abbauprodukte der FeIII / MnIV-Reduktion wurden in Abbildung 17 die Einzel- und Mittelwerte der Elektronenakzeptor-Konzentrationen von allen drei Beprobungskampagnen von drei schadensherdnahen Messstellen, zwei Messstellen am Fahnenrand und einer Hintergrund-Messstelle im Zustrom dargestellt. Für Nitrat (Abbildung 17a) und Sulfat (Abbildung 17d) ist eine deutliche Reduktion der Konzentrationen an den schadensherdnahen Messstellen und am Fahnenrand gegenüber dem Hintergrund zu erkennen. So ist Nitrat im Schadensherdbereich und Fahnenrand nahezu nicht mehr bzw. mit mittleren Konzentrationen von 9 bis 12 mg/L vorhanden, gegenüber einem Hintergrund von 22 mg/L. Sulfat weist im Schadensherd mittlere Konzentrationen von 34 bis 54 mg/L auf, am Fahnenrand 70 bis 87 mg/L, während an der Zustrommessstelle im Mittel rund 130 mg/L gemessen wurden. Umgekehrt sieht es mit der Produktion von FeII bzw. Mangan als Indikator für FeIII bzw. MnIV-Reduktion aus (Abbildung 17b und c): während der Hintergrund weder FeII noch Mn aufweist, zeigen die schadensherdnahen Messstellen erhöhte FeII und Mn-Konzentrationen von rund 12-19 mg/L bzw. 5-19 mg/L, bei allerdings hohen Standardabweichungen insbesondere für FeII. Am Fahnenrand sinken die Mn und FeII-Konzentrationen wieder gegenüber dem Schadensherd auf Konzentrationen <5 bzw. <10 mg/L. Die hohen Standardabweichungen von FeII können neben einer räumlich heterogen ablaufenden FeIII-Reduktion durch die Ausfällung

von FeII zu beispielsweise FeS bedingt sein, das durch die Reduktion von Sulfat entstehen kann. Damit ist das FeII nicht mehr im Wasser gelöst und für die Analytik nicht erreichbar.

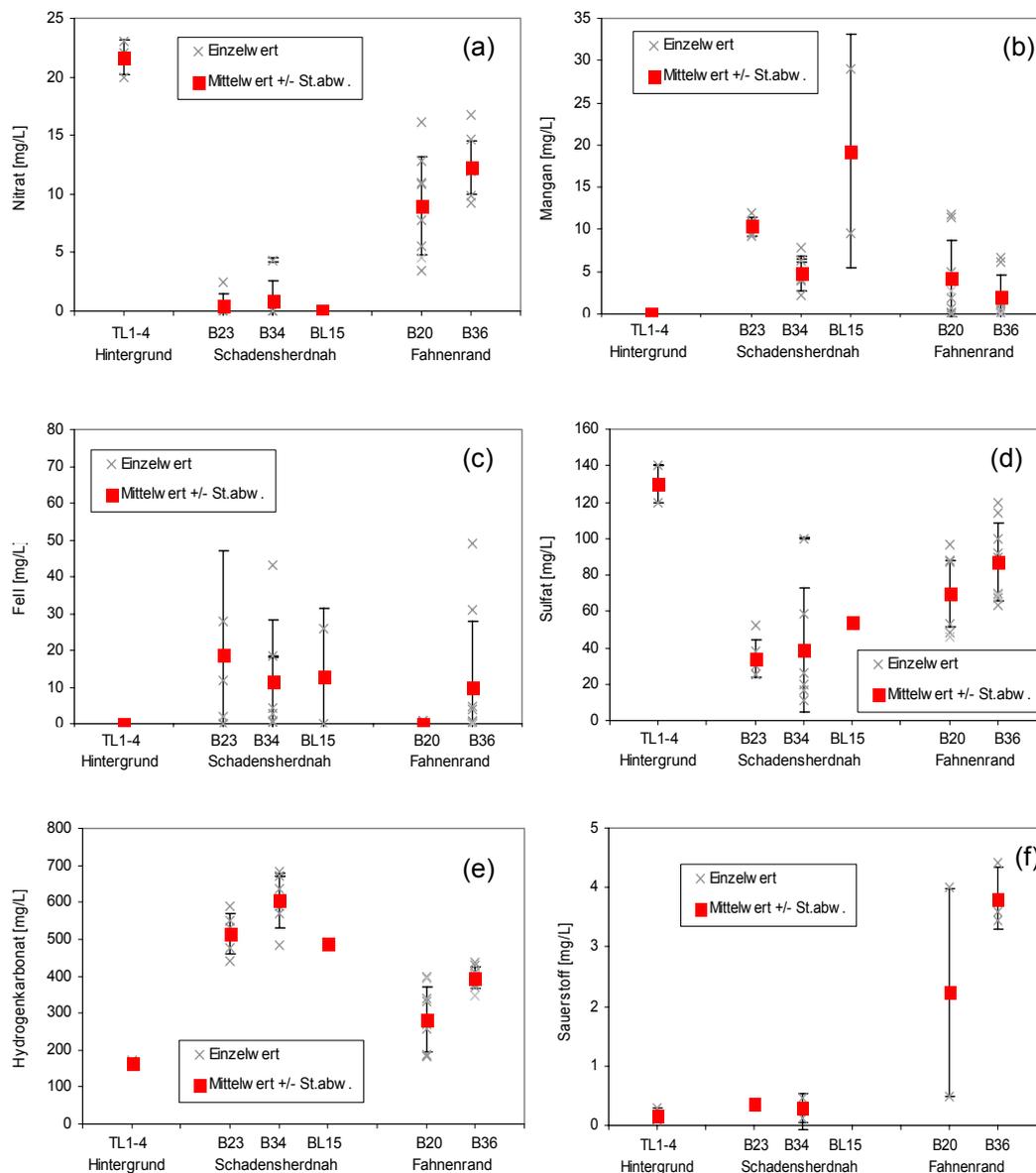


Abbildung 17 Mittelwerte und Einzelwerte von (a) Nitrat, (b) Mangan, (c) Eisen-II, (d) Sulfat, (e) Hydrogenkarbonat und (f) Sauerstoff an einer Hintergrund-Messstelle sowie an schadensherdnahen und –fernen Multilevel-Messstellen basierend auf den Grundwasserbeprobungen im Aug. 03, Nov. 04 und Aug. 05 (Sauerstoff nur im Aug.03 gemessen).

Als Summenparameter für den biologischen Abbau kann das Hydrogenkarbonat (Abbildung 17e) gesehen werden (Wiedemeier et al., 1999), da sowohl durch aeroben als auch anaeroben Abbau CO_2 entsteht, das im Gleichgewicht mit Hydrogenkarbonat steht. Problematisch kann die Beurteilung dieses Parameters sein, wenn die Zunahme des Hydrogenkarbonats gegenüber den Hintergrundwerten nicht signifikant ist bzw. innerhalb der natürlichen Schwankungsbreite liegt. Wiedemeier et al. (1999) gehen davon aus, dass eine HCO_3^- Konzentration, die mehr als doppelt so hoch ist im Vergleich zum Hintergrund, als Indiz für biologischen Abbau gewertet werden kann. Am Tanklager 1 liegt der Hintergrundwert bei 165 mg/L mit einer geringen Standardabweichung von 6 mg/L. Im Schadensherdbereich steigen die Hydrogenkarbonat-Konzentrationen signifikant um einen Faktor von 3-3.6 auf rund 500-600 mg/L an, selbst im Fahnenrandbereich ist sie mit 300-400 mg/L noch rund doppelt so hoch wie der Hintergrund.

Neben den Elektronenakzeptoren für den anaeroben Abbau und Hydrogenkarbonat weisen auch die Sauerstoffkonzentrationen (Abbildung 17f und Abbildung 9.2.5.8.6 im Anhang) sowie die Redox-Werte auf biologischen Abbau hin. Sauerstoff wurde ebenfalls tiefenhorizontiert an den Multilevel-Messstellen mit einer WTW-Sonde direkt im Probenahmestrom in einer luftdichten Durchflussmesszelle während der Beprobungskampagne im Aug.03 gemessen. Anders als Nitrat und Sulfat zeigt Sauerstoff schon Konzentrationen <1 mg/L in der Hintergrundmessstelle TL1-4 und weist damit ähnliche Konzentrationen wie an den Schadensherdnahen Messstellen auf. Am Fahnenrand hingegen ist Sauerstoff mit Konzentrationen zwischen 2-4 mg/L vorhanden. An dieser Stelle sei nochmals darauf hingewiesen, dass die Messstelle TL1-4 eine vollverfilterte konventionelle Messstelle ist, die entsprechend mit anderem Probenahmeequipment (MP1) beprobt wurde. Unterschiede in der äußerst fehleranfälligen Sauerstoffmessung können hierin ihre Gründe haben. Die ebenfalls nicht unkritische Redox-Messung (WTW-Sonde) weist für den Schadensherdbereich und den Fahnenrand übereinstimmend mit der Sauerstoffmessung an den Multilevel-Messstellen auf reduzierende Bedingungen (-60 bis -235mV) bzw. am Fahnenrand auf oxidierende Bedingungen (80 bis 215mV) hin. Die Redoxmessungen an der Hintergrundmessstelle TL1-4 deuten – im Unterschied zu der O_2 -Messung – klar auf oxidierende Verhältnisse (350 bis 519mV).

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die räumliche Verteilung der Elektronenakzeptoren Sauerstoff, Nitrat, Sulfat sowie die wasserlöslichen Abbauprodukte FeII und Mn eindeutige Indizes für biologischen Abbau sind. Desweiteren geben die Zeitreihen keine Anhaltspunkte für eine räumliche Ausdehnung des Reaktionsraumes. Summen- bzw. Proxiparameter wie Hydrogenkarbonat und Redox-Potenzial bestätigen die Beobachtung, dass vor allem im Schadensherdnahen Bereich aber auch in der übrigen Fahne Abbauprozesse stattfinden.

Qualitative Methoden zum Nachweis von NA:

3. Bewertung der Verteilung von Elektronenakzeptoren und geochemischen Bedingungen

- Relative Abnahme oder kompletter Verbrauch von O_2 , NO_3^- , SO_4^{2-} im Schadensherd u. Fahne sowie darüber hinaus (sog. "Schatten")
- Relative Anreicherung von FeII, MnII, HCO_3^- im Schadensherd u. Fahne
- Reduzierte Redoxverhältnisse in Schadensherd u. Fahne (Redox-Messung, H_2 -Messung**)

Hinweise und Empfehlungen:

- Redox-Messung häufig kritisch, zusammen mit O_2 -Messungen belastbarer. Gut geeignet sind H_2 -Messungen zur Bewertung der Redoxverhältnisse, jedoch bis dato keine standardisierte Messtechnik verfügbar.
- Anreicherung von HCO_3^- ab einem Faktor 2 gegenüber Hintergrund belastbarer Indiz für Bioabbau (Wiedermeier et al., 1999).

4.1.4 Mikrobiologische Untersuchungen

Im Zuge des Bioventing-Versuchs, bei dem von Aug. 03 bis Mai 04 an der kombinierten Bodenluft-/Grundwassermessstelle BL15 (s. Abbildung 9.1.1 im Anhang) über 9 Monate hinweg insgesamt ca. 37 Nm³ technischer Sauerstoff in den Kapillarsaum injiziert wurden, wurden insgesamt vier Liner aus dem Kapillarsaum zur Untersuchung der mikrobiologischen Aktivität gezogen. Drei Liner wurden vor Beginn des Bioventing-Versuchs genommen, zwei davon in dem Bioventing-Testfeld um S15 an den beiden Ansatzpunkten S32 und S30 (s. Abbildung 9.1.1 im Anhang) und einer an einer unbelasteten Stelle im Zustrom, S13.

Auf zwei unterschiedlichen festen Nährböden, einem kohlenstoffarmen R2A-Agar und einem kerosinbelasteten Agar, wurden die Anzahl der Mikroorganismen (KBE; koloniebildende Einheit) aus dem Bodeneluat bestimmt. Des Weiteren wurde die Anzahl der anaeroben Mikroorganismen mittels Titerverfahren bestimmt. Alle Proben zeigen eine relativ geringe Anzahl an Mikroorganismen im untersuchten Spektrum. Speziell die Populationen an Kerosin abbauenden Mikroorganismen sind in sehr geringer Zahl vorhanden. Tendenziell ist die Populationsdichte im Kapillarsaum der belasteten Ansatzpunkte S30 und S32 (s. Tabelle 5) etwas höher. Diese relativ geringe mikrobiologische Aktivität kann mit der vergleichsweise geringen Belastung an den beiden Ansatzpunkten zusammenhängen, die erst nach der Bodenprobenahme durch den Messstellenbau an S30 und S32 festgestellt wurde. So wiesen die beiden Messstellen BL30 und BL32 im November 2004 mit 35 bzw. 65 µg/L Summe Monoaromaten im Grundwasser relativ geringe Konzentrationen auf im Vergleich zu den unmittelbar benachbarten Messstellen BL15 und BL31 mit rund 2800 bzw. 5000 µg/L (s. auch 9.2.5.5 im Anhang).

Tabelle 5 Ergebnisse der mikrobiellen Bodenuntersuchung aus Linerproben des Übergangsbereiches GW – Kapillarsaum – ungesättigte Zone; S32 und S30 aus dem Bioventing-Testfeld, S13 als nicht kontaminierte Referenz aus dem Anstrom.

Ansatzpunkt	Teufe [m uGOK]	Bereich	R2A-Agar	Kerosin-Agar	Titer (Anaerob.)
			KBE/g TS	KBE/g TS	ZZ/g TS
S13	19,20-18,50	GW	800	50	23
S13	18,50-18,30	uKap	40	390	23
S32	19,10-18,87	GW	50	50	0
S32	18,87-18,64	uKap	1'200	180	3
S32	18,64-18,13	oKap	160	90	1'100
S30	19,10-18,87	GW	210	10	0
S30	18,87-18,64	uKap	900	0	0
S30	18,64-18,13	oKap	10	20	28

oKap: oberer Kapillarsaumbereich; uKap: unterer Kapillarsaumbereich; GW: Grundwasser

Nach der Aerobisierung durch den Bioventing-Versuch und dem In-situ-Respirations-Test wurde an der Injektionsstelle BL15 eine weitere Bodenprobe aus dem Kapillarsaumbereich genommen und wie oben beschrieben untersucht. Eine erhebliche Zunahme der aeroben Bakterienpopulationen konnte insbesondere im Kapillarsaumbereich festgestellt werden (Tabelle 6), aber auch anaerobe Populationen zeigen gegenüber den Linern an S30 und S32 vor dem Bioventing-Versuch einen deutlichen Zuwachs.

Tabelle 6 Ergebnisse der mikrobiellen Bodenuntersuchung aus Linerproben des Übergangsbereiches GW – Kapillarsaum - ungesättigte Zone nach Beendigung des Bioventing-Versuchs und In-Situ-Respirations-Test an BL15-III.

Ansatzpunkt	Bereich	R2A-Agar	Kerosin-Agar	Titer (Anaerob.)
		[KBE/g TS]	[KBE/g TS]	[KBE/g TS]
BL15-I-1	oKap	12'635	1'594	22
BL15-I-2	oKap	0	116	0
BL15-I-3	oKap	0	20	0
BL15-II-1	oKap	14'108	14'771	454
BL15-II-2	oKap	13'427	11'271	470
BL15-II-3	uKap	855'961	644'375	1'058
BL15-III-1	uKap	92'320	164'232	2'429
BL15-III-2	GW	54'484	40'193	2'233
BL15-III-3	GW	0	9	20

oKap: oberer Kapillarsaumbereich; uKap: unterer Kapillarsaumbereich; GW: Grundwasser

Eine abschließende Beurteilung der unbeeinflussten mikrobiellen Aktivität ist – aufgrund der vermutlich "schlechten" Treffer an S30 und S32 – im vorliegenden Fall schwierig, es liegt aber die Vermutung nahe, dass das Vorkommen und die Populationsdichte von Mikroorganismen und ihrer Aktivität u. a. stark an das Vorhandensein von kohlenstoffhaltigen Substrat gebunden ist und damit ähnlich heterogen verteilt ist wie die Schadstoffe selber.

Auch anhand vieler, räumlich hochauflösender Bodenbeprobungen und entsprechender mikrobiologischer Untersuchungen würden letztlich nur Einzelaussagen getroffen werden, die das tatsächlich vorhandene Abbaupotenzial nur vage beschreiben könnten.

Eine zuverlässige Beurteilung der Nutzung mikrobiologischer in situ Aktivität an einem Standort ließe sich somit am ehesten durch in situ Abbauprobungen (Testfelder) bestimmen. Eine mögliche Variante wurde mit dem Bioventing Versuch und dem Respirometrieversuch aufgezeigt (s. dazu 2. und 3. KORA-Zwischenbericht). Durch eine langanhaltende Aerobisierung der ungesättigten Bodenzone, bei der genügend Zeit für die Überwindung einer "Lag-Phase" gegeben wurde, stieg die Bakterienpopulation sprunghaft an. Dies zeigt das große biologische Potenzial, das vermutlich an jeder Stelle im Aquifer vorhanden ist, und das de facto durch die Abnahme von Schadstoffen und Elektronenakzeptoren (s. Kap. 3.3.2, 4.1.2 und 4.1.3) belegt ist.

Qualitative Methoden zum Nachweis von NA:

4. Bewertung des biologischen Abbaus

- Bestimmung von Zellpopulationen in Bodenmaterial
- Abbauprobungen in Batchversuchen *
- In-situ-Respirometrieversuche
- Isotopenanalysen *

Hinweise und Empfehlungen

- Zellpopulationen sehr fraglich bzgl. Repräsentativität
- Abbauprobungen in Batchversuchen liefern Hinweise über Abbaubarkeit. Übertragung von Abbauraten vom Labor ins Feld muss sorgfältig geprüft werden.
- In-situ Respirometrieversuche nur bedingt repräsentativ für natürlich stattfindenden Bioabbau, da aerobe Bakterienpopulationen einseitig gefördert werden.
- Mit Isotopenanalysen messbare Fraktionierung bei vielen Kohlenwasserstoffen erst nachweisbar ab einem Abbau > rund 70 %.

4.2 Quantitativ

Das Ziel dieses Unterkapitels ist es, die qualitativen Hinweise auf NA, wie sie im vorangegangenen Kap. 4.1 vorgestellt wurden, quantitativ zu untermauern. Hierbei geht es zunächst um eine quantitative Erfassung der Massenbilanzen (Kap. 4.2.1 und 4.2.2): im Sinne des "Inputs" gilt es, die Emission aus dem Schadensherd in das aquatische System Grundwasser sowie das System Bodenluft / Atmosphäre zu bestimmen (Kap. 4.2.1) und zur Bilanzierung der Massenreduktion die Quantifizierung des "Outputs" am unterstromigen Ende des betrachteten Reaktionsraumes (Kap. 4.2.2).

Die darauf folgenden Unterkapitel 4.2.3 bis 4.2.5 widmen sich der Quantifizierung einzelner NA-Prozesse mithilfe analytischer und/oder numerischer Modellwerkzeuge. In Kap. 4.2.6 folgt die Darstellung der Ergebnisse aus der gekoppelten reaktiven Transportmodellierung, die Aufschluss über das charakteristische Transportverhalten verschiedener Schadstoffe und Schadstoffgruppen gibt.

4.2.1 Bestimmung der Emission aus dem Schadensherd

Für die fundierte Beurteilung von Natural Attenuation ist die Quantifizierung der Emission aus dem Schadensherd essenziell. Kerosin, das als organische, nicht-wasserlösliche Phase (LNAPL) vor allem im Kapillarsaum vorhanden ist, wirkt als nachliefernde Quelle für Schadstoffe in der wässrigen wie gasförmigen Phase. Jedoch unterliegt auch das Kerosin, ein Gemisch aus mehr als 100 verschiedenen organischen Substanzen, einer Veränderung durch bevorzugte Lösung und Volatilisierung einzelner Komponenten. Die Erfassung der Emission aus dem LNAPL in die wässrige und gasförmige Phase ist somit eine Funktion der Zeit und ist für die Bewertung von NA nicht zu vernachlässigen. Am Tanklager 1 wurde im Rahmen des KORA Projektes eine Quantifizierungsmethode zur Abschätzung der Emission weiterentwickelt und angewendet (Peter et al., eingereicht), die nicht auf numerische Modellrechnungen angewiesen ist. Hierbei ist zu betonen, dass diese Methode aufgrund ihres einfachen Charakters besonders für den Einsatz in der Praxis viel versprechend ist. Eine komplexere Form zur Quantifizierung der Schadensherdemission ist die numerische Transportmodellierung, die in Kap. 4.2.6 vorgestellt wird.

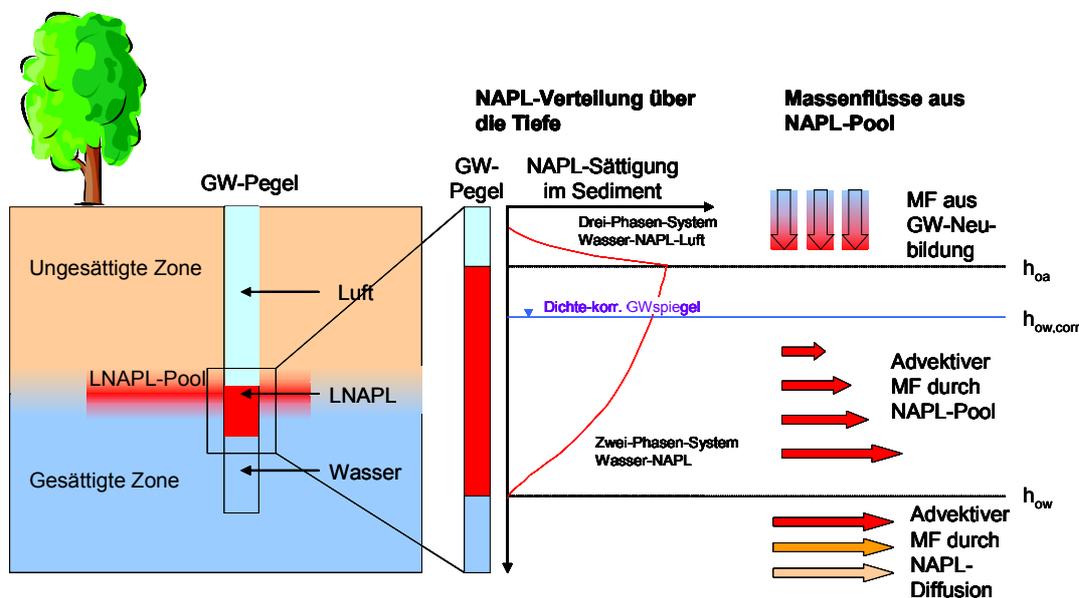


Abbildung 18 Verteilung von LNAPL im Sediment und in einer Grundwassermessstelle, sowie unterschiedliche Massenflüsse vom LNAPL in die wässrige Phase. Die Indizes a, o und w stehen für "air", "oil" und "water".

LNAPL, das sich vertikal durch die ungesättigte Zone und lateral auf dem Kapillarsaum ausgebreitet hat, wird bei stationären Grundwasserverhältnissen einen Zustand der vertikalen Stabilität erreichen. Dieser Zustand ist weniger durch scharfe Grenzen zwischen den Phasen Wasser-LNAPL-Luft gekennzeichnet, als vielmehr durch die gleichzeitige Präsenz von allen drei Phasen (oberhalb des dichte-korrigierten Grundwasserspiegels) bzw. von LNAPL und Wasser (unterhalb des dichte-korrigierten Grundwasserspiegels) in den Porenräumen des Sediments (Farr et al., 1990; Beckett und Huntley, 1998).

Im Unterschied zum Sediment bilden sich in Grundwassermessstellen scharfe Grenzen zwischen den Phasen Luft-NAPL-Wasser (h_{oa} und h_{ow} in Abbildung 18) aus, anhand derer die Verteilung des LNAPLs im Sediment unter Kenntnis bodenphysikalischer und physiko-chemischer Parameter (Van-Genuchten-Parameter, Porosität, Residualsättigung, Oberflächenspannungen) sowie unter Annahme der oben erwähnten stationären Bedingungen errechnet werden kann (Lenhard und Parker, 1990; Farr et al., 1990). Huntley und Beckett (2002) lieferten auf dieser Basis Berechnungsgrundlagen für Massenflüsse (MF) unterhalb des dichte-korrigierten Grund-

wasserspiegels (vgl. Abbildung 18 rechts). Beim advektiven Massenfluss durch das mit LNAPL belastete Sediment erreicht das durchströmende Grundwasser Sättigungskonzentration bei jedoch reduziertem Grundwasserfluss, da die hydraulische Durchlässigkeit gemäß der Van-Genuchten-Beziehung aufgrund des im Sediment vorhandenen LNAPLs reduziert ist (Van Genuchten, 1980). Zum anderen wird ein Massenfluss errechnet, der sich aus der Diffusion von gelösten Stoffen aus dem LNAPL in das Grundwasser ergibt und mit diesem advektiv transportiert wird. Huntley und Beckett (2002) vernachlässigen jedoch den Massenfluss, der sich aus der Grundwasserneubildung ergibt, der je nach Größe der LNAPL-kontaminierten Fläche einen erheblichen Anteil an dem Gesamtmassenfluss aus dem Schadensherd annehmen kann. Da die zwei Phasen LNAPL und Wasser keine scharfe Grenze im Sediment ausbilden, sondern überall sowohl LNAPL als auch Wasser vorhanden ist, kann das perkolierende Neubildungswasser den mit LNAPL-kontaminierten Bereich durchdringen und, so die Annahme, flächendeckend Sättigungskonzentration annehmen.

Basierend auf den nach Lenhard und Parker (1990) zu errechnenden LNAPL-Sättigungsprofilen im Sediment (s. Gleichungen (3) und (4) in Kap. 3.3.1.3) und den Teilmassenflüssen nach Huntley und Beckett (2002) kann der Gesamtmassenfluss, der erstmals den Massenfluss aus der Grundwasserneubildung beinhaltet, wie folgt berechnet werden (ausführliche Herleitung und Beschreibung siehe Peter et al., eingereicht):

$$J_{total,i} = J_{diss,i} + J_{vol,i} = C_{w,i}^{sat} B_p L_p \left(q_{gwr} + \frac{T\rho_r}{L_p} \cdot \bar{q} + \sqrt{\frac{4D_{v,i} n_e q_{gw}}{\pi L_p}} + \frac{C_{a,i}^{sat}}{C_{w,i}^{sat}} \frac{\bar{D}_{ea,i}}{(z^{sur} - z^{P1})} \right) \quad (6)$$

mit

ρ_r	Relative Dichte des LNAPLs
B_p	Breite der LNAPL kontaminierten Zone (quer zur Grundwasserströmungsrichtung)
$C_{a,i}^{sat}$	Sättigungskonzentration des Stoffes i in der Gasphase
$C_{w,i}^{sat}$	Sättigungskonzentration des Stoffes i in der wässrigen Phase
$\bar{D}_{ea,i}$	Effektiver vertikaler Gasdiffusionskoeffizient
$D_{v,i}$	Vertikaler Dispersionskoeffizient
$J_{vol,i}$	Massenfluss des Stoffes i in die Gasphase
$J_{total,i}$	Gesamtmassenfluss des Stoffes i aus dem LNAPL in die wässrige Phase und Gasphase
$J_{diss,i}$	Massenfluss des Stoffes i in die wässrige Phase
L_p	Länge der LNAPL kontaminierten Zone (quer zur Grundwasserströmungsrichtung)
n_e	Transport-wirksame Porosität
\bar{q}	Tiefengemittelter spezifischer Grundwasserfluss
q_{gw}	Spezifischer Grundwasserfluss in der gesättigten Zone
q_{gwr}	Grundwasserneubildungsrate
T	Scheinbare Phasenmächtigkeit in der Grundwassermessstelle
z^{P1}	Höhe des Punktes P_1 über dem Grundwasserspiegel; P_1 markiert den Übergang zwischen dem 2-Phasensystem Wasser-Luft und dem 3-Phasensystem Wasser-NAPL-Luft.
z^{sur}	Flurabstand

Wie aus Gleichung (6) ersichtlich wird, sind zur Berechnung des Gesamtmassenflusses aus dem Schadensherd neben der Schadensherdgeometrie (B , L_p , T , z^{sur}) und den hydraulischen Eigenschaften (q , q_{gwr} , n_e) die stoffspezifischen Sättigungskonzentrationen $C_{w,i}^{sat}$ und $C_{a,i}^{sat}$ notwendig.

In Kap. 3.3.1.2 wurden die Sättigungskonzentrationen anhand des Raoult'schen Gesetzes basierend auf Kerosinanalysen bestimmt sowie anhand von zwei Säulenversuchen mit kerosinkontaminiertem Bodenmaterial Gleichgewichtskonzentrationen ermittelt. Im folgenden werden basierend auf diesen drei Ergebnissen die Massenflüsse aus dem östlichen Schadensherd berechnet. In Tabelle 7 sind die Parameterwerte für die Schadensherdgeometrie sowie die physiko-chemischen Parameter zusammengestellt, auf denen die Berechnungen beruhen.

Tabelle 7 Verwendete Werte für Geometrie des östlichen Schadensherds und hydraulische Parameter am Tanklager 1 zur Berechnung der Gesamtemission aus dem östlichen Schadensherd.

Parameter	Wert	Parameter	Wert
K_s [m s^{-1}]	$1.6 \cdot 10^{-4}$	T [m]	0.3
I [-]	0.000675	B [m]	34
q_{gwr} [mm a^{-1}]	120	L_p [m]	110
n_{tot} [-]	0.38	z_{sur} [m]	19.7
n_e [-]	0.25	ρ_r [-]	0.8
α [m^{-1}]	3.6	σ_{aw} [dynes/cm]	75
n [-]	3.66	σ_{ow} [dynes/cm]	48
α_t [m]	0.005	σ_{ao} [dynes/cm]	27.5

K_s : Gesättigte Hydr. Durchlässigkeit; I : Hydr. Gradient; q_{gwr} : Grundwasserneubildungsrate; n_{tot} : Gesamtporosität; n_e : Transport-wirksame Porosität; α , n : Van Genuchten Parameter; α_t : transversale Dispersivität; T : scheinbare Phasenmächtigkeit gemittelt über alle Messstellen; B und L_p : Breite und Länge des Schadensherds; z_{sur} : Flurabstand; ρ_r : relative NAPL-Dichte; σ_{aw} , σ_{ow} , σ_{ao} : Grenzflächenspannung zwischen Luft-Wasser, NAPL-Wasser bzw. Luft-NAPL.

Die hydraulische Leitfähigkeit K_s wurde nach Hazen aus Siebanalysen ermittelt, der hydraulische Gradient I aus Grundwassergleichenplänen, die Gesamtporosität und effektive Porosität aus ungestörten Bodenproben, die Van Genuchten Parameter wurden aus Sieblinien mit dem Programm Rosetta errechnet (s. Kap. 3.3.1.3). Sofern mehrere Proben bzw. Werte vorlagen, wurde das arithmetische Mittel gebildet. Die Geometrie des Schadensherds (B , L_p , und z^{sur}) ergibt sich entsprechend der Schadensherdabgrenzung, wie sie in Kap. 3.3.1.1 erläutert wurde. Für die scheinbare Phasenmächtigkeit wurde der langjährige Mittelwert (1998-2005) von 0.30 m angenommen, Variationen in der scheinbaren Phasenmächtigkeit werden weiter unten besprochen (s. Kap. 5.1). Weitere Parameter wie die Grundwasserneubildung (IABG, 1995), die relative Kerosindichte (Rachner, 1998) und Grenzflächenspannungen (Irwin et al., 1997) wurden der Literatur entnommen.

Tabelle 8 Berechnete Massenflüsse aus dem Schadensherd summiert über alle analysierten Stoffe basierend auf Gleichgewichtskonzentrationen aus Säulenversuchen (C_{gg}) und Sättigungskonzentrationen (C_{sat}) aus der Kerosinzusammensetzung.

	C_{gg} aus Säulenversuch S16	C_{gg} aus Säulenversuch S34	C_{sat} aus Kerosin TL1-1	Mittelwert
C [mg/L] ¹	5.1	4.8	7.8	5.9
J aus Volatilisierung [g/d]	0.5	0.5	0.8	0.6
J aus Advektion [g/d]	0.4	0.4	0.6	0.5
J aus Diffusion [g/d]	1.5	1.4	2.3	1.8
J aus GW-Neubildung [g/d]	6.2	5.9	9.6	7.2
Gesamter Massenfluss [g/d]	8.6	8.2	13.3	10.1

¹ Summe aller stoffspezifischen Sättigungs- bzw. Gleichgewichtskonzentrationen der folgenden Stoffe: C8-C15 Alkane, BTEX, Isopropylbenzol, Propylbenzol, Ethyltoluole, Trimethylbenzole, 1,2,4,5-Tetramethylbenzol, Naphthalin, Methyl-naphthaline.

In Tabelle 8 sind die errechneten Teilmassenflüsse gemäß Abbildung 18 sowie die Gesamt-massenflüsse für die drei verschiedenen Gleichgewichts- bzw. Sättigungskonzentrationen zusammengestellt. Der Gesamt-massenfluss aus dem Schadensherd variiert je nach angenommener Sättigungskonzentration zwischen rund 8 und 13 g/d, wobei mehr als 70% auf den Teil-massenfluss aus der Grundwasserneubildung entfallen, knapp 20 % auf den Massenfluss aus der Diffusion vom NAPL ins Grundwasser und nur 5 % aus dem Massenfluss, der aus der Advektion durch den Schadensherd stammt, so dass insgesamt 94% des Gesamt-massenflusses in die wässrige Phase gehen. Der Massenfluss bedingt durch Volatilisierung und Diffusion in die Gasphase beträgt rund 6%. Interessant im Zusammenhang der äußerst hohen Sensitivität der Van Genuchten Parameter auf die Schadstoffmasse (s. Kap. 3.3.1.3) ist die unterschiedliche

Sensitivität der Van Genuchten Parameter auf die Schadensherdemission in die Gasphase bzw. die wässrige Phase. Die in Tabelle 7 aufgelisteten Van Genuchten Parameter entsprechen dem Mittelwert für die Sandfraktion der mit Rosetta ermittelten Van Genuchten Parameter. Werden stattdessen der Mittelwert für die Sandfraktion der mit Soilprop berechneten Van Genuchten Parameter oder die experimentell für eine Sandprobe bestimmten Van Genuchten Parameter verwendet (s. auch Tabelle 3 und Abbildung 7), so ändert sich der aktuelle Massenfluss in die wässrige Phase nur um rund 1% (s. Abbildung 19b), während sich der Massenfluss in die Gasphase signifikant ändert: Massenflüsse von 85-100 g/d werden mit den geänderten Van Genuchten Parametern berechnet, was einer Zunahme um einen Faktor 100 entspricht (s. Abbildung 19a). Der Grund für die äußerst hohe Sensitivität der Van Genuchten Parameter auf die Emission in die Gasphase liegt in der Tatsache, dass bei unterschiedlichen Van Genuchten Parametern, wie sie für die Sande gemäß Tabelle 3 ermittelt wurden, die Kapillarsaumhöhen variieren und damit bei gleicher Phasenmächtigkeit im Sediment die berechnete Wasser- und Phasensättigung und auch der Luft erfüllte Porenraum, der die Diffusion in die Bodenluft maßgeblich beeinflusst, variiert: während für die mittleren Van Genuchten Parameter, die mit ROSETTA bestimmt wurden, am oberen Ende der Kerosin kontaminierten Zone nur rund 2% des Porenraumes luftgefüllt sind (d.h. Phasen- und Wassersättigung betragen rund 98%), sind rund 44% des Porenvolumens luftgefüllt unter der Annahme der Van Genuchten Parameter aus SOILPROP. Für die experimentell ermittelten Wasserspannungskurven und mit RETC gefitteten Van Genuchten Parameter ergibt sich für die drei gemessenen Sandproben eine ähnliche Bandbreite. Für die aktuelle Gefährdung des Grundwassers spielt die Unsicherheit der Van Genuchten Parameter eine untergeordnete Rolle, da der Einfluss auf den Massenfluss ins Grundwasser gering ist, jedoch ist deren Einfluss auf die Berechnung der Schadstoffmasse (s. Kap. 3.3.1.3) und damit auf die Lebensdauer (s. Abbildung 19b und Kap. 5.1) hoch und somit für die prognostizierte Dauer der Grundwassergefährdung von Bedeutung.

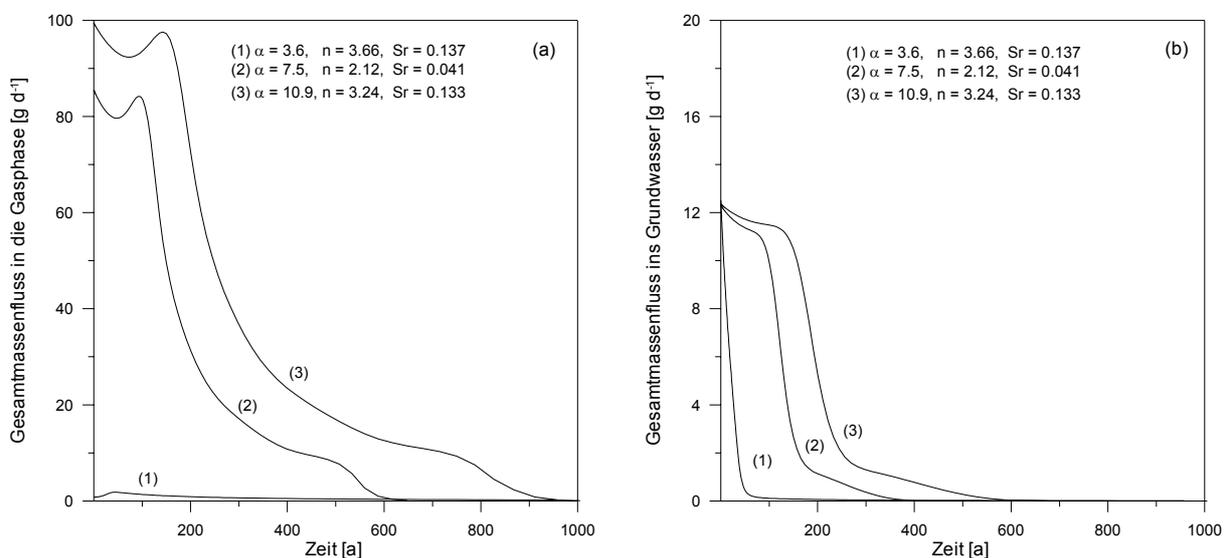


Abbildung 19 Einfluss der Van Genuchten Parameter auf den Gesamtmassenfluss (Summe aller identifizierten Substanzen) (a) in die Gasphase und (b) in das Grundwasser.

Unabhängig von den Van Genuchten Parametern wird der Massenfluss in die wässrige Phase klar von dem Teilmassenfluss aus der Grundwasserneubildung dominiert. Diese Dominanz erklärt sich aus der großen Kontaktfläche zwischen dem vertikal nach unten gerichteten Fluß q_{gwr} und der lateralen NAPL-Fläche $B \cdot L_p$. Die entsprechende Kontaktfläche beim Massenfluss aus Advektion ist die Fläche $B \cdot 0.8T$ und damit in aller Regel ein Bruchteil der Kontaktfläche für den

Grundwasserneubildungsfluss. Selbst ein um zwei Größenordnungen größerer spezifischer Grundwasserfluss ($q_{gw} = 1.1 \cdot 10^{-7}$ m/s) gegenüber dem Grundwasserneubildungsfluss ($q_{gwr} = 3.8 \cdot 10^{-9}$ m/s) ändert die Dominanz des Massenflusses aus Grundwasserneubildung nicht. Erst eine dramatische Reduzierung der Grundwasserneubildung und/oder der lateralen NAPL-Ausbreitung könnte den Gesamtmassenfluss signifikant verringern, ersteres führt jedoch gleichzeitig zu einer Verlängerung der Lebenszeit des Schadensherds (s. Abbildung 20 und Kap. 5.1). Der Einfluss der Grundwasserneubildung auf den Gesamtmassenfluss ins Grundwasser wird aus Abbildung 20 deutlich: Eine Reduzierung der Grundwasserneubildung von 120 mm/a auf 40 mm/a reduziert den Massenfluss von 12.3 g/d auf rund 3 g/d, verlängert jedoch die Lebenszeit von einigen Zehner-Jahren auf wenige Hunderte von Jahren. Umgekehrtes gilt entsprechend.

Wird angenommen, dass das Grundwasserneubildungswasser im nördlichen Bereich des Tanklagers 1 durch die Schluff/Tonschichten in der ungesättigten Zone gesammelt und entsprechend der in Abbildung 9.1.2 im Anhang dargestellten Neigung nach Norden abgeführt wird, so erfährt nur 40 % der Schadensfläche eine Grundwasserneubildungsrate von 120 mm/a, während der übrige Schadensherd keiner oder nur geringer Grundwasserneubildung ausgesetzt ist. Entsprechend würde sich der Gesamtmassenfluss ins Grundwasser von rund 12 g/d auf rund 7 g/d reduzieren.

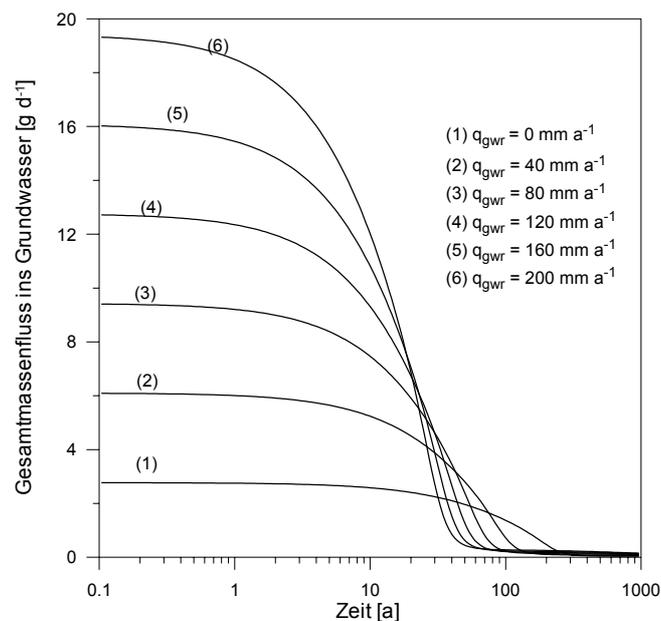


Abbildung 20 Abhängigkeit des Gesamtmassenflusses ins Grundwasser von der Grundwasserneubildung (aus Peter et al., eingereicht).

Wird der Massenfluss ins Grundwasser stoffspezifisch betrachtet (die Werte in Tabelle 8 stellen Summen über alle identifizierten Substanzen dar), so spiegelt sich entsprechend der Sättigungskonzentrationen, wie sie in Kap. 3.3.1.2 vorgestellt wurden, die Dominanz der Xylol-, Trimethylbenzol- und Ethyltoluol- gegenüber: rund 4 g/d Xylol emittieren vom Schadensherd ins Grundwasser, 3.5 g/d Trimethylbenzol und 3.2 g/d Ethyltoluol. Die übrigen rund 2 g/d verteilen sich v.a. auf die übrigen Monoaromaten, während die Summe der Alkane nur 0.4 g/d ausmacht.

Methoden zur Bestimmung der Emission aus dem (LNAPL-) Schadensherd:

- Analytische Berechnung von Fluidsättigungsprofilen und Berechnung der Massenflüsse über Raoult'sches Gesetz
- Numerische Berechnung der Kerosinausbreitung und Emission mit Mehrphasenmodell *
- Säulenversuche / Tankexperimente * und Extrapolation auf den Feldmaßstab **

Hinweise und Empfehlungen

- Große Parameterunsicherheiten bei der Bestimmung von Van Genuchten Parametern und daraus resultierende erhebliche Ergebnisunsicherheit bei der Emission in die Bodenluft, mäßig-geringe Ergebnisunsicherheit bei der Emission ins Grundwasser.
- Vereinfachende Annahmen müssen getroffen werden für die analytische Berechnung der Emission (stationäre hydr. Bed., keine Berücksichtigung der Residualsättigung des NAPLs od. Hysterese der Sättigungsprofile etc.)
- Num. Mehrphasenmodellierung hoch komplex, NAPL-Ausbreitung extrem sensitiv auf heterogene Kf-, Porositätsverteilungen -> deterministische Simulationen im Feldmaßstab nicht realistisch, stochastische Herangehensweisen notwendig. Vereinfachende Annahmen: Mehrkomponentengemisch der org. Phase wird (in Compflow) durch Einkomponentengemisch angenähert.
- Säulenversuche liefern "Gleichgewichtskonzentrationen" wie sie im Schadensherd auftreten können, Extrapolationen auf den Feldmaßstab mit sehr hoher Unsicherheit behaftet. 2D-Tankexperimente weisen selbst unter kontrollierten Bed. sehr hohe Schwankungsbreiten der Emission auf, hinzu kommen die Unsicherheiten bei der Extrapolation in den Feldmaßstab.

4.2.2 Bestimmung von Schadstofffrachten im Grundwasser

Um die Reduktion der Schadstoffmasse im Grundwasser zu beurteilen, wurden am unterstromigen Ende des Reaktionsraumes Schadstofffrachten oder Massenflüsse berechnet. Eine Gegenüberstellung mit den Massenflüssen aus dem Schadensherd erlaubt dann eine Abschätzung der Massenreduktion, die in den Kap. 4.2.3 bis 4.2.5 den verschiedenen potenziellen NA-Prozessen zugeordnet wird.

Grundsätzlich können Schadstofffrachten im Grundwasser mit zwei verschiedenen Methoden bestimmt werden: zum einen mit der sog. Integralen Erkundungsmethode (z.B. Teutsch et al., 2000; Peter et al., 2004; Bauer et al., 2004), bei der ein oder mehrere Brunnen entlang einer Kontrollebene, die quer zur Strömungsrichtung ausgerichtet ist, über einen längeren Zeitraum gepumpt und beprobt werden. Das beprobte Grundwasser kommt – entsprechend der räumlichen Ausdehnung der Isochronen – von einem immer größeren Einzugsbereich um den Brunnen und hat damit zunehmend mehr von dem heterogenen Aquifer "gesehen", ohne dass diese genauer bekannt sein müsste. Aus dem zeitlichen Konzentrationsverlauf im beprobten Grundwasser kann unter Kenntnis der hydraulischen Bedingungen invers die räumliche Konzentrationsverteilung an der Kontrollebene errechnet werden und daraus Massenflüsse bestimmt werden.

Die zweite Methode zur Bestimmung von Schadstofffrachten ist die sog. "Groundwater Fence" Methode (Borden et al., 1997; King et al., 1999; Bockelmann et al., 2003), bei der entlang einer Kontrollebene sowohl vertikal als auch horizontal in einem dichten Raster Schadstoffkonzentrationen und spezifische Grundwasserflüsse gemessen werden, die dann anhand eines Polygonnetzes auf die Kontrollebenenfläche interpoliert werden. Aufgrund der meist sehr heterogenen

Schadstoffverteilung ist ein enges Raster an Beprobungspunkten notwendig, um eine verlässliche Aussage zur Schadstofffracht zu erhalten.

Entsprechend der "Groundwater Fence" Methode wird der Massenfluss an einer Kontrollebene folgendermaßen berechnet:

$$J_w = \sum_i (A_i \cdot q_{gw,i} \cdot C_{w,i}) \quad (7)$$

wobei i ein Polygon der Fläche A_i ist, über das der spezifische Grundwasserfluss q_{gw} und die Schadstoffkonzentration im Wasser C_w konstant angenommen werden.

Da im Rahmen des KORA-Projektes am Tanklager 1 ursprünglich nicht die Bestimmung von Schadstofffrachten am unterstromigen Rand der Schadstofffahne vorgesehen war, wurden die Massenflüsse anhand der zweiten Methode bestimmt, jedoch standen für die zwei betrachteten Kontrollebenen nur jeweils zwei Messstellen zur Verfügung. Für die obere Kontrollebene sind dies die beiden Multilevel-Messstellen B20 und B36, die untere Kontrollebene wurde über die Messstellen TL1-17 und TL1-18 definiert (s. auch Abbildung 9.1.1 im Anhang). Für A_i wurde die Länge der Filterstrecke(n) multipliziert mit einer Kontrollebenenbreite von 25 m angenommen, q_{gw} wurde – aufgrund mangelnder tiefenhorizontierter Daten – konstant mit $1.1 \cdot 10^{-7}$ m/s angenommen (s. auch Kap. 4.2.1) und C_w tiefengemittelt entsprechend der Ergebnisse aus den drei Beprobungskampagnen (s. Tabelle 9).

Tabelle 9 Errechnete Massenflüsse am unterstromigen Ende des Reaktionsraumes, an den Kontrollebenen B20-B36 und TL1-17-TL1-18.

		Aug.03/Dez.03 ¹	Nov 04	Aug 05
Mittl. AKW Konzentration [$\mu\text{g/L}$] ²	B20	2.3	8.9	26.7
	B36	0.0	19.7	22.2
	TL1-17	0.1	0.0	0.0
	TL1-18	0.0	0.3	0.0
Spez. Massenfluss [$\text{mg}/(\text{d m}^2)$]	B20	0.0	0.1	0.3
	B36	0.0	0.2	0.2
	TL1-17	0.0	0.0	0.0
	TL1-18	0.0	0.0	0.0
Massenfluss [mg/d]	B20	0.9	3.4	10.1
	B36	0.0	7.5	8.4
	B20+B36	0.9	10.9	18.6
	TL1-17	0.4	0.0	0.0
	TL1-18	0	0.9	0
	TL1-17+TL1-18	0.4	0.9	0.0

1) Die ML-Messstellen B20 und B36 wurden im Dez.03 beprobt, die Messstellen TL1-17 und TL1-18 im Aug.03.

2) AKW = Summe aus BTEX, Cumol, Trimethylbenzolen und Ethyltoluolen.

Die berechneten Schadstoffmassenflüsse für die Summe der monoaromatischen Kohlenwasserstoffe (Summe aus BTEX, Cumol, Trimethylbenzolen und Ethyltoluolen) variieren an der Kontrollebene B20 – B36 zwischen rund 1 mg/d und 19 mg/d, wobei zeitlich eine Zunahme der Massenflüsse festzustellen ist. Diese Massenflusszunahme ist nach Auffassung der Autoren nicht überzubewerten, da die Größenordnung der Schadstoffkonzentrationen, die hinter diesen Berechnungen stehen, für die Einzelsubstanzen meist nahe der Nachweisgrenze liegen. Die Variabilität der Schadstoffkonzentrationen im unteren Konzentrationsbereich wurde in Kap. 4.1.2 und 4.1.3 näher diskutiert.

An der zweiten Kontrollebene TL1-17 und TL1-18 wurden Massenflüsse zwischen 0 und 1 mg/d errechnet.

Trotz dieser sehr unsicheren Datenlage an beiden Kontrollebenen kann eine deutliche Abnahme der Schadstoffmassen vom Schadensherd (rd. 10'000 mg/d) bis zu den beiden Kontrollebenen (0-20 mg/d) um drei bis vier Größenordnungen festgestellt werden. Selbst wenn die Unsicherheit

des Massenflusses aufgrund der Datenlage bzw. der als nicht ausreichend betrachteten Datendichte ein bis zwei Größenordnungen betragen würde, würde eine Reduktion von Schadstoffmasse stattfinden.

Methoden zur Bestimmung von Schadstofffrachten im Grundwasser:

- "Groundwater Fence" Methode mit Bestimmung von (a) Konzentrationen, (b) Kf-Werten * und (c) hydr.Gradienten ** über die Tiefe und Breite
- Immissionspumpversuche **

Hinweise und Empfehlungen

- "Groundwater Fence" Methode liefert dann verlässliche Werte, wenn der Abstand zwischen den Interpolationspunkten im Vergleich zur Korrelationslänge der heterogen verteilten Parameter gering ist. Tiefenhorizontierte Beprobungen sollten gegeben sein, nach Möglichkeit eine tiefenhorizontierte Bestimmung der Kf-Werte (z.B. IL-Logging mit DP-Technik, Slugtests, Siebanalysen etc.). Hydr. Gradienten können i.d.R. nur als Mittelwerte über die Kontrollebene angegeben werden. An heterogenen Standorten ist eine sehr hohe Messstellendichte für eine verlässliche Bestimmung der Schadstofffrachten notwendig.
- Immissionspumpversuche in geringdurchlässigen sowie sehr mächtigen Aquiferen unpraktikabel, da die Pumpdauern sehr lang werden, damit die Betriebskosten. Ansonsten Bestimmung repräsentativer Frachten möglich, wenn die Strömungssituation gut bekannt ist.

4.2.3 Bestimmung des biologischen Abbaus

Um den biologischen Abbau quantitativ zu erfassen, wurden mehrere Ansätze verfolgt. Zum einen wurden stoffspezifische Abbauraten erster Ordnung bestimmt (Kap. 4.2.3.1), die einen relativen Vergleich der Abbaubarkeit der Stoffe untereinander erlauben sowie als Eingangsgröße für analytische und/oder numerische Transportsimulationen dienen. Zum anderen wurden Massenbilanzen der Elektronenakzeptoren errechnet, über deren Verbrauch summarisch die Masse an abgebauten Kohlenwasserstoffen abgeschätzt werden kann (Kap. 4.2.3.2). Der dritte Ansatz den biologischen Abbau zu quantifizieren ist die reaktive Transportmodellierung, die eine gekoppelte Betrachtung der verschiedenen Prozesse ermöglicht (Kap. 4.2.6).

4.2.3.1 Ermittlung von Abbauraten aus Felddaten

Zur quantitativen Berechnung von stoffspezifischen Abbauraten wurde die Tracer-Korrekturmethode nach Wiedemeier et al. (1995) angewendet. Wie in Kap. 4.1.2 erläutert, ist die relative Anreicherung von schlecht abbaubaren Substanzen wie 2 der 3 Trimethylbenzol-Isomere gegenüber BTEX Substanzen ein Hinweis auf die Abbaubarkeit von BTEX. Da konservative Substanzen gleichermaßen nicht-destruktiven Prozessen wie Dispersion und u.U. auch Sorption unterliegen, können diese Effekte für abbaubare Substanzen wie BTEX über die folgende Korrektur mit Hilfe der beobachteten Konzentrationsabnahme der inerten Stoffe (hier 1,2,3- bzw. 1,3,5-TMB) zwischen zwei Brunnen A und B berücksichtigt werden:

$$C_B^{BTEX} = C_A^{BTEX} \cdot \frac{C_A^{TMB}}{C_B^{TMB}} \quad (8)$$

Aus den auf diese Weise korrigierten Konzentrationsprofilen entlang einer Transekte werden Abbauraten erster Ordnung ermittelt. Hierbei wurden insgesamt vier Beprobungskampagnen verwendet, zum einen die Grundwasserbeprobung, die während der flächendeckenden Geoprobe-Sondierung im Frühjahr 2003 durchgeführt wurde, und zum anderen die drei Beprobungen der Multilevel-Messstellen im Dez. 03, Nov. 04 und Aug. 05. Aus der Direct-Push-

Beprobung wurde die horizontale Fahnausbreitung ermittelt (s. auch Kap. 3.3.2.1 und Abbildung 9.2.4.1 im Anhang), so dass entlang der horizontalen Fahnenmitte oder "plume centerline" die Abbauraten bestimmt wurden (grüne Kreuze in Abbildung 21). Diesen Abbauraten wurden die Abbauraten gegenübergestellt, die sich aus der horizontalen und vertikalen Fahnenmitte entsprechend der Beprobungen an den Multilevel-Messstellen ergeben. Hier wurden an einer Transekte die jeweils höchsten Konzentrationen an einer ML-Messstelle für die Auswertung der Abbauraten verwendet (blaue Kreuze in Abbildung 21). In Abbildung 21 sind die stoffspezifischen Abbauraten sowohl aus der horizontalen als auch der vertikalen Fahnenmitte und die Mittelwerte dargestellt. Ethylbenzol, Cumol und die Ethyltoluole weisen etwas niedrigere Abbauraten auf gegenüber Toluol und den Xylolen. Für Benzol konnte nur bei einer Beprobungskampagne (Nov.04) eine Abbaurate bestimmt werden, so dass die Unsicherheit im Sinne einer Standardabweichung nicht ermittelt werden konnte. Im Vergleich mit Literaturwerten liegen diese Abbauraten alle im unteren Bereich bisher berichteter Raten (Suarez & Rifai, 1999).

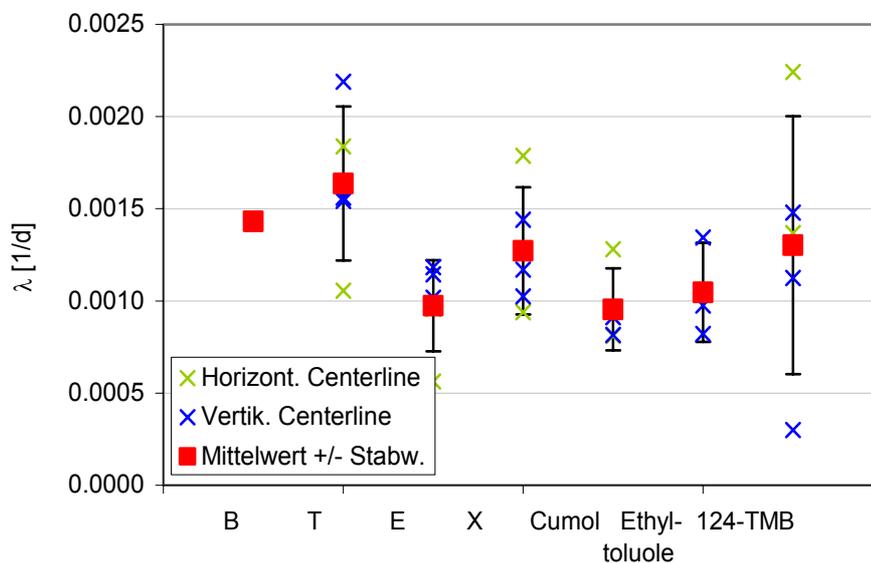


Abbildung 21 Stoffspezifische Abbauraten nach der Tracer-Korrektur-Methode basierend auf vier verschiedenen Beprobungskampagnen, Erläuterungen siehe Text.

Die Tatsache, dass zwei der drei TMB-Isomere schlecht bzw. schlechter abbaubar sind als die übrigen Monoaromaten, hilft einerseits bei der Bestimmung von Abbauraten den Einfluss anderer nicht-destruktiver Prozesse herauszurechnen, andererseits stellt sich die Frage nach dem Verbleib von jenen beiden Isomeren. In der Literatur gibt es einige Laborstudien über die Abbaubarkeit von Trimethylbenzolen, vor allem jedoch zur Abbaubarkeit von 1,2,4-Trimethylbenzol, das sowohl unter aeroben (Höhener et al., 2003) als unter anaeroben Bedingungen (Hutchins et al., 1991; Häner et al., 1997; Zheng et al., 2002) abbaubar ist. Richnow et al. (2003) zeigte anhand von $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenanalysen, dass 1,2,4-TMB unter Feldbedingungen mit abnehmenden Konzentrationen zunehmend fraktioniert, was ein Hinweis auf biologischen Abbau ist. Sowohl die Labor- als auch die Feldstudien aus der Literatur passen somit ins Bild zum Verhalten von 1,2,4-TMB am Tanklager 1, das auch als abbaubar eingestuft wird.

Schwieriger wird es bei der Beurteilung der Abbaubarkeit von 1,2,3- und 1,3,5-TMB, über das in der Literatur insgesamt sehr viel weniger berichtet wird. Häner et al. (1997) berichten, dass 1,3,5-TMB unter N_2O -reduzierenden Bedingungen in Mikrokosmenstudien von Anreicherungs-

kulturen abgebaut wird, während 1,2,3-TMB nicht abbaubar ist. In ähnlicher Weise berichten Nanny et al. (2004) von anaeroben Abbau des 1,3,5-TMBs. Robertson et al. (2000) hingegen stellen fest, dass 1,3,5-TMB den Abbau von anderen Monoaromatischen Kohlenwasserstoffen bei Konzentrationen $> 100\mu\text{Mol/L}$ ($=12\text{ mg/L}$) verhindert bzw. das Zellwachstum der abbauenden Mikroorganismen hemmt. Richnow et al. (2003) analysierten auch $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopen des 1,3,5-TMBs im Feld und stellten keine signifikante Fraktionierung fest, konnten jedoch im unteren Konzentrationsbereich, in dem die größte Fraktionierung zu erwarten wäre, aufgrund technischer Limitationen keine Isotopenanalysen durchführen. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass bisher kein Abbau von 1,2,3-TMB nachgewiesen wurde, während 1,3,5-TMB uneinheitlich als abbaubar bzw. nicht abbaubar eingestuft wird. Wiedemeier et al. (1995) und Aronson & Howard (1997) erwähnen, dass die Abbaubarkeit des 1,3,5-TMBs unter anaeroben Bedingungen standortspezifisch ist und deshalb vor Ort bestimmt werden muss.

Qualitative Hinweise auf einen – im Vergleich zu den BTEX-Substanzen schlechteren bzw. langsameren – Abbau von 1,2,3- und 1,3,5-TMB liefert die signifikante Abnahme der Konzentrationen (s. Kap. 3.3.2 und Abbildungen 9.2.5.7.7 und 9.2.5.7.8 im Anhang). Ob dieser Abbau möglicherweise vor allem am (oberen) Fahnenrand durch O_2 -reiches Grundwasserneubildungswasser aerob abläuft, kann an dieser Stelle nur vermutet werden. Da die o.g. Tracer-Korrekturmethode auf die beiden TMB-Isomere nicht angewendet werden kann, wurden hier die Methode nach Buschek & Alcantar (1995) angewendet, die zwar nach Bauer et al. (2005; 2006) im Vergleich zur Tracer-Korrekturmethode schlechtere Resultate liefert, aber im vorliegenden Fall bei der derzeitigen Datenlage als einzige Möglichkeit angesehen wird, den Abbau von 1,2,3- und 1,3,5-TMB im Sinne einer Rate zu quantifizieren. Nach Buschek & Alcantar (1995) wird eine eindimensionale Transportgleichung an die beobachteten Konzentrationsprofile angefitet, unter der Annahme longitudinaler Dispersivität und Gleichgewichtssorption (Retardationsfaktoren s. Kap. 4.2.4). Es ergeben sich Abbauraten für 1,2,3- und 1,3,5-TMB von 0.0001 bzw. 0.0003 1/d, die somit rund eine Größenordnung geringer sind als die Abbauraten für BTEX und 1,2,4-TMB.

Zur Unterstützung des Nachweises des Abbaus der 1,2,3- und 1,3,5-TMB-Isomere könnten $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenanalysen herangezogen werden, wobei eine Quantifizierung des Abbaus aufgrund bislang nicht ermittelter Fraktionierungsfaktoren auch hiermit zum jetzigen Stand der Forschung nicht möglich wäre.

4.2.3.2 Ermittlung der Gesamtoxidationskapazität und der Abbauleistung verschiedener TEAPs

Eine weitere quantitative Methode zur Beurteilung des biologischen Abbaus und zugleich der Bedeutung verschiedener Elektronenakzeptoren beim Abbau von BTEX ist die Bilanzierung des Verbrauchs an Elektronenakzeptoren und die nachfolgende Berechnung der umgesetzten Masse an BTEX. Anders als in Wiedemeier et al. (1999) vorgeschlagen, der lediglich die minimale, im Schadensherd angetroffene Konzentration eines Elektronenakzeptors zur Hintergrundkonzentration in Beziehung setzt (s. dazu Abbildung 17), wurde im Rahmen dieses Projekts eine dreidimensionale Interpolation der Elektronenakzeptoren durchgeführt, um die Gesamtabnahme des jeweiligen Elektronenakzeptors im Schadensherd und der Schadstofffahne zu erfassen. Hierzu wurden die Konzentrationen von den flächendeckenden Direct-Push-Sondierungen sowie von der Beprobung der Multilevelmessstellen im August 2003, die eine Tiefenverteilung der Konzentrationen lieferten, herangezogen. Die Interpolation der Konzentrations-Isolinien des jeweiligen Elektronenakzeptors erfolgte im dreidimensionalen Raum von Hand und stellt sicherlich nur eine Abschätzung des Gesamtverbrauchs an Elektronenakzeptoren dar, die jedoch aussagekräftiger ist als die genannte Methode nach Wiedemeier et al. (1999), da der gesamte Reaktionsraum mit einbezogen wurde.

Tabelle 10 Bilanzierung der verbrauchten Elektronenakzeptoren (EA) bzw. der produzierten Reaktanten anhand von interpolierten dreidimensionalen Konzentrations-Isolinien sowie errechnete äquivalente Massen von abgebauten BTEX.

	Masse verbrauchter bzw. produzierter EA [kg]	Äquivalente abgebaute BTEX-Masse [kg]	Relativer Anteil am BTEX-Abbau [%]
O ₂	32	10	19
Nitrat	50	10	19
Eisen II	19	1	2
Sulfat	154	33	60
Gesamt		54	100

In Tabelle 10 ist die Bilanz der verbrauchten Elektronenakzeptoren (EA) bzw. im Fall der Eisenreduktion die produzierte Menge an Eisen(II) dargestellt und die sich daraus ergebende äquivalente Masse an abgebauten BTEX. Hierzu wurden die in Wiedemeier et al. (1999) angegebenen EA-BTEX-Verhältnisse verwendet, die auf der Stöchiometrie der einzelnen Abbaureaktionen basieren. Es ergeben sich relative Anteile der einzelnen Elektronenakzeptor-Reaktionen am Gesamt-BTEX-Abbau. Wie von den meisten Mineralölstandorten zu erwarten, dominiert der Sulfatabbau mit rund 60% den BTEX-Abbau, gefolgt von Sauerstoff und Nitrat mit jeweils knapp 20%. Eisen(III) Reduktion spielt mit rund 2 % eine untergeordnete Rolle beim Schadstoffabbau.

Die ermittelte Masse abgebauter BTEX-Stoffe (oder anderer Kohlenwasserstoffe, die ein ähnliches stöchiometrisches Verhältnis zu den EA aufweisen) ist als zeitlich kumulativ stattgefundenener Bioabbau zu verstehen. So könnte unter der Annahme, dass sämtliche aus dem Schadensherd gelösten Substanzen abgebaut wurden, anhand der Emission aus dem Schadensherd (rd. 7-10 g/d) und der bisher insgesamt abgebauten Schadstoffmasse (54kg) das Alter des Schadensfalles mit rund 15-20 Jahren abgeschätzt werden, was eher am unteren Ende einer realistischen Abschätzung des Schadensalters aber innerhalb einer plausiblen Größenordnung liegt.

Methoden zur Bestimmung des biolog. Abbaus:

- Abbauraten aus Felddaten und Abbauxperimenten *
- Quantifizierung der stattgefundenen Gesamtoxidationsleistung über Bilanzierung des Elektronenakzeptorverbrauchs
- Isotopenanalysen und Quantifizierung des Abbaus im Feld *
- Kombination von Immissionspumpversuchen und Isotopenanalysen **

Hinweise und Empfehlungen

- Zur Bestimmung von Abbauraten aus Felddaten gibt es verschd. Methoden; ein Vergleich der Methoden anhand synthetischer Modellbeispiele zeigt die Überlegenheit der Tracer-Korrektur-Methode nach Wiedemeier (1995) (Bauer et al., 2006).
- Bilanzierung des Elektronenakzeptorverbrauchs erlaubt eine kumulative Ermittlung des stattgefundenen Bioabbaus, ist jedoch nicht stoffspezifisch. Eine Gewichtung der verschd. Elektronenakzeptoren (EA) am Gesamtabbau ist möglich. Unsicherheiten resultieren in der räumlichen (3D-)Interpolation der EA-Konzentrationen.
- Isotopenanalysen erlauben in Kombination mit Fraktionierungsfaktoren aus Laborversuchen eine relative Bestimmung des stattgefundenen Abbaus; bei Kenntnis einer Querkonzentration kann der absolute Bioabbau quantifiziert werden, jedoch unter Vernachlässigung weiterer NA-Prozesse. Neueste Lit. hierzu: (Kopinke et al., 2005), (Abe and Hunkeler, 2006), (Mak et al., submitted).

4.2.4 Bestimmung der Sorption und analytische Berechnung von maximalen Fahnenlängen

Sorption von organischen Substanzen findet vor allem am organischen Material des Aquifers statt, weshalb der Verteilungskoeffizient K_d zwischen gelöster C_w und sorbierter Form C_s als Funktion des Gehalts an organischer Substanz f_{oc} beschrieben werden kann:

$$K_d = \frac{C_s}{C_w} = f_{oc} \cdot K_{oc} \quad (9)$$

wobei der K_{oc} der Verteilungskoeffizient im organischen Kohlenstoff ist und nach der empirischen Beziehung von Karickhoff et al. (1979) über den Oktanol-Wasser-Koeffizienten K_{ow} bestimmt werden kann:

$$\log K_{oc} = \log K_{ow} - 0.21 \quad (10)$$

Aus dem K_d -Wert lässt sich über

$$R = 1 + K_d \frac{\rho}{n_{tot}} \quad (11)$$

der Retardationsfaktor R berechnen, wobei ρ die Trockenraumdicke und n_{tot} die Gesamtporosität ist.

Von den Bodenproben, die in der gesättigten Zone gezogen wurden (Sondierpunkte S13, S16, S32 und S34), wurden u.a. Gesamtporositäten und organischer Kohlenstoffgehalt bestimmt (s. Anhang 9.2.3). Ein mittlerer C_{org} -Gehalt von 0.02 % sowie eine mittlere Gesamtporosität von 0.36 wurden ermittelt.

Aus diesen Werten wurden gemäß Gl. (9)-(11) Retardationsfaktoren für jeden Stoff bestimmt (s. Tabelle 11). Hieraus geht hervor, dass vor allem für die Trimethylbenzole, Cumol und die Ethyltoluole mit Retardationsfaktoren von 3 - 4.5 mit nennenswerten Sorptionseffekten zu rechnen ist, während die BTEX-Substanzen mit Retardationsfaktoren zwischen 1.1 und 1.9 nahezu nicht sorbieren.

Tabelle 11 Stoffspezifische K_{ow} , K_{oc} und K_d -Werte sowie Retardationsfaktoren R .

Substanz	Log K_{ow} ¹ [-]	Log K_{oc} [-]	K_d [L/kg]	R [-]
Benzol	2.13	1.92	0.017	1.08
Toluol	2.73	2.52	0.066	1.31
Ethylbenzol	3.15	2.94	0.174	1.82
p-Xylol	3.2	2.99	0.195	1.92
o-Xylol	3.12	2.91	0.163	1.77
Cumol	3.66	3.45	0.564	3.66
1,2,4-TMB	3.78	3.57	0.743	4.50
1,3,5-TMB	3.42	3.21	0.324	2.53
1,2,3-TMB	3.66	3.45	0.564	3.66
2-Ethyltoluol	3.53	3.32	0.418	2.97

1) Hansch et al. (1995)

Unter der Annahme einer nichtabbaubaren Substanz spielt der Retardationsfaktor für die maximale Fahnenlänge im stationären Zustand keine Rolle. Wird ein Schadstoff jedoch sorbiert *und* abgebaut, so wirkt sich – auch im stationären Fall – der Retardationsfaktor auf die maximal erreichbare Fahnenlänge aus. Dies wird anhand der analytischen Lösung der zweidimensionalen Transportgleichung für eine konstante Punktquelle für $t \rightarrow \infty$ deutlich (Kinzelbach, 1992):

$$\frac{C_w(x,0,\infty)}{C_{w0}} = \frac{1}{2\sqrt{\pi\alpha_T}} \frac{1}{\sqrt{x\gamma}} \exp\left(\frac{x(1-\gamma)}{2\alpha_L}\right) \quad (12)$$

mit

$$\gamma = \sqrt{1 + 4\alpha_L \lambda R / v_a} \quad (13)$$

wobei C_{w0} die Schadensherdkonzentration im Wasser ist, α_T und α_L die transversale bzw. longitudinale Dispersivität, λ die Abbaurrate 1. Ordnung und v_a die Abstandsgeschwindigkeit. Die Lösung gilt entlang der Fahnenmitte, d.h. für $y = 0$.

Wie oben erwähnt, wird aus Gleichung 13 ersichtlich, dass für $\lambda = 0$ $\gamma = 1$ wird und damit unabhängig von R . Entsprechend wird die Lösung für $C_w(x)$ unabhängig von R (Gleichung 12). Für $\lambda > 0$, also alle abbaubaren Substanzen, ist die stationäre Lösung der Transportgleichung hingegen eine Funktion des Retardationsfaktors, d.h. die maximale Fahnenlänge hängt u.a. vom Retardationsfaktor ab.

Anhand der in Tabelle 11 aufgelisteten Retardationsfaktoren, den Abbauraten aus Abbildung 21 sowie den Schadensherdkonzentrationen von B23I wurden für alle genannten Substanzen maximale Fahnenlängen für den stationären Zustand analytisch anhand der Gleichungen 12 und 13 errechnet.

Die Ergebnisse der analytisch berechneten maximalen Fahnenlängen sind in Abbildung 22 graphisch dargestellt. Folgende Aussagen lassen sich daraus ableiten:

- Die errechneten Fahnenlängen für 1,2,3-TMB sind mit 500-750m um rund einen Faktor 4-10 größer als die der übrigen Monoaromaten, mit Ausnahme von 1,3,5-TMB. Für letzteres wurden Fahnenlängen von rund 170-250m errechnet. Die übrigen Monoaromaten weisen errechnete Fahnenlängen zwischen 45 und 160m auf. Die errechneten langen Fahnen der beiden TMB-Isomere haben ihre Ursache in der um etwa eine Größenordnung geringeren Abbaurrate. An dieser Stelle sei nochmals auf die Unsicherheit der Abbauratenbestimmung hingewiesen, die insbesondere für die schwerabbaubaren Substanzen wie die beiden TMB-Isomere gilt (s. Kap. 4.2.3.1).
- Die berechneten Fahnenlängen sind äußerst sensitiv auf die angenommene transversale Dispersivität, dies wirkt sich insbesondere für Stoffe mit großen Fahnenlängen aus. So schwanken für Dispersivitäten zwischen 10 und 0.1 mm die Fahnenlängen von 1,2,3-TMB zwischen 500 und 750m, während sie für 1,2,4-TMB zwischen 45 und 60m variieren. Diese Sensitivität unterstreicht die Notwendigkeit nach der Kenntnis von transversalen Dispersivitäten. In Laborversuchen ermittelte Werte für α_T sind in der Regel < 1 mm, abhängig (umgekehrt proportional) von der Fließgeschwindigkeit (Klenk & Grathwohl, 2002). Aus Tracerversuchen im Feld ermittelte transversale Dispersivitäten liegen im Bereich von wenigen mm (Garabedien et al., 1988; Rajaram & Gelhar, 1991). Aufgrund der niedrigen Fließgeschwindigkeiten, die am Tanklager 1 beobachtet werden und der Tatsache, dass die Felddaten für α_T größer sind als die Laborwerte, wird an dieser Stelle angenommen, dass α_T im Bereich zwischen 1 und 10 mm liegt.
- Für Substanzen, für die aus mehreren Probenahmekampagnen mehrere Abbauraten berechnet werden konnten (alle bis auf Benzol und 1,2,3-TMB, s. Kap. 4.2.3.1), wurde neben der mittleren Abbaurrate der Mittelwert +/- der Standardabweichung angenommen, um so den Einfluss der Unsicherheit der Abbaurrate auf die maximale Fahnenlänge beurteilen zu können (Fehlerbalken in Abbildung 22). Für Toluol und Cumol ist die Fehlerbreite, die aufgrund der Unsicherheit in der Abbaurrate resultiert, ähnlich groß wie die Unsicherheit aus der um eine Größenordnung variierenden transversalen Dispersivität. Insgesamt ergeben sich aus der Unsicherheit der Abbauraten Fehler für die Fahnenlängen – vor allem nach oben – zwischen 25 und 100%.
- Die Höhe der angenommenen Schadensherdkonzentration (hier Konzentration an B23I) hat natürlich einen Einfluss auf die berechnete Fahnenlänge, die sich an einer absoluten Stoffkonzentration orientiert. In Abbildung 22 wurde die Fahnenlänge aufgetragen, bei der die Stoffkonzentration $< 1 \mu\text{g/L}$ beträgt. Beträgt wie im Falle von Benzol die Ausgangskonzen-

tration nur rund $30 \mu\text{g/L}$ so ist mit einer kürzeren Fahne zu rechnen als für Substanzen mit mehr als $1000 \mu\text{g/L}$ (z.B. Xylole). Die Fahnenlänge gemessen an einer relativen Konzentration für z.B. $C/Co < 0.01$ ist hingegen für Benzol größer als für die Xylole (Daten hier nicht abgebildet).

- Der Retardationsfaktor hat ebenfalls – wie oben besprochen – einen Einfluss auf die maximale Fahnenlänge. 1,2,4-TMB weist mit 4.5 eine deutlich größere Retardierung auf als Benzol mit 1.1. So ist zu erklären, dass 1,2,4-TMB trotz der sehr viel größeren Schadensherdkonzentration von rund $1000 \mu\text{g/L}$ und einer ähnlichen Abbaurrate wie Benzol auf kürzerer Distanz eine Konzentration von $< 1 \mu\text{g/L}$ erreicht als Benzol. Dieses Phänomen beruht auf der Tatsache, dass für den biologischen Abbau von 1,2,4-TMB auf gleicher Strecke rund 4.5 mal so viel Zeit zur Verfügung steht wie für den Abbau von Benzol.

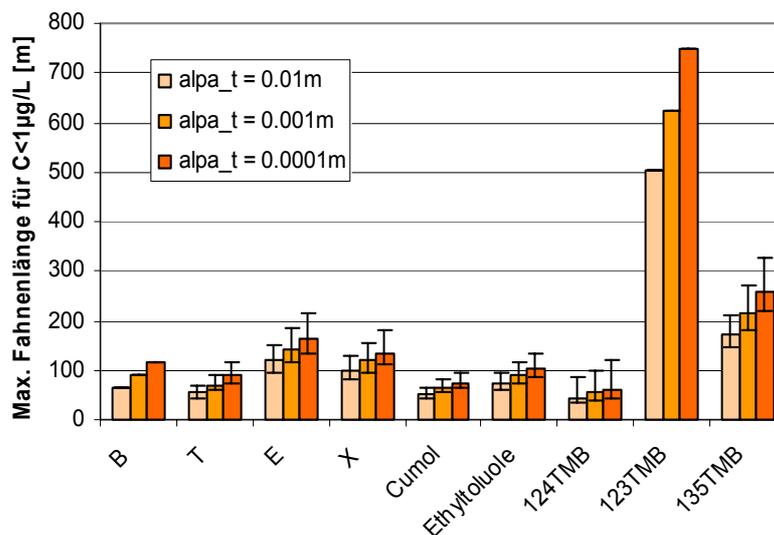


Abbildung 22 Errechnete maximale stoffspezifische Fahnenlängen unter Berücksichtigung der Sorption und des biologischen Abbaus für verschiedene transversale Dispersivitäten. Fehlerbalken spiegeln die Unsicherheit der Fahnenlänge wider, die aus der Abbaurrate (Mittelwert +/- Standardabweichung) resultiert (s. auch Abbildung 21).

Die auf diese Weise errechneten maximalen Fahnenlängen liefern wichtige Hinweise auf die Einflussgrößen und Sensitivitäten unterschiedlicher Parameter. Sind sind auch ein Instrument, um – im Vergleich zwischen errechneter und beobachteter Situation - die getroffenen Annahmen zu überprüfen und ggf. zu korrigieren. So kann an dieser Stelle festgehalten werden, dass die beobachteten Fahnenlängen für die Monoaromaten abgesehen von den 1,2,3- und 1,3,5-TMB-Isomeren durchaus mit den berechneten Fahnenlängen korrespondieren. Ebenso werden in Übereinstimmung mit den berechneten Fahnen für Benzol und Toluol tendenziell kürzere Fahnen beobachtet als für Ethylbenzol, die Xylole und die Ethyltoluole. Nicht bestätigt werden durch die Beobachtungen hingegen die sehr langen Fahnen von 1,2,3- und 1,3,5-TMB, die bei den Probenahmen an den Multilevelmessstellen ein ähnliches Ausbreitungsverhalten zeigten wie 1,2,4-TMB und auch die Xylole oder Ethyltoluole (vgl. auch Kap. 3.3.2.2). Da die Abbauraten für 1,2,3- und 1,3,5-TMB nur auf den Daten der einmaligen Grundwasserbeprobung mittels Direct-Push beruhen (bei der die beiden Isomere 1,2,3- und 1,3,5-TMB in der Tat längere Fahnen aufwiesen als die übrigen Substanzen) und nach einer anderen Methode ermittelt wurden (s. Kap. 4.2.3.1), sind die errechneten Fahnenlängen für diese beiden TMB-Isomere deutlich weniger belastbar. Eine weitere Einschränkung der Aussagekraft der auf diese Weise berechneten Fahnenlängen ergibt sich aus den Annahmen der analytischen Lösung der Transportgleichung, wie die Zweidimensionalität und Homogenität des Problems, die Vernachlässigung der Grundwasserneubildung, sowie einer punktförmigen Quelle.

Methoden zur Bestimmung der Sorption:

- Retardationsfaktoren nach Koc-Konzept
- Exp. Bestimmung von Sorptions-Isothermen **
- Beschreibung der kinetischen Sorption basierend auf Intrapartikel-Diffusion ** oder empir. Ansätzen wie "two sites approaches" **

Hinweise und Empfehlungen

- Retardationsfaktoren nach Koc-Konzept "einfachste" Methode -> Annahme linearer Isothermen und Gleichgewichtssorption, Ableitung der Isothermen aus Stoffeigenschaften (Koc) und Materialeigenschaften (Corg).
- Exp. Bestimmung der Isothermen haben den Vorteil, materialspezifisch und stoffspezifisch zu sein, mögliche Nichtlinearität der Isothermen werden ermittelt.
- Kinetische Beschreibung der Sorption ist im Sinne der Gefährdungsabschätzung die konservativere Methode, da es zu einer früheren Schadstoffankunft an einem betrachteten Rezeptor kommen wird als unter der Annahme von Gleichgewichtssorption.

4.2.5 Bestimmung der Volatilisierung

Der Massenfluss, der durch Volatilisierung aus dem Schadensherd in die Gasphase gelangt, wurde – wie in Kap. 4.2.1 dargestellt – zunächst analytisch berechnet. Hierbei wurde gemäß dem Raoult'schen Gesetz (Gl. 2) die Volatilisierung aus einem komplexen Mehrkomponentengemisch sowie anhand des Fick'schen Gesetzes die Diffusion in der ungesättigten Zone berechnet. Die ungesättigte Zone wurde hierbei homogen sandig angenommen, wobei die mit der Tiefe zunehmende Wassersättigung und die damit verringerte Diffusion berücksichtigt wurde (s. auch Peter et al., eingereicht). Der Massenfluss, der sich aus der Volatilisierung ergibt, wurde in der Summe über alle identifizierten Substanzen mit 0.8 g/d berechnet (s. Kap. 4.2.1 und Tabelle 8). Auf die hohe Sensitivität der Van Genuchten Parameter bei der Berechnung der Volatilisierung und Diffusion wurde in Kap. 4.2.1 näher eingegangen. Es muss an dieser Stelle verdeutlicht werden, dass auf unterschiedliche Weisen ermittelte Van Genuchten Parameter, die alle auf Felddaten vom Tanklager 1 basieren, zu erheblichen Unterschieden in der Berechnung der Volatilisierung führen. So sind Massenflüsse in die Gasphase zwischen rund 1 g/d und 100 g/d für den Standort plausibel.

Zwei Effekte wurden bei den analytischen Berechnungen aus Kap. 4.2.1 jedoch nicht berücksichtigt: dies ist einerseits ein heterogener Aufbau der ungesättigten Zone, wie er für ca. 60 % der Schadenherdfläche angenommen werden kann sowie biologischer Abbau, der nicht nur in der gesättigten, sondern auch der ungesättigten Zone stattfinden kann. Um dies berücksichtigen zu können, wurden mit dem numerischen Mehrphasenmodell MIN3P (Mayer et al., 2002) Volatilisierung und Diffusion aus dem Schadensherd in die ungesättigte Zone unter Berücksichtigung von biologischem Abbau und heterogenem Untergroundaufbau simuliert, wobei das komplexe Kerosingemisch mit unterschiedlichen Substanzen und Stoffeigenschaften anhand von 6 Einzelsubstanzen sowie 5 Stoffgruppen beschrieben wurde (s. Miles, 2003 und Kap. 4.2.6).

Unter der Annahme, dass die laterale Ausdehnung des Kerosins gemessen an der vertikalen Ausdehnung sehr groß ist, wurde die Volatilisierung in 1D-Szenarien gerechnet, wobei zwei prinzipielle Aufbauten der ungesättigten Zone berücksichtigt wurden: ein homogener Aufbau der ungesättigten Zone mit mittlerem Sand, wie er im südlichen Bereich des Schadensherds vorkommt (vgl. Kap. 3.2 und Abbildung 9.1.2 im Anhang), sowie eine Sandabfolge mit einer zwischengelagerten rund 6 m mächtigen Schluff/Tonschicht, die charakteristisch für den nördlichen Bereich des Schadensherds ist.

Zusätzlich zu den Szenarien mit homogener bzw. heterogener ungesättigter Zone wurden die monoaromatischen Substanzen mit und ohne biologischem Abbau gerechnet. Hierfür wurden die Abbauraten verwendet, wie sie aus den Felddaten mit der Tracerkorrekturmethode ermittelt wurden (s. Kap. 4.2.3.1). Die Übertragung dieser aus der gesättigten Zone ermittelten Abbauraten in die ungesättigte Zone wird weiter unten näher diskutiert.

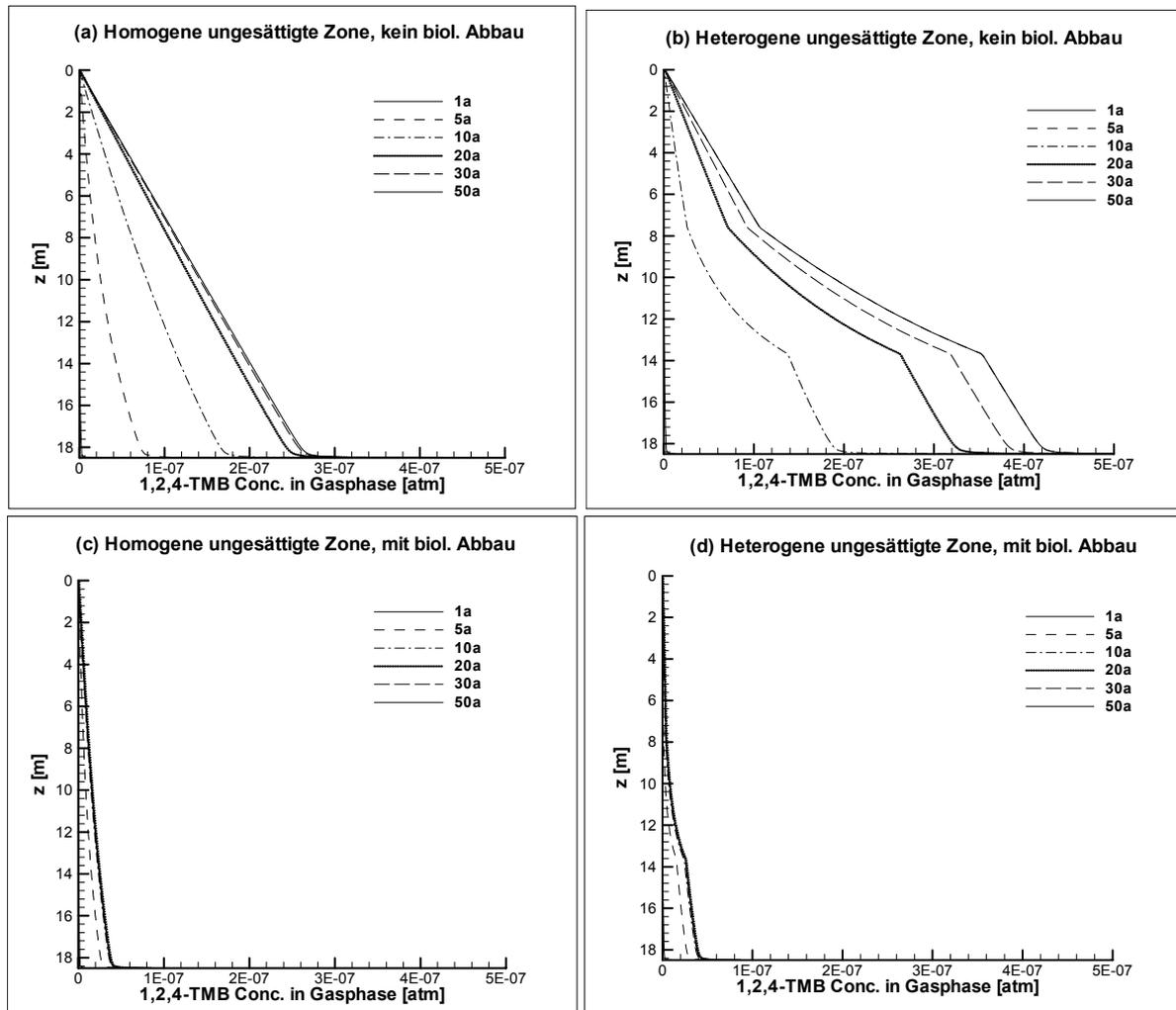


Abbildung 23 Simulierte Konzentrationen von 1,2,4-Trimethylbenzol in der Bodenluft über die Zeit oberhalb einer 15 cm mächtigen Kerosinquelle im Kapillarsaubereich. (a) Homogener sandiger Aufbau der ungesättigten Zone ohne Berücksichtigung von biologischem Abbau, (b) Heterogener Aufbau der ungesättigten Zone mit einer Schluffschicht bei 8 bis 13,8 m u GOK zwischen den Sandschichten, ohne Berücksichtigung von biologischem Abbau, (c) wie (a) aber mit biologischem Abbau, (d) wie (b) aber mit biologischem Abbau.

Als Ergebnis der Modellsimulationen wird exemplarisch die diffusive Ausbreitung von 1,2,4-Trimethylbenzol in der homogen bzw. heterogen aufgebauten ungesättigten Zone gezeigt, basierend auf einer 15 cm mächtigen Kerosinschicht im Kapillarsaum (Abbildung 23a und b). Die Verteilungsmuster der anderen Kerosinsubstanzen unterscheiden sich nicht von 1,2,4-TMB, lediglich die Höhe der Konzentrationen variieren. Abbildung 23a zeigt, dass die Diffusion gemäß des Fick'schen Gesetzes in der homogenen Sandabfolge zu einem linearen Konzentrationsprofil in der ungesättigten Zone führt. Nach rund 30a werden quasi-stationäre Verhältnisse erreicht, die sich erst bei einer deutlichen Reduzierung der Schadstoffmasse ändern werden. Aus Abbildung 23b wird deutlich, dass die Schluff-/Tonschicht als hemmender Horizont wirkt, so dass die TMB-Konzentrationen unterhalb dieses Horizonts höher werden als in der homogenen Sandabfolge. Oberhalb der Schluffschicht kommt es aufgrund der gehemmten Diffusion in den stark wasserhaltigen Schluffen zunächst (vgl. nach 10a) zu reduzierten Konzentrationen in der

Gasphase. Im stationären Zustand ist die Volatilisierung in beiden Fällen gleich, bei einem angenommenen Schadensalter von ca. 30 Jahren würden für den homogenen Fall rund $2.9 \cdot 10^{-5}$ g/dm² und den heterogenen Fall rund $2.3 \cdot 10^{-5}$ g/dm² volatilisieren. Auf die Schadensherdfläche umgerechnet entspricht dies rund 0.1 g/d. Der Einfluss der Schluff- und Tonschichten in der ungesättigten Zone kann somit als sehr gering betrachtet werden.

In Abbildung 23c und d ist der Einfluss des biologischen Abbaus auf die Konzentrationsprofile von 1,2,4-TMB in der ungesättigten Zone für die homogene und die heterogene ungesättigte Zone dargestellt. In beiden Fällen bewirkt der biologische Abbau eine signifikante Abnahme der Konzentrationen in der Bodenluft, wobei die Volatilisierung bzw. der Massenfluss in die Gasphase im stationären Zustand gleich bleibt im Vergleich zu den Szenarien ohne biologischen Abbau.

Werden die simulierten Konzentrationsprofile mit gemessenen verglichen, so können wertvolle Hinweise auf die Übertragbarkeit der Abbauraten aus der gesättigten in die ungesättigte Zone gewonnen werden. Hierbei stehen zwei Datenquellen zur Verfügung (s. auch Tabelle 2): zum einen die semiquantitativen PID-Messungen, die während der Direct-Push-Sondierungen durchgeführt wurden (s. Abbildung 9.2.2 im Anhang), zum anderen die tiefenhorizontierte Bodenluftbeprobung vor dem Bioventing-Versuch an der Messstelle BL15, im Schadensherdbereich. Diese Proben wurde auf Einzelstoffe (Alkane und Aromaten) analysiert.

- Die PID-Messungen, die als semiquantitativer Summenparameter für VOC gewertet werden können, zeigen kein lineares Konzentrationsprofil mit der Tiefe, sondern lediglich direkt oberhalb des Kapillarsaums erhöhte Signale und unmittelbar darüber keine Signale mehr (s. Abbildung 9.2.2 im Anhang). Auch unterhalb der Schluff/Tonschichten werden keine Signale oberhalb des Kapillarsaums gemessen. Das exponentielle Verhalten weist auf einen Abbau höherer Ordnung hin, wie es auch schon bei Lahvis & Baehr (1996) und Lahis et al. (1999) in der ungesättigten Zone beobachtet und bei Peter (2002) für die gesättigte Zone beschrieben wurde.
- Bei der tiefenhorizontiert beprobten Bodenluftmessstelle BL15, die sich unmittelbar im Schadensherd befindet, konnten in der Bodenluft keine aromatischen Kohlenwasserstoffe nachgewiesen werden. Lediglich kurzkettige Alkane, Cycloalkane und Alkohole konnten nachgewiesen werden, mit Hexan als Hauptbestandteil. Die Tatsache, dass keine Aromaten detektiert wurden, lässt auf einen effizienten biologischen Abbau in der ungesättigten Zone schließen.

Als Fazit aus den Simulationen und den Feldbeobachtungen kann geschlossen werden, dass

- (1) der Massenfluss, der aus Schadensherd in die Gasphase übertritt äußerst sensitiv auf die als plausibel angenommene Bandbreite an Van Genuchten Parametern reagiert und somit innerhalb der berechneten Bandbreite von rund 0.1 g/d bis 100 g/d für alle identifizierten Kerosinsubstanzen nicht näher eingegrenzt werden kann.
- (2) der biologische Abbau wiederum so wirksam ist, dass aromatische Kohlenwasserstoffe gar nicht nachgewiesen werden können und andere Kerosinhaltsstoffe oder Metaboliten nur unmittelbar oberhalb des Kapillarsaums. Eine Übertragbarkeit der – geringeren – Abbauraten erster Ordnung aus der gesättigten Zone in die ungesättigte Zone scheint somit nicht geeignet.

Methoden zur Bestimmung der Volatilisierung:

- Analytische Berechnung der Diffusion über Mehrkomponentengemisch nach Fick'schem Gesetz und Raoult'schen Gesetz
- Numerische Simulation der Volatilisierung
- Messung von Konzentrationsgradienten in der Bodenluft

Hinweise und Empfehlungen

- Sehr hohe Sensitivität der Van Genuchten Parameter auf die Fluidsättigungsprofile und damit auf die Volatilisierung bzw. Emission in die Bodenluft -> hohe Unsicherheiten sowohl bei der analytischen als auch der numerischen Bestimmung der Volatilisierung.
- Messung von Konzentrationsprofilen in der ungesättigten Zone erlauben nur bei nichtreaktiven Stoffen eine Quantifizierung der Volatilisierung.

4.2.6 Ergebnisse der reaktiven Transportmodellierung

Zusätzlich zu den analytischen Methoden zur Abschätzung der Schadensherdemission und des biologischen Abbaus wurden reaktive Transportmodellierungen der gesättigten und ungesättigten Zone am Tanklager 1 durchgeführt. Diese Modellierungen erlauben nicht nur eine gekoppelte Betrachtung aller ablaufenden Prozesse, wie NAPL-Lösung, Volatilisierung, Advektion, Dispersion und biologischer Abbau, sondern zusätzlich sind durch Szenarien-Rechnungen Aussagen zur Ergebnisunsicherheit sowie Prognosen möglich (s. dazu Kap. 5).

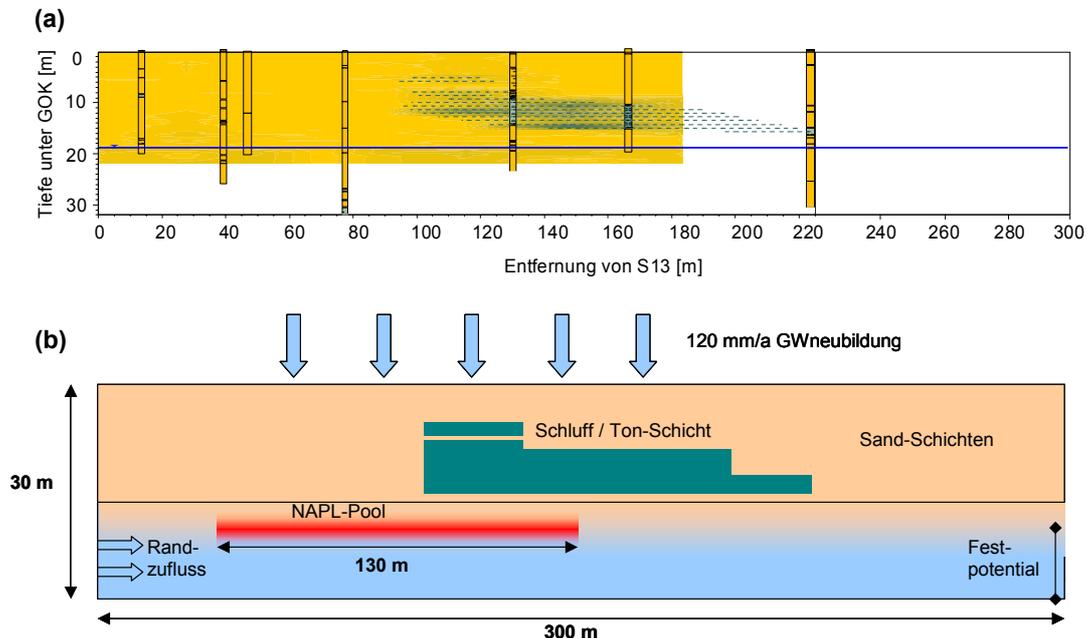


Abbildung 24 (a) Geologisches Profil von S13 – TL1-17, interpoliert auf der Basis von EC-Logs aus Direct-Push-Sondierungen (gelb-grüner Bereich) sowie Schichtenverzeichnissen von Bohrungen. (b) Konzeptioneller Modelllaufbau für dieselbe Transekte mit Randbedingungen.

Um zunächst eine Einschätzung des Einflusses verschiedener Parameter auf die relevanten Prozesse zu erhalten, wurden mit dem Mehrphasenmodell MIN3P (Mayer et al., 2002) eindimensionale Szenarien gerechnet (Miles, 2003), wie sie zu einem Teil für die Abschätzung der Volatilisierung in heterogenen Medien und unter Berücksichtigung des biologischen Abbaus auch schon in Kap. 4.2.5 vorgestellt wurden. Es wurden hierbei insbesondere jene Parameter auf ihre Sensitivität untersucht, die aufgrund von Messungenauigkeiten, Heterogenitäten o.ä. nur schwer zu erfassen sind. Hierzu zählen insbesondere der Wassergehalt im Bereich der NAPL-Konta-

mination, die Porosität, die NAPL-Sättigung und die transiente Grundwasserneubildung. Es zeigte sich, dass neben den schon ausführlich diskutierten Van Genuchten Parametern die Porosität einen entscheidenden Einfluss auf die Volatilisierung hat, während beispielsweise die Variabilität der Grundwasserneubildung nur einen sehr geringen Effekt auf die Volatilisierung hat. Auf eine nähere Darstellung dieser vielfältigen Szenarienrechnungen wird an dieser Stelle verzichtet, der interessierte Leser sei auf die Arbeit von Miles (2003) verwiesen. Um die Einflüsse verschiedener Faktoren auf die Schadstofffahnausbreitung zu untersuchen, wurden zweidimensionale Szenarien am Tanklager 1 gerechnet, die die Transekte entlang der Grundwasserströmungsrichtung von S13 abwärts an darstellen (s. Abbildung 24). In Abbildung 24b ist der konzeptionelle Modellaufbau mit den gewählten Randbedingungen dargestellt, wie er in MIN3P implementiert wurde. Um die Rechenzeit in akzeptablen Größenordnungen zu halten, wurde das komplexe Kerosingemisch anhand mehrerer zusammengefasster Komponenten sowie ausgewählter Einzelkomponenten dargestellt. Die Gruppierung mehrerer Einzelkomponenten erfolgte im wesentlichen anhand der Löslichkeit als Gruppierungskriterium, wie von Gaganis et al. (2002) vorgeschlagen und wie im Detail bei Miles (2003) erläutert. Es ergab sich so ein Gemisch, das aus 5 zusammengesetzten Komponenten (die insgesamt 16 Einzelstoffe sowie die Summe aller nicht-identifizierten Substanzen beinhalten) und 6 Einzelkomponenten besteht (s. Tabelle 12). Die stoffspezifischen Abbauraten wurden in Anlehnung an die aus den Felddaten nach Buschek & Alcantar (1995) bzw. nach der Tracer-Korrektur-Methode gewonnenen Raten gewählt (s. Kap. 4.2.3.1).

Tabelle 12 Übersicht über die verwendeten zusammengesetzten Komponenten und Einzel-Komponenten zur Beschreibung des Kerosins in den MIN3P-Modellrechnungen sowie deren Molanteile innerhalb des NAPLs.

Zusammengesetzte Komponenten	Molanteil [-]	
Group1	n-Pentadekan	0.095
	n-Tetradekan	
	n-Dodekan	
	n-Tridekan	
	n-Undekan	
Group2	n-Dekan	0.132
	n-Nonan	
	n-Oktan	
Group3	Methylnaphthalin	0.032
	Naphthalin	
	n-Propylbenzol	
	2-Ethyltoluol	
	3/4-Ethyltoluol	
Group4	1,3,5-TMB	0.017
	1,2,3-TMB	
	1,2,4,5-TetraMB	
Unknown	Nichtidentifizierte Substanzen	0.684
Einzelkomponenten		
	Isopropylbenzol	0.002
	1,2,4-TMB	0.02
	Ethylbenzol	0.004
	m/p-Xylol	0.01
	o-Xylol	0.004
	Toluol	1.3 · 10 ⁻⁴

In Abbildung 25 sind die Ergebnisse der Modellsimulationen exemplarisch für 1,2,4-TMB und die Substanzgruppe "group4" (1,2,3- und 1,3,5-TMB und TetraMB) dargestellt. Abbildung 25a zeigt die Ausbreitung von 1,2,4-TMB im Grundwasser nach 20 Jahren Simulationszeit, was einem stationären Fahnenzustand entspricht. In Abbildung 25b ist die Ausbreitung der zusammengesetzten Komponente "group4" (1,2,3-, 1,3,5-TMB und TetraMB) ebenfalls nach 20 Jahren

Simulationszeit dargestellt. Für 1,2,4-TMB wurde ein Abbau erster Ordnung angenommen, während die Komponenten der "group4" als nicht abbaubar beschrieben wurden. Da für beide Komponenten sowohl die physiko-chemischen Eigenschaften als auch die Molanteile ähnlich sind, liegt der Unterschied für die beiden Substanzen ausschließlich im biologischen Abbau begründet.

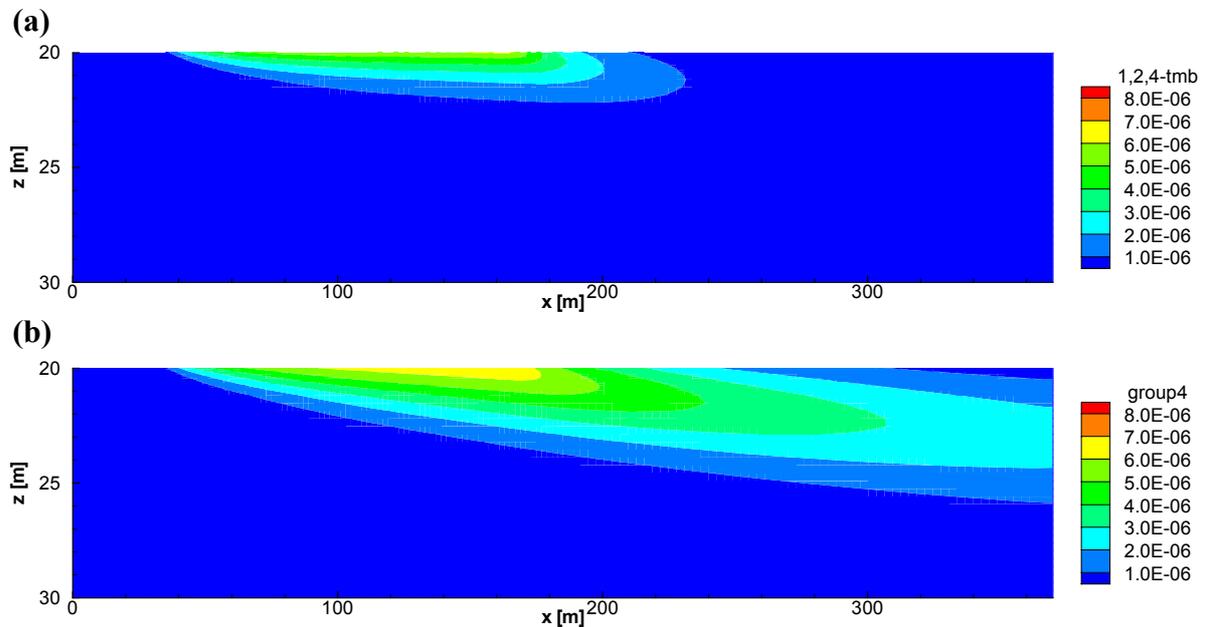


Abbildung 25 Simulierte Ausbreitung von (a) 1,2,4-Trimethylbenzol und (b) "Group4" (1,2,3-, 1,3,5-TMB und 1,2,4,5-TetraMB) im Grundwasser nach 20 Jahren. Konzentrationen in mol/L.

In Abbildung 26a ist die kumulative Massenbilanz über alle identifizierten Kerosininhaltsstoffe, d.h. über die vier zusammengesetzten Komponenten und die sechs Einzelstoffe, dargestellt. Die kumulative Emission aus dem Schadensherd nimmt mit der Zeit zu, jedoch sinkt die Freisetzungsrate mit der Zeit. Dies ist in der zunehmenden relativen Anreicherung der verbleibenden schwerlöslichen und schlecht volatilen Stoffe im Kerosingemisch begründet. Die Emission aus dem Schadensherd setzt sich zusammen aus der Masse, die aus dem NAPL volatilisiert oder gelöst wird und entweder in der gasförmigen oder wässrigen Phase verbleibt bzw. in der wässrigen Phase biologisch abgebaut wird. Aus Abbildung 26a ist zu erkennen, dass summarisch über alle Stoffe mehr Masse in der wässrigen Phase abgebaut wird als in dieser Phase verbleibt. Etwa ein Viertel der aus dem NAPL freigesetzten Stoffe gelangen in die Gasphase.

Aus Abbildung 26b-d wird deutlich, wie sehr die Massenbilanz für unterschiedliche Schadstoffe variiert, je nach den physiko-chemischen Eigenschaften des Stoffes bzw. der Stoffgruppe. In Abbildung 26b ist die Massenbilanz für die Gruppe der Alkane von Oktan bis Dekan dargestellt. Fast die gesamte aus dem NAPL freigesetzte Masse findet sich in der Gasphase wieder, da der Dampfdruck dieser Stoffe hoch, die Löslichkeit jedoch gering ist. Abbildung 26c zeigt die Massenbilanz für die Gruppe der schwerabbaubaren Methyl-Benzole (1,2,3-Trimethylbenzol, 1,3,5-Trimethylbenzol, 1,2,4,5-Tetramethylbenzol). Diese sind relativ gut löslich, jedoch schlecht bis gar nicht abbaubar und haben einen geringeren Dampfdruck als die Alkane, so dass sie hauptsächlich in der wässrigen Phase vorzufinden sind. Abbildung 26d zeigt die Bilanz für m/p-Xylol, einem gut löslichen und gut abbaubaren BTEX. Trotz des relativ hohen Dampfdrucks gelangt der Großteil des aus dem NAPL freigesetzten Xylols in die wässrige Phase, in der es fast komplett abgebaut wird.

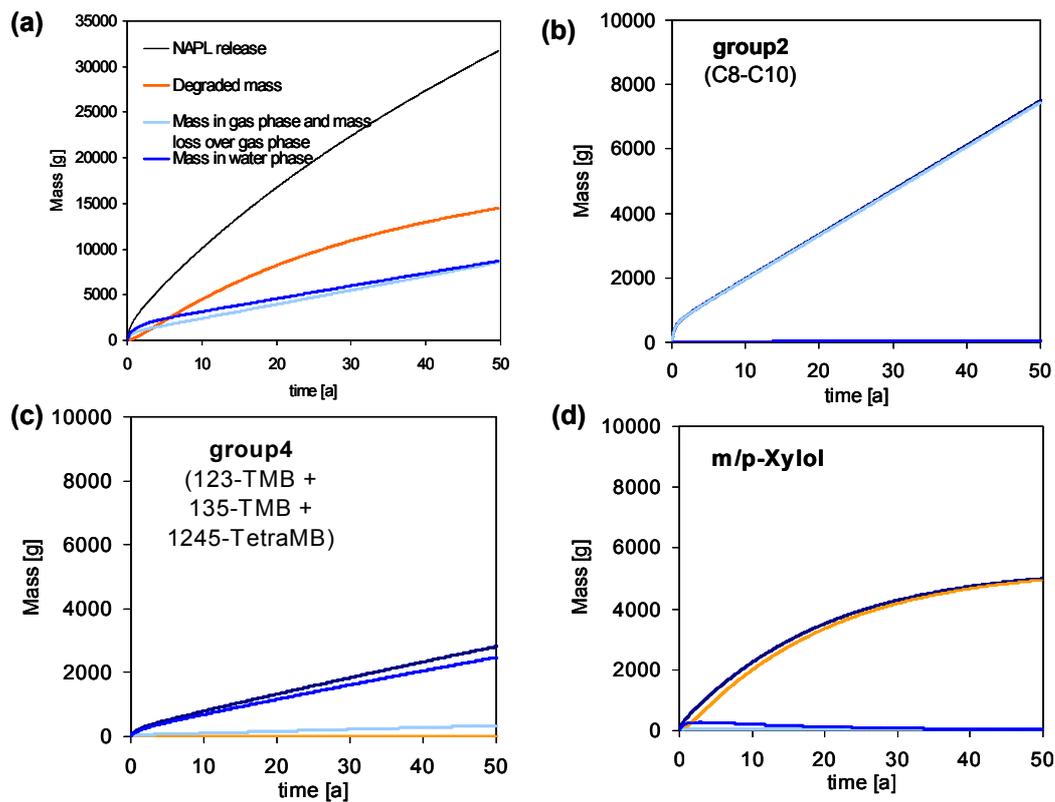


Abbildung 26 Kumulative Massenbilanzen über die Zeit für das gesamte Modellgebiet: (a) Gesamtmassenbilanz über alle Kerosinhaltsstoffe, (b) Massenbilanz für die Gruppe der Alkane (Oktan – Dekan), (c) Massenbilanz für die Gruppe der schwerabbaubaren Methyl-Benzole (1,2,3-TMB, 1,3,5-TMB, 1,2,4,5-Tetra-Methyl-Benzol) und (d) Massenbilanz für m/p-Xylol.

Die Ergebnisse der Modellsimulationen wurden auf zweierlei Weisen mit den Messungen verglichen: einerseits wurden die gemessenen und simulierten Schadensherdkonzentrationen verglichen, andererseits wurden die gemessenen Konzentrationen in der Schadstofffahne mit den simulierten Konzentrationen verglichen.

Da die Konzentrationen unmittelbar im Schadensherd schwer zu messen sind, wurden für den Vergleich der Schadensherdkonzentrationen die im Labor gemessenen Konzentrationen aus den Säulenversuchen (s. auch Kap. 3.3.1.2) mit den simulierten Schadensherdkonzentrationen verglichen (Abbildung 27). Für alle Substanzen bzw. Substanzgruppen passen die simulierten Ergebnisse sehr gut zu den gemessenen. Für die Substanzgruppe 1 konnte kein Vergleich durchgeführt werden, da nicht alle in Gruppe 1 enthaltenen Substanzen im Säulenversuch analysiert wurden.

Der zweite Vergleich zwischen Simulation und Beobachtung erfolgte anhand der Konzentrationen in der Schadstofffahne, die an den Multilevelmessstellen während der drei Beprobungskampagnen vom Dezember 2003, November 2004 und August 2005 gemessen worden sind.

In Abbildung 28 sind anhand von Vertikalprofilen entlang der Transekte die simulierten Konzentrationen von Toluol, Ethylbenzol und 1,2,4-Trimethylbenzol nach einem Simulationszeitraum von 20 Jahren, was einer stationären Fahne entspricht, neben den gemessenen Konzentrationen dargestellt. Die gemessenen Daten weisen einen gewissen Grad an Variabilität auf (s. auch Kap. 3.3.2.2), der einerseits in transienten Verhältnissen der Strömung und/oder des Transports bzw. in Unsicherheiten bei der Probenahme und der Analytik begründet liegen können.

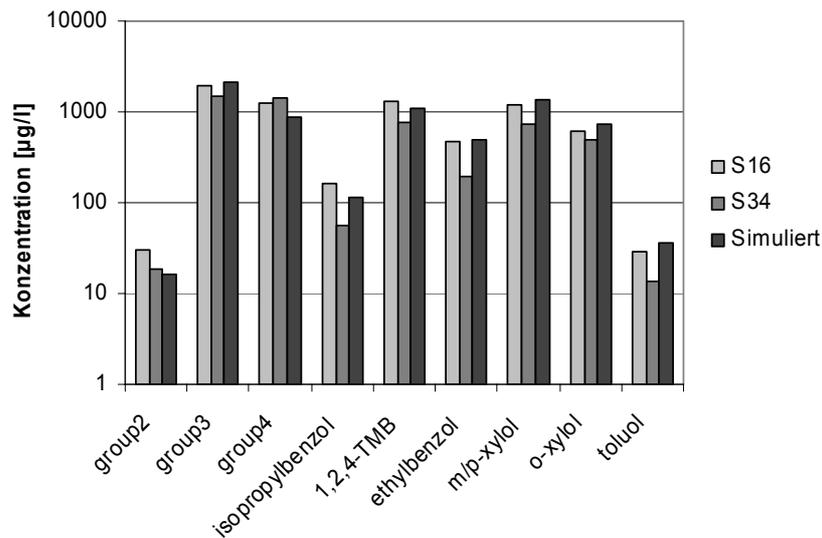


Abbildung 27 Vergleich von gemessenen und simulierten Schadensherdkonzentrationen für die verschiedenen Substanzen bzw. Substanzgruppen. Die gemessenen Schadensherdkonzentrationen stammen aus zwei Säulenversuchen mit Kerosinkontaminiertem Bodenmaterial aus dem Kapillarsaubereich an S16 und S34 im Schadensherd von Tanklager 1. Simulierte Konzentrationen im Grundwasser sind aus dem Schadensherdbereich nach 12 Jahren Simulationszeit dargestellt.

Der Vergleich zeigt, dass die simulierten Konzentrationen innerhalb einer Größenordnung mit den gemessenen Konzentrationen übereinstimmen, was für eine reine Vorwärtssimulation, die prozessorientiert rein auf gemessenen Daten basiert und somit nicht auf eine Modellkalibrierung ausgelegt ist, als sehr akzeptabel angesehen werden kann. Sehr gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und simulierten Konzentrationen weisen die Messstellen B17 und B33 auf, die im Bereich des Schadensherdes liegen. Für die Messstelle B16, die auch im Bereich des Schadensherdes vermutet wird, fällt die Übereinstimmung zwischen Simulation und Messung schlechter aus. Insgesamt kann beobachtet werden, dass für Toluol die simulierten Konzentrationen tendenziell niedriger sind als die gemessenen, während für 1,2,4-TMB und Ethylbenzol die simulierten Konzentrationen höher liegen als die gemessenen, was auf eine höhere Effizienz der NA-Prozesse schließen lässt als im Modell angenommen.

Ein wahrscheinlicher Grund für die Unterschiede zwischen gemessenen und simulierten Konzentrationen ist die im Modell getroffene Annahme, dass die NAPL-Zone homogen und kontinuierlich ist. Die Interpretation der vertikalen Schadstofffahnen in Kap. 3.3.2.2 (s. auch Abbildungen 9.2.5.7 im Anhang) führte hingegen zu dem Schluss, dass der Schadensherd vermutlich heterogen und nicht durchgängig verbreitet ist, so dass es in der Realität vielmehr zu einzelnen, sehr flachen und kürzeren Schadstofffahnen als zu einer durchgängigen Fahne kommen würde.

Eine weitere Ursache für die Differenzen zwischen Simulation und Realität könnte darin begründet liegen, dass die Transekte nicht exakt in Grundwasserströmungsrichtung orientiert ist. Die Messstelle B20, die rund 15m unterstromig von TL1-10 liegt, an der noch Kerosin in aufschwimmender Phase angetroffen wird, weist für alle Substanzen Konzentrationen im Grundwasser von $< 10 \mu\text{g/L}$ auf. Doch auch andere Messstellen, die unmittelbar unterstromig der Phase vermutet werden, wie beispielsweise B24, weisen kaum höhere Konzentrationen auf.

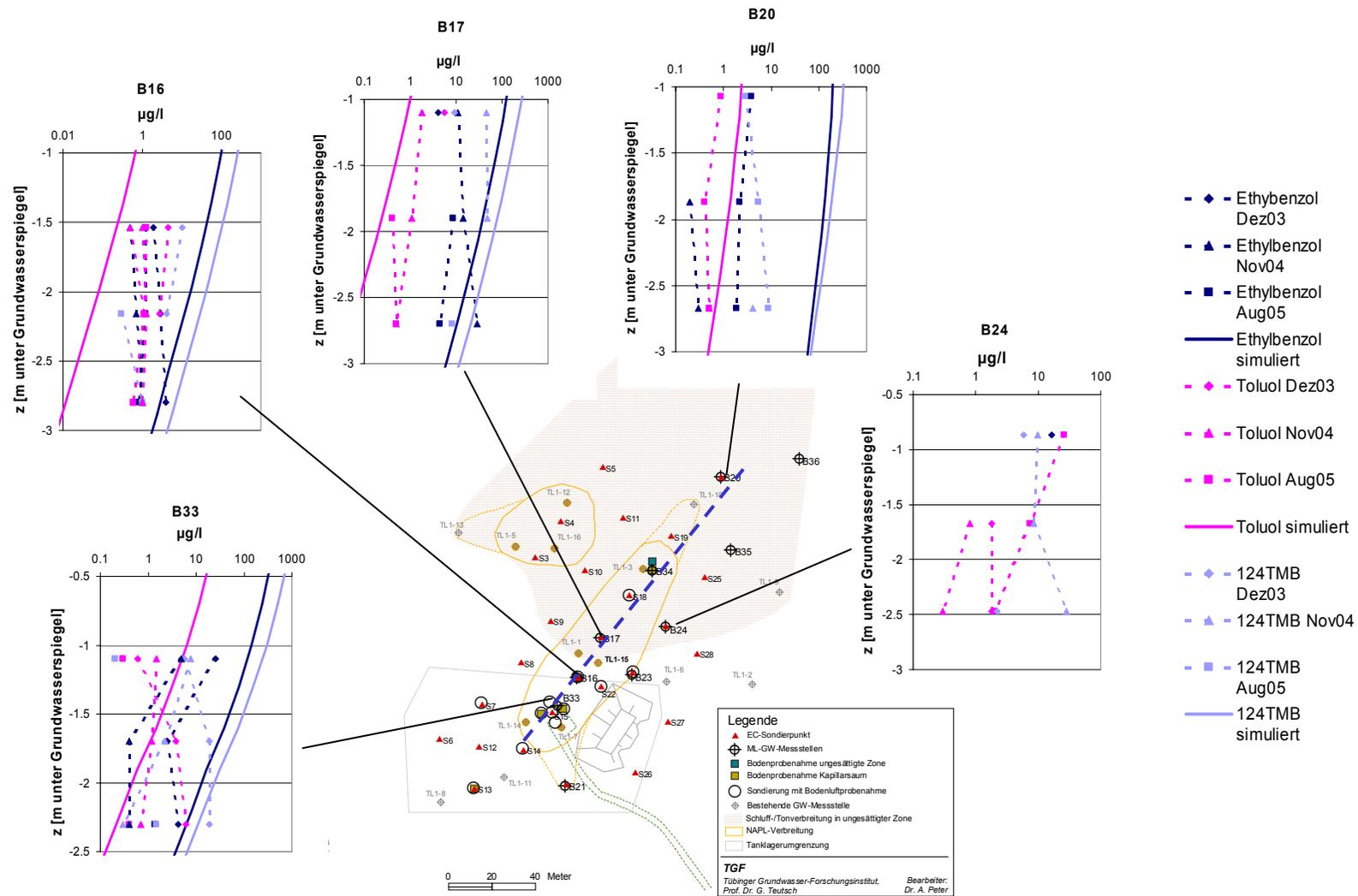


Abbildung 28 Vergleich zwischen simulierten und gemessenen Konzentrationen von Toluol, Ethylbenzol und 1,2,4-Trimethylbenzol entlang der simulierten Transekte T1 für die Probestimmungskampagnen Dez.03, Nov.04 und Aug.05.

Als Fazit aus den beschriebenen Simulationen des reaktiven Transports kann folgendes genannt werden:

- Anhand der reaktiven Transportmodellierung können Abschätzungen erfolgen, welchen Einfluss die Kopplung verschiedener Prozesse auf die Ausbreitung einzelner Substanzen hat. Unterschiedliche Ausbreitungsmuster für die gesättigte und die ungesättigte Zone wurden anhand der Modellsimulationen beschrieben und über Bilanzrechnungen quantifiziert.
- Die Simulationen basieren auf einem stationären Strömungsmodell, so dass ein möglicherweise transientes Strömungsverhalten mit dem vorliegenden Modell nicht berücksichtigt werden kann. Aus der Auswertung der Grundwassergleichenpläne (s. Abbildungen 9.1.3 bis 9.1.5 sowie Kap. 3.2) lässt sich nicht ausschließen, dass sich die Strömungsrichtung mit schwankenden Grundwasserständen ändert.
- Die Übereinstimmung zwischen gemessenen und simulierten Konzentrationen im Schadensherd ist sehr gut, im Bereich der Schadstofffahne akzeptabel, wobei als Hauptursache für Abweichungen die Annahme einer homogenen, durchgehenden NAPL-Zone angesehen wird, die in der Realität sehr wahrscheinlich nicht gegeben ist.

5. Prognose

Im folgenden Kapitel wird eine Abschätzung der zukünftigen Entwicklung sowohl des Schadensherds als auch der Schadstofffahne gegeben. Die Prognose der Schadensherdlebensdauer ist eine wesentliche Voraussetzung für die Prognose der Schadstofffahne. Wie in den vorangegangenen Kapiteln wird auch im folgenden die Prognoseunsicherheit, die durch Parameterunsicherheiten bedingt ist, betrachtet und bewertet werden.

5.1 Prognose zur Lebensdauer der Quelle

Die Lebensdauer des Schadensherds ist gekoppelt an die Emission aus dem Schadensherd. Gemäß des Raoult'schen Gesetzes (Gl. 1 und 2) verschwinden vorrangig die gutlöslichen und hochvolatilen Stoffe während die schlechter löslichen und gering volatilen Substanzen mit der Zeit in dem NAPL akkumulieren und so zu einer stetigen Abnahme der Emission führen. Die NAPL-Masse kann trotz nahezu verschwindend geringer Emission immer noch signifikant sein, aufgrund veränderter Stoffeigenschaften jedoch nicht mehr umweltgefährdend.

Basierend auf der analytischen Berechnung der Schadensherdemission (s. Kap. 4.2.1) wird ein explizites Differenzenverfahren angewendet, um die Emission aus dem Schadensherd als Funktion der Zeit mit sich ändernden Stoffzusammensetzungen im NAPL zu berechnen (Peter et al., eingereicht). Für den Ausgangszeitpunkt t_0 wie zu jedem anderen Zeitpunkt gilt:

$$M_{napl}^{t_0} = \sum_i M_i^{t_0} \quad (14)$$

wobei M_i die Masse des Stoffes i im NAPL-Gemisch ist, und M_{napl} die Gesamt-NAPL-Masse. Für den Zeitpunkt $t+\Delta t$ wird die NAPL-Masse berechnet aus der Summe der NAPL-Massen eines jeden Stoffes i des vorherigen Zeitschritts abzüglich der stoffspezifischen Massenflüsse ins Grundwasser $J_{diss,i}$ und in die Bodenluft $J_{vol,i}$:

$$M_{napl}^{t+\Delta t} = \sum_i M_i^{t+\Delta t} = \sum_i [M_i^t - J_{diss,i}^t \cdot \Delta t - J_{vol,i}^t \cdot \Delta t] \quad (15)$$

Daraus ergibt sich für jede Substanz i zum Zeitpunkt $t+\Delta t$ eine verringerte Masse im NAPL und damit auch ein veränderter Molanteil χ_i im NAPL-Gemisch:

$$\chi_i^{t+\Delta t} = \frac{M_i^{t+\Delta t}}{M_{napl}^{t+\Delta t}} \quad (16)$$

Basierend auf dem für jede Substanz neu berechneten Molanteil χ_i werden gemäß des Raoult'schen Gesetzes die stoffspezifischen Sättigungskonzentrationen $C_{w,i}^{sat}$ und $C_{a,i}^{sat}$ neu berechnet, daraus wiederum die Schadensherdemissionen $J_{diss,i}$ und $J_{vol,i}$ (Gl. 6), mit denen für den nächsten Zeitschritt der iterative Prozess von neuem beginnt (Gl. 15).

In Abbildung 29 ist für die auf diese Weise berechnete zeitliche Entwicklung des Massenflusses ins Grundwasser der monoaromatischen Verbindungen dargestellt. Die Berechnungen basieren auf den Parameterwerten, wie sie in Tabelle 7 zusammengestellt sind. Die Höhe der Emission ins Grundwasser eines Stoffes i zum Zeitpunkt t_0 hängt von dessen Molanteil im NAPL und dessen Löslichkeit ab, so ist beispielsweise der Massenfluss von Toluol aufgrund des geringen Molanteils im NAPL deutlich geringer als der Massenfluss der Xylole, die zwar geringere Löslichkeiten aber höhere Molanteile aufweisen. Der zeitliche Verlauf der Emission eines Stoffes i hängt zusätzlich zu den stoffeigenen Charakteristika von den Eigenschaften der übrigen Substanzen im NAPL ab. So weist z.B. 1,3,5-TMB einen leichten Anstieg der Emission ins Grundwasser auf, da aufgrund des raschen Verschwindens der besser löslichen BTEX der relative Molanteil des Trimethylbenzols steigt und sich somit die Sättigungskonzentration erhöht. Nach 20 bis 30 Jahren sinkt deshalb die Emission der gutlöslichen BTEX-Substanzen und die Trimethylbenzole und Ethyltoluole dominieren die Schadensherdemission. Nach rund 60 Jahren sinkt der Gesamtmassenfluss ins Grundwasser aller identifizierten Substanzen auf weniger als 0.5 g/d, was rund 4% des Massenflusses zum Zeitpunkt t_0 entspricht.

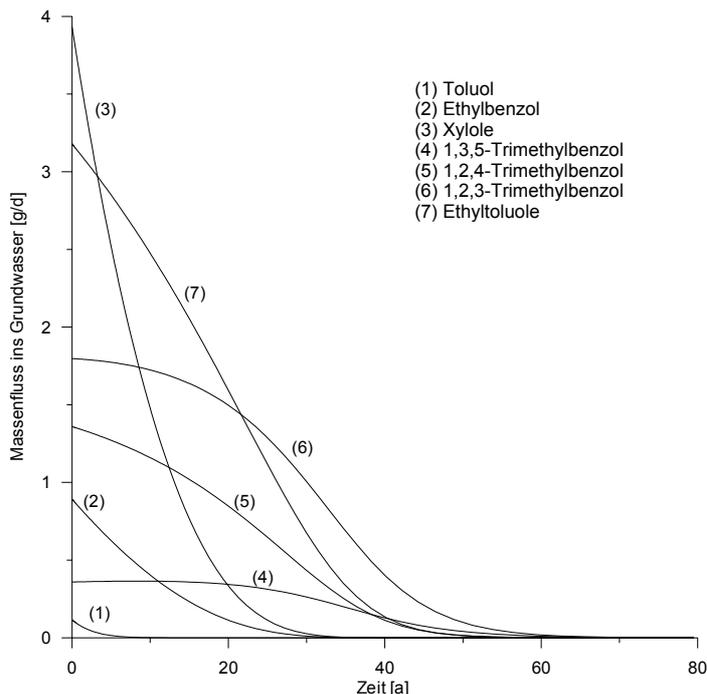


Abbildung 29 Zeitliche Entwicklung des Massenflusses ins Grundwasser für ausgewählte Substanzen.

Wie schon in den Kap. 4.2.1 und 4.2.6 besprochen wurde, gibt es eine Reihe an Parametern, die einen erheblichen Einfluss auf die Lebensdauer des Schadensherdes haben. Der Einfluss der Grundwasserneubildung wurde in Kap. 4.2.1 besprochen, aus Abbildung 20 wird deutlich, dass eine erhöhte Grundwasserneubildung den Massenfluss ins Grundwasser erhöht, aber zugleich die Lebensdauer des Schadensherdes reduzieren kann. Diese Rechnungen gehen von gleichen NAPL-Massen aus.

Die Schadstoffmasse selber hat einen erheblichen Einfluss auf die Schadensherdlebensdauer, wie aus Abbildung 30 hervorgeht. Der lineare Zusammenhang zwischen NAPL Volumen und Lebensdauer (hier angenommen als die Zeit, ab der der Gesamtmassenfluss ins Grundwasser

< 0.5 g/d wird) zeigt, dass für Schadstoffmassen zwischen 1 und 450 m³, wie sie in Kap. 3.3.1.3 basierend auf unterschiedlichen Van Genuchten Parametern und unterschiedlichen scheinbaren Phasenmächtigkeiten berechnet wurden, die Lebensdauer des Schadensherds zwischen einigen 10er Jahren und rund 3000 Jahren variiert. Die Unsicherheit in der Bestimmung der Schadstoffmasse resultiert im wesentlichen aus zwei Parametern: zum einen die Van Genuchten Parameter und zum anderen die Schadensherdgeometrie, d.h. der scheinbaren Phasenmächtigkeit und der lateralen Phasenausbreitung.

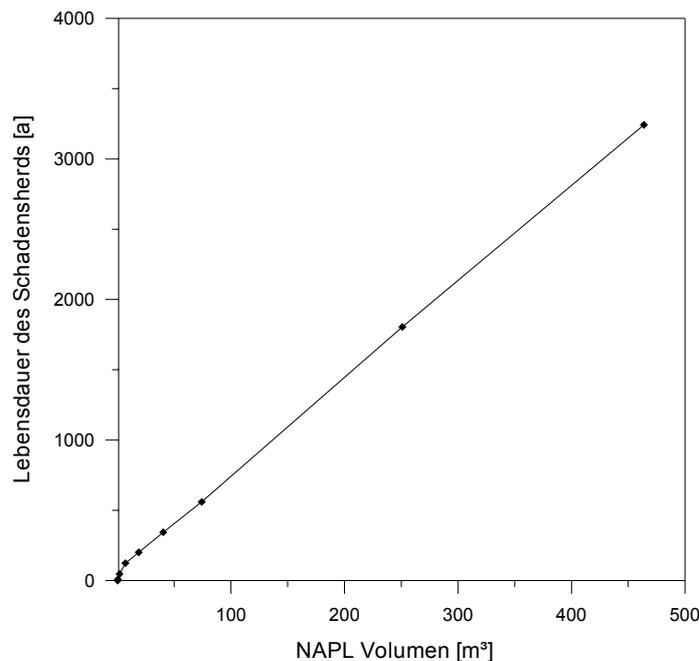


Abbildung 30 Abhängigkeit der Schadensherdlebensdauer von dem NAPL-Volumen für eine angenommene Grundwasserneubildung von 120mm/a.

Der Einfluss der Van Genuchten Parameter über die Schadstoffmasse auf die Lebensdauer des Schadensherds ist indirekt in Abbildung 30 und direkt in Abbildung 31 wiedergegeben. Abbildung 31 zeigt die zeitliche Entwicklung des Gesamtmassenflusses ins Grundwasser für drei unterschiedliche Sätze von Van Genuchten Parametern, wie sie sich als Mittelwerte für die Sandfraktion aus den drei Methoden "Rosetta" (Graph 1), "RETC" (Graph 2) und "Soilprop" (Graph 3) ergeben (s. auch Kap. 3.3.1.3 und Tabelle 3). Eine Variation der Lebensdauern zwischen einigen 10er Jahren und wenigen 100er Jahren resultiert hieraus.

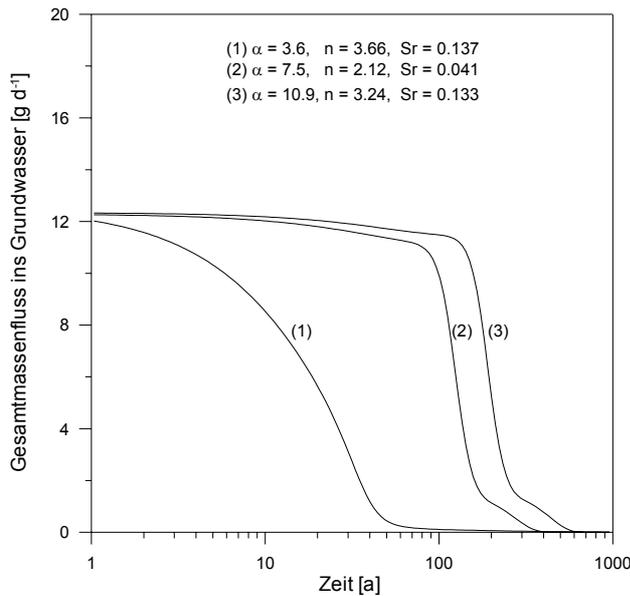


Abbildung 31 Zeitliche Entwicklung des Gesamtmassenflusses ins Grundwasser aller identifizierten Kerosin-Substanzen in Abhängigkeit der Van Genuchten Parameter.

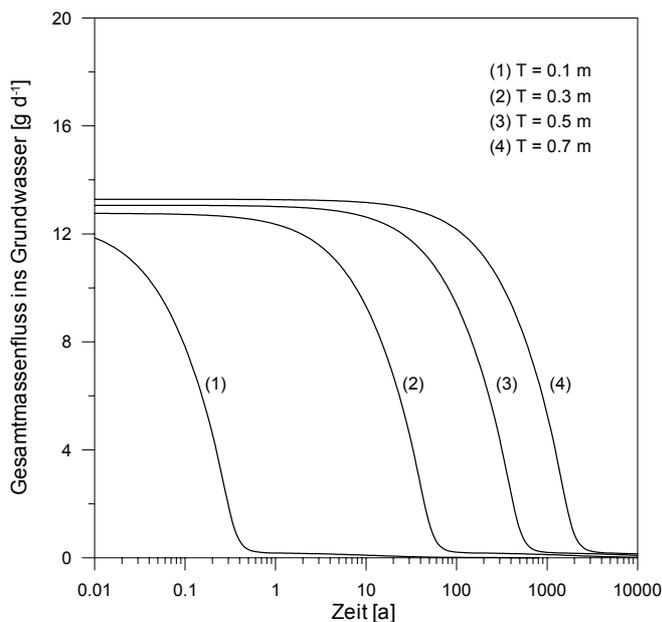


Abbildung 32 Zeitliche Entwicklung des Gesamtmassenflusses ins Grundwasser aller identifizierten Kerosin-Substanzen in Abhängigkeit der scheinbaren Phasenmächtigkeit (Peter et al., eingereicht).

Der Einfluss der Schadensherdgeomtrie, hier anhand der mittleren scheinbaren Phasenmächtigkeit dargestellt, auf den Gesamtmassenfluss und damit die Schadensherdlebensdauer wird in Abbildung 32 gezeigt: eine mittlere scheinbare Phasenmächtigkeit von 0.3 m, wie sie am Tanklager 1 im Mittel für die Jahre 1998 bis 2005 beobachtet wurde, führt zu den oben genannten Lebensdauern von wenigen 10er Jahren. Aufgrund der Tatsache, dass die scheinbare Phasenmächtigkeit nur an wenigen Punkten, d.h. den phaseführenden Messstellen gemessen werden kann, unterliegt dieser Mittelwert einer gewissen Unsicherheit. Zeitliche Variabilitäten der scheinbaren Phasenmächtigkeiten führen eine weitere Unsicherheit ein. Aus Abbildung 32 wird ersichtlich, dass schon geringe Änderungen der mittleren scheinbaren Phasenmächtigkeit erhebliche Auswirkungen auf die prognostizierte Lebensdauer des Schadensherds haben. So führt eine mittlere scheinbare Phasenmächtigkeit von 0.7 m zu einer prognostizierten Lebensdauer von rund 2000 Jahren.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich die große Unsicherheit, die sich aus der Berechnung der Schadstoffmasse ergibt, auf die Prognose der Schadensherdlebensdauer überträgt. Aufgrund der Tatsache, dass mehrere Parameter und deren Unsicherheiten in die Schadstoffmassenberechnung einfließen, kumulieren sich diese Unsicherheiten in der Prognose der Lebensdauer. Plausible Werte für Van Genuchten Parameter, scheinbare Phasenmächtigkeiten, Grundwasserneubildungsraten führen zu einer Bandbreite der Schadensherdlebensdauer von mehreren 10er Jahren bis zu wenigen 1000 Jahren. Sich ändernde Zusammensetzungen des NAPLs oder der im Grundwasser beobachteten Schadstoffe könnten möglicherweise in der Zukunft Hinweise liefern auf eine zeitliche Einordnung der Entwicklung der Emission und damit des relativen Schadensalters.

5.2 Prognose zur Fahnenentwicklung

Um die Fahnenentwicklung abzuschätzen, wurden mit MIN3P 2D-Szenarien gerechnet, wie sie in Kap. 4.2.6 vorgestellt wurden. Ziel dieser Szenarien-Rechnungen war es, die entscheidenden Einflussfaktoren auf die Fahnenentwicklung zu identifizieren und anhand einer Abschätzung der Unsicherheiten dieser Einflussfaktoren zu einer Beurteilung der Ergebnisunsicherheit zu gelangen.

Bevor auf die verschiedenen Szenarien eingegangen wird, aus denen die Sensitivitäten unterschiedlicher Parameter abgeleitet wurden, wird zunächst das Ausgangsszenario, wie es in Kap. 4.2.6 beschrieben wurde, mit seinen zeitlichen Entwicklungen für unterschiedliche Substanzen bzw. Substanzgruppen dargestellt.

Abbildung 33a zeigt exemplarisch für den gut abbaubaren Stoff 1,2,4-Trimethylbenzol die zeitliche Entwicklung im Grundwasser in einer Tiefe von 2.5 m unter Grundwasserspiegel, in der nach 8-20 Jahren eine maximale Fahnausbreitung zu beobachten ist. Danach ist ein leichter Rückgang der Schadstofffahne zu beobachten. Die maximale Ausbreitung von 1,2,4-TMB wäre demnach für diese Tiefe rund 160 m unterstromig vom Schadensherd, wenn eine Grenzkonzentration von $10 \mu\text{g/L}$ ($= 0.08\text{E-}6 \text{ mol/L}$) angesetzt wird. Für die in MIN3P als nichtabbaubar betrachtete Stoffgruppe "group4", die die beiden Trimethylbenzol-Isomere 1,2,3- und 1,3,5-TMB und 1,2,4,5-Tetramethylbenzol enthält, zeigt sich eine abweichende Fahnenentwicklung (Abbildung 33b): zum einen weist die Stoffgruppe "group4" bei ähnlichem Molanteil und ähnlichen Löslichkeiten rund 2.5fach höhere Konzentrationen im Wasser auf, zum anderen werden Fahnenlängen von mehr als 200 m berechnet (gerechnet vom unterstromigen Ende des Schadensherds). Eine Stationarität der Fahne aufgrund von Verdünnungsprozessen wird nach rund 40-50 Jahren erreicht.

Diese Berechnungen, die in Abbildung 33a und b dargestellt sind, gehen von einer NAPL-Sättigung im Schadensherd von 0.10 aus, woraus sich auf die Gesamtschadensherdfläche bezogen ein NAPL-Volumen von etwa 34 m^3 ergibt. Wird eine NAPL-Sättigung von 0.25 angenommen, so dass das Gesamt-NAPL-Volumen 85 m^3 betragen würde, ergeben sich keine signifikanten Änderungen in den Fahnenlängen, wie in Abbildung 33c für 1,2,4-TMB und Abbildung 33d für "group4" dargestellt. Das erhöhte NAPL-Volumen wirkt sich somit lediglich auf die Lebensdauer des Schadensherds und somit auf die Dauer der Fahnenstationarität aus, nicht aber auf die Fahnenlänge selber.

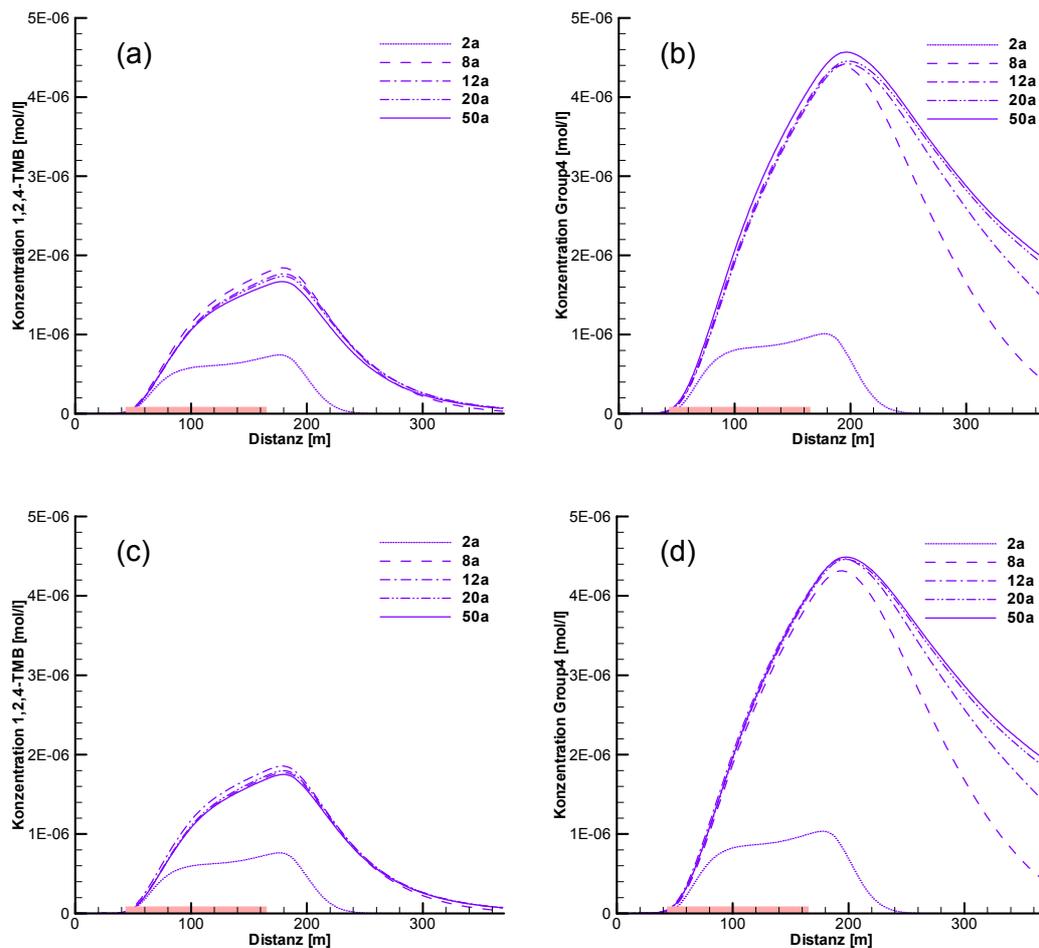


Abbildung 33 Zeitliche Entwicklung der Schadstofffahnen im Grundwasser in Strömungsrichtung in einer Tiefe von 22.5 m unter GOK (2.5 m unter Grundwasserspiegel) für unterschiedliche Substanzen und unterschiedliche NAPL-Massen. Rot markiert ist der Bereich, in dem NAPL im Kapillarsaum (19.70 m unter GOK) vorliegt. (a) 1,2,4-Trimethylbenzol und $So = 0.10$, (b) Group4 (1,2,3- und 1,3,5-TMB und 1,2,4,5-TetraMB) und $So = 0.10$, (c) 1,2,4-Trimethylbenzol und $So = 0.25$, (d) Group4 (1,2,3- und 1,3,5-TMB und 1,2,4,5-TetraMB) und $So = 0.25$.

Weitere Einflussfaktoren auf die Länge der berechneten Schadstofffahnen sind aus Abbildung 34 ersichtlich: entscheidenden Einfluss auf die maximale Ausdehnung der gelösten Fahne im Grundwasser haben die Grundwasserströmungsgeschwindigkeit und die Abbauraten. Da die Strömungsgeschwindigkeit in die Berechnung der Abbauraten mit eingeht, sind diese Sensitivitäten miteinander gekoppelt. Geringen Einfluss auf die Länge der Schadstofffahne hat die Grundwasserneubildung und die Länge des Schadensherds in Grundwasserströmungsrichtung. Nahezu keinen Einfluss haben die übrigen Parameter zur Beschreibung des Schadensherds, wie die Schadensmächtigkeit und die NAPL-Sättigung.

Die in Kap. 5.1 beschriebene große Unsicherheit bzgl. der Schadstoffmasse und damit der Schadensherdlebensdauer hat somit auf die prognostizierte Fahnenlänge keinen Einfluss. Entscheidend ist vielmehr eine korrekte Beschreibung der hydraulischen Situation am Standort im Sinne von Fließgeschwindigkeiten und Fließrichtung sowie ein klares Verständnis der Abbauprozesse.

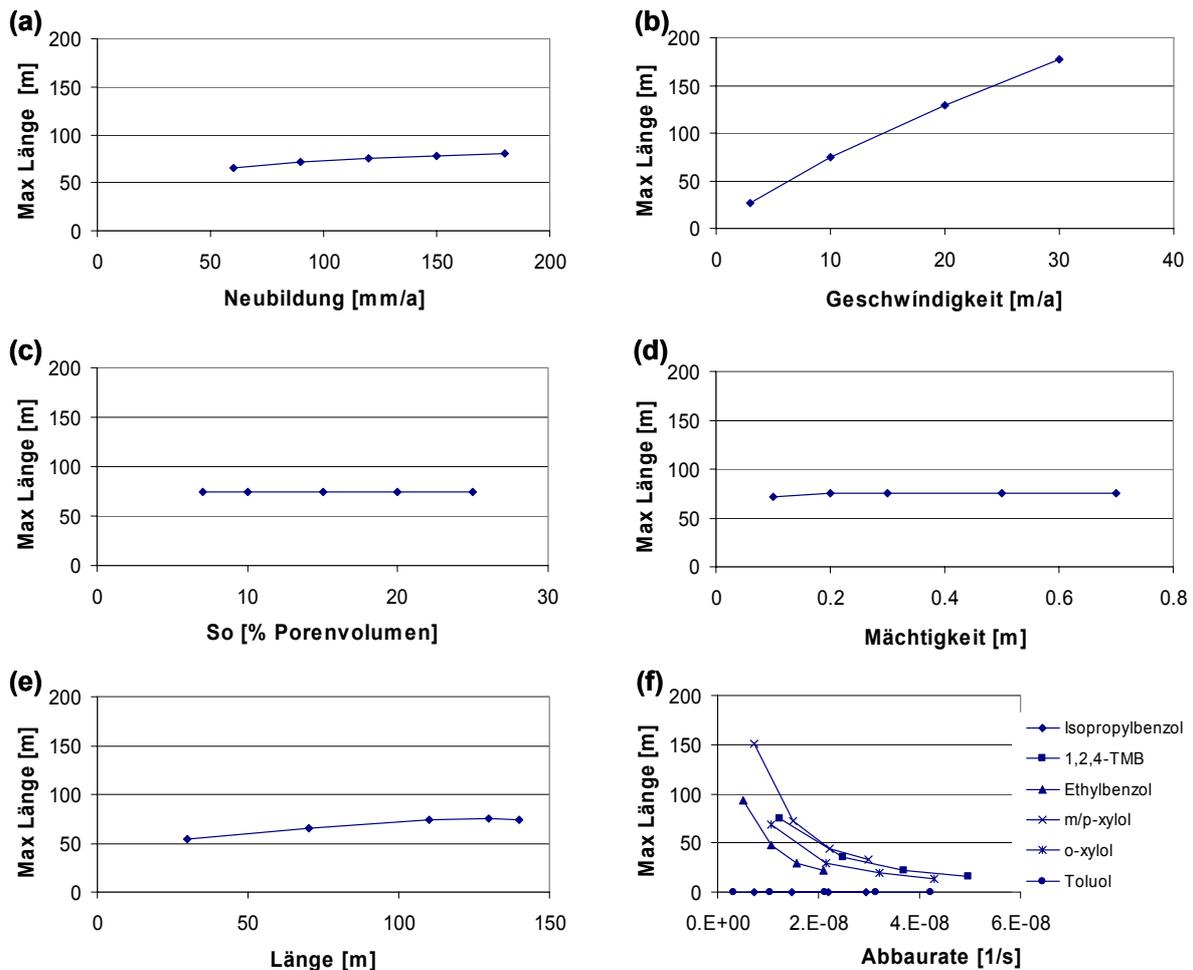


Abbildung 34 Sensitivitäten verschiedener Parameter auf die maximale Fahnenlänge von 1,2,4-TMB, die hier als longitudinale Ausdehnung der 100 $\mu\text{g/L}$ -Isolinie definiert ist, beginnend vom unterstromigen Ende des Schadensherds. Untersuchte Parameter: (a) Grundwasserneubildung, (b) Grundwasserfließgeschwindigkeit, (c) NAPL-Sättigung im Schadensherd, (d) Mächtigkeit des Schadensherds, (e) Länge des Schadensherds und (f) Abbauraten für verschiedene Substanzen.

6. Zusammenfassende Beurteilung von NA

Aus den vielen verschiedenen Einzelaspekten, die zur Beurteilung von NA beitragen, lässt sich zusammenfassend ein aus der großen Zusammenschau plausibles Gesamtbild ableiten, das in manchem Detail durchaus nicht immer kohärent mit der Gesamtsituation sein mag. In Anbetracht der räumlichen und zeitlichen Heterogenität, Variabilität und Komplexität, wie natürliche Systeme sie aufweisen, mag dies nicht verwundern.

Im folgenden werden die Hauptaspekte, die zu einer Beurteilung von NA am Standort Niedergörsdorf, Tanklager 1, beitragen, zusammenfassend dargestellt.

- Der (östliche, hier schwerpunktmäßig betrachtete) Schadensherd weist eine Ausdehnung von rund 35 m auf 110 m auf, das berechnete noch im Kapillarsaum verbliebene Kerosinvolumen schwankt je nach verwendeter Datengrundlage zwischen 2 und 280 m^3 . Haupteinflussfaktor für die Berechnung des Kerosinvolumens sind die Van Genuchten Parameter, die aus Wasserspannungskurven oder Sieblinien gewonnen wurden. Aufgrund der berechneten NAPL-Sättigungen im Sediment und den Erfahrungen aus der Phasenabschöpfmaßnahme

am Standort kann vermutet werden, dass das Kerosin immobil im Kapillarsaumbereich vorliegt. Die wasserlöslichen Hauptbestandteile des Kerosins sind vor allem die Xylole, Trimethylbenzole und die Ethyltoluole. Diese werden mit Sättigungskonzentrationen von jeweils um die 2000 µg/L im Schadensherd erwartet. Der Schadensherd scheint räumlich heterogen verbreitet zu sein, es kann nicht von einem zusammenhängenden Kerosin-"Pool" ausgegangen werden.

- Die Schadstofffahne, die sich im Bereich des Schadensherds und weiter unterstromig im Grundwasser ausgebildet hat, ist lateral wie vertikal stark heterogen und weist sehr geringe Mächtigkeiten auf. Dies bestätigt die Vermutung eines heterogenen Schadensherds in Kombination mit heterogenen Untergrundverhältnissen, die zu dem räumlich stark variablen Schadensbild im Grundwasser führen. Auf diese Weise sind mehrere separate Schadstofffahnen voneinander zu unterscheiden. Die Hauptkontaminanten im Grundwasser sind - wie aus den Schadensherdanalysen vermutet wurde - die Xylole, Trimethylbenzole und Ethyltoluole. Sekundär werden Ethylbenzol, Cumol, Toluol und in sehr geringen Mengen Benzol beobachtet. Allen Substanzen gemeinsam ist die rasche räumliche Abnahme der Konzentrationen mit zunehmender Transportstrecke. Innerhalb von 60-120 m nehmen alle Substanzen auf Konzentrationen <10 µg/L ab. Die Stationarität der Fahnen kann anhand von drei Beprobungskampagnen vermutet werden, da sich die Isolinien höherer Konzentrationen, und damit der Massenschwerpunkt der Fahnen über einen Zeitraum von zwei Jahren nicht weiter verlagert haben. Für einzelne Substanzen (Toluol, Cumol) scheinen die Fahnen zu schrumpfen. Schwankungen am Fahnenrand in niedrigen Konzentrationsbereichen weisen in aller Regel keinen klaren Trend auf und deuten somit auf Schwankungen hin, die möglicherweise durch Veränderungen im Strömungsfeld hervorgerufen werden. Einzelne Messstellen am Fahnenrand, bzw. Messstellenniveaus weisen hingegen einen steigenden Trend auf; diese Messpunkte sind jedoch einerseits in der Minderzahl, und zum anderen sind die aus drei Beprobungskampagnen gewonnenen Zeitreihen nicht abschließend belastbar.
- Qualitative Hinweise auf biologischen Abbau ergeben sich aus den Konzentrationsabnahmen der Schadstoffe sowie der Elektronenakzeptoren sowie aus der Zunahme von Abbauprodukten wie FeII und MnII mit zunehmender Transportstrecke. Hierbei kann eine relative Abreicherung der BTEX-Substanzen insbesondere gegenüber zwei von drei Trimethylbenzol-Isomeren (1,2,3- und 1,3,5-TMB) beobachtet werden, was auf eine schlechtere Abbaubarkeit dieser beiden TMB-Isomere im Vergleich zu den übrigen Monoaromatischen Kohlenwasserstoffen hinweist. Für alle Stoffe konnten Abbauraten erster Ordnung aus Felddaten ermittelt werden, wobei die Abbauraten für 1,2,3- und 1,3,5-TMB um rund eine Größenordnung geringer sind als die der übrigen Monoaromatischen Kohlenwasserstoffe. Elektronenakzeptorbilanzen und Massenflussbetrachtungen zeigen deutlich, dass in der Summe Schadstoffmasse in signifikantem Maße abgebaut wird. Messungen, Bilanzierungen und Berechnungen zur Ausbreitung der Schadstoffe in der ungesättigten Zone bestätigen ebenfalls die Behauptung, dass die Kohlenwasserstoffe zu einem beträchtlichen Teil abgebaut werden müssen. Mikrobiologische Untersuchungen an Bodenmaterial weisen auf das hohe Potenzial biologischen Abbaus hin.
- Die Prognose für die Schadensherdlebensdauer erweist sich als schwierig, da die berechnete Schadstoffmasse unter Berücksichtigung von Parameterunsicherheiten sehr variabel ist. Darauf basierende Berechnungen der Schadensherdlebensdauer schwanken zwischen einigen Zehner-Jahren bis wenige tausend Jahre, in denen der Schadensherd abnehmend emittiert. Entsprechend mit der Schadensherdlebensdauer schwanken die Prognosen für die Dauer der Stationarität der Schadstofffahnen. Unabhängig von der Schadstoffmasse im Schadensherd ist jedoch die Dauer, ab der die Fahnen stationär sind, sowie die Fahnenlängen im stationären Zustand. Insofern kann zwar nicht die Dauer der Fahnenstationarität prognostiziert werden,

wohl aber die maximale Fahnenausdehnung. Sowohl die prognostizierte maximale Fahnenausdehnung als auch der Zeitraum, innerhalb dessen die Fahnen Stationarität erreichen, stimmen mit den Beobachtungen für die meisten Schadstoffe gut überein. Eine schlechte Übereinstimmung der simulierten und gemessenen Fahnenlängen weisen die beiden schlecht abbaubaren Trimethylbenzol-Isomere (1,2,3- und 1,3,5-TMB) auf, die in der Realität deutlich kürzere Fahnen aufweisen als im Modell simuliert.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass für die identifizierten Schadstoffe die NA-Prozesse, insbesondere biologischer Abbau, zu einer effizienten Reduktion der Schadstoffmassen im Grundwasser führt, wobei die Einzelsubstanzen in unterschiedlichem Maße dem Abbau unterliegen. Mögliche weiterführende Untersuchungen könnten sich auf die Abbaubarkeit der Trimethylbenzole konzentrieren, um die Vermutung der – im Vergleich zu den BTEX Substanzen zwar schlechteren – Abbaubarkeit zu untermauern.

7. Abkürzungen und Symbole

7.1 Abkürzungen

AKW	(Mono-)Aromatische Kohlenwasserstoffe
BbodSchV	Bundes Bodenschutz-Verordnung
BTEX	Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylole
DOC	Dissolved organic carbon: Gelöster organischer Kohlenstoff
EA	Elektronenakzeptoren
EC	Electrical Conductivity: Elektrische Leitfähigkeit
FID	Flammen-Ionisationsdetektor
GOK	Geländeoberkante
KORA	BMBF-Förderschwerpunkt "Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden".
KW	Kohlenwasserstoffe, hier als Synonym für Alkane verwendet
LNAPL	Light Non-Aqueous Phase Liquid
MKW	Mineralölkohlenwasserstoffe
ML-Messstelle	Multilevel-Messstelle
MNA	Monitored Natural Attenuation
NA	Natural Attenuation
NAPL	Non-Aqueous Phase Liquid
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PID	Photo-Ionisationsdetektor
TetraMB	Tetramethylbenzol
TIC	Total Ion Chromatogram
TL1	Tanklager 1, Niedergörsdorf
TMB	Trimethylbenzol

7.2 Symbole

A	Schadensherdfläche
B_p	Breite der LNAPL kontaminierten Zone (quer zur Grundwasserströmungsrichtung)
C_s	sorbierter Form
$C_{w,i}^{sat}$	Sättigungskonzentrationen im Wasser für den Stoff i
$C_{a,i}^{sat}$	Sättigungskonzentrationen in der Bodenluft für den Stoff i
$\bar{D}_{ea,i}$	Effektiver vertikaler Gasdiffusionskoeffizient
$D_{v,i}$	Vertikaler Dispersionskoeffizient
f_{oc}	Gehalts an organischer Substanz
h_{ao}	Höhe über dem Phase-Luft-Interface
h_{ow}	Höhe über dem Phase-Wasser-Interface
$J_{diss,i}$	Schadensherdemission des Stoffes i ins Grundwasser
$J_{total,i}$	Gesamtmassenfluss des Stoffes i aus dem LNAPL in die wässrige Phase und Gasphase
$J_{vol,i}$	Schadensherdemission des Stoffes i in die Bodenluft
K_d	Verteilungskoeffizient
K_{oc}	Verteilungskoeffizient im organischen Kohlenstoff
K_{ow}	Oktanol-Wasser-Koeffizienten
L_p	Länge der LNAPL kontaminierten Zone (quer zur Grundwasserströmungsrichtung)
M_i	Masse des Stoffes i im NAPL-Gemisch
M_{napl}	Gesamt-NAPL-Masse
MW_i	Molgewicht
n_e	Transport-wirksame Porosität
n_{tot}	Gesamtporosität
p_i^0	Dampfdruck über reiner Phase
\bar{q}	Tiefengemittelter spezifischer Grundwasserfluss
q_{gw}	Spezifischer Grundwasserfluss in der gesättigten Zone

q_{gwr}	Grundwasserneubildungsrate
R	Retardationsfaktor
R	universelle Gaskonstante (8.3144 l kPa mol ⁻¹ K ⁻¹)
S_i	Löslichkeit in Wasser
S_o	Phasensättigungen
S_f	Fluidsättigung
S_w	Wassersättigung
T	Scheinbare Phasenmächtigkeit in der Grundwassermessstelle
T_{abs}	absolute Temperatur.
v_a	Abstandsgeschwindigkeit
V_{NAPL}	Kerosinvolumen
z^{P1}	Höhe des Punktes P ₁ über dem Grundwasserspiegel; P ₁ markiert den Übergang zwischen dem 2-Phasensystem Wasser-Luft und dem 3-Phasensystem Wasser-NAPL-Luft.
z^{sur}	Flurabstand
α, n, m	Van Genuchten Parameter
α_T, α_L	transversale bzw. longitudinale Dispersivität
χ_i	Molfraktion im Phasengemisch
γ_i	Aktivität eines Stoffes i
γ_{ow}, γ_{ao}	Skalierungsfaktoren
λ	Abbaurrate 1. Ordnung
ρ	Trockenraumdichte
ρ_r	Relative Dichte des LNAPLs
σ_{ij}	Oberflächenspannung zwischen den Phasen i und j

8. Literatur

8.1 Standortgutachten

- Analytech, 1996: Erkundungsbericht zur Eingrenzung der Kerosinphasen: Tanklager 1 – D31, Tanklager 2 D – 27. „Flugplatz Niedergörsdorf/Altes Lager. LKNr. PM 086 (02 POSTS 086 C/D).
- Analytech, 1997: „Ehemalige WGT-Liegenschaft Flugplatz/Altes Lager, Jüterbog“. Sicherungsplanung. Ausführungsplanung (überarbeitete Auflage). LKNr. PM 086 (02 POSTS 086 C/D).
- Analytech, 1997: Ergänzende Untersuchung zur Sanierungsvorbereitung auf einzelnen Altlastverdachtsflächen. „Flugplatz Niedergörsdorf/Altes Lager. LKNr. PM 086 (02 POSTS 086 C/D). Bericht.
- Analytech, 1997: Sanierungskonzept für Maßnahmen zur Gefahrenabwehr von Boden- und Grundwasserkontaminationen. „Flugplatz Niedergörsdorf/Altes Lager. LKNr. PM 086 (02 POSTS 086 C/D).
- Dr. Erwin Weßling, 1999: zum Grundwasser-Monitoring im Tanklager 1 auf der ehemaligen WGT-Liegenschaft „Flugplatz Niedergörsdorf / Altes Lager“ (PM 086). Bericht. (08.06.1999)
- Dr. Erwin Weßling, 1999: zur Analytik von chemischen Indikator-Parametern zur Feststellung möglicher Abbauprozesse am Tanklager 1 auf der ehemaligen WGT-Liegenschaft „Flugplatz Niedergörsdorf / Altes Lager“ (PM 086). Bericht.
- Dr. Körner Geomonitoring, 2004: Bericht über die Geoprobe-Direct-Push-Sondierarbeiten auf der ehemaligen militärischen Liegenschaft Flugplatz Niedergörsdorf, Tanklager 1, bei Jüterbog, Landkreis Teltow-Fläming.
- ECOPLAN, 1994: Ergänzung zur Technische Dokumentation zu Bodenluftuntersuchungen im Bereich der WGT – Liegenschaft Flugplatz altes Lager Bei Jüterbog.
- ECOPLAN, 1994: Technische Dokumentation zu Bodenluftuntersuchungen im Bereich der WGT – Liegenschaft Flugplatz altes Lager Bei Jüterbog.
- FUGRO, 2000: Dokumentation der Grundwasserbeprobung auf der ehemaligen WGT-Liegenschaft PM 086. Flugplatz Niedergörsdorf Tanklager 1 und 2.
- HGN, 2003: Fachtechnische Begleitung der Phasenabschöpfung TL2 und Grundwasser-Monitoring von Juli 2001 bis Dezember 2002. Ehem. WGT-Liegenschaft "Flugplatz Niedergörsdorf" Tanklager TL1 und TL2 (PM 086). Abschlussbericht.
- Holzmann, 2000: Gefahranalyse für die Kontaminationssituation auf dem ehemaligen Militärflughafen Niedergörsdorf, Teilfläche Tanklager I.
- IABG Umwelt, 1995: Bericht zur Gefährungsabschätzung, Phase IIb Detaillierte Untersuchung. Liegenschaft Flugplatz Jüterbog / Altes Lager. (02 POSTS 086 C/D).
- IABG Umwelt, 1995: Zwischenbericht zur Gefährdungsabschätzung, Phase 2a Orientierende Untersuchung. Flugplatz Altes Lager Jüterbog
- TAB, 2000: 15 Bodenproben aus Rammkernsondierungen Tanklager 1 WGT-Liegenschaft Flugplatz Niedergörsdorf (PM 086).
- TAB, 2000: Korngrößenverteilung. (Technische Gesellschaft für Analytik und Beratung mbH).
- Voigt Ingenieure, 1999: Sicherungsmaßnahme Kerosinabsaugung Tanklager TL 1. Ehemalige WGT-Liegenschaft „Flugplatz Niedergörsdorf“ (PM 086). Teilschußbericht.
- Voigt Ingenieure, 1999: Sicherungsmaßnahme Kerosinabsaugung Tanklager TL 1 and TL 2. Ehemalige WGT-Liegenschaft „Flugplatz Niedergörsdorf“ (PM 086). Ergänzung zur Genehmigungs – und Ausführungsplanung – Entwurf.
- WCI Umwelttechnik GmbH, 2000: Berechnung der förderbaren Kerosinmenge mit Software „OILVOL“ in Bereich der Ehemaligen WGT – Liegenschaft „Flugplatz Niedergörsdorf“ (PM 086), Tanklager 1. Bericht.

8.2 Wissenschaftliche Literatur und Software-Links

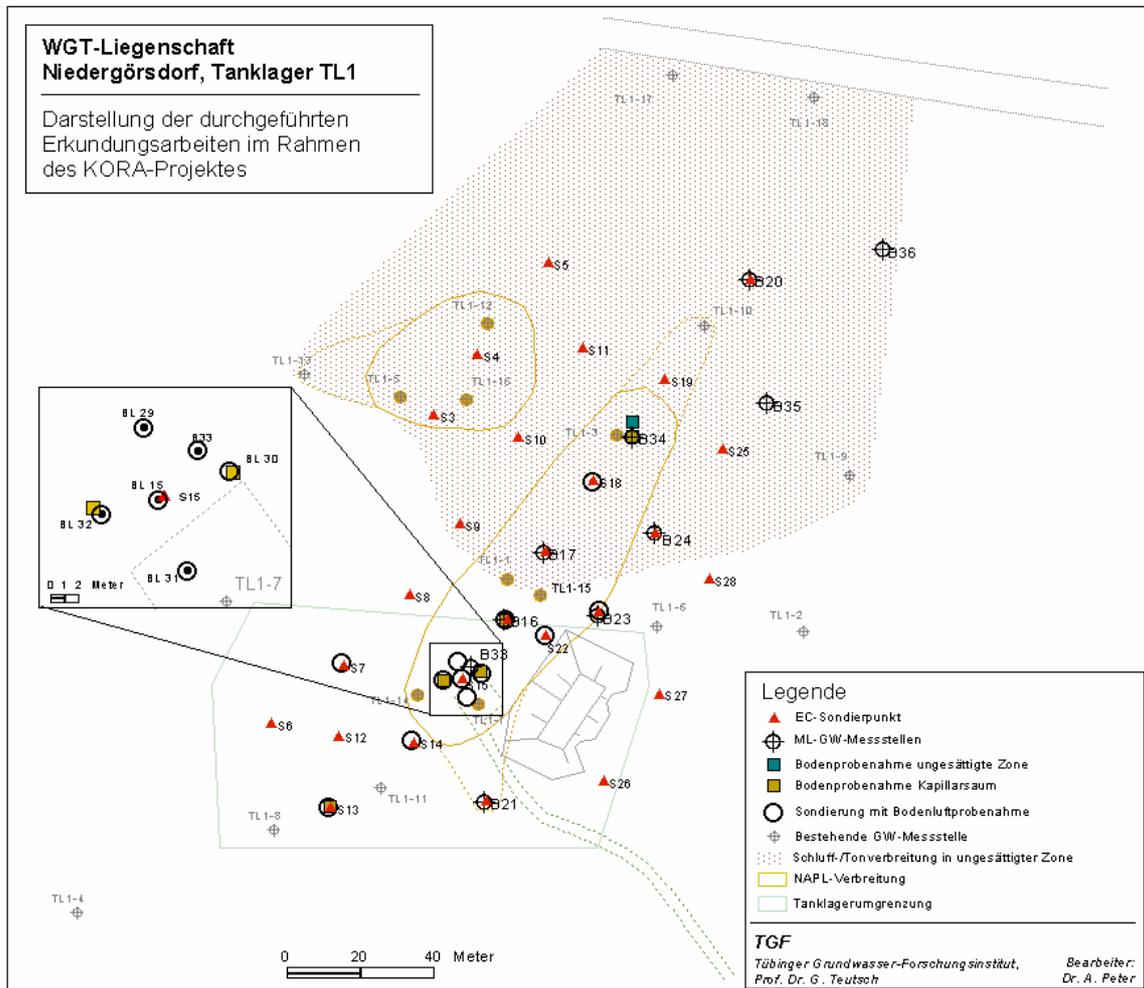
- Abe, Y. and Hunkeler, D., 2006. Does the Rayleigh Equation Apply to Evaluate Field Isotope Data in Contaminant Hydrogeology? *Environmental Science & Technology*, 40: 1588-1596.
- Aral, M.M. and Liao, B., 2002. Effect of groundwater table fluctuations on LNAPL thickness in monitoring wells. *Environmental Geology*, 42: 151-161.
- Aronson, D. and Howard, P.H., 1997. Anaerobic biodegradation of organic chemicals in groundwater: a summary of field and laboratory studies., Environmental Science Center, Syracuse Research Corporation., North Syracuse.
- Bagrov, N.A., 1953. O srednem mnogoletnem isparenii s poverchnosti susi (Über den vieljährigen Durchschnittswert der Verdunstung von der Oberfläche des Festlands). *Meteorog. i Gridrolog.*, 10.
- Bauer, S., Holder, T., Bayer-Raich, M., Ptak, T., Kolesar, C., Müller, D., 2004. Quantification of groundwater contamination in an urban area using integral pumping tests. *Journal of Contaminant Hydrology*, 75: 183-213.
- Bauer, S., Beyer, C. and Kolditz, O., 2005. Assessing measurements of first-order degradation rates through the virtual aquifer approach. *IAHS-AISH Publication*, 297: 274-281.
- Bauer, S., Beyer, C. and Kolditz, O., 2006. Assessing measurement uncertainty of first-order degradation rates in heterogeneous aquifers. *Water Resources Research*, 42(1): W01420 doi:10.1029/2004WR003878.
- Beckett, G.D. and Huntley, D., 1998. Soil properties and design factors influencing free-phase hydrocarbon cleanup. *Environmental Science & Technology*, 32: 287-293.
- Berry, D.F., Francis, A.J. and Bollag, J.M., 1987. Microbial metabolism of homocyclic and heterocyclic aromatic compounds under anaerobic conditions. *Microbiological reviews*, 51(1): 43-59.
- Bockelmann, A., Zamfirescu, D., Ptak, T., Grathwohl, P. and Teutsch, G., 2003. Quantification of mass fluxes and natural attenuation rates at an industrial site with a limited monitoring network: a case study. *Journal of Contaminant Hydrology*, 60: 97-121.
- Borden, C.R., Daniel, R.A., LeBrun, L.E. and Davis, C.W., 1997. Intrinsic biodegradation of MTBE and BTEX. *Water Resources Research*, 33(5): 1105-1115.
- Bundes - Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV), 1999. <http://bundesrecht.juris.de/bbodschv/>
- Buscheck, S.M. and Alcantar, C.M. (Editors), 1995. Regression techniques and analytical solutions demonstrating intrinsic bioremediation. *Intrinsic bioremediation*. Batelle Press, Columbus, 106-116 pp.
- Christensen, T.H. et al., 2000. Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes. *Journal of Contaminant Hydrology*, 45: 165-241.
- Farr, A.M., Houghtalen, R.J. and McWhorther, D.B., 1990. Volume estimation of light nonaqueous phase liquids in porous media. *Ground Water*, 28(1): 48-56.
- Gaganis, P., Karapanagioti, H.K. and Burganos, V.N., 2002. Modeling multicomponent NAPL transport in the unsaturated zone with the constituent averaging technique. *Advances in Water Resources*, 25(7): 723-732.
- Garabedian, S.P., Gelhar, L.W. and Celia, M.A., 1988. Large-scale dispersive transport in aquifers: field experiments and reactive transport theory. Report 315, Massachusetts Institut of Technology., Cambridge, Massachusetts.
- Häner, A., Höhener, P. and Zeyer, J., 1997. Degradation of trimethylbenzene isomers by an enrichment culture under N₂O-reducing conditions. *Applied and Environmental Microbiology*, 63(3): 1171-1174.
- Höhener, P. et al., 2003. Biodegradation of petroleum hydrocarbon vapors: Laboratory studies on rates and kinetics in unsaturated alluvial sand. *Journal of Contaminant Hydrology*, 66(1-2): 93-115.
- Hutchins, S.R., Sewell, G.W., Kocavs, D.A. and Smith, G.A., 1991. Biodegradation of aromatic hydrocarbons by aquifer microorganisms under denitrifying conditions. *Environmental Sciences and Technology*, 25: 68-76.
- Irwin, R.J., Van Mouwerik, M., Stevens, L., Seese, M.D. and Basham, W., 1997. *Environmental Contaminants Encyclopedia*, National Park Service, Water Resources Division, Fort Collins, Colorado.
- King, M.W.G., Barker, J.F., Devlin, J.T. and Butler, B.J., 1999. Migration and natural fate of a coal tar creosote plume 2. Mass balance and biodegradation indicators. *Journal of Contaminant Hydrology*, 39: 281-307.
- Kinzelbach, W., 1992. Numerische Methoden zur Modellierung des Transports von Schadstoffen im Grundwasser. *Schriftenreihe Wasser - Abwasser*. Oldenbourg, München, 343 pp.

- Klenk, I.D. and Grathwohl, P., 2002. Transverse vertical dispersion in groundwater and the capillary fringe. *Journal of Contaminant Hydrology*, 58: 111-128.
- Kopinke, F.D., Georgi, A., Voskamp, M. and Richnow, H., 2005. Carbon Isotope Fractionation of Organic Contaminants Due to Retardation on Humic Substances: Implications for Natural Attenuation Studies in Aquifers. *Environmental Science & Technology*, 39: 6052-6062.
- Lahvis, M.A. and Baehr, A.L., 1996. Estimation of rates of aerobic hydrocarbon biodegradation by simulation of gas transport in the unsaturated zone. *Water Resources Research*, 32(7): 2231-2249.
- Lahvis, M.A., Baehr, A.L. and Baker, R.J., 1999. Quantification of aerobic biodegradation and volatilization rates of gasoline hydrocarbons near the water table under natural attenuation conditions. *Water Resources Research*, 35(3): 753-765.
- LAWA, 2004. Ableitung von Geringfügigkeitsschwellen für das Grundwasser, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Düsseldorf.
- Lenhard, R.J., 1992. Measurement and modeling of three-phase saturation-pressure hysteresis. *Journal of Contaminant Hydrology*, 9: 243-269.
- Lenhard, R.J. and Parker, J.C., 1990. Estimation of free hydrocarbon volume from fluid levels in monitoring wells. *Ground Water*, 28(1): 57-67.
- Mak, K.S., Griebler, C., Meckenstock, R., Liedl, R. and Peter, A., submitted. Combined application of conservative transport modelling and compound-specific carbon isotope analyses to assess in situ attenuation of benzene, toluene, and o-xylene. *Journal of Contaminant Hydrology*.
- Mayer, K.U., Frind, E.O. and Blowes, D.W., 2002. Multicomponent reactive transport modeling in variably saturated porous media using a generalized formulation for kinetically controlled reactions. *Water Resources Research*, 38(9): Art.No. 13 - 1174.
- Miles, B., 2003. One-Dimensional Modelling of Volatilisation and Dissolution of Kerosene in the Unsaturated Zone at Flughafen Niedergörsdorf. Master Thesis, University of Tübingen, Tübingen, 44 pp.
- Ministerium f. Umwelt, Naturschutz u. Raumordnung Brandenburg (1993): Brandenburger Liste zur Bewertung kontaminierter Standorte, Potsdam.
- Neuhaus, 2005. Persönliche Mitteilung.
- Nanny, M.A., Suflita, J.M., Townsend, T. and Prince, R., 2004. Anaerobic biodegradation of alkyl monoaromatic compounds: Prediction of relative rates and metabolite structures. *ACS, Division of Environmental Chemistry - Preprints of Extended Abstracts*, 44(2): 1246-1249.
- Peter, A., 2002. Assessing natural attenuation at field scale by stochastic reactive transport modelling. Dissertation Thesis, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Tübingen, 98 pp.
- Peter, A. Miles, B., Jahn, M., Recker, M., Pekdeger, A., Vigelahn, L., Freygang, M., Teutsch, G., 2003. 1. Zwischenbericht zum KORA-Projekt "Natural Attenuation und Enhanced Natural Attenuation an typischen Mineralölstandorten am Beispiel Brand und Niedergörsdorf". Tübinger Grundwasser-Forschungsinstitut (TGF), Tübingen. 17 S.
- Peter, A. Miles, B., Jahn, M., Recker, M., Pekdeger, A., Vigelahn, L., Freygang, M., Teutsch, G., 2004. 2. Zwischenbericht zum KORA-Projekt "Natural Attenuation und Enhanced Natural Attenuation an typischen Mineralölstandorten am Beispiel Brand und Niedergörsdorf". Tübinger Grundwasser-Forschungsinstitut (TGF), Tübingen. 27 S.
- Peter, A. Miles, B., Jahn, M., Recker, M., Pekdeger, A., Vigelahn, L., Freygang, M., Teutsch, G., 2005. 3. Zwischenbericht zum KORA-Projekt "Natural Attenuation und Enhanced Natural Attenuation an typischen Mineralölstandorten am Beispiel Brand und Niedergörsdorf". Tübinger Grundwasser-Forschungsinstitut (TGF), Tübingen. 35 S.
- Peter, A., Miles, B. and Teutsch, G., eingereicht. Estimation of emission from an LNAPL contaminated zone considering groundwater recharge. *Journal of Contaminant Hydrology*.
- Peter, A. et al., 2004. Assessing microbial degradation of o-xylene at field-scale from the reduction in mass flow rate combined with compound-specific isotope analyses. *Journal of Contaminant Hydrology*, 71: 127-154.
- RETC (USDA Salinity Laboratory, <http://www.ars.usda.gov/Services/docs.htm?docid=8952>)
- Rachner, M., 1998. Die Stoffeigenschaften von Kerosin Jet A-1, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V., Köln.

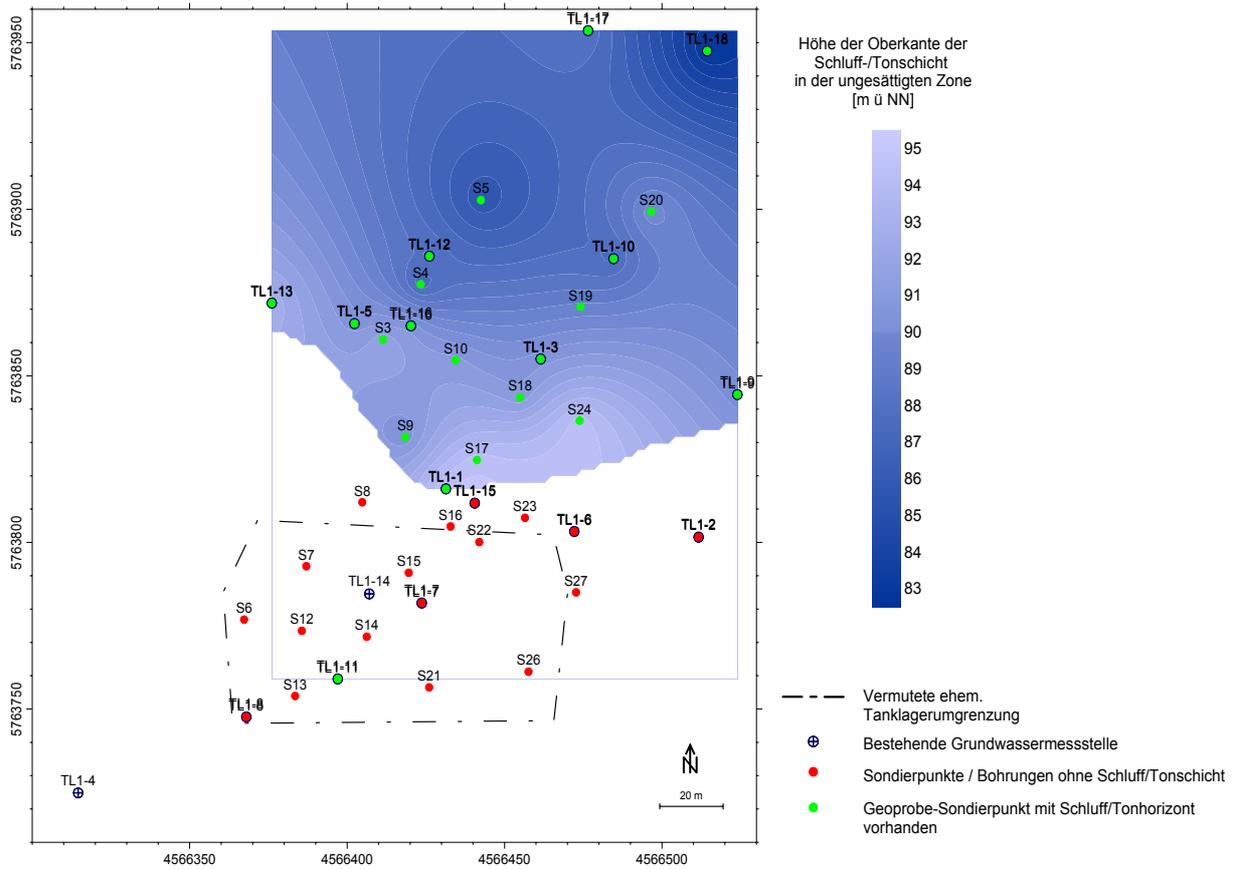
- Rajaram, H. and Gelhar, L.W., 1991. Three-dimensional spatial moments analysis of the Borden tracer test. *Water Resources Research*, 27(6): 1239-1251.
- Richnow, H.H. et al., 2003. In situ biodegradation determined by carbon isotope fractionation of aromatic hydrocarbons in an anaerobic landfill leachate plume (Vejen, Denmark). *Journal of Contaminant Hydrology*, 64(1-2): 59-72.
- Robertson, W.J., Franzmann, P.D. and Mee, B.J., 2000. Spore-forming, Desulfosporosinus-like sulphate-reducing bacteria from a shallow aquifer contaminated with gasoline. *Journal of Applied Microbiology*, 88(2): 248-259.
- Rosetta (USDA Salinity Laboratory, <http://www.ars.usda.gov/Services/docs.htm?docid=8953>)
- Soilprop (Environmental Systems & Technologies, Inc, <http://www.ejge.com/1996/Ppr9602/hydrop.htm#SOILPROP>).
- Suarez, M.P. and Rifai, H.S., 1999. Biodegradation rates for fuel hydrocarbons and chlorinated solvents in groundwater. *Bioremediation Journal*, 3(4): 337-362.
- Teutsch, G., Ptak, T., Schwarz, R. and Holder, T., 2000. Ein neues integrales Verfahren zur Quantifizierung der Grundwasserimmission, Teil I: Beschreibung der Grundlagen. *Grundwasser*, 4: 170-175.
- US EPA, 1999. Use of Monitored Natural Attenuation at Superfund, RCRA Corrective Action, and Underground Storage Tank Sites. 9200.4-17P, U.S. EPA - Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington.
- Van Genuchten, M.T., 1980. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44: 892-898.
- Wiedemeier, T.H., Rifai, H.S., Newell, C.J. and Wilson, J.T., 1999. *Natural Attenuation of Fuels and Chlorinated Solvents in the Subsurface*. John Wiley and Sons, New York.
- Wiedemeier, T.H., Wilson, J.T., Kampbell, D.H., Miller, R.N. and Hansen, J.E., 1995. *Technical Protocol for Implementing Intrinsic Remediation with Long-Term Monitoring for Natural Attenuation of Fuel Contamination Dissolved in Groundwater*, US Air Force Center for Environmental Excellence, San Antonio, Texas.
- Zheng, Z.P., Aagaard, P. and Breedveld, G.D., 2002. Sorption and anaerobic biodegradation of soluble aromatic compounds during groundwater transport. 1. Laboratory column experiments. *Environmental Geology*, 41(8): 922-932.
- Zheng, Z.P., Aagaard, P. and Breedveld, G.D., 2002. Sorption and anaerobic biodegradation of soluble aromatic compounds during groundwater transport. 2. Computer modeling. *Environmental Geology*, 41(8): 933-941.

9. Anhang

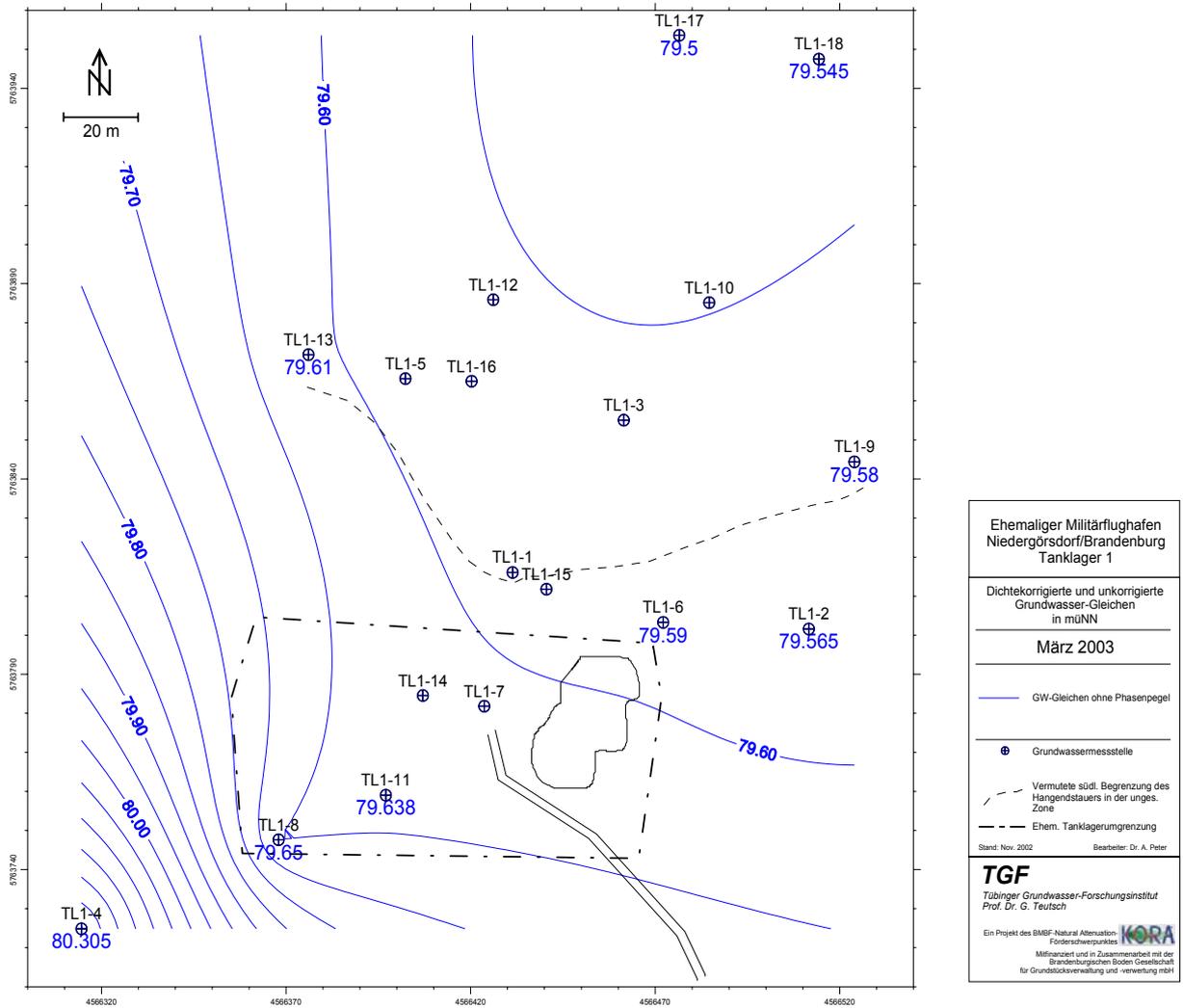
9.1 Pläne



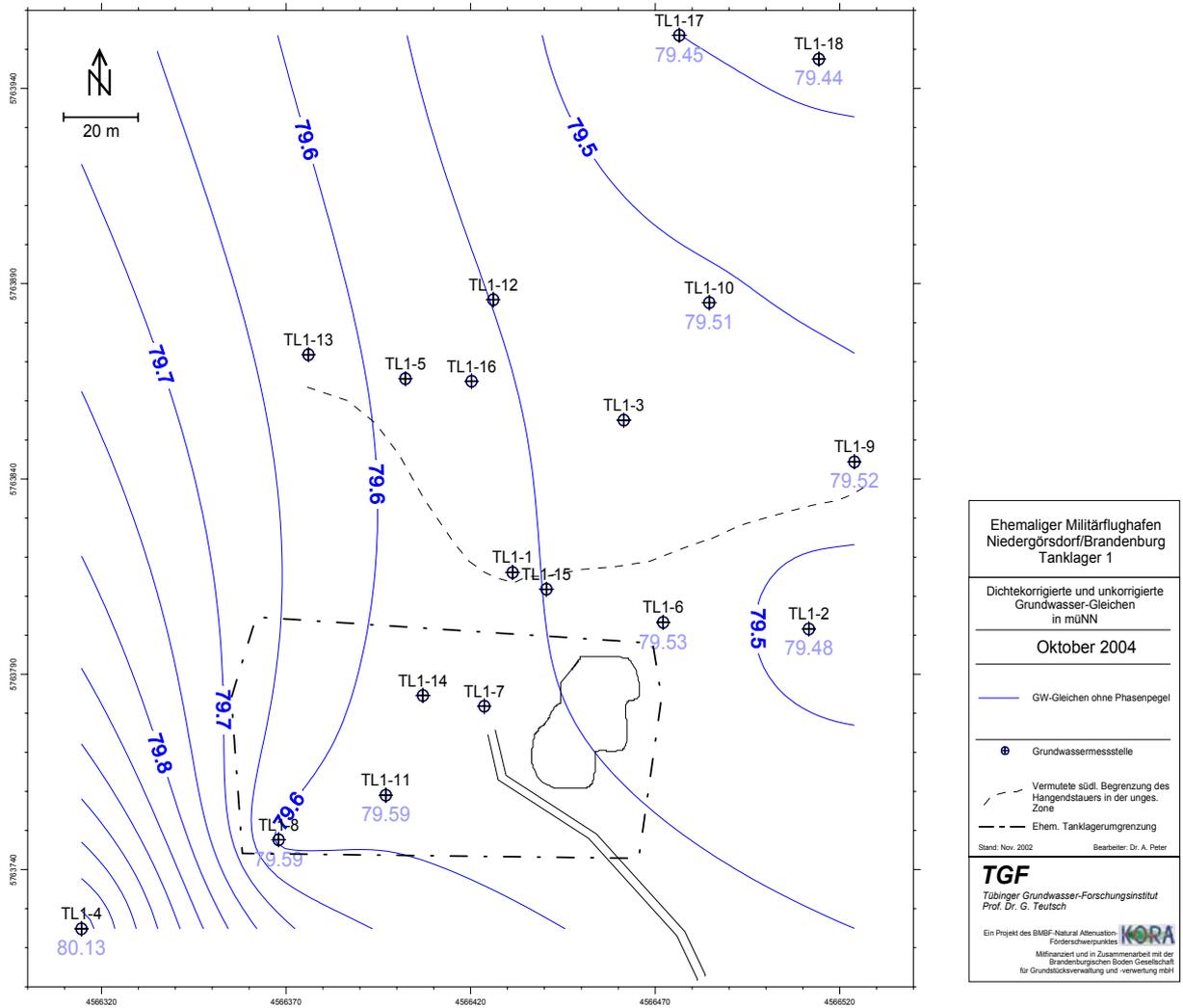
9.1.1 Übersichtsplan zum Standort und durchgeführte Erkundungsarbeiten



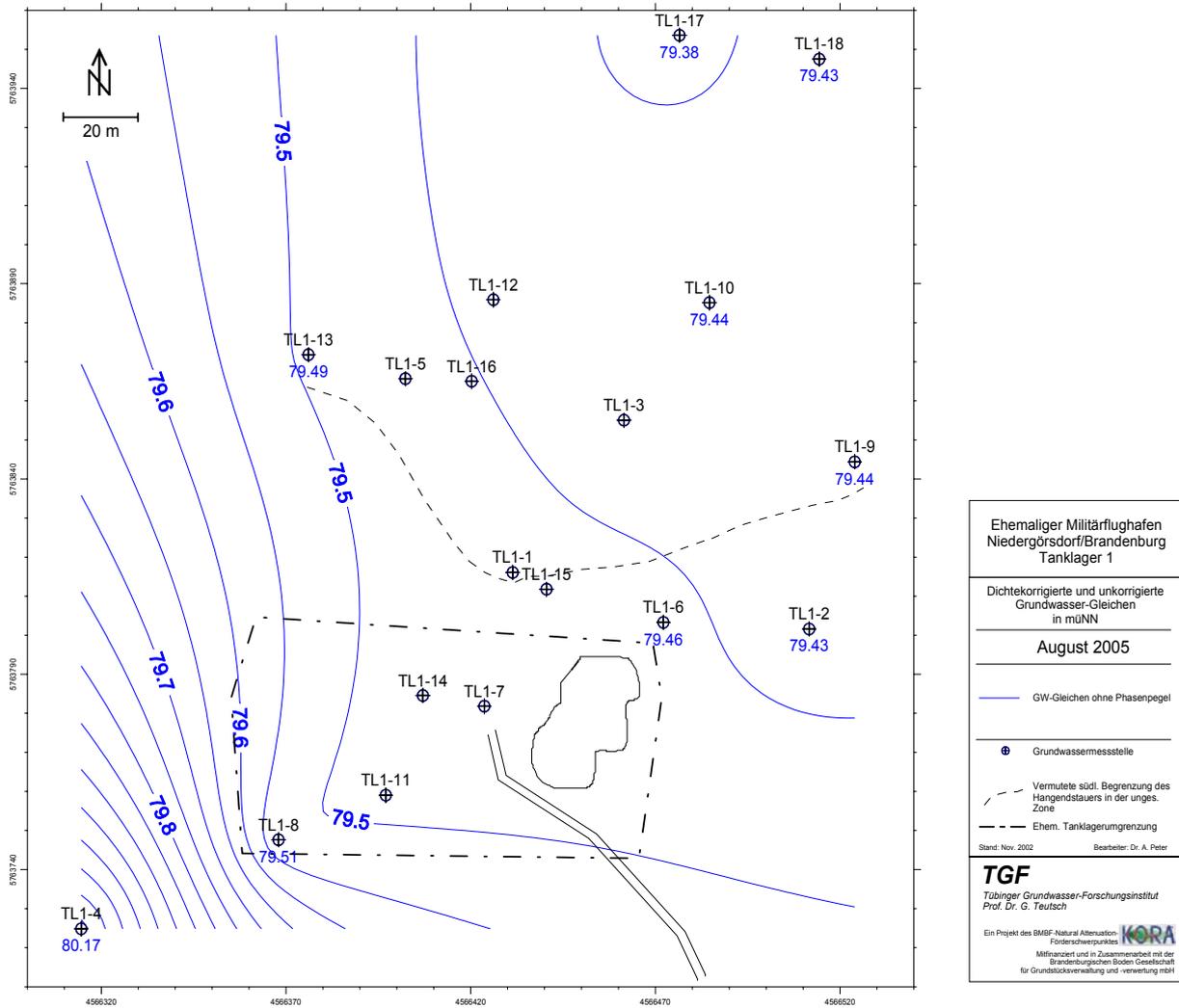
9.1.2 Verbreitung und Höhenlage des Schluff- und Tonhorizontes in der ungesättigten Zone am Tanklager 1.



9.1.3 Grundwassergleichenplan März 2003



9.1.4 Grundwassergleichenplan Nov. 2004



9.1.5 Grundwassergleichenplan Aug. 2005

9.2 Daten

9.2.1 Ausbau- und Stammdaten GW- und Bodenluftmessstellen

Name	Messstellentyp ¹⁾	Rechtswert ²⁾	Hochwert	ROK ³⁾ [müNN]	GOK ⁴⁾ [müNN]	Filter_OK [muGOK]	Filter_UK [muGOK]	Filter- länge [m]	Filter_OK [müNN]	Filter_UK [müNN]	Ausbau- DN [mm]
TL1-1	Konventionelle GW-Messstelle	4566431.376	5763816.066	99.43	98.78	17.6	26.6	9	81.18	72.18	125
TL1-2	Konventionelle GW-Messstelle	4566511.634	5763801.594	98.68	98.08	17	22	5	81.08	76.08	125
TL1-3	Konventionelle GW-Messstelle	4566461.491	5763855.058	98.91	98.36	18	23	5	80.36	75.36	125
TL1-4	Konventionelle GW-Messstelle	4566314.573	5763724.832	99.65	98.71						
TL1-5	Konventionelle GW-Messstelle	4566402.335	5763865.677	99.51	98.70	16	20	4	82.70	78.70	50
TL1-6	Konventionelle GW-Messstelle	4566472.169	5763803.285	98.98	98.18	16	20	4	82.18	78.18	50
TL1-7	Konventionelle GW-Messstelle	4566423.696	5763781.818	99.48	98.78	16	20	4	82.78	78.78	50
TL1-8	Konventionelle GW-Messstelle	4566367.982	5763747.626	99.79	98.87	16	20	4	82.87	78.87	50
TL1-9	Konventionelle GW-Messstelle	4566523.977	5763844.372	98.97	98.22	16	20	4	82.22	78.22	50
TL1-10	Konventionelle GW-Messstelle	4566484.643	5763885.152	99.12	98.17	16	20	4	82.17	78.17	50
TL1-11	Konventionelle GW-Messstelle	4566397.026	5763759.029	99.63	98.67	16	20	4	82.67	78.67	50
TL1-12	Konventionelle GW-Messstelle	4566426.134	5763885.900	99.01	98.11	16	20	4	82.11	78.11	50
TL1-13	Konventionelle GW-Messstelle	4566376.083	5763871.819	99.62	98.67	16	20	4	82.67	78.67	50
TL1-14	Konventionelle GW-Messstelle	4566407.058	5763784.554	99.39	98.71	18	26	8	80.71	72.71	125
TL1-15	Konventionelle GW-Messstelle	4566440.532	5763811.780	99.32	98.64	17	27	10	81.64	71.64	125
						29	30	1	69.64	68.64	125
TL1-16	Konventionelle GW-Messstelle	4566420.261	5763865.011	99.08	98.38	17.6	26.6	9	80.78	71.78	125
TL1-17	Konventionelle GW-Messstelle	4566476.532	5763953.589	99.02	98.33	17	35	18	81.33	63.33	125
TL1-18	Konventionelle GW-Messstelle	4566514.357	5763947.509	98.71	98.05	17.5	30.5	13	80.55	67.55	125
S16	DP-ML-GW- Messstellen- bündel	4566432.85	5763804.79	99.46	98.46	20.29	20.49	0.2	79.17	78.97	10
						20.91	21.11	0.2	78.55	78.35	10
						21.55	21.75	0.2	77.91	77.71	10
S17	DP-ML-GW- Messstellen- bündel	4566441.26	5763824.73	99.38	98.38	19.57	19.77	0.2	78.81	78.61	10
						20.37	20.57	0.2	78.01	77.81	10
						21.17	21.37	0.2	77.21	77.01	10
S20	DP-ML-GW- Messstellen- bündel	4566496.58	5763899.31	99.08	98.08	19.46	19.66	0.2	78.62	78.42	10
						20.26	20.46	0.2	77.82	77.62	10
						21.06	21.26	0.2	77.02	76.82	10
S21	DP-ML-GW- Messstellenbün- del	4566426.08	5763756.5	99.5	98.50	20	20.2	0.2	78.50	78.30	10
						20.6	20.8	0.2	77.90	77.70	10
						21.2	21.4	0.2	77.30	77.10	10
S23	DP-ML-GW- Messstellen- bündel	4566456.5	5763807.39	99.29	98.29	19.34	19.54	0.2	78.95	78.75	10
						19.94	20.14	0.2	78.35	78.15	10
						20.54	20.74	0.2	77.75	77.55	10
S24	DP-ML-GW- Messstellen- bündel	4566473.85	5763836.56	98.87	97.87	19.45	19.65	0.2	78.42	78.22	10
						20.25	20.45	0.2	77.62	77.42	10
						21.05	21.25	0.2	76.82	76.62	10
S33	DP-ML-GW- Messstellen- bündel	4566421.8	5763792.39	99.36	98.36	20	20.2	0.2	78.36	78.16	10
						20.6	20.8	0.2	77.76	77.56	10
						21.2	21.4	0.2	77.16	76.96	10
S34	DP-ML-GW- Messstellen- bündel	4566463.15	5763855.21	99.25	98.25	19.5	19.7	0.2	78.75	78.55	10
						20.3	20.5	0.2	77.95	77.75	10
						21.1	21.3	0.2	77.15	76.95	10
S35	DP-ML-GW- Messstellen- bündel	4566504.23	5763866.33	99.06	98.06	19.5	19.7	0.2	78.56	78.36	10
						20.3	20.5	0.2	77.76	77.56	10
						21.1	21.3	0.2	76.96	76.76	10
S36	DP-ML-GW- Messstellen- bündel	4566533.36	5763901.16	98.91	97.91	19.5	19.7	0.2	78.41	78.21	10
						20.3	20.5	0.2	77.61	77.41	10
						21.3	21.5	0.2	76.61	76.41	10
S15	Kombiniertes DP-ML-BL- GW-Mess- stellenbündel	4566419.58	5763790.89	98.67	98.67	19.7	20	0.3	78.97	78.67	14
S29	Kombiniertes DP-ML-BL- GW-Mess- stellenbündel	4566418.68	5763794.94	98.67	98.67	19.7	20	0.3	78.97	78.67	14
S30	Kombiniertes	4566424.35	5763791.2	98.66	98.66	19.7	20	0.3	78.96	78.66	14

	DP-ML-BL-GW-Messstellenbündel										
S31	Kombiniertes DP-ML-BL-GW-Messstellenbündel	4566420.4	5763785.32	98.83	98.83	19.7	20	0.3	79.13	78.83	14
S32	Kombiniertes DP-ML-BL-GW-Messstellenbündel	4566414.6	5763789.85	98.67	98.67	19.7	20	0.3	78.97	78.67	14

¹⁾ Konventionelle GW-Messstelle: GW-Messstelle mit xxx Bohrverfahren und Filterkies

DP-ML-GW-Messstellenbündel: Direct-Push-Multilevel-Grundwasser-Messstellenbündel mit drei Probenahmehorizonten im Direct-Push-Verfahren gesetzt, ohne Ringraumverfüllung / Filterkies.

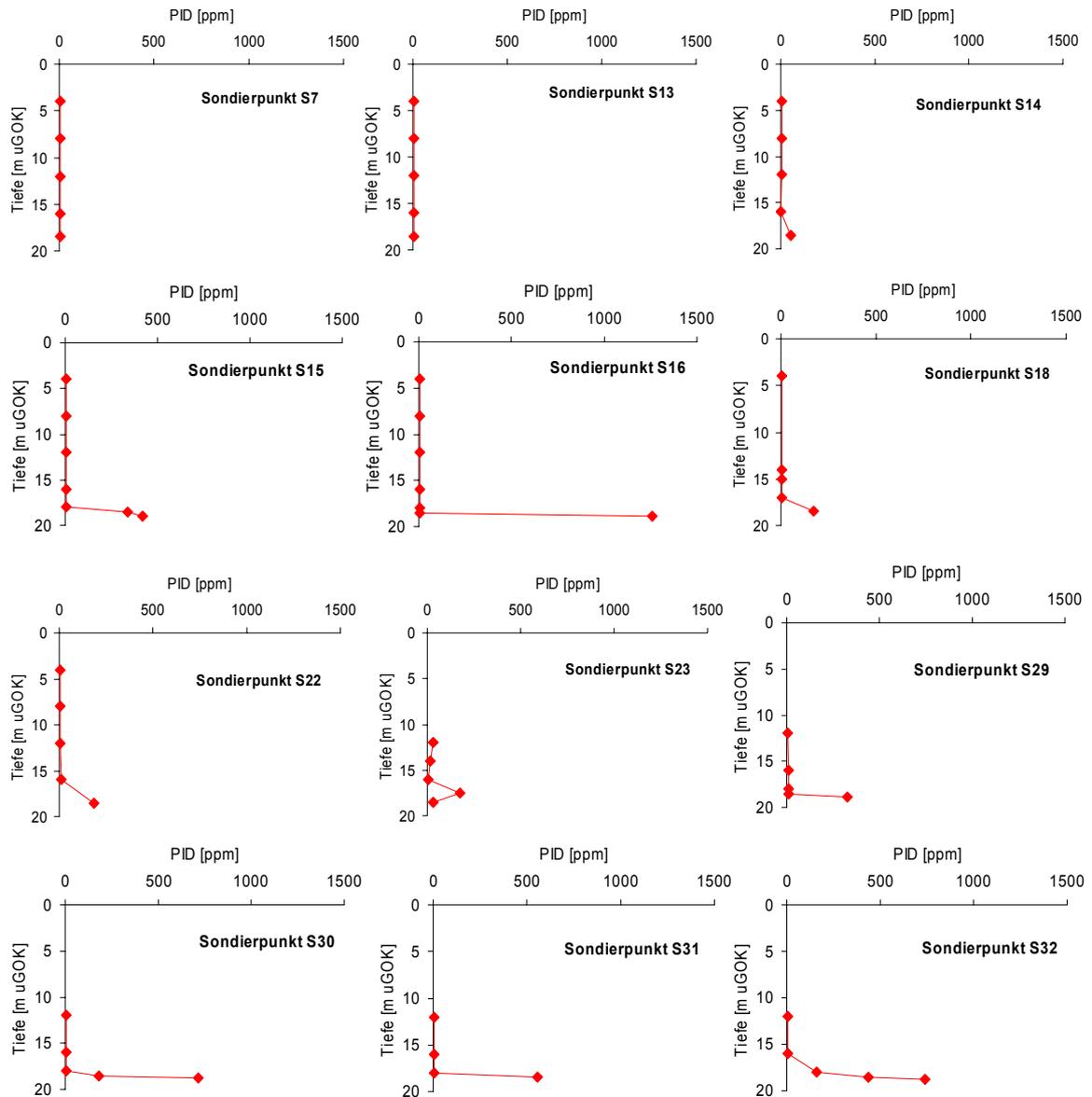
Kombiniertes DP-ML-BL-GW-Messstellenbündel: Direct-Push-Multilevel-Bodenluft und Grundwasser-Messstellenbündel mit 4 Bodenluft-Probenahmehorizonten in der ungesättigten Zone und 1 Grundwasser-Probenahmehorizont in der gesättigten Zone, im Direct-Push-Verfahren gesetzt, ohne Ringraumverfüllung / Filterkies.

²⁾ Rechts- und Hochwerte in Gauß-Krüger-Krassowski-Koordinaten.

³⁾ ROK basierend auf der Einmessung der Pegel TL1-1 bis TL1-13 am 02.12.1999, TL1-14 bis TL1-18 am 02.03.00 und S15 bis S34 am 21.08.03 durch Dipl.-Ing. Schmidt.

⁴⁾ GOK wurde bei den Messstellen S15 bis S34 nicht eingemessen, es gilt für die GW-Messstellen: $GOK \approx ROK - 1m$ und für die BL-GW-Messstellen: $GOK \approx ROK$.

9.2.2 Ergebnisse Bodenluftsondierung



Ergebnisse der *in-situ* PID-Bodenluftmessungen durch Geoprobe-Sondierungen im April 2003.

9.2.3 Ergebnisse der Boden- und Kerosinanalysen

9.2.4.1 Bodenanalysen: Organische Kohlenstoffgehalte

Probe	Tiefe [m uGOK]	C _{org} [mg/g]
S13	18-19 ¹	0.12
S32	18.04-18.05	0.27
S34	11.11-11.12	7.86

¹ Mischprobe aus gesamtem Liner

9.2.4.2 Bodenanalysen: Porositäten

Probe	Tiefe [m uGOK]	n [-]	n _e ¹ [-]
S16	18.56-18.63	0.36	0.12
S34	11.5-11.58	0.44	0.06
S34	18.27-18.36	0.36	0.26

¹ Annahme: effektive Porosität = Porosität der feuchten Probe

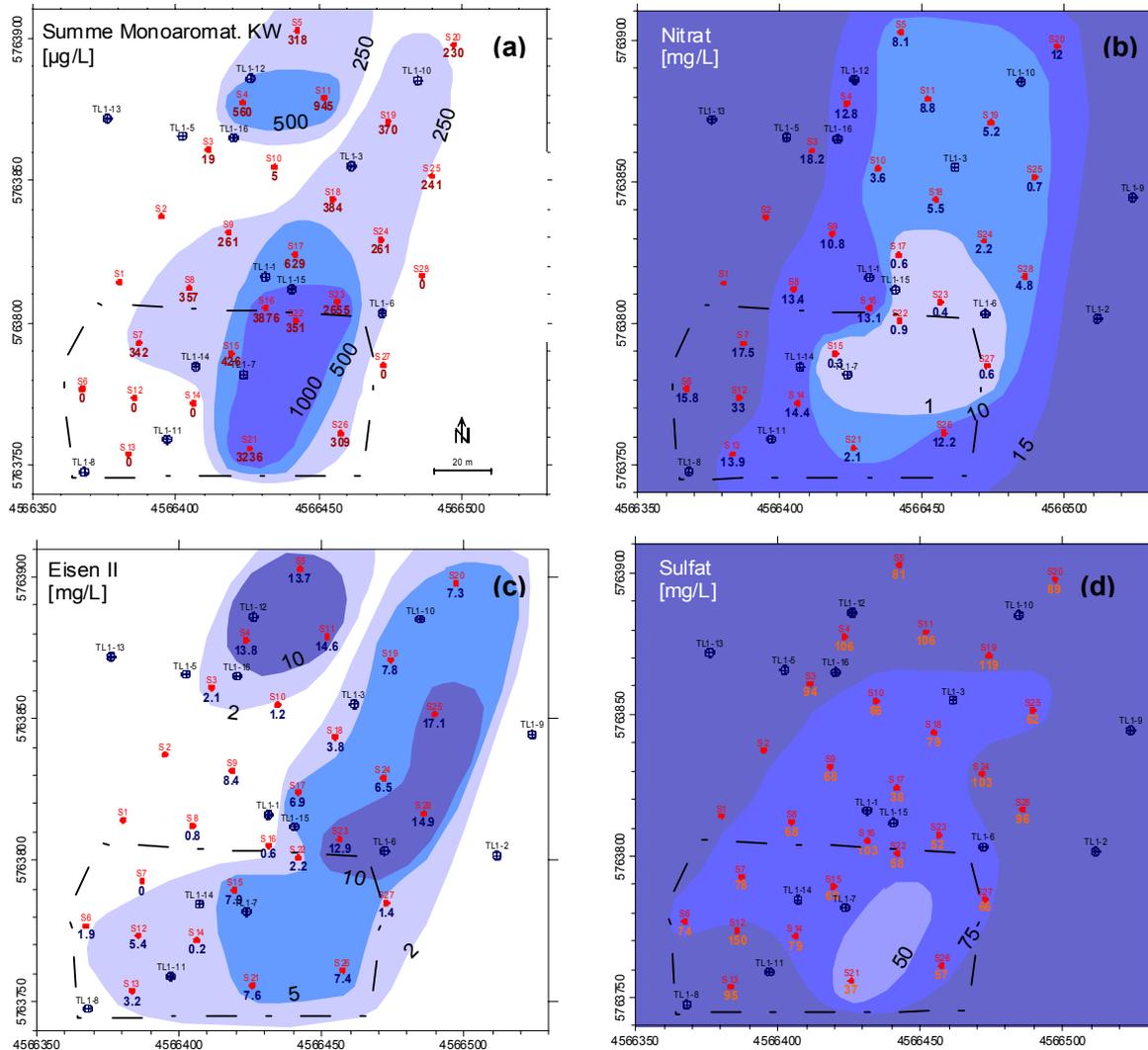
9.2.4.3 Bodenanalysen: Wassergehalte

Probe	Tiefe [m uGOK]	Wassergehalt [%]
S 16	18.155-18.185	13.0
S 16	18.44-18.47	16.0
S 16	18.64-18.67	16.0
S 30	18.165-18.195	5.9
S 32	18.01-18.035	3.2
S 34	11.12-11.165	28.0
S 34	11.165-11.195	23.0
S 34	11.60-11.63	22.0
S 34	18.06-18.12	9.6
S 34	18.45-18.50	4.6

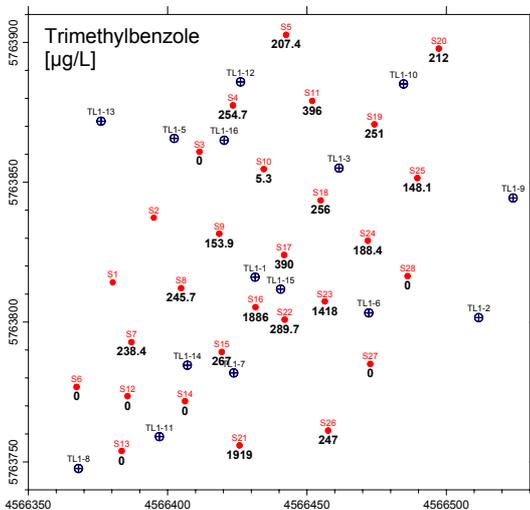
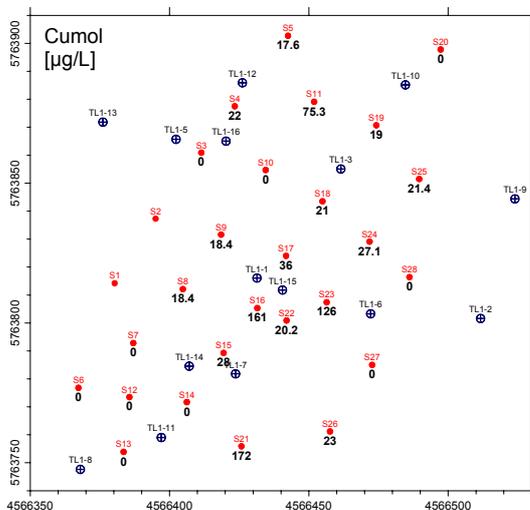
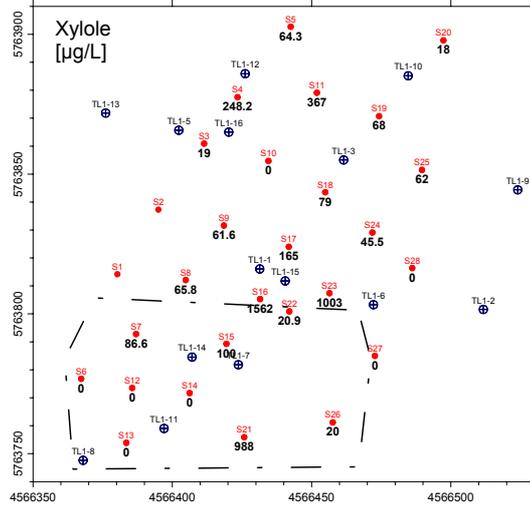
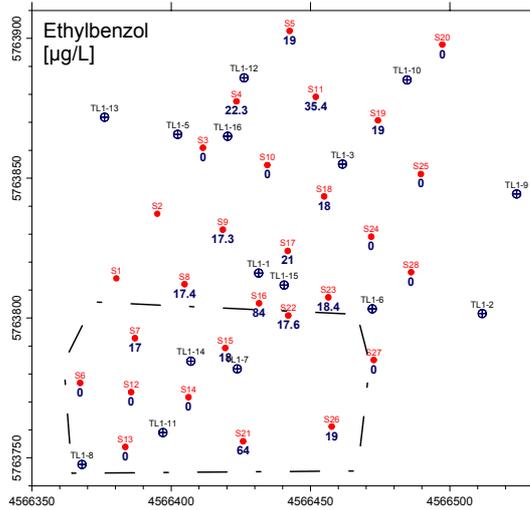
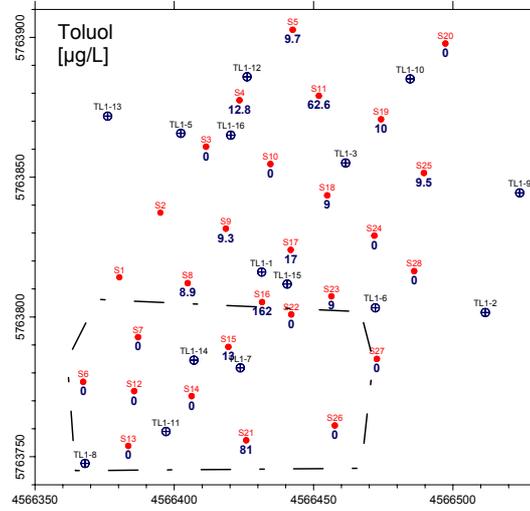
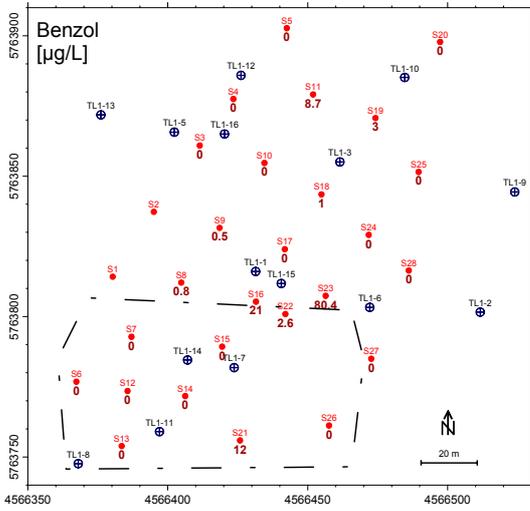
9.2.4.3 Kerosin- und Bodenextraktionen und Einzelstoffanalytik

Stoffgruppe	Verbindung	Kerosinprobe TL1-1 [mg/kg Kerosin]	Kerosinextrakt aus Bodenprobe [mg/kg Boden]		
			S 16	S 34	
Alkane	C-8	11060	< 0,001	< 0,001	
	C-9	42316	3,0	5,0	
	C-10	53512	4,8	7,8	
	C-11	48167	5,1	8,5	
	C-12	29514	2,9	5,0	
	C-13	13888	1,4	2,4	
	C-14	2791	0,28	0,53	
	C-15	526	0,05	0,16	
	C-16	137	0,015	0,039	
	C-17	62	0,006	0,015	
	C-18	26	0,003	0,006	
	C-19	13	0,002	0,003	
	C-20	< 10	0,001	0,002	
	C-21	< 10	0,001	0,002	
	C-22	< 10	0,001	0,004	
	C-23	< 10	0,001	0,003	
	C-24	< 10	0,002	0,003	
	C-25	< 10	0,002	0,002	
	Monoaromatische Kohlenwasserstoffe	Benzol	<NWG	< 0,1	< 0,1
		Toluol	72	0,3	0,2
		Ethylbenzol	2342	7,8	6,4
		p-Xylol	6383	21,5	27,6
		o-Xylol	2548	9,1	15,4
		Isopropylbenzol	1672	6,9	4,9
		Propylbenzol	3830	17,0	6,6
3/4-Ethyltoluol		11074	67,2	145,0	
1,3,5-TMB		3368	15,9	42,3	
2-Ethyltoluol		5167	35,4	85,4	
1,2,4-TMB		14257	67,3	102,2	
Benzofuran		< NWG	< 0,1	< 0,1	
1,2,3-TMB		8174	38,9	98,8	
Indan		n.bb.	n.bb.	n.bb.	
Inden		< NWG	< 0,1	< 0,1	
1,2,4,5-TetraMB		1145	6,8	16,5	
1,2,3,5-TetraMB		925	34,1	85,6	
1,2,3,4-TetraMB	8581	64,6	161,1		
PAK	Nap	1371	6,9	12	
	2-MNap	1512	7,3	13	
	1-MNap	1114	5,2	10	
	Any	< 0,3	< 0,01	< 0,01	
	Ace	2,0	< 0,01	0,02	
	Fln	2,6	0,01	0,03	
	Phe	1,5	< 0,01	0,03	
	Ant	< 0,3	< 0,01	< 0,01	
	Fth	0,41	< 0,01	< 0,01	
	Py	0,35	< 0,01	0,06	
	BaA	0,44	< 0,01	< 0,01	

9.2.4 Ergebnisse GW-Probenahme während Sondierung März-Mai 2003

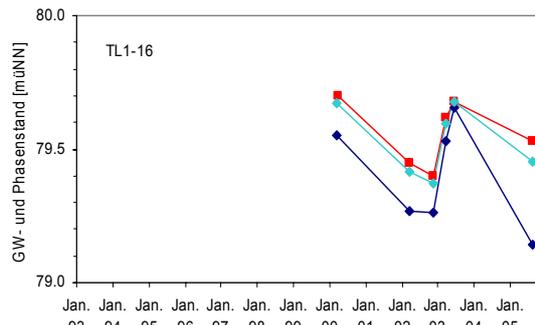
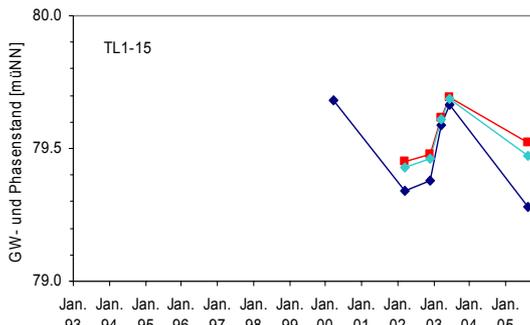
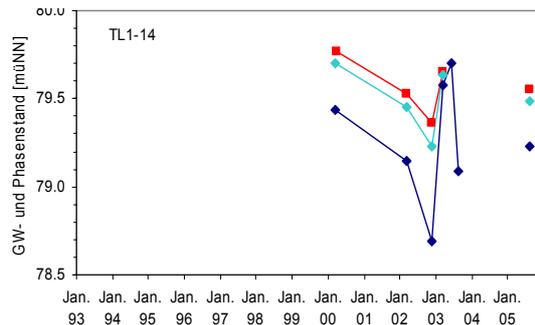
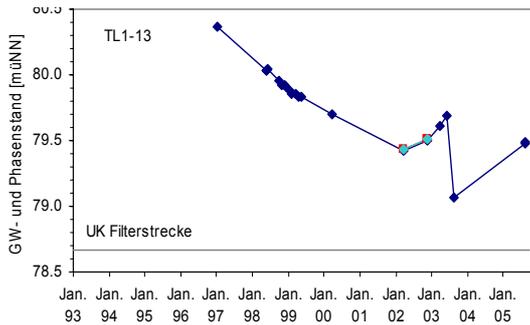
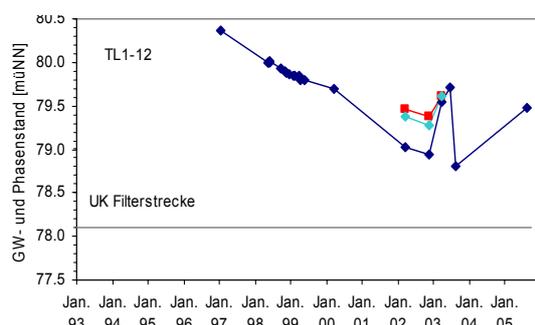
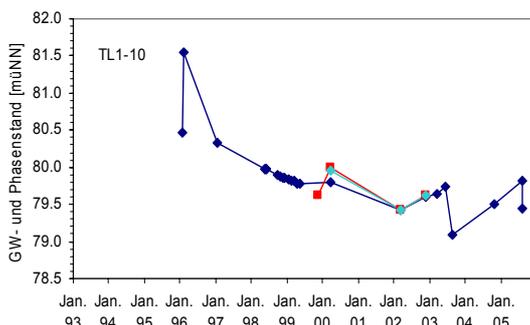
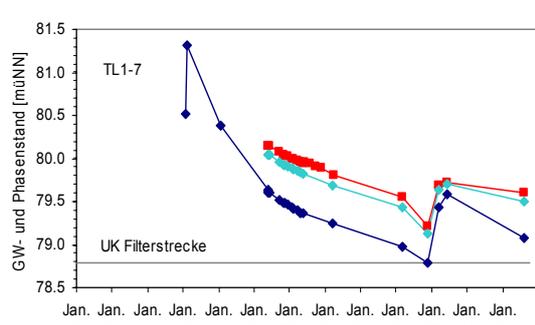
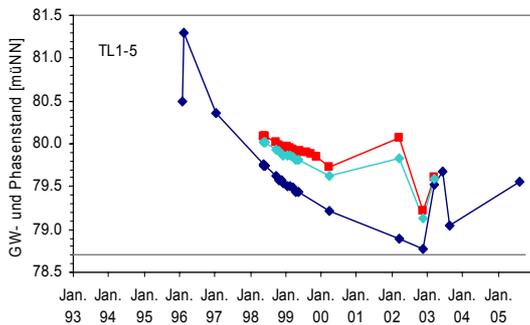
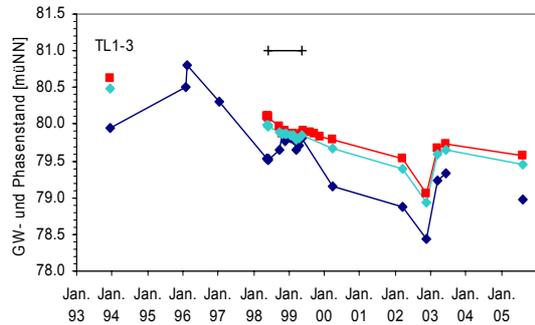
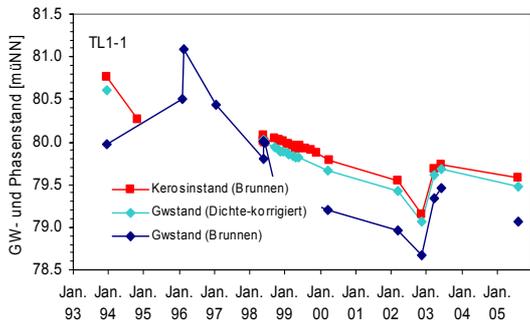
9.2.4.1 Darstellung der Monoaromatischen Kohlenwasserstoffe und Elektronenakzeptoren
März-Mai 2003

9.2.4.2 Räumliche Verteilung der Einzelstoffe März-Mai 2003

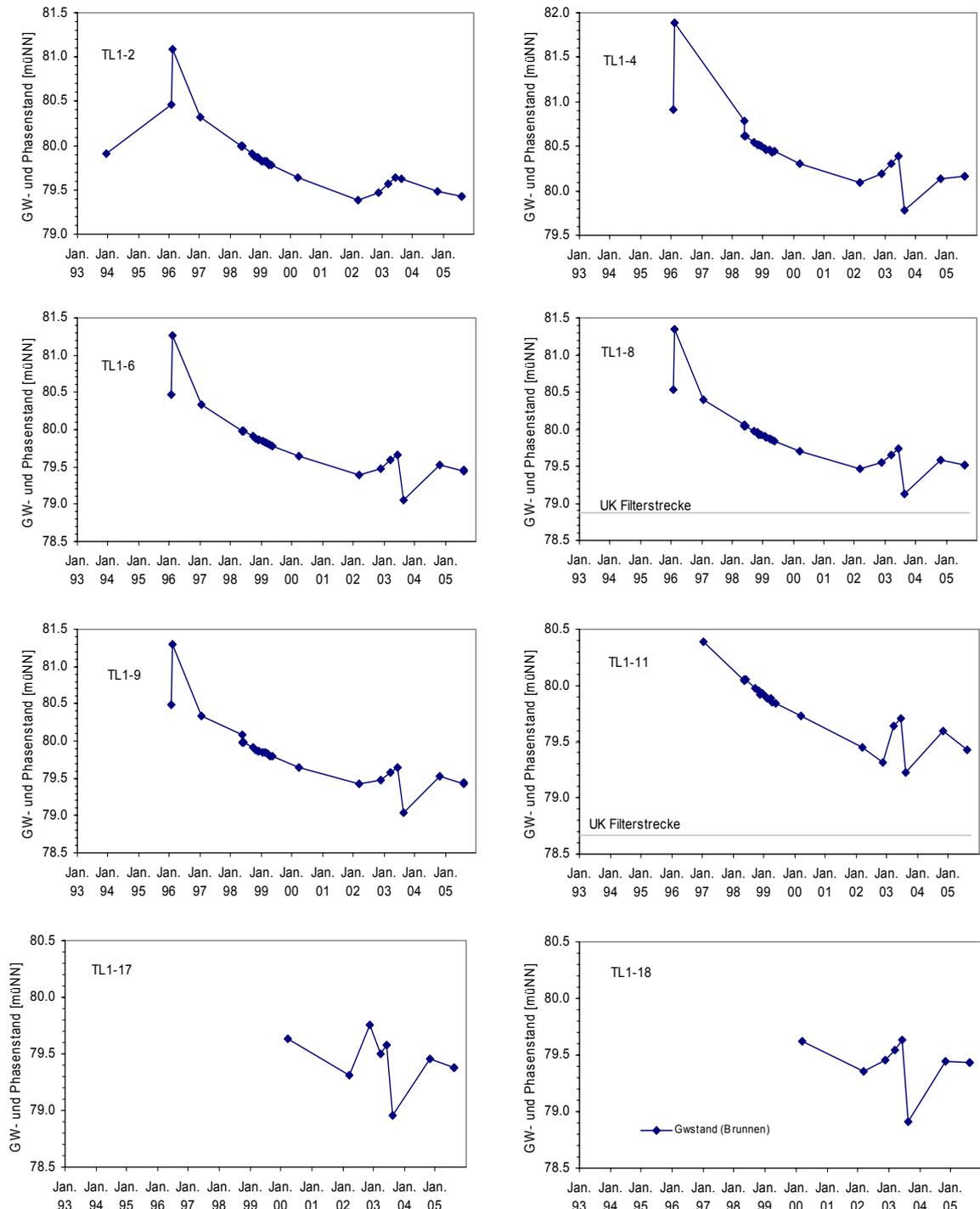


9.2.5 Ergebnisse GW-Monitoring Dez. 03 – Aug.05

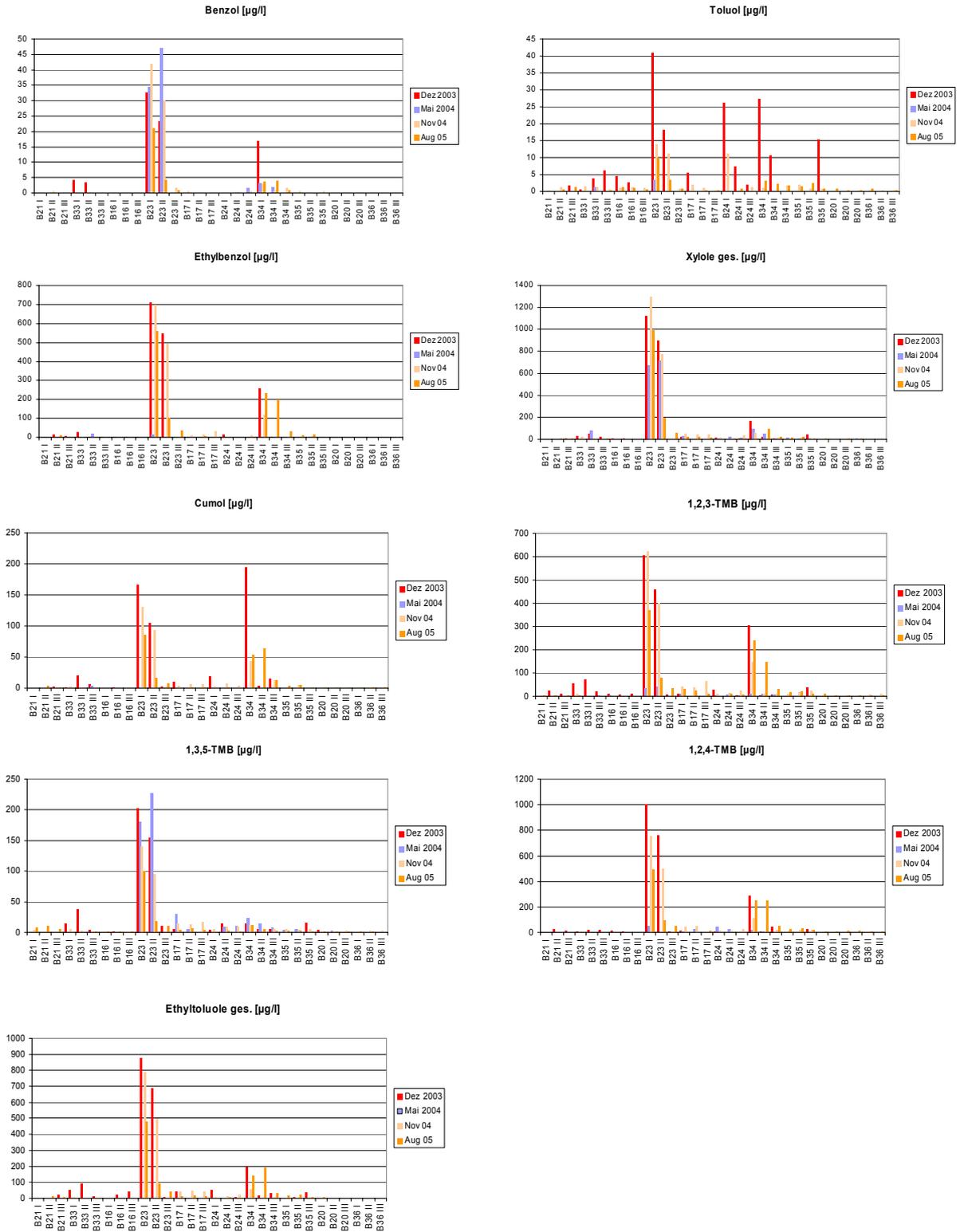
9.2.5.1 Zeitreihen von Grundwasser- und Phasenständen an Grundwassermessstellen mit aufschwimmender Kerosinphase



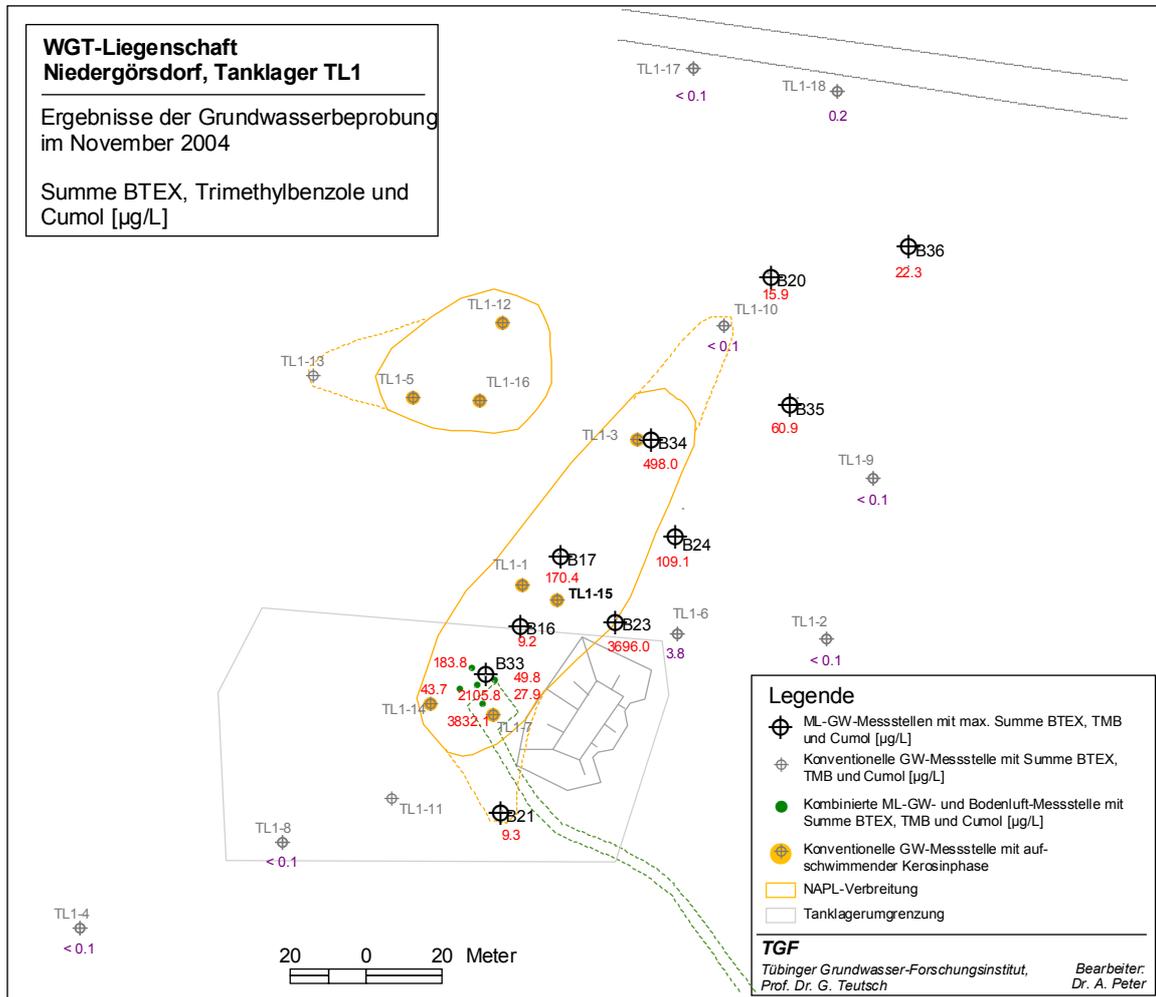
9.2.5.2 Zeitreihen von Grundwasserständen an phasefreien Grundwassermessstellen



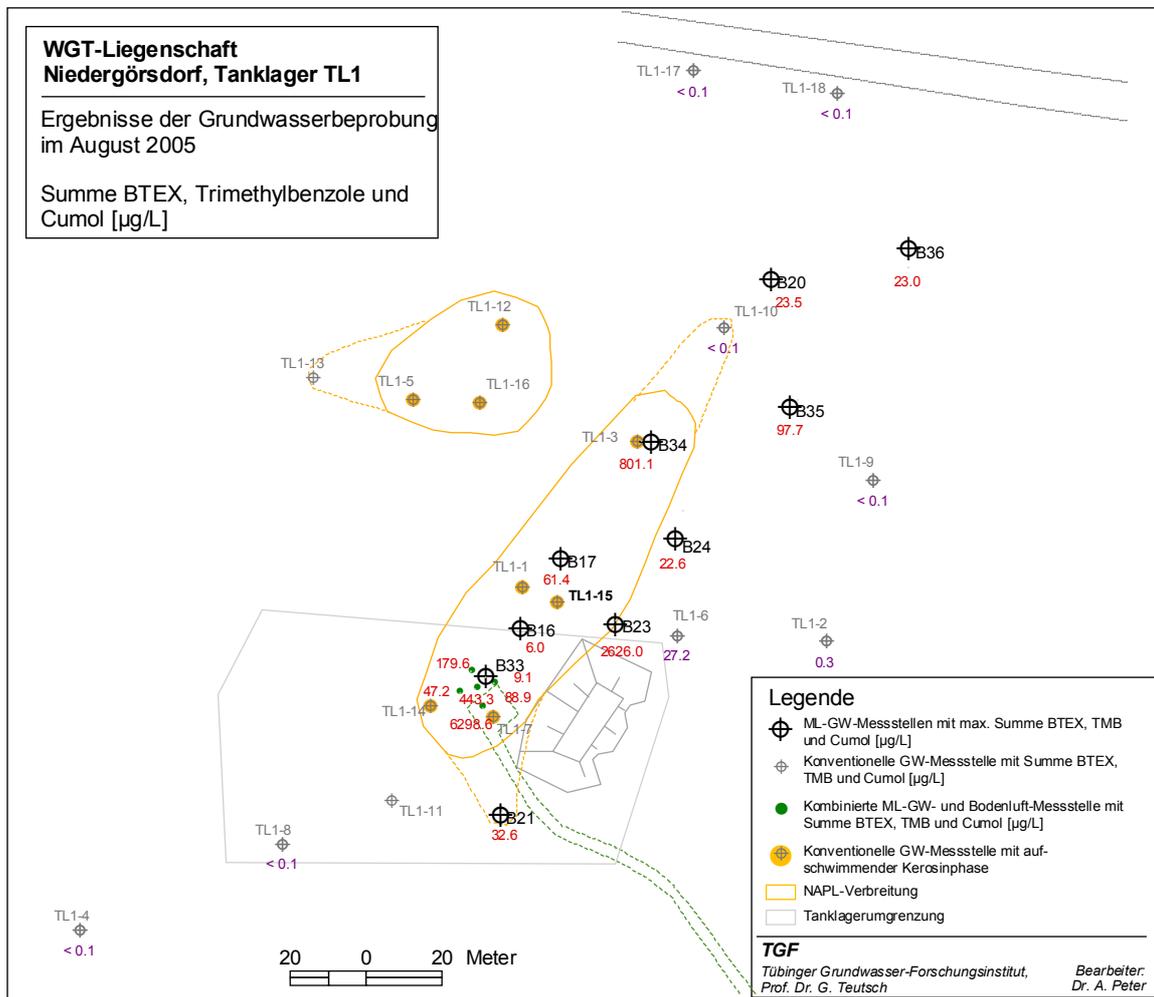
9.2.5.3 Gegenüberstellung der Ergebnisse der Grundwasseranalysen Dez.03 – Aug.05



9.2.5.5 Darstellung der Schadstofffahne als Summe von BTEX, TMB und Cumol, GW-Beprobung Nov.04

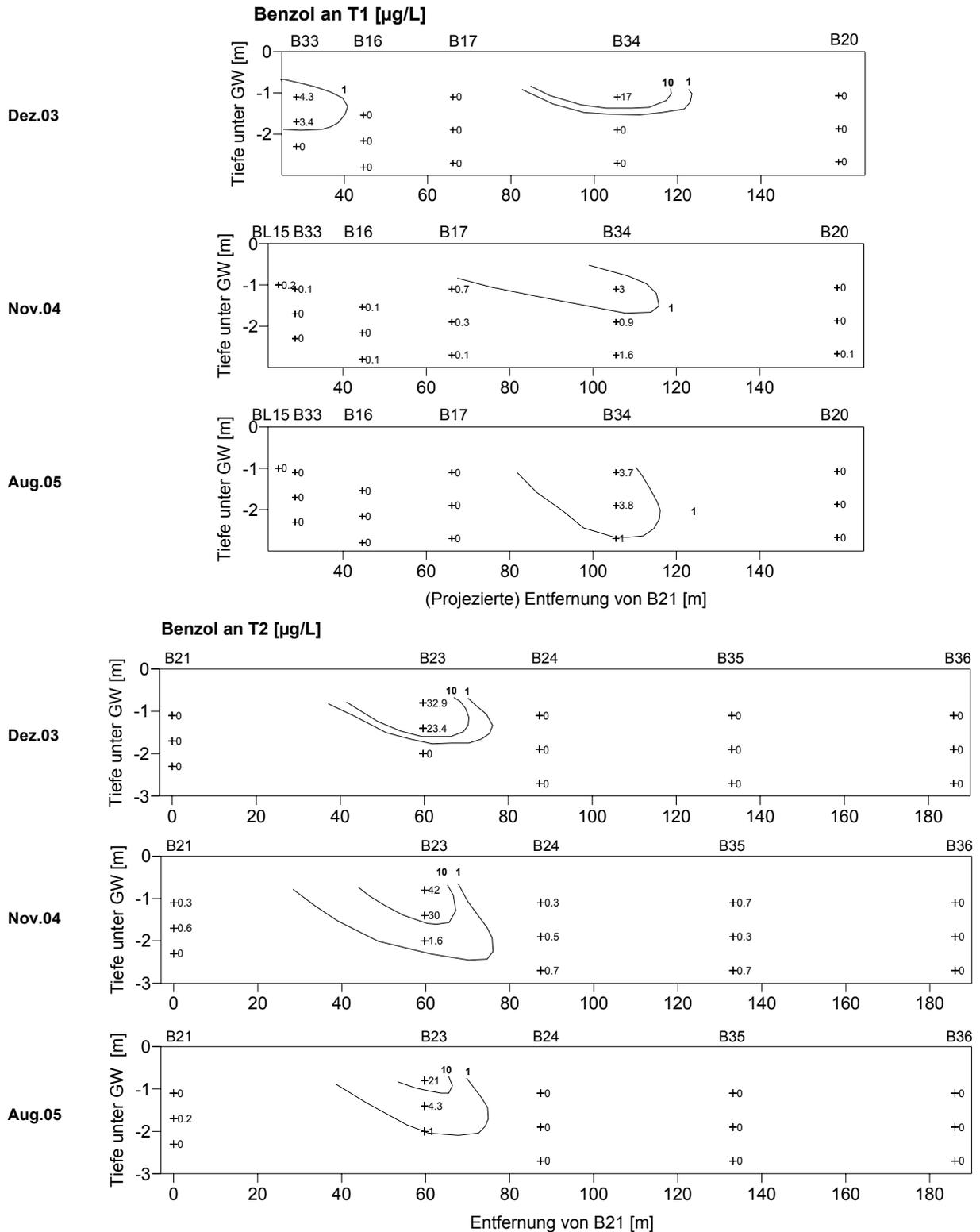


9.2.5.6 Darstellung der Schadstofffahne als Summe von BTEX, TMB und Cumol, GW-Beprobung Aug.05

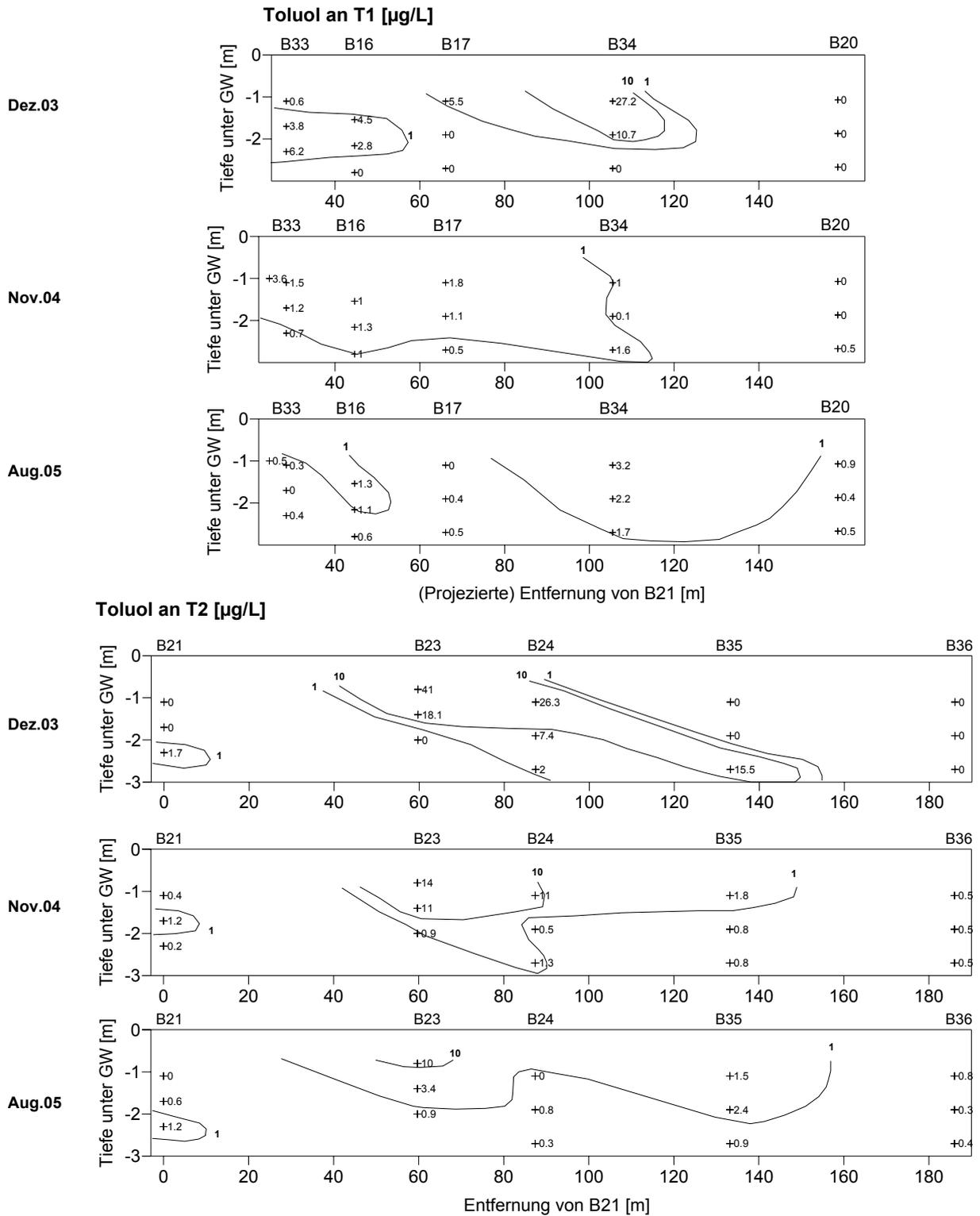


9.2.5.7 Darstellung der vertikalen stoffspezifischen Schadstofffahnen entlang der Transekten T1 und T2 für die GW-Monitoringkampagnen Dez.03, Nov.04 und Aug.05

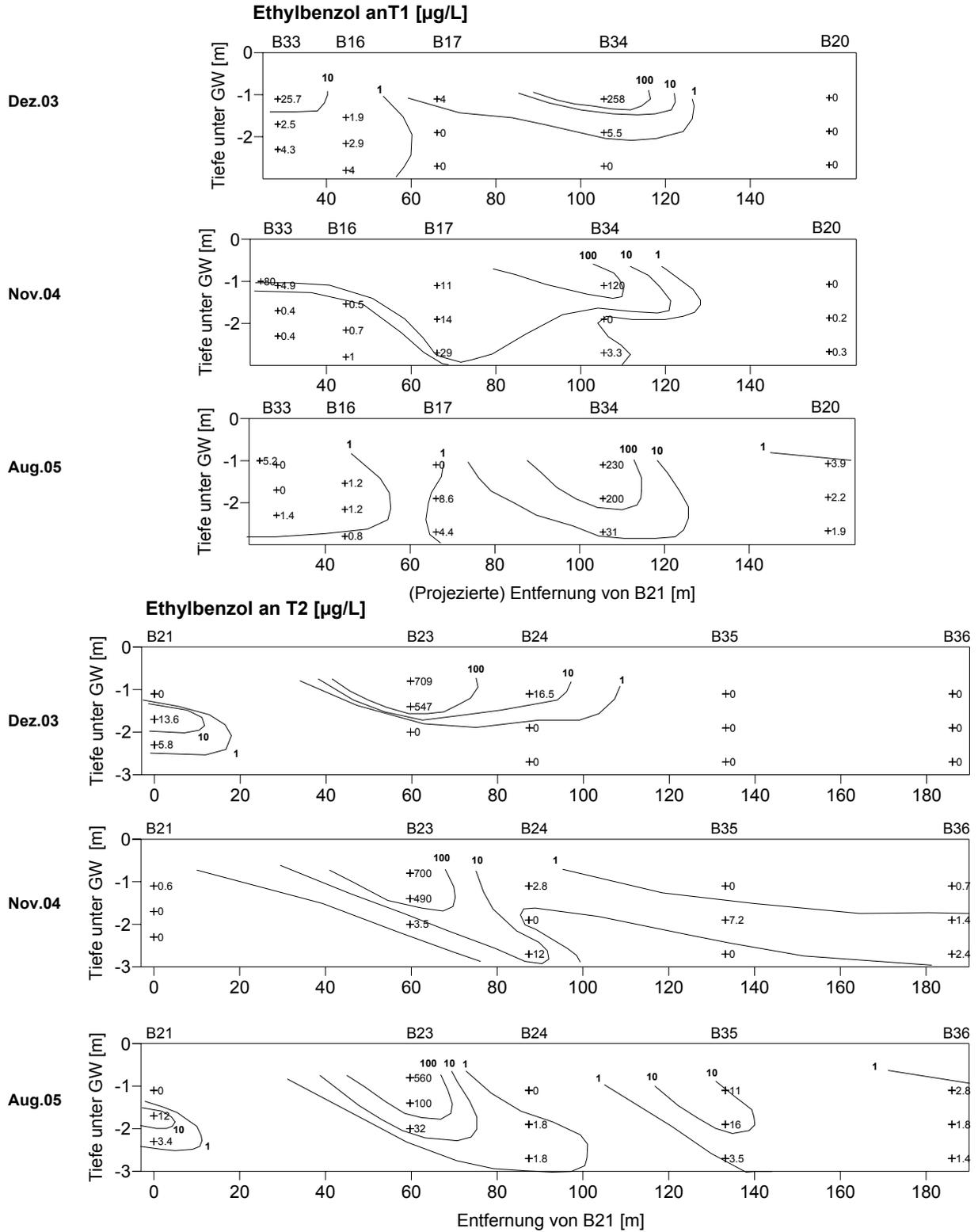
9.2.5.7.1 Vertikale Schadstofffahne für **Benzol** an T1 und T2 für Dez.03, Nov.04 und Aug.05



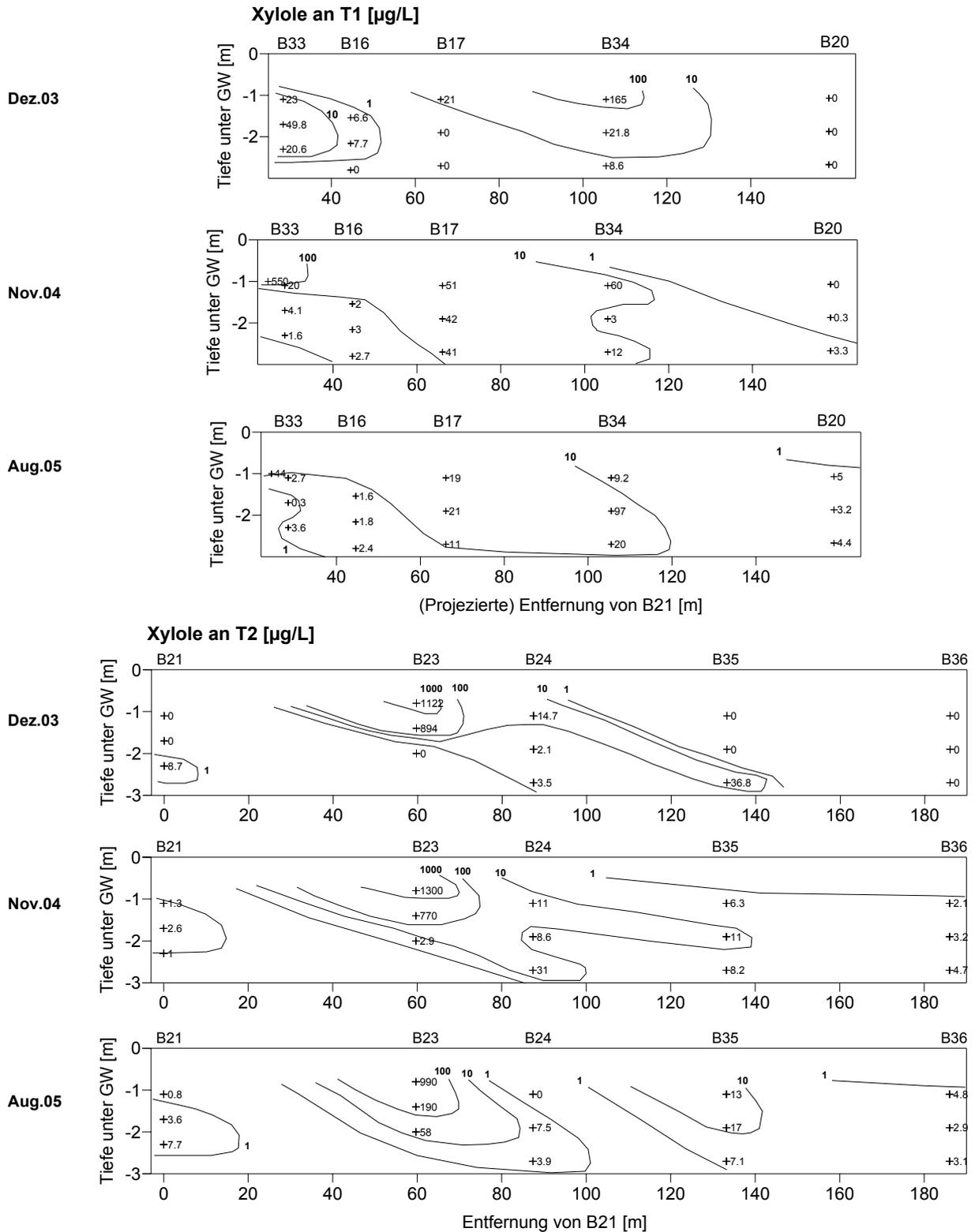
9.2.5.7.2 Vertikale Schadstofffahne für **Toluol** an T1 und T2 für Dez.03, Nov.04 und Aug.05



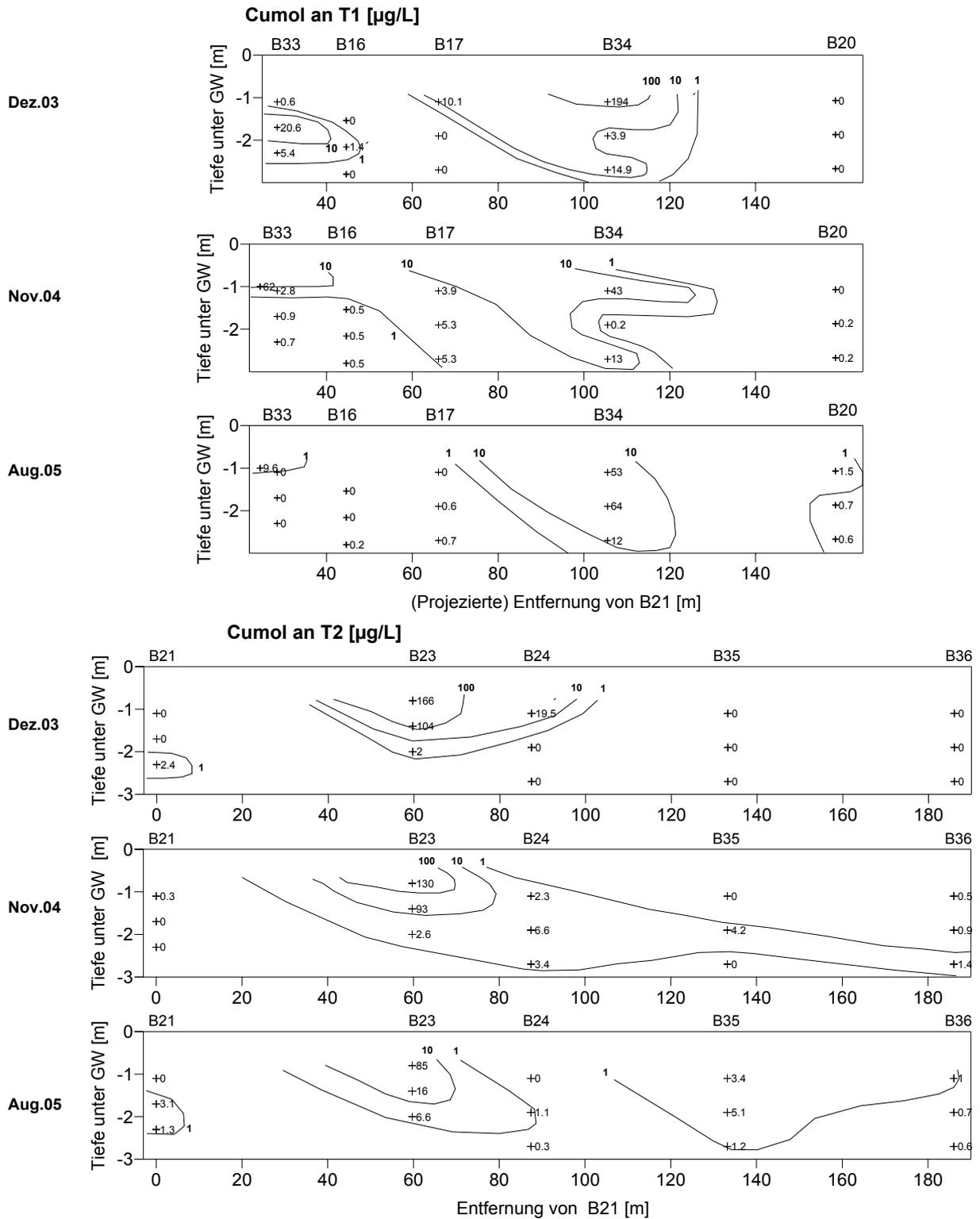
9.2.5.7.3 Vertikale Schadstofffahne für Ethylbenzol an T1 und T2 für Dez.03, Nov.04 und Aug.05



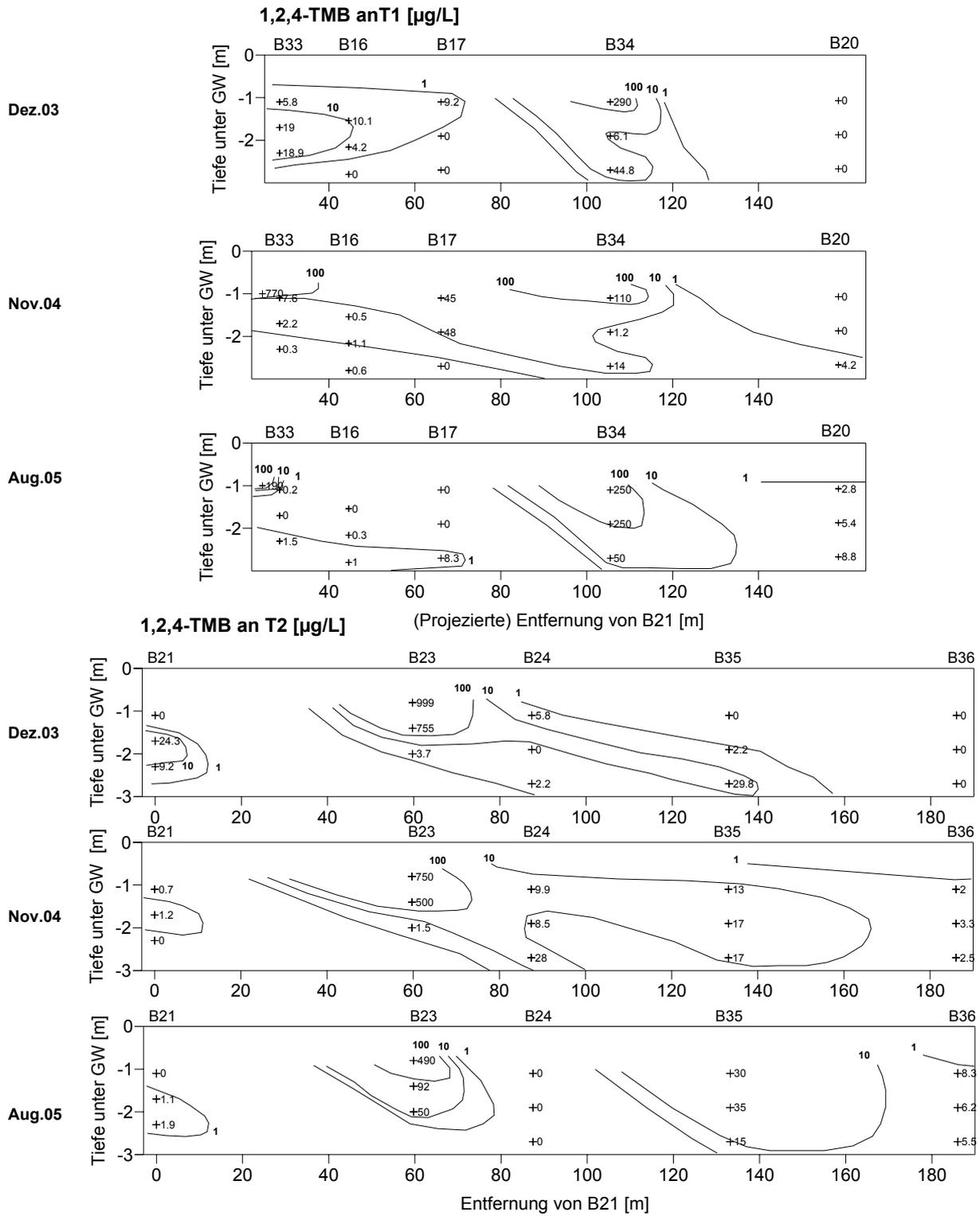
9.2.5.7.4 Vertikale Schadstofffahne für Xylole an T1 und T2 für Dez.03, Nov.04 und Aug.05



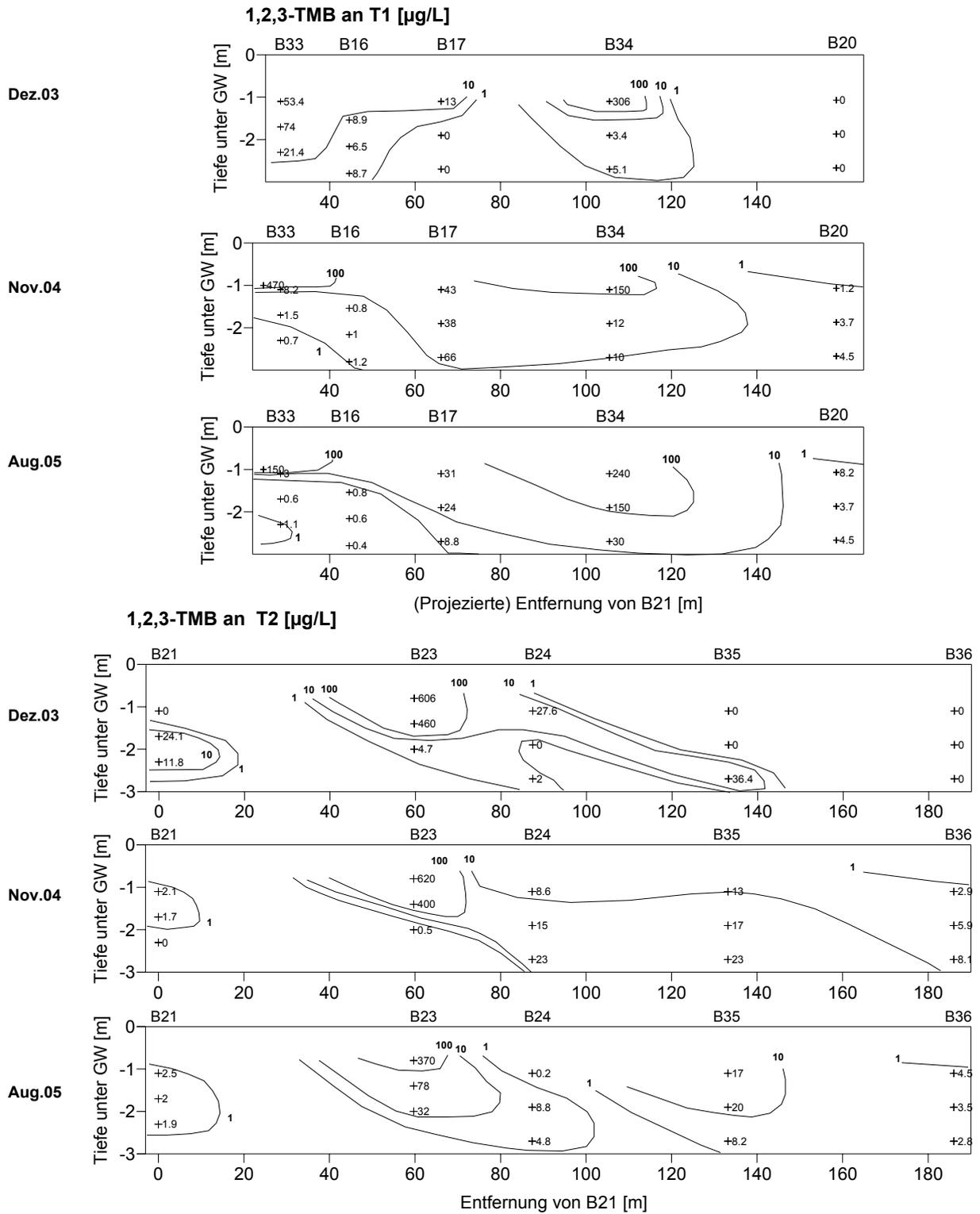
9.2.5.7.5 Vertikale Schadstofffahne für **Cumol** an T1 und T2 für Dez.03, Nov.04 und Aug.05



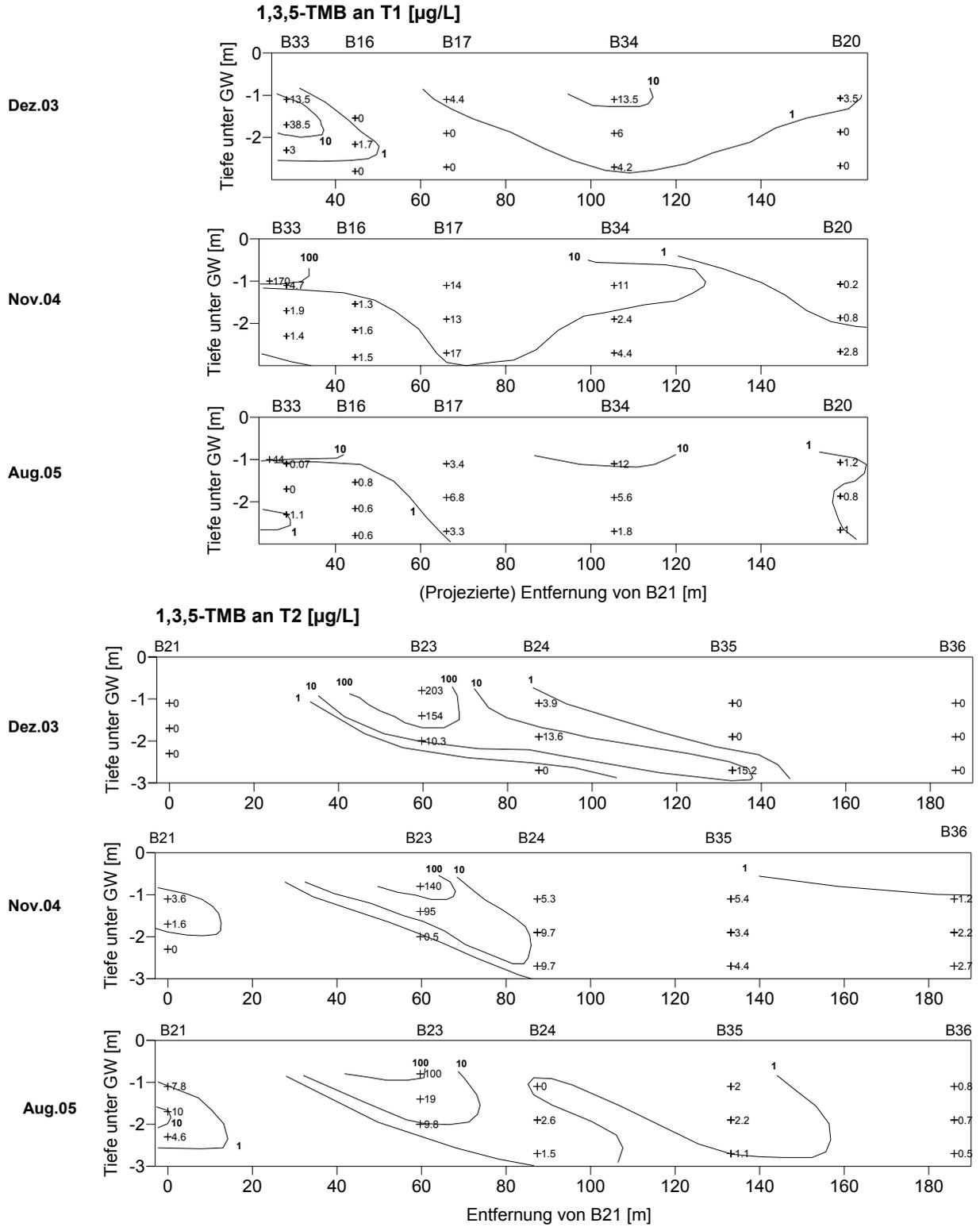
9.2.5.7.6 Vertikale Schadstofffahne für 1,2,4-Trimethylbenzol an T1 und T2 für Dez.03, Nov.04 und Aug.05



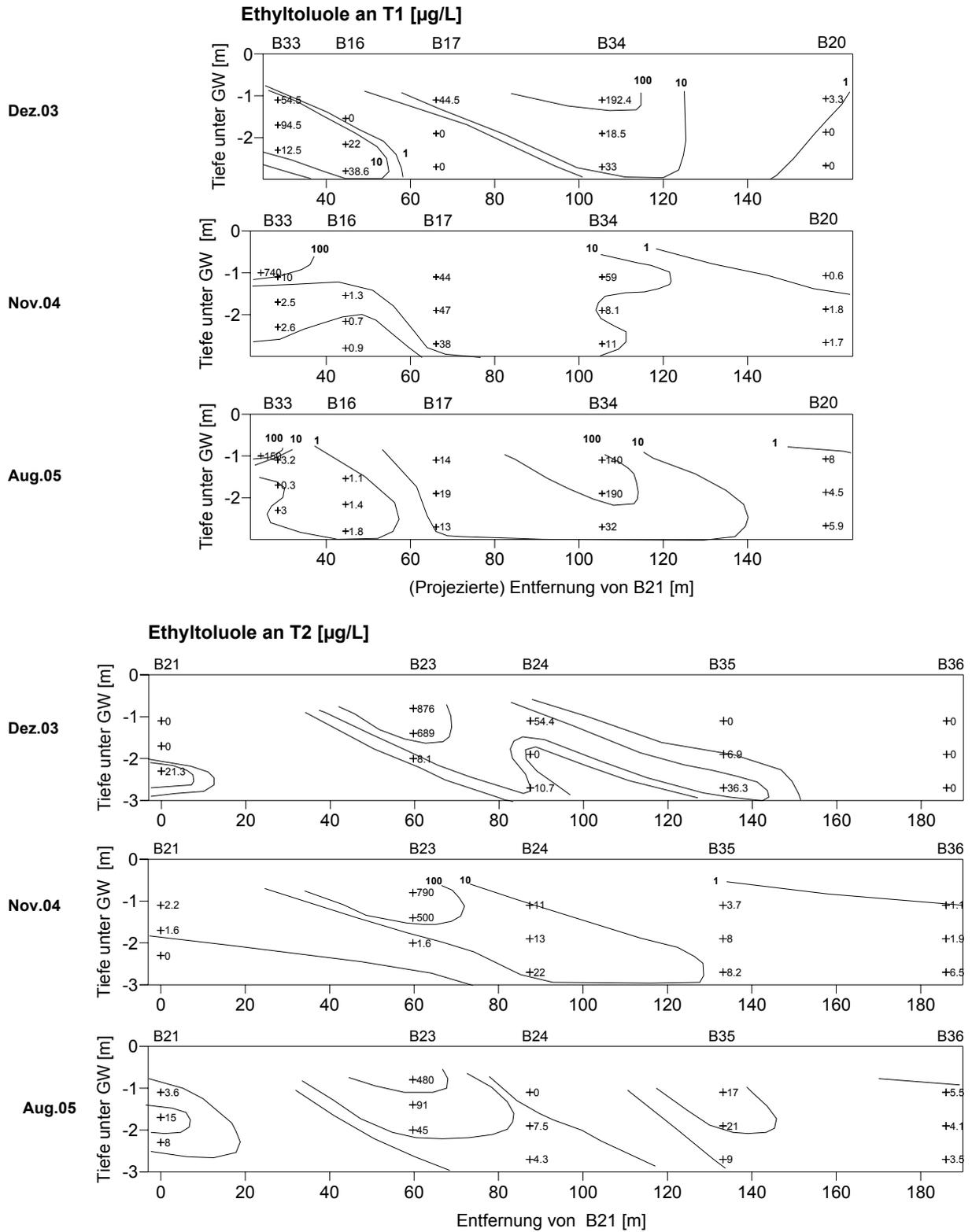
9.2.5.7.7 Vertikale Schadstofffahne für **1,2,3-Trimethylbenzol** an T1 und T2 für Dez.03, Nov.04 und Aug.05



9.2.5.7.8 Vertikale Schadstofffahne für **1,3,5-Trimethylbenzol** an T1 und T2 für Dez.03, Nov.04 und Aug.05

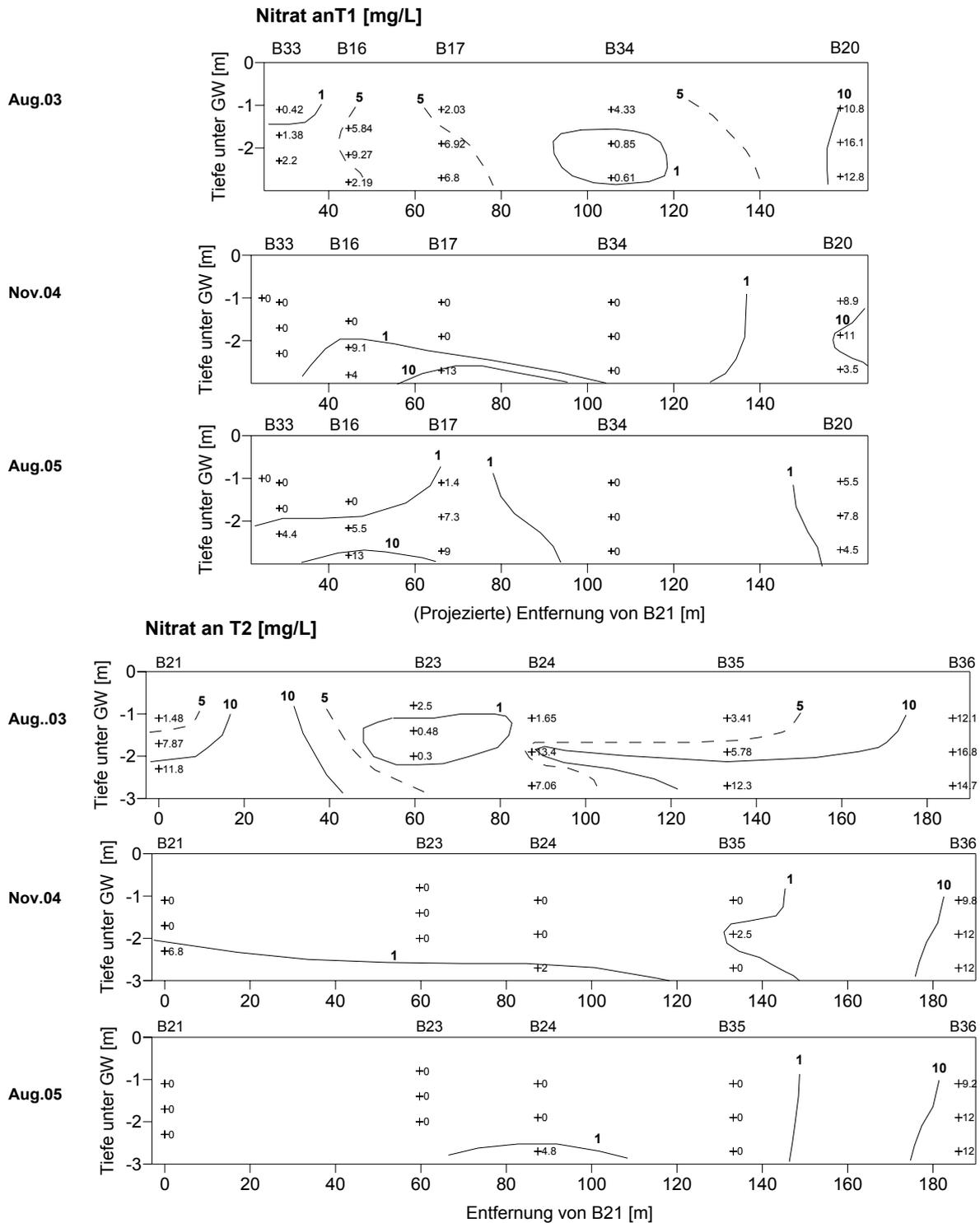


9.2.5.7.9 Vertikale Schadstofffahne für Ethyltoluole an T1 und T2 für Dez.03, Nov.04 und Aug.05.



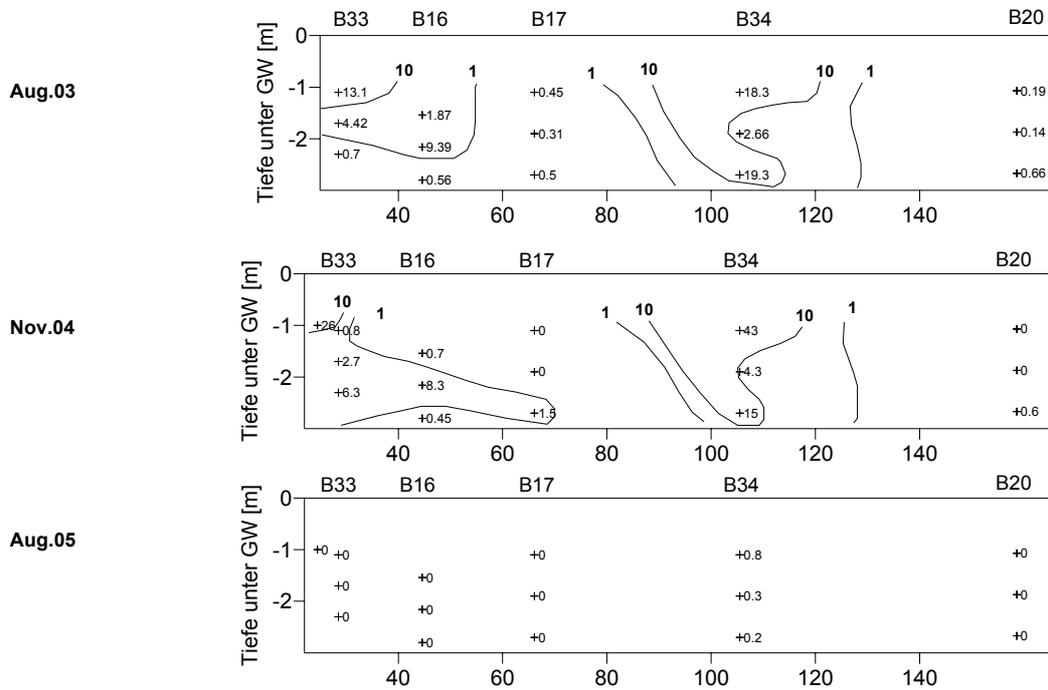
9.2.5.8 Darstellung der vertikalen Verbreitung der Elektronenakzeptoren bzw. derer Abbauprodukte entlang der Transekten T1 und T2 für die GW-Monitoringkampagnen Aug.03, Nov.04 und Aug.05

9.2.5.8.1 Vertikale Verbreitung von Nitrat an T1 und T2 für Aug.03, Nov.04 und Aug.05.



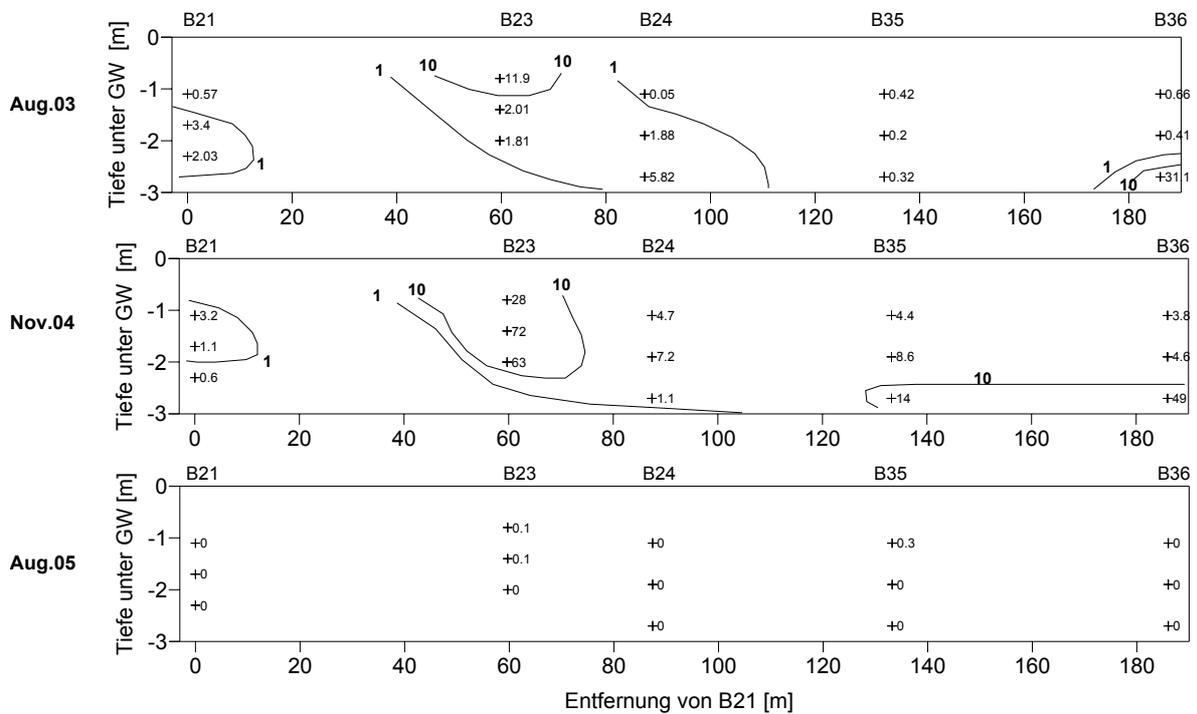
9.2.5.8.2 Vertikale Verbreitung von Eisen-II an T1 und T2 für Aug.03, Nov.04 und Aug.05

Fell an T1 [mg/L]

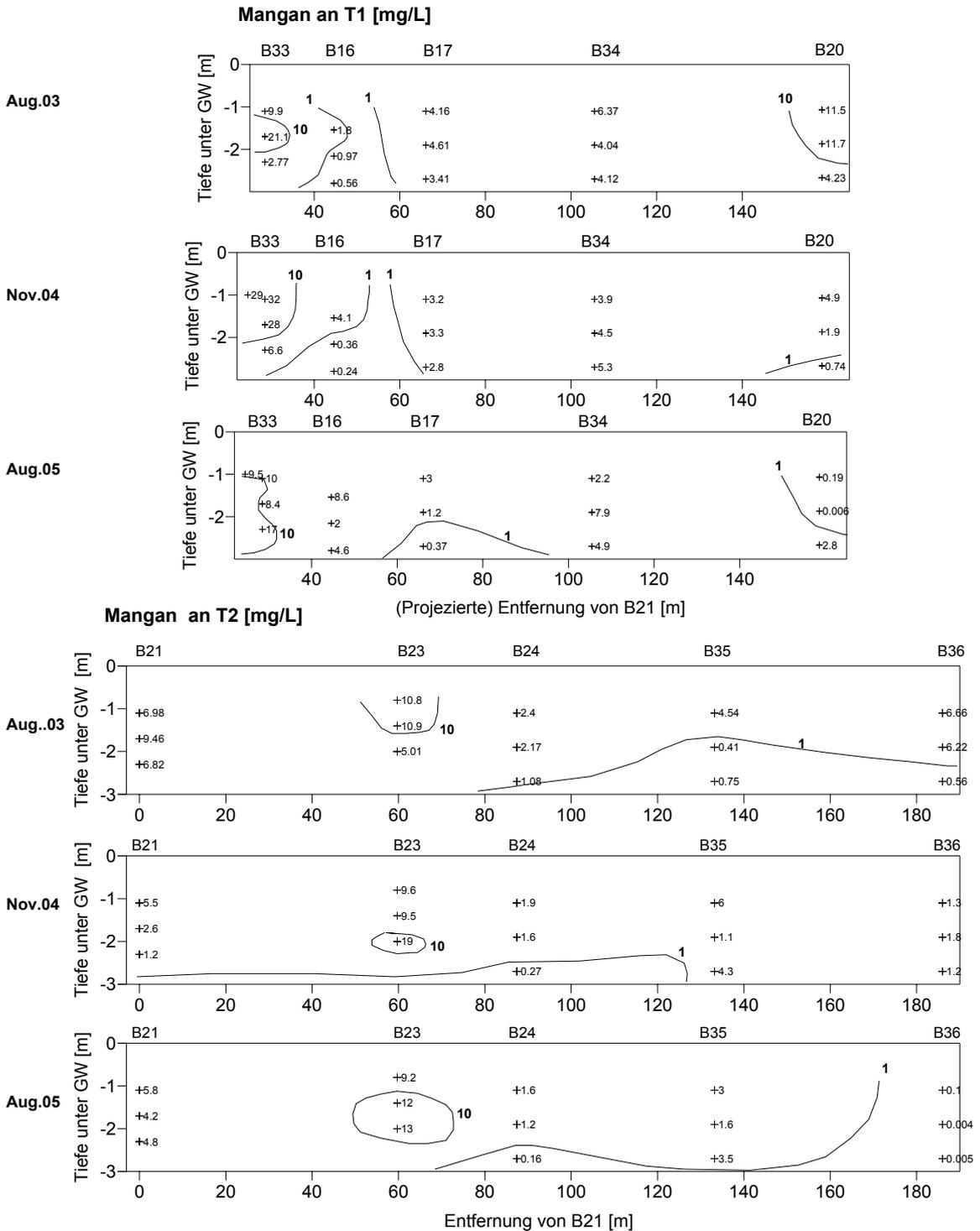


Fell an T2 [µg/L]

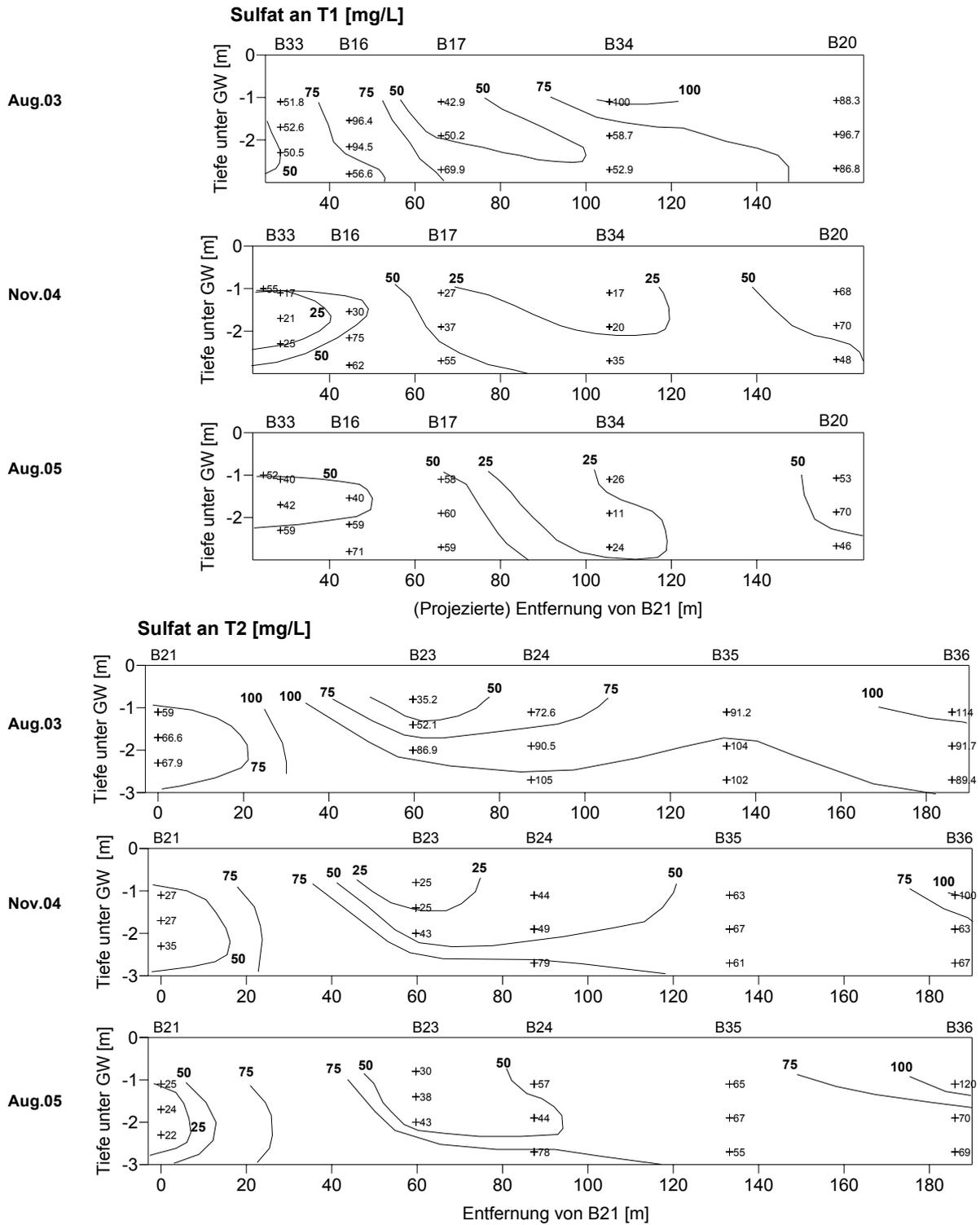
(Projezierte) Entfernung von B21 [m]



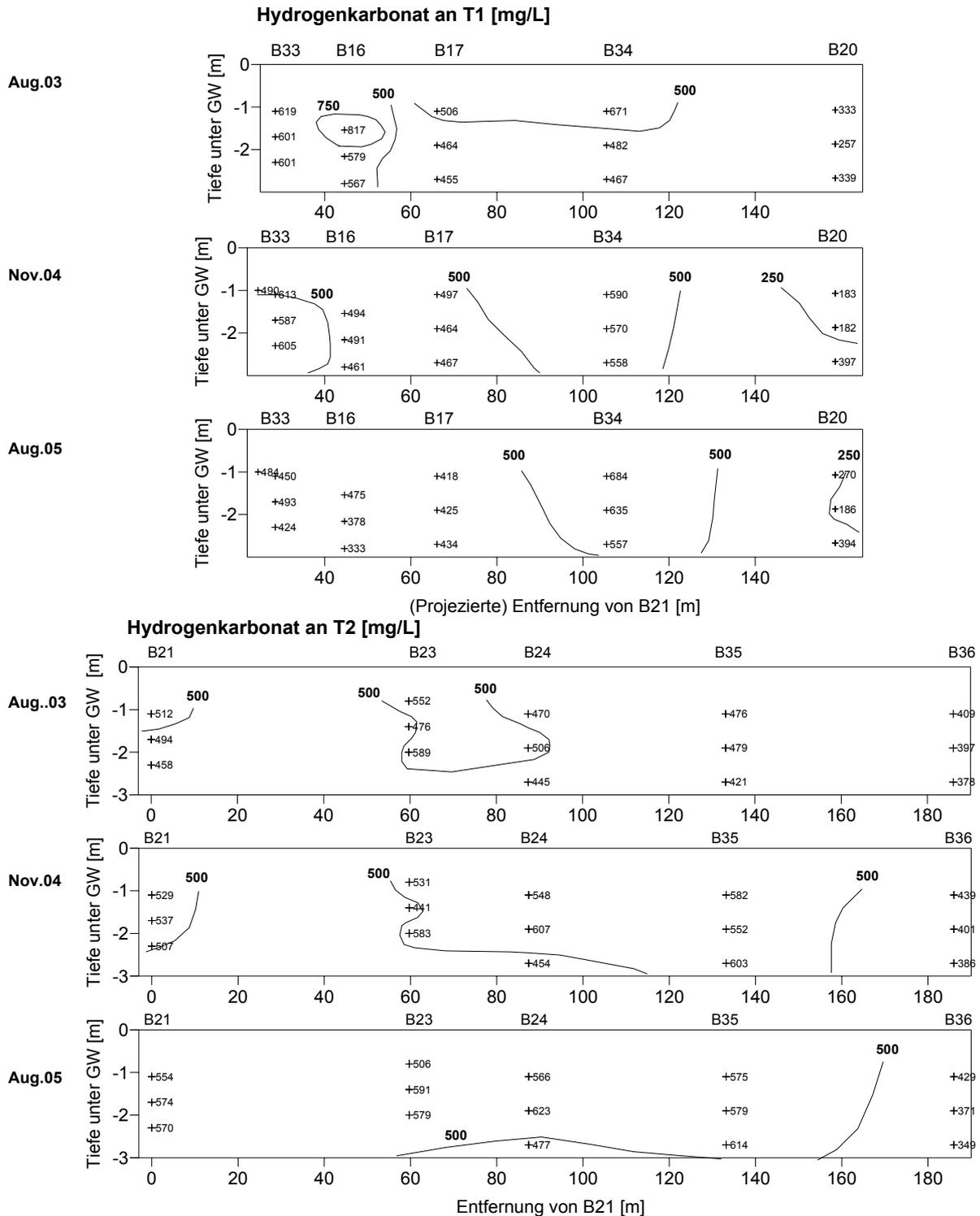
9.2.5.8.3 Vertikale Verbreitung von **Mangan** an T1 und T2 für Aug.03, Nov.04 und Aug.05.



9.2.5.8.4 Vertikale Verbreitung von Sulfat an T1 und T2 für Aug.03, Nov.04 und Aug.05.



9.2.5.8.5 Vertikale Verbreitung von **Hydrogenkarbonat** an T1 und T2 für Aug.03, Nov.04 und Aug.05.



9.2.5.8.6 Vertikale Verbreitung von Sauerstoff an T1 und T2 für Aug.03.

