

Geostatistische Analyse der Variabilität
hydrogeochemischer Parameter und
Quantifizierung der NA-Kapazität am Beispiel
des BTEX-kontaminierten Aquifers in Zeitz /
Sachsen-Anhalt

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität
zu Kiel

vorgelegt von

Thorsten Wachter aus Bretten/Baden

Kiel, 2004

Referent: Prof. Dr. Andreas Dahmke
Korreferent: Prof. Dr. Rainer Horn
Tag der mündlichen Prüfung: 02.02.2005
Zum Druck genehmigt: Kiel, 09.02.2005

gezeichnet: Prof. Dr. J. Grotemeyer, Dekan

Inhaltsverzeichnis

1	Grundwasserkontamination	1
2	Abbau organischer Substanz im Aquifer	3
2.1	Natürlicher Abbau von BTEX / Benzol im Grundwasser	5
2.2	Sekundärreaktionen.....	6
3	Natural Attenuation (NA)	9
4	Variabilität von Messwerten	11
4.1	Bewertung der Messdaten mittels Geostatistik.....	12
4.2	Interpretation mittels Modellrechnungen	14
5	Fragestellung	15
6	Standortbeschreibung	17
6.1	Lage und historische Entwicklung	17
6.2	Geologie	18
6.3	Hydrogeologie	19
7	Geochemische Charakterisierung und Bestimmung der Oxidationskapazität der Aquiferfestphase	20
7.1	Material und Methoden	20
7.2	Ergebnisse und Diskussion	21
7.3	Fazit.....	26
8	Räumlich-statistische Charakterisierung der Hydrogeochemie einer BTEX-Grundwasserkontamination am Standort „RETZINA“/Zeitz.....	27
8.1	Kurzfassung Deutsch.....	28
8.2	Kurzfassung Englisch	28
8.3	Einleitung.....	29
8.4	Material und Methoden	30
8.5	Ergebnisse und Diskussion	33
8.6	Danksagungen	42
9	Räumliche und zeitliche Variabilität der Schadstofffahne am BTEX-kontaminierten Standort in Zeitz/Sachsen-Anhalt	43
9.1	Einleitung.....	43
9.2	Material und Methoden	44
9.3	Ergebnisse und Diskussion	50
9.4	Zusammenfassung und Fazit	65
9.5	Danksagung	66
10	Quantification of Contaminant Decay During NA Assessment – a Comparison of Methods at a BTEX-contaminated Site in Zeitz/Saxony-Anhalt.....	67
10.1	Introduction.....	67
10.2	Materials and Methods	69
10.3	Results and Discussion	76
10.4	Conclusions.....	84
10.5	Acknowledgements.....	85
11	Abschließende Diskussion und Fazit.....	86
12	Literatur	89

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Schematische Darstellung des Schwefelkreislaufes und der Bildung von Eisensulfidmineralen in Sedimenten (aus KASTEN & JORGENSEN 2000).....	7
Abbildung 2:	Stabilitätsdiagramm für Eisen bei 25°C, mit $\Sigma S = 10^{-6}$ M und TIC = 10^0 M. Die Grenzen sind für $[Fe^{2+}] = 10^{-6}$ M gezeichnet. (aus Appelo & Postma 1994, nach Krauskopf 1979).....	8
Abbildung 3:	Beispielhafte Darstellung der Komponenten eines Variogrammes (Golden-Software 1999).....	12
Abbildung 4:	Lageplan des Testfeldes. (a) Benzolkonzentration und Lage von Längsschnitt und Kontrollebenen, an denen die Massenflüsse bestimmt wurden. (b) Piezometerhöhen und Stromlinien Mai 2002 (c) Piezometerhöhen und Stromlinien Dezember 2002.....	17
Abbildung 5:	Schematischer Nord-Süd-Schnitt durch die Abstromfahne von Messstelle 6 über 2 nach 8 (Abbildung 4); Länge: ca. 170 m (aus: GFE 2001)	18
Abbildung 6:	Box-Whisker-Plots der Gesamt-Eisen-Verteilung und der Verteilung des Verhältnisses von Eisen(II) zu Gesamt-Eisen für den 1M und 5M HCl-Aufschluss. Ausreißer sind gesondert als Kreuz dargestellt. Als Ausreißer gemäß (Golden-Software 2004) wurden die Werte definiert, die um mehr als den 1,5-fachen Interquartilsabstand vom unteren bzw. oberen Quartil abweichen.	24
Abbildung 7:	Darstellung der Korrelation zwischen Eisengehalt und Korngröße. Mit $<0,5$ ist die Korngrößenfraktion 0,063-0,5mm, mit $<2,0$ die Korngrößenfraktion 0,5-2,0mm bezeichnet.....	25
Abbildung 8:	Plan des RETZINA-Testfeldes in Zeit. Dargestellt sind die 4“-Grundwassermessstellen (offene Kreise) und die Messstellen, an denen Sedimentproben gewonnen wurden (geschlossene Kreise). Die Isolinien zeigen zu Übersichtszwecken eine lineare Interpolation der Benzolkontamination.....	31
Abbildung 9:	Interpolation mit Kriging und Plots der zugehörigen Krigingstandardabweichungen für die wichtigsten Messgrößen anhand der Stichtagsbeprobung vom Dezember 2002.	36
Abbildung 10:	Interpolation mit Kriging und Plots der zugehörigen Krigingstandardabweichungen für die wichtigsten Messgrößen anhand der Stichtagsbeprobung vom Dezember 2002.	37
Abbildung 11:	Variogramme der Grundwasserproben am Beispiel der Parameter Sulfat, gelöstes Fe_{tot} , Sulfat und pH.....	39
Abbildung 12:	Variogramme der Festphasenanalysen. Die Zahlen geben die Anzahl der Wertepaare für den jeweiligen Variogrammpunkt an.....	41
Abbildung 13:	Lageplan des RETZINA-Testfeldes mit Angabe der Ende 2002 vorhandenen Grundwassermessstellen.....	45
Abbildung 14:	Kreuzvalidation der Messdaten von Dezember 2002. Dargestellt sind die geschätzten Werte gegen die Messwerte und die Häufigkeitsverteilungen der Schätzfehler.	52
Abbildung 15:	Grafische Auftragung der Schätzfehler, die bei der Kreuzvalidation auftreten. Für die Parameter Calcium, elektr. LF, Alkalität und Sulfat ist jeweils die Abweichung relativ zum Messwert aufgetragen, im Falle von Benzol ist der Betrag der logarithmierten Abweichung aufgetragen. Eine Abweichung von 1 bedeutet im Falle von Benzol also eine Abweichung des Schätzwertes vom Messwert um den Faktor 10. Mit zunehmender Abweichung wird die Punktdarstellung größer und dunkler. Zum Zwecke der Orientierung ist im Hintergrund jeweils die Benzolfahne abgebildet.....	53

Abbildung 16:	Tiefenprofile der Konzentrationen von Benzol, Sulfat, Alkalität, Methan, gelöstem Gesamt-Eisen, pH, Calcium sowie der hydraulischen Leitfähigkeit entlang eines Querprofils durch die Abstromfahne. Zu beachten ist die von Abbildung 17 abweichende Skalierung der Konzentrationsachse für gelöstes Gesamt-Eisen.	55
Abbildung 17:	Tiefenprofile der Konzentrationen von Benzol, Sulfat, Alkalität, Methan, gelöstem Gesamt-Eisen, pH, Calcium sowie der hydraulischen Leitfähigkeit entlang eines Längsschnittes durch die Abstromfahne. Zu beachten ist die von Abbildung 16 abweichende Skalierung der Konzentrationsachse für gelöstes Gesamt-Eisen.	56
Abbildung 18:	Contourplots (tiefenintegriert) für die Parameter Benzol und Sulfat in Mai und Dezember 2002.	60
Abbildung 19:	Contourplots (tiefenintegriert) für die Parameter Alkalität und Methan in Mai und Dezember 2002.	61
Abbildung 20:	Grundwassergleichenpläne Mai 2002 und Dezember 2002	62
Abbildung 21:	Veränderungen in den Konzentrationen zwischen Mai und Dezember 2002 für die Parameter Benzol, Sulfat, Alkalität und Methan.	63
Abbildung 22:	Map of the RETZINA test site indicating the location and type of sampling points and the cross-sections	70
Abbildung 23:	Benzene concentrations vs. pumping time during IPT. Numbers correspond to monitoring wells in Abbildung 1.	72
Abbildung 24:	Outline of the model components	74
Abbildung 25:	Cross-sections of benzene and sulfate concentration at the control planes. The concentrations along the cross-sections were taken from the plots of regionalized concentrations of the December 2002 sampling campaign. The location of the control planes and the benzene concentrations are plotted in Abbildung 22.	77
Abbildung 26:	Development of benzene concentration in the contaminant plume under reduction of ferric iron and neglecting dispersion. It was assumed that the source has been constantly emitting during the past 60 years.	82
Abbildung 27:	Plume length due to ferric iron reduction (step 2) and dispersion (step 3), and in combination of both processes in the case of a medium dispersivity ($D=0,5$ mm) resulting from the analytical model. For comparison the logarithmic concentration profile resulting from the medium first-order degradation rate determined for the test site is given.	83

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Redoxprozesse in einem geschlossenen System, das Wasser mit einem Überschuss an gelöstem organischem Kohlenstoff aufweist; (verändert nach Mattheß 1990, Champ et al. 1979, Stumm & Morgan 1981) ergänzt um typische Gehalte der jeweiligen Elektronenakzeptoren.....	4
Tabelle 2:	Stöchiometrie der Oxidation des Benzols unter verschiedenen Redoxbedingungen (nach Wiedemeier et al. 1995, Gödeke et al. 2003).....	5
Tabelle 3:	Auswahl von maximalen Gehalten reduzierter Schwefelspezies, die an kontaminierten Standorten bestimmt wurden.	6
Tabelle 4:	Reaktivität von Eisen-Mineralen gegenüber Sulfid bei Annahme einer Reaktionskinetik 1. Ordnung (nach Canfield et al. 1992).....	8
Tabelle 5:	Ergebnisse der Salzsäureextraktionen zur Bestimmung der Gehalte der Eisen-Spezies, der AVS und CRS-Extraktionen zur Bestimmung der Schwefel-Spezies. Angegeben sind die geometrischen Mittelwerte.....	23
Tabelle 6:	Ergebnisse der Grundwasseranalysen der Stichtagsbeprobung vom Dezember 2002.....	33
Tabelle 7:	Ergebnisse der Eisen- und Schwefel-Bindungsformenanalyse.	34
Tabelle 8:	Ergebnisse der Variogramm-Modellierung für die Grundwasseranalysen.	40
Tabelle 9:	Überblick über wichtige Standortdaten zur Charakterisierung des Grundwasserschadens am Testfeld Zeitz.....	46
Tabelle 10:	Räumlich-statistische Kenngrößen Parameter der geochemischen Parameter Benzol, Sulfat, Alkalität, Calcium und pH-Wert in der horizontalen Ebene. (nach Wachter et al. 2004, verändert).....	48
Tabelle 11:	Arbeitsblatt für den Mann-Kendall-Test zur Bestimmung von Trends in der Abstromfahne (WDNR 2003).	50
Tabelle 12:	Statistische Maßzahlen der Messwertverteilung und der Kreuzvalidation.....	51
Tabelle 13:	Vergleich der Konzentrationen aus tiefenintegrierender Probenahme mit Konzentrationen, die aus tiefenorientierter Probenahme und hydraulischer Leitfähigkeit berechnet wurden.....	57
Tabelle 14:	Stoffmengen und mittlere Konzentrationen in der Fahne zu den Stichtagsbeprobungen im Mai und Dezember 2002, jeweils bezogen auf den in Abbildung 18 und Abbildung 19 gezeigten, 210*300 m großen Kartenausschnitt.....	58
Tabelle 15:	Spannweiten der Messwerte und Extremwerte der zwischen Mai und Dezember 2002 aufgetretenen Konzentrationsveränderungen.....	59
Tabelle 16:	Ergebnisse des Mann-Kendall Tests.....	64
Tabelle 17:	Fläche der Benzolfahne bei vier Stichtagsbeprobungen während der Phase der Standorterkundung.....	64
Tabelle 18:	Overview of the methods applied for determination of contaminant decay.....	68
Tabelle 19:	Boundary conditions for the analytical model. The assumed values are chosen in accordance to values measured at the RETZINA test site.....	74
Tabelle 20:	Transversal vertical dispersivities and mass flow rates for the test site and the resulting plume lengths. Values in bracket are improbable (see text).	76
Tabelle 21:	Average concentrations, mass fluxes and first-order decay rates calculated from the December 2002 sampling campaign.	76

Tabelle 22:	Mass fluxes at control plane 2, resulting from integral pumping test in October 2003 – in comparison to mass fluxes resulting from depth-integrated sampling.....	78
Tabelle 23:	First-order degradation rates and biodegradation rates resulting from the different methods.....	79
Tabelle 24:	Reported first-order degradation rates (from Suarez & Rifai 1999) and results from field investigations at the RETZINA test site.....	80
Tabelle 25:	Predicted time for degradation of the benzene contamination under assumption of different first-order degradation rates. At a flow velocity of 1m/d, the given time for degradation equals the covered distance in m.....	81
Tabelle 26:	Portion of the three steps of the electron-acceptor-limited model: (1), Degradation under sulfate-reducing conditions near the contaminant source, (2) degradation under sulfate-reducing conditions in the plume, and (3), degradation under ferric iron-reducing conditions in the plume.....	83

Danksagung

An erster Stelle gebührt der Dank Prof. Andreas Dahmke, für die Übernahme der Betreuung der Arbeit, für die gewährte Freiheit bei der Bearbeitung der Fragestellung und die Möglichkeit, bei vielen Fachtagungen im In- und Ausland meine Arbeiten vorstellen zu können. Neben der Förderung durch Andreas Dahmke ist es der finanziellen Förderung durch das BMBF zu verdanken, dass die Idee zu dieser Arbeit in die Tat umgesetzt werden konnte.

Für die fachlichen Diskussionen möchte ich den Kollegen der Arbeitsgruppe Angewandte Geologie an der CAU Kiel danken, insbesondere Markus Ebert, Sibylle Grandel und Dirk Schäfer und meinem Bruder Sven für die kritische Durchsicht der Manuskripte. Birgit Jacobsen hatte ganz besonders in den unvermeidlichen schwierigen Phasen ein offenes Ohr und ein aufmunterndes Wort übrig, danke schön, Birgit. Hiermit sei auch den Kollegen Ralf Köber, Volkmar Plagentz, Anika Parbs, Thimo Stender, Götz Hornbruch und Bastian Schlenz gedankt, mit denen ich jeweils ein Teilstück auf dem Weg zur Promotion zurücklegen durfte. Besonderer Dank gilt dabei Frank Dethlefsen für sein sonniges Gemüt und die Bereitschaft, jederzeit über den Stammbaum von Elrond, große Politik, unbedeutende Problemchen und fachliche Fragestellungen gleichermaßen engagiert zu diskutieren.

Danke auch an die Diplomanden Alexander Conrad und Marcella Sodde für ihren Beitrag zu der Arbeit, an Steffi Steiner darüber hinaus für die tolle Freundschaft, die sich aus unserer Zusammenarbeit entwickelt hat.

Ich bedanke mich bei den vielen studentischen Hilfskräften, ohne deren Unterstützung das Quantum der Labor- und Feldarbeiten nicht zu bewältigen gewesen wäre. Weitere Unterstützung bei der Analytik erfuhr ich vom Labor der Angewandten Geologie, namentlich Eckart Bedbur, Jutta Salamon, Joachim Lippke und Ulrike Westernströer.

Die Zusammenarbeit mit Andrea Vieth, Stefan Gödeke und Michael Dietze innerhalb des Projektverbundes hat mir ganz besonderen Spaß gemacht und dafür gesorgt, dass die Arbeitseinsätze am Testfeld in Zeitz auch bei schlechtestem Wetter angenehm, produktiv und unterhaltsam waren.

Schön war, dass es immer Freunde gab, die trotz der großen Entfernungen zu Besuch kamen und mich dazu gezwungen haben, auch mal die Gegend anzusehen. Einige haben erfahren, dass es auch im Norden schöne Flecken gibt. Ihnen allen, insbesondere Gregor und Isabelle, danke fürs da sein.

Besonders verpflichtet bin ich meinen Eltern, die wegen der Entfernung die meiste Zeit auf die Enkelkinder verzichten mussten, für ihre umfangreiche Unterstützung, ohne die Familie und Promotion nicht zu bewältigen gewesen wären.

Der exponierte Platz am Ende der Liste gebührt Gabi, die es irgendwie geschafft hat, Haus, Kinder und Arbeit weitestgehend ohne mich zu bewältigen. Irgendwann wird es Anna hoffentlich verstehen, warum sie nicht nur unter der Abwesenheit des Vaters zu leiden hatte, sondern auch, wenn er mal daheim war, unter seinen Launen. Möge die kleine Luisa es in dieser Hinsicht besser haben.

Für Gabi
Anna-Felicia
und Luisa

„Whether or not what you do has the effect you want, it will have three at least you never expected, and one of those usually unpleasant.“

Robert Jordan (The Wheel of Time)

Kurzfassung

Vor der Entwicklung von Sanierungsstrategien für einen kontaminierten Grundwasserleiter müssen Geologie, Hydrogeologie und Geochemie des Standortes erfasst werden. Die Erhebung der erforderlichen Daten wird dadurch erschwert, dass die Schadstoffverteilung im Aquifer typischerweise heterogen, anisotrop und instationär ist. Der begrenzte Zugang zum Untergrund über meist nur wenige Bohrungen behindert zusätzlich die quantitative Bestimmung der relevanten Schadstoffabbau- und Umbauprozesse im Feldmaßstab und führt zwangsläufig zu Messunsicherheiten. Die vorliegende Arbeit möchte den Bedarf nach einer systematischen Untersuchung über das Ausmaß der Messwertschwankungen bei geochemischen Parametern und deren Auswirkungen auf die Bewertung eines Standortes decken und somit zur nationalen Diskussion über die Akzeptanz von Natural Attenuation (NA) bei der Altlastenbearbeitung beitragen.

Zur Quantifizierung und Bewertung der Messwertschwankungen und der Konsequenzen, die sich daraus für die Altlastenbearbeitung ergeben, wurden die Ergebnisse von Grundwasser- und Festphasenanalysen mit geostatistischen Methoden untersucht und verschiedene Verfahren zur Quantifizierung des Schadstoffabbaus und der Stationarität der Abstromfahne verglichen. Anhand von 187 Sedimentproben wurden die 1M HCl-lösliche und die 5M HCl-lösliche Menge an Eisen(II) und Gesamt-Eisen ermittelt und die Gehalte an säureflüchtigen Sulfiden und Cr(II)-reduzierbaren Schwefelspezies ermittelt. Mit dem Ziel, eine Prädiktorfunktion zu erhalten, die die aufwändigen nasschemischen Aufschlüsse ganz oder teilweise ersetzen kann, wurden die Ergebnisse mit der jeweiligen Körnung der Probe korreliert. Zur Ermittlung erforderlicher Probenahmeabstände und der Beurteilung der Interpolierbarkeit der Messdaten, wurden mit geostatistischen Verfahren Korrelationslängen ermittelt. Neben den Festphasenuntersuchungen standen dazu auch Grundwasseranalysen von vier Stichtagsbeprobungen mit bis zu 50 beprobten Grundwassermessstellen zur Verfügung. Die verwendeten Daten stammen von einem Testfeld in Zeitz / Sachsen Anhalt, an dem ein BTEX-kontaminierter Aquifer mit Maximalwerten der Benzolkonzentration von über 1 000 mg/l Benzol vorliegt. Die Güte der ermittelten Interpolationsfunktionen wurde mittels Kreuzvalidierung überprüft. Anhand der Schätzfehler und der beobachteten Gradienten wurde die räumliche Variabilität der Messwerte quantifiziert. Zur Beurteilung der zeitlichen Variabilität und der Diskussion der Stationarität der Abstromfahne dienten Differenzenplots, Fahnenoberfläche und der Mann-Kendall-Test. Es wurden verschiedene Ansätze zur Quantifizierung von Quellstärke, Bioabbau und Fahnenlänge verglichen, mit denen die dominierenden NA-Prozesse zu identifizieren und die Länge einer (quasi-)stationären Abstromfahne abzuleiten sind. Dazu wurde ein Reaktions-Transportmodell für den eindimensionalen Fall entwickelt, das unter Berücksichtigung advektiver und dispersiver Prozesse die Umsätze gelöster und an die Festphase gebundene Elektronenakzeptoren ermittelt.

Es konnte gezeigt werden, dass die aufwändigen Festphasenanalysen nur Informationen über Mittelwert und Streuung der Messwerte ergaben, also nur geringfügig mehr Information als bereits mit wenigen Mischproben zu erhalten ist. Zwar konnte eine Korrelation zwischen Korngröße und den Gehalten der verschiedenen Eisenspezies festgestellt werden, diese war aber angesichts eines vier Größenordnungen umspannenden Wertebereiches nur wenig aussagekräftig.

Basierend auf der Variogrammanalyse lassen sich die gemessenen Parameter zwei Gruppen zuordnen. Die erste Gruppe enthält Variablen, die als Substrat, Elektronenakzeptor oder Reaktionsprodukt am Schadstoffabbau beteiligt sind. Eine Interpolation der Messwerte erscheint sinnvoll. Bei der zweiten Gruppe ist die räumliche Autokorrelation nicht zu beobachten. Mathematisch können diese Daten zwar auch interpoliert werden, die zu erwartende Standardabweichung der Schätzfehler entspricht jedoch dem Standardfehler der Häufigkeitsverteilung. Es ergibt sich daraus also kein Zugewinn an Genauigkeit

gegenüber dem Mittelwert als Schätzwert. Zu dieser Gruppe gehören Parameter, die sich auf der räumlichen Skala des Testfeldes nur geringfügig ändern, z. B. weil sie vom Schadstoffabbau kaum beeinflusst werden, aber auch Parameter mit sehr großen Messwertschwankungen wie das Redoxpotential oder die Konzentration der verschiedenen Eisen-Spezies in Lösung und Aquiferfestphase. Insgesamt traten zwischen zwei räumlich oder zeitlich benachbarten Messstellen maximale Abweichungen zwischen 20% (z. B. Calciumkonzentration) und 3 Größenordnungen (z. B. Schadstoffkonzentration) auf. Dies bedeutet, dass die Messwerte mit Ausnahme weniger Extremwerte genauso weit auseinander liegen können wie Werte von Messstellen beliebiger Lage auf dem Testfeld. Das Ausmaß der Messwertschwankungen als Funktion der Raumrichtung oder der Zeit führte zwangsläufig zu großen Fehlern bei der Interpolation. Bei der Kreuzvalidation zeigte sich, dass trotz der deutlich erkennbaren Autokorrelation der Schätzfehler nur unwesentlich geringer war als die Standardabweichung der Stichprobe. Die Abstromfahne war dennoch mit relativ geringen Lagefehlern bestimmbar, weil gerade am Fahnenrand steile Konzentrationsgradienten auftreten und Schätzfehler beim absoluten Wert nur eine geringe Abweichung des geschätzten Fahnenrandes von seiner tatsächlichen Lage bedingen. Gerade wegen der großen Schätzfehler sind auch diejenigen Messwerte, die z. B. wegen fehlerhaftem Brunnenausbau bekanntermaßen stärker fehlerbehaftet sind, zwar kritisch zu betrachten, aber generell hilfreich bei der Standortcharakterisierung.

Bei der Bestimmung integraler Größen wie z. B. Massenflüssen aus tiefenintegriert entnommenen Proben ergab sich eine gute Übereinstimmung zu Werten, die mit einem Immissionspumpversuch oder aus der Isotopensignatur der Reaktanden bestimmt worden waren. Daraus kann abgeleitet werden, dass das Probenahmernetz mit Messstellenabständen von 30 bis 50 m in horizontaler Richtung hinreichend dicht war. Tiefenhorizontierte Probenahme war zwar unerlässlich, um NA-Prozesse, Konzentrationsgradienten und die Lage der Kontamination zu identifizieren, Probenahmepunkte im Abstand von einem Meter reichten aber nicht aus, um Abweichungen in der Ermittlung von flussgewichteten Mittelwerten von bis zu Faktor 20 für den Parameter Benzol gegenüber der tiefenintegrierenden Probenahme zu vermeiden.

Aus Berechnungen mit dem vorgestellten 1D-Reaktions- und Transportmodell resultierte, dass Eisen(III) am Standort Zeitz als Elektronenakzeptor vernachlässigt werden kann und Sulfat wegen seiner Konzentration um 1200 mg/l im Anstrom und 1000 mg/l im neugebildeten Grundwasser der bedeutendste Elektronenakzeptor ist. Es konnte gezeigt werden, dass auch an Standorten mit Sulfatgehalten deutlich unter 100 mg/l Sulfat wahrscheinlich der dominierende Elektronenakzeptor ist. Wegen der Elektronenakzeptorlimitierung ist die Berücksichtigung der Kinetik des Abbaus nur von untergeordneter Bedeutung und es kann von der unmittelbaren Einstellung des geochemischen Gleichgewichts ausgegangen werden, obwohl mikrobiell katalysierter Schadstoffabbau als Hauptabbauprozess identifiziert wurde. Maßgeblich für den Umfang des Bioabbaus und somit die Länge der Abstromfahne ist die advective und dispersive Nachlieferung von Elektronenakzeptoren. An Standorten, an denen die Verfügbarkeit der Elektronenakzeptoren limitierend für den Schadstoffabbau ist, ist daher die Kenntnis der hydraulischen Situation bedeutender für die Charakterisierung des Standortes als die Kinetik des mikrobiellen Abbaus. Verschärftes Augenmerk sollte dabei auf die Bestimmung der Dispersivitäten – insbesondere in transversal vertikaler Richtung - gelegt werden, da die in der Literatur berichteten Dispersivitäten über mehrere Größenordnungen variieren.

Unabhängig von der zeitlichen und räumlichen Variabilität konnte eine annähernd konstante Fahnenoberfläche festgestellt werden. Zur Beurteilung des Fahnenzustandes erscheint die Fahnengeometrie daher besser geeignet als der Mann-Kendall-Test, der nicht als Testmethode zur Beurteilung der Fahnenstabilität geeignet ist, wenn langfristige Trends durch starke natürliche Schwankungen überdeckt werden.

Die standortspezifischen Ergebnisse der geostatistischen Analysen können bei der Erarbeitung von Erkundungsstrategien als Richtwerte für andere Lockergesteinsaquifere dienen, die mit Schadstoffen ähnlicher physikochemischer Eigenschaften wie die hier betrachteten BTEX-Aromaten kontaminiert sind. Trotz der begrenzten Anzahl von Messstellen ermöglichten die dargestellten Auswertemethoden ein grundlegendes Verständnis der Prozesse. Die dabei auftretenden Unsicherheiten konnten quantifiziert werden. Monitoringkonzepte, die weitreichende Entscheidungen von der Entwicklung der Messwerte an einzelnen Punkten – sog. compliance wells – abhängig machen, erscheinen vor dem Hintergrund der diskutierten Messwertschwankungen keine geeignete Methode zur Überprüfung des Erfolges von NA.

Abstract

The development of a remediation strategy for a contaminated aquifer requires thorough investigation of hydrology, hydrogeology, and geology of the site under discussion. The generally heterogeneous, anisotropic, and instationary properties of the aquifer inhibit the acquisition of the required data. At field sites, access to the subsurface is generally limited to a relatively small number of sampling points which further impedes the quantification of the relevant degradation processes and so is causing uncertainties in the results. This thesis intends to fulfill the need for a systematic investigation on the extent of variability of geochemical parameters and their effect on the interpretation of the results of site investigation. It wants to contribute to the national discussion on acceptance of Natural Attenuation (NA) as an option for treatment of contaminated sites.

For quantification and evaluation of the variability and their effect on the investigation of contaminated sites, the results of groundwater and solid phase analyses have been investigated and different methods for the quantification of biodegradation and identification of a stable plume have been applied and compared. The amount of ferrous and total iron has been determined in 187 sediment samples by 1M HCl and 5M HCl digestion. Acid volatile sulfides and Cr(II)-reducible sulfur has also been determined in these samples. Since analyses of iron and sulfur species in sediment samples require much time and money, it was the objective to define a predictor function that can reduce the analytical effort. To that purpose the results of the analyses for the respective geochemical parameter have been correlated with the grain size of the sample.

Using geostatistical methods, the correlation lengths of the geochemical parameters in sediment and groundwater, were determined. Correlation lengths should help to estimate the sampling distances that are required for the interpolation of the data. The geostatistical analyses were based upon data from the sediment analyses as well as groundwater analyses from 4 sampling events with up to 50 sampling locations. The data originate from the RETZINA test site in Zeitz/Sachsen-Anhalt where the upper, unconfined aquifer is contaminated with BTEX and benzene concentrations reaches maximum values higher than 1000 mg/l. The quality of the resulting interpolation functions was checked with a cross validation test. The estimation error and the observed concentration gradients were used to quantify the spatial variability of the data. Temporal variability and stability of the plume were discussed using the plume surface area, plots of differences in concentration, and the Mann-Kendall-test. Different approaches to estimate emission rate, biodegradation, and plume length have been compared in order to identify the dominating NA processes and estimate the length of a stable plume. To that purpose a 1D reactive transport model has been set up for the calculation of the mass turnover of electron acceptors of groundwater and aquifer solid phase, considering advective and dispersive processes.

It could be shown that laborious wet chemical digestion and analyses of solid phase samples only provided information about mean value and variance of the parameters and thus only slightly more information than can be derived already from a small number of composite samples. A correlation between grain size and the contents of the different iron species could be stated but it was of little significance due to the span of 4 orders of magnitude in the data.

Based upon the results of the variogram analysis, the measured parameters can be divided into two groups. The first group contains variables that take part in the contaminant turnover process, e.g. as substrate, electron acceptor or metabolite. Interpolation of the data appears to make sense. In the second group a spatial autocorrelation cannot be observed. From a mathematical point of view interpolation of the data would not fail but the expected standard deviation of the estimation error equals the standard deviation of the data. So, from interpolation no gain in information can be expected if compared to the respective mean value as estimator. This second group contains parameters that do

only slightly change on the scale of the test site, e.g. because they are not or only marginally influenced by the contaminant degradation processes. Other parameters of this group are characterized by high variability like the redox potential or the different iron species in solution and solid phase. With the exception of few extreme values, neighbored data may differ as much as data between any two sampling points on the site. The maximum differences between two neighbored sampling points were between 20% of the mean value (calcium concentration) and 3 orders of magnitude (benzene concentration). The extent of the variability as a function of space and time was approximately the same in either direction. The cross validation test showed that, despite the obvious autocorrelation, the estimation errors were only slightly smaller than the standard deviation of the data because of the high differences that can occur within short distances. Despite these deviations, the position of the contaminant plume could be determined with comparably low errors due to the steep concentration gradients at the fringe of the plume where a significant error in concentration results in only little errors in position. Therefore also results that are known to be of less quality may be of help for the site characterization.

Integral parameters - like mass flow - that were calculated from depth integrated samples fitted well to those that were determined from an integral pumping test or the isotopic signature of the reactands. From this result it can be concluded that the sampling network in horizontal direction was sufficiently dense with distances of 30-50 m between the sampling points. Multilevel sampling proved to be essential to identify NA processes, vertical concentration gradients and the vertical position of the contamination, but the 1 m-interval of the sampling points was not sufficient to avoid that deviations up to a factor of 20 for the parameter benzene occurred between depth-integrated sampling and flow-weighted mean values that were calculated from the multilevel analyses.

Calculations with the presented 1D reactive transport model showed that ferric iron can be neglected as electron acceptor at the test site and that sulfate is the most important electron acceptor due to its concentrations of 1200 mg/l in the groundwater upstream of the contamination and of 1000 mg/l in groundwater recharge. It could be shown that also at sites with less than 100 mg/l sulfate, sulfate probably will be the most important electron acceptor. Because the availability of electron acceptors is limiting the contaminant decay, the kinetics of the microbial reaction is of minor importance and instantaneous reaction can be assumed between electron acceptor and the contaminant although the major degradation process is microbially mediated biodegradation. The relevant process that determines biodegradation and the length of the contaminant plume is the recharge of electron acceptors via advection and dispersion. So, at sites where the availability of electron acceptors is limiting the degradation of contaminants, knowledge of the hydraulic situation is more important for the characterization of the site than the kinetics of microbial degradation. The crucial parameter for the determination of recharge is dispersivity – especially in transversal vertical direction. Investigation should focus on its determination, especially because the values reported in literature and the estimation approaches vary for several orders of magnitude.

Independent of the temporal and spatial variability an approximately constant area of the plume surface could be stated during two years of monitoring. For the evaluation of the plume stability the geometry of the plume therefore seems to be more appropriate than the Mann-Kendall test, which is not applicable when long-term trends in the plume development are overlaid by periodical, e.g. seasonal, variations.

The site-specific results of the geostatistical analyses can be of help when designing investigation strategies for aquifers composed of unconsolidated material and contaminants with similar physico-chemical properties. Despite the limited number of sampling points the data evaluation methods presented here gave a sound understanding of the NA processes. The occurring uncertainties could be quantified. Monitoring concepts that use one or only a few compliance wells are therefore not estimated to be appropriate methods for decision on the success of MNA.

1 Grundwasserkontamination

Grundwasser, aus dem in Deutschland 70 % des Trinkwasserbedarfes gedeckt wird (BGW 1993), galt bis in die zweite Hälfte des 20. Jahrhunderts als gut geschützt gegenüber Verunreinigungen. Die Verbesserung analytischer Möglichkeiten, der Ausbau der Grundwassermessstellennetze und das gesteigerte Bewusstsein um Umweltprobleme trugen dazu bei, dass an vielen Stellen Belastungen des Grundwassers mit Schadstoffen offenkundig wurden (FÖRSTNER 2004). Von den 362 689 Altlastenverdachtsflächen, die im Jahr 2000 auf dem Gebiet der Bundesrepublik Deutschland bekannt waren, galten zum genannten Zeitpunkt weniger als 3% als saniert (UMWELTBUNDESAMT 2000).

Der größte Anteil der Grundwasserschäden ist durch organische Verbindungen verursacht, anorganische Verbindungen, wie z. B. Schwermetalle oder Arsen, stellen nur etwa 3% der Schadensfälle. Unter den organischen Verbindungen bilden die leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffe mit 65% die größte Gruppe. Die verbleibende Fraktion gliedert sich hauptsächlich in aliphatische (21%) und aromatische Kohlenwasserstoffe (9%). Zu letzteren zählt die Gruppe der BTEX-Aromaten (BTEX = Benzol, Toluol, Ethylbenzole, Xylole) (LFU 1997).

Vornehmlich in den 80er Jahren des vergangenen Jahrhunderts wurde eine Vielzahl aktiver Sanierungsverfahren entwickelt, bei denen kontaminiertes Grundwasser gefasst, aufgereinigt und reinfiltriert bzw. einem Vorfluter zugeleitet wird (US-EPA 1996). Bei den Reinigungsverfahren wurde weitgehend auf den Erfahrungsschatz erprobter Verfahren aus der Abwassertechnik zurückgegriffen (US-EPA 1996). In der überwiegenden Mehrzahl der Fälle waren die Sanierungsziele nicht zu erreichen oder die Schadstoffkonzentrationen stiegen nach Beendigung der aktiven Maßnahme wieder über den Sanierungszielwert an (TRAVIS & DOTY 1990, MACKAY & CHERRY 1989). Das Scheitern dieser sog. pump-and-treat-Verfahren liegt in erster Linie daran, dass in vielen Schadensfällen bedeutende Anteile des Schadstoffes nicht oder nur wenig mobil sind. Die Auflösung einer solchen Schadstoffquelle kann schadstoffabhängig bis zu mehreren zehntausend Jahren dauern (EBERHARDT & GRATHWOHL 2002), weil sie durch diffusive Prozesse limitiert und somit nahezu unabhängig von der Grundwasserfließgeschwindigkeit ist.

Angesichts der hohen Kosten bei immer knapper werdenden Finanzmitteln – 1993 wurden für die Sanierung von 300 000 Altlastenflächen in den Vereinigten Staaten etwa 750 Milliarden US-Dollar veranschlagt (NATIONAL RESEARCH COUNCIL 1994) –, und der geringen Erfolgsaussichten für aktive Sanierungsmaßnahmen und der knapper werdenden finanziellen Mittel, wurden verstärkt die natürlichen Schadstoffrückhalte- und Abbauprozesse untersucht, für die auch im Deutschen Sprachgebrauch der Begriff Natural Attenuation (NA) üblich ist.

Natural Attenuation findet im Aquifer ohne menschliches Zutun statt und der Mensch hat folglich die natürlichen Selbstreinigungsprozesse auch in der Vergangenheit bewusst oder unbewusst genutzt. Ein gutes Beispiel für ihre gezielte Nutzung ist die kontrollierte Einleitung kommunaler Abwässer aus Kläranlagen und Regenentlastungen in einen Vorfluter (z. B. SUTHERSAN 2002). Ein weiteres Beispiel sind Grundwasserschutzzonen, die in der Bundesrepublik Deutschland seit 1953 ausgewiesen werden (DVGW 1995). Dabei geht man davon aus, dass innerhalb von 50 Tagen schädliche Keime durch natürliche Prozesse im Grundwasser soweit abgebaut worden sind, dass das Wasserwerk und somit der Konsument als Rezeptor wirksam geschützt wird.

Die Entscheidung über die gezielte Nutzung der NA-Kapazität wird dadurch erschwert, dass die Abstromfahnen oft beträchtlichen räumlichen und zeitlichen Schwankungen unterworfen sind (CHERRY 1997), zu deren Erfassung aber nur wenige Bohrungen und Beprobungsintervalle zur Verfügung stehen. Folglich ist die Bestimmung eines Messwertes und seiner räumlichen und zeitlichen Schwankungsbreite mit Fehlern behaftet (CRUMBLING et al. 2001). Deshalb ist die detaillierte Kenntnis des Ausmaßes dieser

Messwertschwankungen und deren Auswirkung auf die Interpretation der Ergebnisse eine bedeutende Voraussetzung für die Erstellung und Bewertung von Erkundungsergebnissen. Bisher gibt es wenige Arbeiten, die sich systematisch mit den intrinsischen Ungenauigkeiten der Standorterkundung auseinandersetzen. Gegenstand dieser Arbeit ist es daher, die Variabilität hydrogeochemischer Parameter mit geostatistischen Verfahren zu quantifizieren und Aussagen zur Genauigkeit der Erkundungsgenauigkeit und der Quantifizierung des Schadstoffabbaus abzuleiten. Die Untersuchungen wurden anhand von Daten des BTEX-kontaminierten Testfeldes in Zeitz, Sachsen-Anhalt, durchgeführt.

2 Abbau organischer Substanz im Aquifer

Nach FAIRBRIDGE (1967) gibt es praktisch kein Erdoberflächen-nahes Milieu, das nicht durch biologische Stoffwechselprozesse modifiziert wird. Die in Boden und Grundwasser lebenden Organismen setzen zur Deckung ihres Stoffwechselbedarfes organische Stoffe ein. Die dabei von den Mikroorganismen verwendeten Enzymsysteme setzen die Aktivierungsenergie der jeweiligen Reaktion herab und beschleunigen diese somit (z. B.: Mattheß 1990).

CHAMP et al. (1979) stellten ein thermodynamisches Modell der Nutzungsfolge oxidierter Spezies in Grundwassersystemen vor. Dabei fließt dem betrachteten Aquiferausschnitt über eine reaktive Bodenzone neu gebildetes Grundwasser zu, das gelösten organischen Kohlenstoff (DOC) im Überschuss enthält und das gelöstes Nitrat, Sulfat und Hydrogencarbonat sowie festes $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und MnO_2 aufweist. Entsprechend Tabelle 1 sollte der enthaltene DOC oxidiert werden, indem in der angegebenen Reihenfolge der freien Enthalpie $\Delta G^0(W)$ der Reaktion die Oxidationsmittel Sauerstoff, Nitrat, Mangan(IV), Eisen(III), Sulfat und Kohlendioxid reduziert werden.

Unter idealen Bedingungen werden durch die in Tabelle 1 beschriebenen Reaktionen sämtliche im Aquifer vorhandenen organischen Verbindungen in anorganische Verbindungen umgesetzt. In Folge des oxidativen Abbaus organischer Substanz im Aquifer treten deshalb sog. reduzierte Wässer (GERB 1953) dort auf, wo sie mit organischem Kohlenstoff in Kontakt gekommen sind, beispielsweise bei Uferfiltrat, Überschwemmung oder Grundwasseranreicherung.

Wenn Organik-reiches Wasser, beispielsweise Deponiesickerwasser oder mit Mineralölkohlenwasserstoffen belastetes Wasser, in einen oxischen Aquifer gelangt, werden sich die Redoxzonen typischerweise in umgekehrter Reihenfolge wie in dem Modell von CHAMP et al. (1979) ausbilden (z.B. BAEDCKER & BACK 1979, LYNKILDE & CHRISTENSEN 1992, APPELO & POSTMA 1994), da das Grundwasser in der Nähe des Kontaminationsherdes als erstes an Elektronenakzeptoren verarmt. In der Natur ist diese Zonierung häufig nicht deutlich ausgeprägt, da verschiedene Faktoren wie Heterogenitäten im Aquifer, kinetisch limitierte Nachlieferung von Elektronenakzeptoren und die Geochemie des Standortes die Aktivität der Mikroorganismen beeinflussen.

Die Gesamtoxidationskapazität (OXC) eines Aquifers, also die Elektronenmenge, die bezogen auf ein bestimmtes Volumen durch Redoxprozesse umgesetzt werden kann, ergibt sich als Summe der Oxidationskapazitäten der einzelnen Elektronenakzeptoren zu:

Gleichung 1: Definition der Oxidationskapazität

$$\text{OXC} = 4 [\text{O}_2] + 5 [\text{NO}_3^-] + 2 [\text{Mn}(\text{IV})] + [\text{Fe}(\text{III})] + 8 [\text{SO}_4^{2-}]$$

Alle Konzentrationsangaben sind dabei bezogen auf mol/m³.

Im Meerwasser liegt die mittlere Sulfat-Konzentration etwa 2 Größenordnungen höher als im Süßwasser (BOWEN 1979) und Sulfat ist dort der bedeutendste Elektronenakzeptor (JORGENSEN 1977). Die Erfahrung zeigt, dass in Süßwasseraquiferen neben Sulfat auch Eisen(III) ein mengenmäßig bedeutender Elektronenakzeptor sein kann. So identifizierten HERON & CHRISTENSEN (1995) Eisen(III) als den mit Abstand bedeutendsten Elektronenakzeptor am Deponiestandortes in Vejen, DK. Aus Untersuchungen an zwei Standorten in Illinois, USA, schließen BARCELONA & HOLM (1991), dass in Süßwasseraquiferen die Lösungsinhaltsstoffe im Grundwasser nur etwa 1% zur Oxidationskapazität des gesamten Aquifers beitragen, wogegen die Aquiferfestphase den Großteil der Oxidationskapazität ausmacht.

Tabelle 1: Redoxprozesse in einem geschlossenen System, das Wasser mit einem Überschuss an gelöstem organischem Kohlenstoff aufweist; (verändert nach MATTHEB 1990, CHAMP et al. 1979, STUMM & MORGAN 1981) ergänzt um typische Gehalte der jeweiligen Elektronenakzeptoren

Reaktion Gleichung	typische Gehalte im Aquifer	$\Delta G^0(W)$ [kJ/mol] bei pH = 7
Aerobe Atmung $CH_2O + O_2 \leftrightarrow CO_2 + H_2O$	maximal 10 mg/l entsprechend 1.25 mmol e⁻/l	-502,4
Denitrifikation $CH_2O + 4/5 NO_3^- + 4/5 H^+ \leftrightarrow CO_2 + 2/5 N_2 + 7/5 H_2O$	Mittelwert: 12 mg/l (SCHLEYER & KERNDORFF 1992) entsprechend 1 mmol e⁻/l	-476,9
	Maximum: 11500 mg/l (LITZ et al. 2004)	
Mn(IV)-Reduktion $CH_2O + 2MnO_2 + 4H^+ \leftrightarrow CO_2 + 3 H_2O + 2 Mn^{2+}$		-340,4
Fe(III)-Reduktion $CH_2O + 4 Fe(OH)_3 + 8 H^+ \leftrightarrow CO_2 + 4 Fe^{2+} + 11 H_2O$	Typische Gehalte im Sediment im Promille-Bereich bis zu wenigen Prozent 1 mg/g entspricht etwa 30 mmol e⁻/dm³ Aquifervolumen	-116,0
Sulfat-Reduktion $CH_2O + \frac{1}{2} SO_4^{2-} + \frac{1}{2} H^+ \leftrightarrow CO_2 + \frac{1}{2} HS^- + H_2O$	Mittelwert 58 mg/l (SCHLEYER & KERNDORFF 1992) entsprechend 5 mmol e⁻/l	-104,7
	Maximum: 8500 mg/l (LITZ et al. 2004)	
Methan-Gärung $CH_2O + \frac{1}{2} CO_2 \leftrightarrow CO_2 + \frac{1}{2} CH_4$		-92,9

Mikroorganismen müssen sich Eisen(III) als Elektronenakzeptor zunächst aus Mineralen verfügbar machen, weil es bei aquifertypischen pH-Werten von 5-8 und Eisen(III)-reduzierenden Bedingungen in Lösung nicht stabil ist (Abbildung 2). Die Mikroorganismen müssen demnach Energie in die Synthese von Verbindungen investieren, die als Eisen(III)-Shuttle zwischen Mineral und Organismus fungieren (NEWMAN & KOLTER 2000, NEVIN & LOVLEY 2000). Der Energiegewinn für den Organismus verringert sich dementsprechend um den Betrag, der zur Synthese dieser Verbindungen erforderlich ist. Zudem verläuft das Herauslösen von Eisen(III) aus dem Mineralverband verhältnismäßig langsam (HAESE 2000) und kann deshalb die Geschwindigkeit der Eisen(III)-Reduktion limitieren. Insgesamt verringert sich dadurch der Wettbewerbsvorteil, der sich aus der freien Enthalpie (Tabelle 1) zugunsten von Eisen(III)-Reduktion gegenüber der Sulfatreduktion ergibt, und beide Prozesse können parallel ablaufen.

2.1 Natürlicher Abbau von BTEX / Benzol im Grundwasser

Prinzipiell werden organische Grundwasserschadstoffe genauso abgebaut wie die im Aquifer natürlich vorkommenden organischen Verbindungen. Bereits Ende des 19. Jahrhunderts wurde festgestellt, dass Grundwasser an Sulfat verarmt ist, wenn es in Kontakt zu Erdöl- und Erdgas, dem Rohstoff der BTEX-Gewinnung, steht. POTILITZIN (1882) brachte diese Beobachtung mit mikrobieller Aktivität in Zusammenhang. Im Vergleich zu Grundwasserschadstoffen wie chlorierten Kohlenwasserstoffen oder Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen sind BTEX-Aromaten unter aeroben wie auch anoxischen Bedingungen gut abbaubar, weswegen die Abstromfahnen von BTEX-Grundwasserschäden nur in seltenen Fällen länger als 100 m werden (RICE et al. 1995). Der mikrobiell katalysierte BTEX-Abbau ist eingehend untersucht und in der Literatur umfassend dokumentiert (z. B. BAEDECKER & BACK 1979, VOGEL & GRBIC-GALIC 1986, CHRISTENSEN et al. 2001, RIIS et al. 2000, BORDEN et al. 1997, PHELPS & YOUNG 1999) und wird in diesem Zusammenhang deswegen nicht mehr detailliert vorgestellt. Wegen seiner thermodynamisch stabilen Struktur wird Benzol mit einer geringeren Rate als die übrigen BTEX-Aromaten abgebaut bzw. erst dann oxidiert, wenn die übrigen Komponenten bereits abgebaut sind, weswegen Benzol typischerweise die Länge der Abstromfahne bzw. die Zeit bis zum Erreichen des Sanierungszieles bestimmt. Im Folgenden wird daher der mikrobielle Abbau von Benzol stellvertretend für die gesamte Gruppe der BTEX-Aromaten betrachtet. Die Stöchiometrie des Benzolabbaus bei Reaktion mit den verschiedenen Elektronenakzeptoren zeigt Tabelle 2, zusammen mit ausgewählten Zitaten zum jeweiligen Abbauweg. Eine weitergehende Zusammenstellung aktueller Literatur zum Benzolabbau im Grundwasser geben beispielsweise GÖDEKE et al. (2003).

Tabelle 2: Stöchiometrie der Oxidation des Benzols unter verschiedenen Redoxbedingungen (nach WIEDEMEIER et al. 1995, GÖDEKE et al. 2003)

	Quelle
<p>aerobe Atmung $7,5 \text{ O}_2 + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow 6 \text{ CO}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O}$</p>	<p>CHIANG et al. (1989) WILSON & BOWER (1997) RIBBONS & EATON (1992) AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (1994) DAVIS et al. (1994) NIELSEN et al. (1996) ALVAREZ et al. (1998) YERUSHELMI et al. (2001) MOLSON et al. (2002) MAJOR et al. (1988) HUTCHINS et al. (1991) COATES et al. (2001) ULRICH & EDWARDS (2003)</p>
<p>Denitrifikation $6 \text{ NO}_3^- + 6 \text{ H}^+ + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow 6 \text{ CO}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O} + 3 \text{ N}_2$</p>	
<p>Eisen(III)-Reduktion $60 \text{ H}^+ + 30 \text{ Fe(OH)}_3 + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow 6 \text{ CO}_2 + 30 \text{ Fe}^{2+} + 78 \text{ H}_2\text{O}$</p>	<p>LOVLEY et al. (1989) COZZARELLI et al. (1990) LOVLEY et al. (1994) LOVLEY et al. (1996) ANDERSON et al. (1998) LOVLEY (2000) LOVLEY et al. (1995)</p>
<p>Sulfatreduktion $7,5 \text{ H}^+ + 3,75 \text{ SO}_4^{2-} + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow 6 \text{ CO}_2 + 3,75 \text{ H}_2\text{S} + 3 \text{ H}_2\text{O}$</p>	<p>WISOTZKY & ECKERT (1997) WIEDEMEIER et al. (1999) CALDWELL & SUFLITA (2000) LOVLEY (2000) ANDERSON & LOVLEY (2000)</p>
<p>Methanogenese $4,5 \text{ H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow 2,25 \text{ CO}_2 + 3,75 \text{ CH}_4$</p>	<p>GRBIC-GALIC & VOGEL (1987) BEELEN & KEULEN (1990) WEINER & LOVELY (1998) BEKINS et al. (2001)</p>

Eine Besonderheit ist, dass Benzolabbau unter nitratreduzierenden Bedingungen im Feldversuch häufig nicht beobachtet werden kann (BARBARO et al. 1992, ACTON & BARKER 1992, REINHARD et al. 1997). CUNNINGHAM et al. (2001) führen das darauf zurück, dass zunächst leichter verfügbare Substrate - wie die TEX-Aromaten - abgebaut werden und Nitrat bereits verbraucht ist, bevor Benzol angegriffen wird. In hohen Konzentrationen wirkt Benzol toxisch auf die Mikroorganismen, weswegen sich dann die Abbaugeschwindigkeit vermindert. Für die von ULRICH & EDWARDS (2003) verwendeten methanogenen Bakterien waren Benzolkonzentrationen über 900µM toxisch, für nitrat- und sulfat-reduzierende Bakterien lag die Toxizitätsschwelle bereits bei 400µM.

2.2 Sekundärreaktionen

Im Zusammenhang mit der Mineralisierung organischer Kohlenwasserstoffe unter Eisen(III)- und Sulfat-reduzierenden Bedingungen entstehen unter anderem Sulfid und Eisen(II) (Tabelle 1), die im Aquifer auf verschiedene Art weiterreagieren können. Details bezüglich des Carbonat-Gleichgewichtes, das durch das Mineralisationsprodukt CO₂ beeinflusst wird, werden nicht diskutiert. Dafür sei auf die einschlägigen Lehrbücher verwiesen (z.B. STUMM & MORGAN 1981, MATTHEß 1990, APPELO & POSTMA 1994).

Bei der mikrobiellen Sulfatreduktion entsteht gemäß der in Tabelle 1 gegebenen Reaktionsgleichung H₂S (WIDDEL & HANSEN 1992). Die entstandenen Sulfide können direkt aus der Lösung in Form schwerlöslicher Metallsulfide ausgefällt werden, weshalb an kontaminierten Standorten gegenüber der Umgebung erhöhte Gehalte sulfidischer Minerale gefunden werden können (Tabelle 3). Selbst unter anoxischen Bedingungen kann Sulfid, beispielsweise mit Eisen(III) reoxidiert werden, wobei Schwefel von Schwefel(0), Thiosulfat (S₂O₃²⁻) und Sulfit (SO₃²⁻) bis zurück zur Ausgangssubstanz Sulfat (SO₄²⁻) alle Oxidationsstufen erreichen kann (Abbildung 1, PYZIK & SOMMER 1981, AFONSO & STUMM 1992, KASTEN & JORGENSEN 2000). Die Prozesse der mikrobiellen Sulfatreduktion und anschließenden Mineralausfällung wurden – wegen der dortigen Dominanz von Sulfat als Elektronenakzeptor - zunächst in marinen Systemen eingehend untersucht (BOWEN 1979). Umfassend dokumentiert sind Sulfatreduktion, Eisen(III)-Reduktion und die Wechselwirkungen zwischen dem Eisen- und Schwefel-System beispielsweise in KASTEN & JORGENSEN (2000) und HAESE (2000).

Tabelle 3: Auswahl von maximalen Gehalten reduzierter Schwefelspezies, die an kontaminierten Standorten bestimmt wurden.

	FeS (mg S/kg Sediment)	Gesamtgehalt reduzierter Schwefelspezies (mg S/g Sediment)	Quelle
Deponieabstrom (Vejen, DK)	0,05	1,0	HERON et al. (1994)
Feink. Sand, Oklahoma, Benzinschadensfall	1,0	1,0	KENNEDY et al. (1998)
Talauersediment, BTEX/PAK-Schaden	0,2	1,7	HÜMMER (2000)
Tagebaurestseen, Sediment		bis 60	PEIFFER (1997)

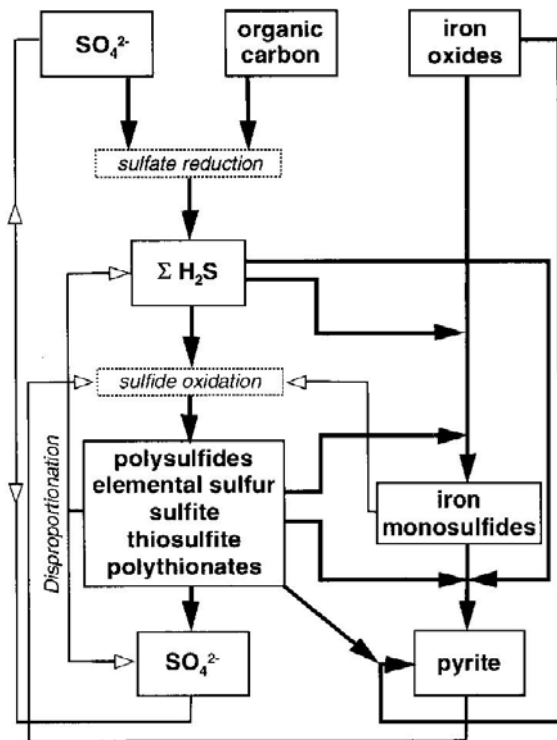
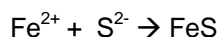


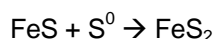
Abbildung 1: Schematische Darstellung des Schwefelkreislaufes und der Bildung von Eisensulfidmineralen in Sedimenten (aus KASTEN & JORGENSEN 2000).

Sofern die entsprechenden Kationen in der Grundwasserlösung vorhanden sind, tritt auch bei hohen Reaktionsraten kein freies Sulfid in der Bodenlösung auf, sondern es bilden sich innerhalb von Millisekunden Präzipitate (MORSE & RICKARD 2004). Diese säureflüchtigen Sulfide (AVS) bestehen hauptsächlich aus Eisensulfiden, weil Eisen mit Abstand das häufigste Übergangsmetall ist. Aus kinetischen Gründen fällt Mackinawit (FeS) (Gleichung 2) als erstes aus (MORSE & RICKARD 2004) und hat den größten Anteil an der AVS-Fraktion, gefolgt von Greigit (Fe₃S₄) und Pyrrhotin (Fe_{1-x}S). Die Minerale der AVS-Fraktion sind thermodynamisch nicht stabil und werden hauptsächlich in Pyrit – und untergeordnet den weniger stabilen Markasit (APPELO & POSTMA 1994) – umgewandelt (MORSE & RICKARD 2004, Abbildung 2). Die Reaktion mit elementarem Schwefel (Gleichung 3) erfolgt auf einer Zeitskala von Jahren (BERNER 1970, PYZIK & SOMMER 1981). RICKARD (1997) berichtet eine bis zu 50%ige Umsetzung von AVS mit H₂S (Gleichung 4) bereits innerhalb eines Tages. Die Umsetzungsraten gehen aber bei Werten von pH > 7 schnell zurück, da dann das Dissoziationsgleichgewicht auf der Seite von HS⁻ liegt.

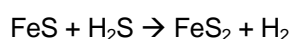
Gleichung 2: Fällung von Eisenmonosulfiden



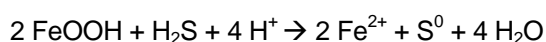
Gleichung 3: Bildung von Pyrit mit elementarem Schwefel



Gleichung 4: Bildung von Pyrit mit H₂S



Gleichung 5: Reoxidation von Sulfid



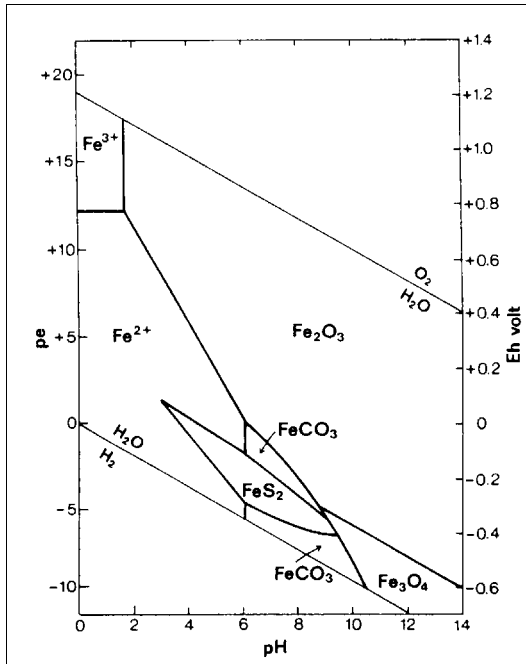


Abbildung 2: Stabilitätsdiagramm für Eisen bei 25°C, mit $\Sigma S = 10^{-6} M$ und $TIC = 10^0 M$. Die Grenzen sind für $[Fe^{2+}] = 10^{-6} M$ gezeichnet. (aus APPELO & POSTMA 1994, nach KRAUSKOPF 1979)

Bei der direkten Reaktion von Sulfiden mit Eisen(III)-Mineralen identifizierten PYZIK & SOMMER (1981) Schwefel(0) als dominierendes Reaktionsprodukt (Gleichung 5) unter pH-neutralen Bedingungen. Die Halbwertszeiten der Reaktion verschiedener Eisen(III)-haltiger Minerale mit Sulfid reichen von wenigen Stunden bei amorphen Eisen(hydr)oxiden bis zu 10.000 Jahren für Schichtsilikate (CANFIELD et al. 1992, Tabelle 4) bei einem pH-Wert von 7,5 und der Anpassung einer Reaktionskinetik erster Ordnung. Versuche mit synthetisiertem feinkörnigem Lepidokrokit (Stoffmenge: 30 mM Fe) zeigten, dass eine 11 mM Sulfidlösung innerhalb von 4 h vollständig aus der Lösung entfernt wurde. Weitaus reaktiver ist nach CANFIELD et al. (1992) das Mineral Ferrihydrit, das im Vergleich mit Lepidokrokit eine mindestens um den Faktor 25 höhere Umsatzrate aufweist.

Tabelle 4: Reaktivität von Eisen-Mineralen gegenüber Sulfid bei Annahme einer Reaktionskinetik 1. Ordnung (nach CANFIELD et al. 1992)

Fe-Mineral	Ratenkonstante	Halbwertszeit
	(1. Ordnung)	
	$\lambda [a^{-1}]$	$t_{1/2} [a]$
Ferrihydrit	2200	0,0003
Lepidokrokit	>85	<0,008
Goethit	22	0,03
Hämatit	12	0,08
Magnetit	$6.6 \cdot 10^{-3}$	105
Schichtsilikate	$1.0 \cdot 10^{-5}$	10000

3 Natural Attenuation (NA)

Die mikrobiellen Abbauprozesse organischer Schadstoffe im Grundwasser sind unter günstigen Randbedingungen so hoch, dass man auf aktive Sanierungsmaßnahmen teilweise oder ganz verzichten kann. Es bestehen daher Bestrebungen, insbesondere seitens der Schadenseigner, die Akzeptanz von NA bei der Altlastenbearbeitung durchzusetzen.

Während in den vereinigten Staaten NA als eine Option gesehen wird, die zusammen mit anderen anwendbaren Sanierungsverfahren geprüft werden soll (US-EPA 1999), ist in Deutschland die Umsetzung noch Gegenstand intensiver Diskussion in Wissenschaft (z.B. RÜGNER et al. 2001, MARTUS & PÜTTMANN 2000) und Verwaltung (z. B. ITVA 2003, HLUG 2003). Ein entscheidendes Hemmnis für die NA in Deutschland ist die unterschiedliche Interpretation der Rechtslage hinsichtlich Bundesbodenschutzgesetz, Wasserhaushaltsgesetz und der EU-Wasserrahmenrichtlinie.

Im Entwurf seiner Arbeitshilfe definiert der Ingenieurtechnische Verband Altlasten (ITVA 2003) Natural Attenuation folgendermaßen:

„Unter dem Begriff Natural Attenuation“ werden „verschiedene physikalische, chemische und biologische Prozesse verstanden, die ohne menschlichen Eingriff wirken und unter bestimmten Bedingungen zur Reduktion von Masse, Toxizität, Mobilität, Volumen oder Konzentration von Schadstoffen im Boden und Grundwasser führen. Zu diesen Prozessen gehören:

- *biologischer Abbau (Mineralisierung, Humifizierung, cometabolischer Abbau,*
- *Fällung,*
- *Physiko—chemische Zersetzung (z.B. radioaktiver Zerfall, Oxidation an Eisen),*
- *Sorption (z.B. Adsorption, Absorption),*
- *Verdünnung (Dispersion, Diffusion),*
- *Verflüchtigung (Verdunstung, Sublimation)“*

Entsprechend dem Merkblatt des Bayerischen Landesamtes für Wasserwirtschaft (LFW-BAYERN 2004) stellt „die alleinige Verdünnung bzw. Verflüchtigung von Schadstoffen (...) keine akzeptable Gefahrenabwehr bzw. Schadensbeseitigung dar, da die Schadstofffracht nicht reduziert wird, bzw. die Schadstoffe lediglich in andere Umweltkompartimente verlagert werden. Bei der Gesamtbetrachtung der Wirksamkeit (u.a. Schadstoffbilanzierung) von schadstoffmindernden Prozessen sind jedoch auch diese Vorgänge zu berücksichtigen. Die Ermittlung von NA entspricht damit einer Standortcharakterisierung und Prozessbeschreibung.“

„Monitored Natural Attenuation (MNA) steht für die Überwachung von NA-Prozessen durch zeitlich gestaffelte Untersuchungen und Überprüfung der Prognose“ (ITVA 2003), ohne dabei aktiv in das ablaufende Prozessgeschehen der Schadstoffminderung einzugreifen. Die Umsetzung von MNA setzt eingehende Untersuchungen voraus, um den Schadstoffabbau zu belegen und erfordert die Begleitung der Maßnahme durch ein Monitoringprogramm. Unter anderem müssen die Folgenden Standortvoraussetzungen für die Umsetzung von MNA gemäß (LFW-BAYERN 2004) gegeben sein:

- Die räumliche und zeitliche Verteilung/Ausbreitung der Schadstoffe muss bekannt sein.
- Die hydrogeologischen Verhältnisse müssen detailliert und plausibel nachvollziehbar erkundet sein.
- Die Schadstofffahne muss räumlich zumindest quasi-stationär sein oder sich von ihrer Ausdehnung (Reaktionsraum) her bereits verkleinern.

Diese Beweisführung deckt sich weitgehend mit dem „lines-of-evidence“-Konzept, das die OSWER-directive der amerikanischen Umweltbehörde (US-EPA 1999) vorsieht. Dort ist zusätzlich noch der

direkte Nachweis der NA-Prozesse zu führen, z. B. über Mikrokosmenstudien, wenn die übrigen Erkundungsergebnisse NA nicht plausibel belegen können. Die geforderten Nachweise zu erbringen, kann in der Praxis aber mit beträchtlichen Schwierigkeiten verbunden sein, weil die Messwerte im Aquifer wegen Heterogenitäten, Anisotropien und Instationaritäten stark schwanken können. Um verlässliche Aussagen hinsichtlich der geforderten Standortvoraussetzungen zu treffen, müssen daher zunächst die Messwertschwankungen erfasst und mit statistischen Methoden bewertet werden, wie sie z.B. US-EPA (2000) vorstellt.

Bereits Jahrzehnte vor der Prägung des Fachbegriffes NA wurde die NA-Kapazität des Aquifers untersucht und genutzt, um die potentielle Gefährdung eines Rezeptors zu verhindern. An einem mit Vergaserkraftstoff kontaminierten Grundwasserleiter gingen FRICKE & KRAUSE-WICHMANN (1953) davon aus, dass die Schadstoffe vollständig oxidativ abgebaut werden und das abstromig gelegene Wasserwerk nicht erreichen. Eine Nachuntersuchung nach 23 Jahren zeigte, dass im Schadensherd nur noch ein geringes Schadstoffinventar vorhanden war. Im Grundwasser zeigten hydrochemische Indikatoren wie z.B. Sulfatgehalte keine durch das Schadensereignis hervorgerufenen Auffälligkeiten mehr an (SCHWILLE & VORREYER 1969).

4 Variabilität von Messwerten

Unabhängig davon, nach welchem der internationalen und nationalen Regelwerke und Handlungsempfehlungen (Kap. 3) die Akzeptanz von NA geprüft werden soll, sind im Stadium von Erkundung und Bewertung des Standortes u. a. die folgenden Arbeitsschritte zu durchlaufen:

- Bestimmung des NA-Potential des Standortes.
- Charakterisierung der räumlichen und zeitlichen Verteilung und Ausbreitung von Schadstoffen und weiteren hydrogeochemischen Parametern.
- Quantifizierung des Umfangs von NA (Abbauraten) und zeitliche Prognose.

Zu den genannten Punkten gibt es umfangreiche Literatur, von der hier stellvertretend das Kompendium von WIEDEMEIER et al. (1999) genannt sei. Die Interpretation der Daten wird dadurch erschwert, dass die Schadstoffverteilung im Aquifer typischerweise heterogen, anisotrop und instationär ist (REED et al. 2004). Der begrenzte Zugang zum Untergrund über meist nur wenige Bohrungen behindert zusätzlich die quantitative Bestimmung der relevanten Schadstoffabbau- und Umbauprozesse im Feldmaßstab und führt zwangsläufig zu Messunsicherheiten (RÜGNER et al. 2001).

Beispielsweise finden SCHREIBER & BAHR (1999) an einem Standort in Fort McCoy (WI) Veränderungen der BTEX-Konzentration am Fahnenrand um den Faktor 1000 innerhalb von 10 m in horizontaler Richtung, und um den Faktor 10000 innerhalb von 2 m in vertikaler Richtung. LEVEN & DIETRICH (2004) stellten an einem Feldstandort binnen zwei Wochen Schwankungen der Konzentration polyzyklischer Aromatischer Kohlenwasserstoffe um den Faktor 100 fest. In Modellberechnungen von LEVEN & DIETRICH (2004) führten Schwankungen der Grundwasserfließrichtung mit einer Periode von etwa 1 Jahr und einer Amplitude bis zu 25% zu Konzentrationsänderungen, die am Fahnenrand etwa Faktor 10, im Zentrum der Fahne etwa Faktor 2 betragen.

Heterogenitäten im Aquifer führen dazu, dass Abbauraten, die anhand der Konzentrationsabnahme des Kontaminanten entlang eines Längsprofils durch das Fahnenzentrum errechnet werden, in einer Monte-Carlo-Simulation bis zum Faktor 1000 von der Abbauratenrate abweichen, die in einer Rechnersimulation der Schadstofffahne zugrunde gelegt worden war (BAUER et al. 2004).

Die Beispiele zeigen, dass die mögliche räumlich-zeitliche Schwankungsbreite eines Messwertes häufig größer ist als der Fehler, der auf Probenahme und Analysenverfahren zurückzuführen ist. In der Folge ist eine Probe, die hinsichtlich Lage, Volumen und Probenahmezeitpunkt nicht repräsentativ ist, unbedeutend, unabhängig von der Qualität der chemischen Analyse (CRUMBLING et al. 2001).

Wegen der Individualität jedes einzelnen Grundwasserschadens gibt es nur wenig konkrete Aussagen zu Anordnung und Abstand von Erkundungs- und Monitoringpunkten. Die amerikanische Umweltbehörde (US-EPA 2004) und das Wisconsin Department of Natural Resources (WDNR 2003) schlagen vor, dass Monitoringmessstellen entlang des zentralen Fließfadens in Anstrom, Quelle, Abstromfahne und unkontaminiertem Abstrombereich sowie lateral direkt außerhalb des kontaminierten Bereiches liegen sollten. Nach (WDNR 2003) sollte der Abstand dabei nicht unter 20 ft liegen und mit zunehmender Grundwasserabstandsgeschwindigkeit weiter gewählt werden. Diese Minimalanordnung ist problematisch, wenn instationäre Fließbedingungen vorliegen, weil dann weder die Fahnenränder noch die Lage des zentralen Fließfadens konstant sind.

4.1 Bewertung der Messdaten mittels Geostatistik

Die beschriebenen räumlichen und zeitliche Variationen sind eine Standortgegebenheit und somit nicht zu vermeiden. Zur Umsetzung von NA wird aber gefordert, dass räumliche und zeitliche Verteilungen geochemischer und hydraulischer Parameter bekannt sind und die Stationarität der Abstromfahne zu beurteilen ist. Dies ist aber nur dann zuverlässig möglich, wenn die Messwerte im Feld räumlich und zeitlich autokorreliert sind, also ein Zusammenhang besteht, der es erlaubt, zwischen den Daten zu interpolieren.

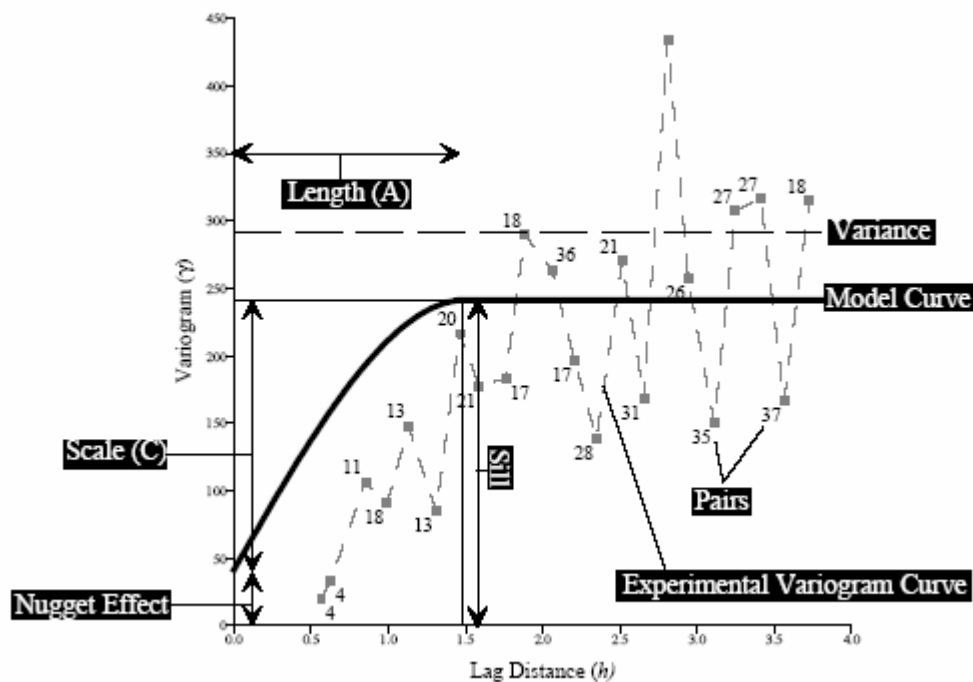


Abbildung 3: Beispielhafte Darstellung der Komponenten eines Variogrammes (GOLDEN-SOFTWARE 1999).

Mit dieser für alle Raumwissenschaften zentralen Frage der Regionalisierung von Punktdaten befasst sich die geowissenschaftliche Disziplin der Geostatistik. Zur Interpolation steht eine Vielzahl von Interpolationsverfahren zur Verfügung. Deterministische Methoden, wie lineare Interpolation oder das Inverse-Distanzen-Verfahren, beinhalten eine Interpolationsfunktion, die von der räumlichen Verteilung der Messwerte unabhängig ist. Die von Mathéron eingeführte „Theorie der ortsabhängigen Variablen und ihrer Schätzung“ (MATHERON 1963, MATHERON 1965) beschäftigt sich mit der räumlichen Variabilität von ortsabhängigen Variablen. Dabei geht es zunächst um die quantitative Erfassung der räumlichen Variabilität und deren mathematische Beschreibung und anschließend um die Anpassung eines räumlichen Modells der ortsabhängigen Variablen, des sog. Variogramm-Modells, an die Autokorrelationsfunktion der Messdaten (Abbildung 3). Das Variogramm-Modell, also die an die Messdaten angepasste Variogramm-Funktion, ist grundsätzlich von den weiter unten diskutierten analytischen oder numerischen Modellen zur Beschreibung der NA-Prozesse zu unterscheiden. Die Kenntnis der räumlichen Variabilität einer ortsabhängigen Messgröße eröffnet zusätzlich die Möglichkeit, Maße zu definieren, mit deren Hilfe Unsicherheiten quantifiziert werden können (SCHAFMEISTER 1999).

Die wichtigsten Komponenten eines Variogramms (*Abbildung 3*), der graphischen Auftragung der Autocovarianz in Abhängigkeit von der Entfernung, und des daraus abgeleiteten Variogramm-Modells sind

- Nugget-Varianz (c_0): Unstetigkeit am Ursprung, die auf die Unsicherheiten bei der Probenahme und Analyse zurückzuführen ist, sowie auf Variationen, die auf einer Skala auftreten, die kleiner ist als der Probenahmeabstand.
- Scale (c): Vertikale Skala der Variogramm-Komponente.
- Sill: Gesamte vertikale Skala des Variogramms; entspricht der Summe der Scales der einzelnen Variogramm-Komponenten.
- Length: Horizontale Reichweite des Variogramm-Modells. Dieser Parameter wird in der Literatur häufig auch als „range“ (WACKERNAGEL 1998) oder „Reichweite“ (SCHAFMEISTER 1999) bezeichnet. Bei einigen Variogramm-Modellen, z.B. dem linearen Modell, ist die Reichweite nicht definiert.

Eine weitere wichtige Komponente des Variogramms ist die geometrische Anisotropie, bei der in verschiedene Raumrichtungen unterschiedliche Reichweiten der Variogramme zu beobachten sind. Für detaillierte Einführungen in das Gebiet der Variogrammanalyse, die hier nur kurz skizziert werden konnte, wird auf geostatistische Literatur verwiesen (z. B. WACKERNAGEL 1998, DEUTSCH & JOURNAL 1998, GOOVAERTS 1997, SCHAFMEISTER 1999).

In der Lagerstättenkunde ist Geostatistik seit Jahrzehnten eine Standardmethode und wird auch in der Hydrogeologie, beispielsweise für Grundwassergleichenpläne, seit längerem angewendet. Allerdings gibt es wenige Arbeiten, die sich mit der quantitativen Erfassung der räumlichen Variabilität in kontaminierten Aquiferen befassen. Im Unterschied zu Fragestellungen aus dem Lagerstättenbereich, wo die Messgrößen über Jahrzehnte stabil sind, unterliegen hier die Messparameter zeitlichen Variationen. Stichprobenumfänge von meist unter 100 Punkten erschweren den Einsatz geostatistischer Verfahren zusätzlich (SCHAFMEISTER 1999).

MOYEED & PAPRITZ (2002) vergleichen verschiedene Kriging-Verfahren (Ordinary Kriging, Lognormal Kriging, Disjunctive Kriging, Indicator Kriging und Model-based Kriging) und finden keine klaren Unterschiede in der Präzision der Interpolationsergebnisse. Lediglich in einem Fall, in dem die Ausgangsdaten eine hohe Schiefe hatten, ergeben sich mit Ordinary Kriging höhere Schätzfehler als mit den übrigen Verfahren. Die Verfahren des Indicator Kriging und des Model-based Kriging erfordern einen sehr hohen Aufwand für ein geringfügig besseres Interpolationsergebnis.

REED et al. (2004) untersuchen die geostatistischen Verfahren des Ordinary Kriging, Multigaussian Kriging, Intrinsic Kriging und Quantile Kriging hinsichtlich der Qualität der Interpolation. Sie kommen am Beispiel eines simulierten Perchlorethylen-Schadens unter Verwendung der hydrogeologischen Daten eines Lockergesteinsaquifers in Livermore (Kalifornien) zu dem Schluss, dass das Quantile-Kriging-Verfahren (JOURNAL & DEUTSCH 1997) gegenüber dem in Kap. 8 und Kap. 9 verwendeten Ordinary Kriging genauere Schätzwerte liefert. Quantile Kriging bietet insbesondere bei stark schiefen Verteilungen einen Vorteil, da es die Messdaten vor dem eigentlichen Kriging-Schritt einer Transformation unterzieht und so den Interpolationsfehler verringert. Für normalverteilte Daten besteht indes kein Unterschied zwischen Quantile Kriging und Ordinary Kriging.

Die Regionalisierung der Daten mit geostatistischen Analysemethoden ist ein bedeutender Bestandteil der Standortcharakterisierung bei der NA-Untersuchung, z. B. bei der Quantifizierung von Massenflüssen, aber auch bei der Abschätzung der dabei auftretenden Fehler. Darüber hinaus bedarf es eines Instrumentariums, das aufbauend auf der räumlichen Verteilung der Messwerte und deren zeitlichen Entwicklung das quantitative Verständnis der NA-Prozesse und die Prognose der Dauer von MNA ermöglicht.

4.2 Interpretation mittels Modellrechnungen

Zum Verständnis der Transportvorgänge, der chemischen sowie mikrobiellen Umsetzungsreaktionen und um zeitliche Prognosen zur Fahnenentwicklung abgeben zu können, ist die Entwicklung und Anwendung von Modellen angezeigt. RÜGNER et al. (2001) schlagen bereits zur ersten Einschätzung des NA-Potentiales die Durchführung von Typ-Szenariomodellierungen vor, um parallel zu den im Feld durchgeführten Untersuchungen Aufschlüsse über relevante Prozesse zu erhalten, die Plausibilität der Ergebnisse der Standortuntersuchung zu überprüfen und um zur Optimierung der Erkundungsstrategie beizutragen. Das Merkblatt des Bayerischen Landesamtes für Wasserwirtschaft (LFW-BAYERN 2004) geht davon aus, dass die Entscheidung, ob MNA allein, in Kombination mit Sanierungsmaßnahmen oder ausschließlich Sanierungsmaßnahmen zur Schadstoffminderung zielführend sind, anhand eines Grundwasserströmungs-, Transport- und Reaktionsmodells getroffen wird.

Abhängig von der Fragestellung und den erfassten Parametern stehen unterschiedlich komplexe Computermodelle zur Verfügung. Analytische Modelle haben generell den Vorteil, dass sie weniger Parameter benötigen und sie sind daher zu einer ersten Charakterisierung eines Standortes geeignet. Diese Eigenschaft wird durch starke Vereinfachung der Realität, beispielsweise der Vernachlässigung heterogener Strukturen, erkauft. BIOSCREEN (NEWELL et al. 1996) ist ein Beispiel eines analytischen Modells zur Berechnung von Bioabbau, Advektion, Sorption, Dispersion und Retardation in MKW-kontaminierten Standorten. Ein anderer analytischer Ansatz stammt von THORNTON et al. (2001). Zur Bearbeitung umfangreicherer Fragestellungen, beispielsweise können verschiedene numerische Reaktions-Transport-Modelle eingesetzt werden, beispielsweise BIONAPL (SCHIRMER 1998), MIN3P (MAYER 1999), PHT3D (PROMMER 2002) oder TBC (SCHÄFER et al. 1998a, b).

5 Fragestellung

Die dargelegten Variabilitäten führen zwangsläufig dazu, dass die Interpolation der Messdaten fehlerbehaftet sind. Diese Unsicherheiten pflanzen sich in daraus abgeleitete Informationen wie Lage oder Fläche der Abstromfahne, Schadstoffmassen, Stoffflüsse, NA-Kapazitäten und NA-Raten fort. Die vorliegende Arbeit möchte den Bedarf nach einer systematischen Untersuchung über das Ausmaß der Messwertschwankungen geochemischer Parameter und deren Auswirkungen auf die Bewertung eines Standortes decken und somit zur nationalen Diskussion über die Akzeptanz von NA beitragen. Ein verbessertes Verständnis der Variabilität der einzelnen Parameter soll bei Optimierung von Erkundungsstrategien helfen.

Im Einzelnen wurden die nachfolgend aufgeführten Fragestellungen bearbeitet:

1. Sind Eisen(III)- und Sulfatreduktion anhand der Ergebnisse von Eisen- und Schwefel-Bindungsformenanalyse zu lokalisieren und zu quantifizieren?
2. Ergibt sich auf Grundlage der Ergebnisse der Bindungsformenanalyse eine Möglichkeit zur vereinfachten Abschätzung der Eisen(III)-Oxidationskapazität?
3. Welche parameterspezifischen Korrelationslängen ergeben sich bei der Variogrammanalyse und wie wirkt sich das auf Regionalisierbarkeit und Erkundungsstrategien (Probenahmeabstände) aus?
4. Wie groß sind die räumliche und zeitliche Variabilität der Fahne und die Schätzungenauigkeiten?
5. Worin und wie stark unterscheiden sich die Ergebnisse verschiedener differenzierter und integraler Ansätze zur Quantifizierung von Quellstärke und Bioabbau? Welche kritischen Parameter für das Ausmaß des Schadstoffabbaus und die Fahnenlänge lassen sich daraus ableiten?

Die Arbeit entstand innerhalb des vom BMBF finanzierten Verbundprojektes RETZINA, an dem neben der CAU Kiel auch das Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH und die Universität Tübingen beteiligt waren. Die untersuchten Grundwasser- und Sedimentproben stammen vom Testfeld am Standort des Hydrierwerkes in Zeitz/Sachsen-Anhalt, an dem ein BTEX-Grundwasserschaden vorliegt.

Ausgehend von den Ergebnissen der Eisen- und Schwefelbindungsformenanalyse werden in Kapitel 7 die Fragestellungen (1) und (2) diskutiert. In das Kapitel sind die Ergebnisse der Diplomarbeiten von Alexander Conrad (CONRAD 2001) und Marcella Sodde (SODDE, 2003) eingeflossen.

Zur Ermittlung der notwendigen parameterspezifischen Korrelationslänge und zur Quantifizierung der Unsicherheiten bei der Isolinienanstellung der Abstromfahne wurde am Standort Zeitz eine geostatistische Analyse der räumlichen Autokorrelation (Variogramm-Analyse) für die relevanten Parameter in Grundwasser und Festphase bestimmt. Die im Kapitel „Räumlich-statistische Charakterisierung der Hydrogeochemie einer BTEX-Grundwasserkontamination am Standort „RETZINA“/Zeitz“, vorgestellte Arbeit ist im Januar 2004 in der Zeitschrift „Grundwasser“ (Band 9, Heft 1, S. 21–32) veröffentlicht worden.

Aufbauend auf den Korrelationslängen und den Variogramm-Modellen werden das Ausmaß der Messwertschwankungen und die daraus resultierenden Schätzungenauigkeiten ermittelt. Das Kapitel „Räumliche und zeitliche Variabilität der Schadstofffahne am BTEX-kontaminierten Standort in Zeitz/Sachsen-Anhalt“ wird zur Veröffentlichung eingereicht bei der Zeitschrift „Grundwasser“.

Abschließend werden verschiedene Verfahren zur Quantifikation von Quellstärke und Bioabbaus miteinander verglichen. Mit einem einfachen Modellansatz zum reaktiven Schadstofftransport soll die Länge einer stabilen Fahne unter Berücksichtigung von Reaktion, Transport und Dispersion abgeschätzt werden. Das entsprechende Kapitel „Quantification of Contaminant Decay During NA Assessment – a Comparison of Methods at a BTEX-contaminated Site in Zeitz/Saxony-Anhalt“ wird bei der Zeitschrift „Environmental Geology“ zur Veröffentlichung eingereicht.

6 Standortbeschreibung

6.1 Lage und historische Entwicklung

Das ehemalige Hydrierwerk Zeitz liegt im Einzugsgebiet der „Weiße Elster“, etwa 40 km südwestlich von Leipzig und 5 km östlich von Zeitz in der Ortslage Tröglitz (Abbildung 4). Im Jahre 1938 wurde das Hydrierwerk gegründet, um Benzin und Schmierstoffe für die deutsche Industrie während des 2. Weltkrieges zu produzieren. Später wurde die Produktion auf Erdölbasis umgestellt. In Luftangriffen der alliierten Streitkräfte zum Ende des Krieges wurden etwa 4500 Bomben auf das Werk abgeworfen, was zur praktisch vollständigen Zerstörung führte (HYZET 1992). Nach dem Wiederaufbau wurde im Jahr 1963 die Benzolproduktion erneut aufgenommen. Insgesamt wurden im Hydrierwerk bis zur Einstellung der Produktion im Jahr 1990 ca. 778 000 t Benzol hergestellt.

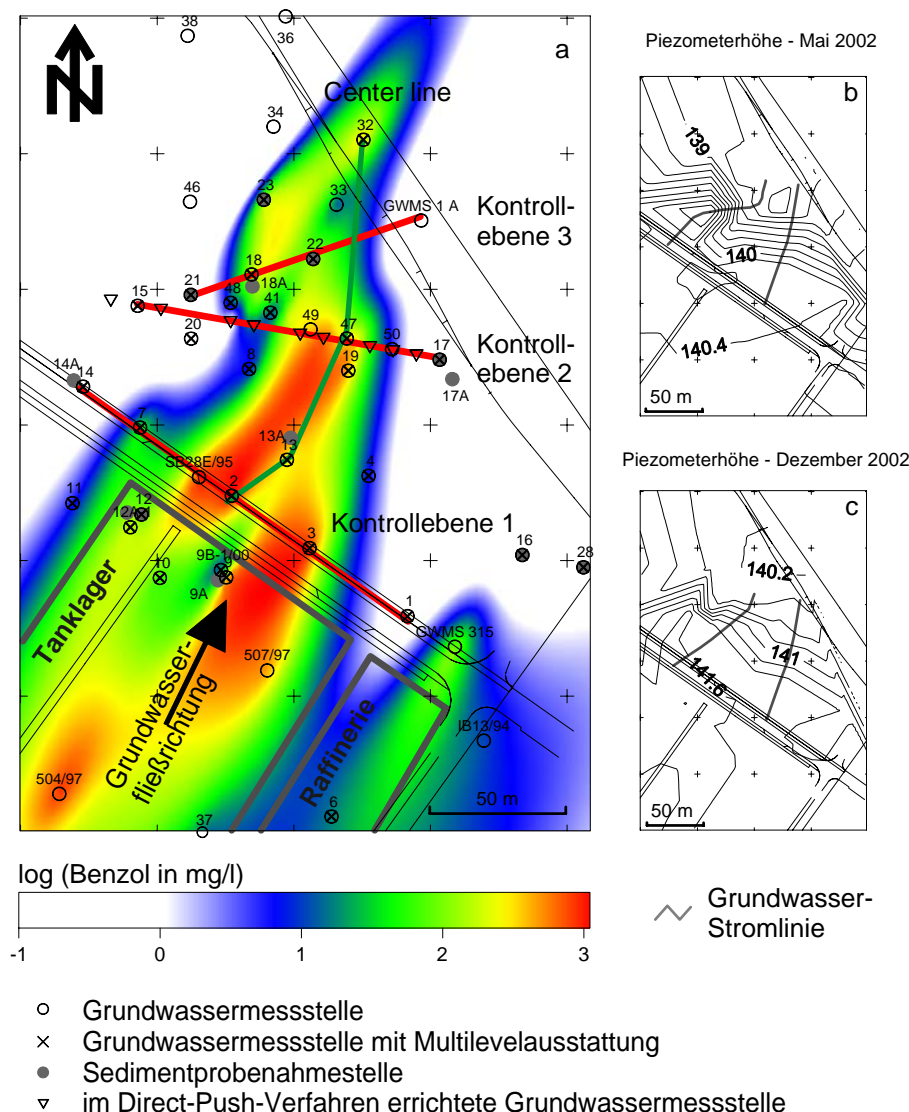


Abbildung 4: Lageplan des Testfeldes. (a) Benzolkonzentration und Lage von Längsschnitt und Kontrollebenen, an denen die Massenflüsse bestimmt wurden. (b) Piezometerhöhen (in müNN) und Stromlinien Mai 2002 (c) Piezometerhöhen (in müNN) und Stromlinien Dezember 2002

Das RETZINA-Testfeld (Abbildung 4) befindet sich nordöstlich von Tanklager und Raffinerie im Ostteil des Werksgeländes. Die Grundwasserkontamination – mit Benzol als Hauptschadstoff – in diesem Bereich betrifft die tertiären und auch die quartären Grundwasserleiter. Weitere Schadstoffquellen, bei denen Benzol als Schadstoff vorkommt, aber nicht Hauptschadstoff ist, befinden sich im Bereich der Zwischentanklager, der Teertanklager und der Benzintanklager. Im Zuge des Rückbaus des Hydrierwerkes 1991/92 wurde im Bereich der Benzolproduktion ein Bodenaustausch bis ca. 2,5 m unter Geländeoberkante vorgenommen und anschließend wieder mit Recyclingmaterial und Bodenaushub verfüllt (GFE 2001).

6.2 Geologie

Der Forschungsstandort liegt im Süden des Weißelsterbeckens am Südrand der Leipziger Tieflandsbucht, an die sich in wenigen km Entfernung Richtung Süden das Mittelsächsisch-Thüringische Hügelland anschließt.

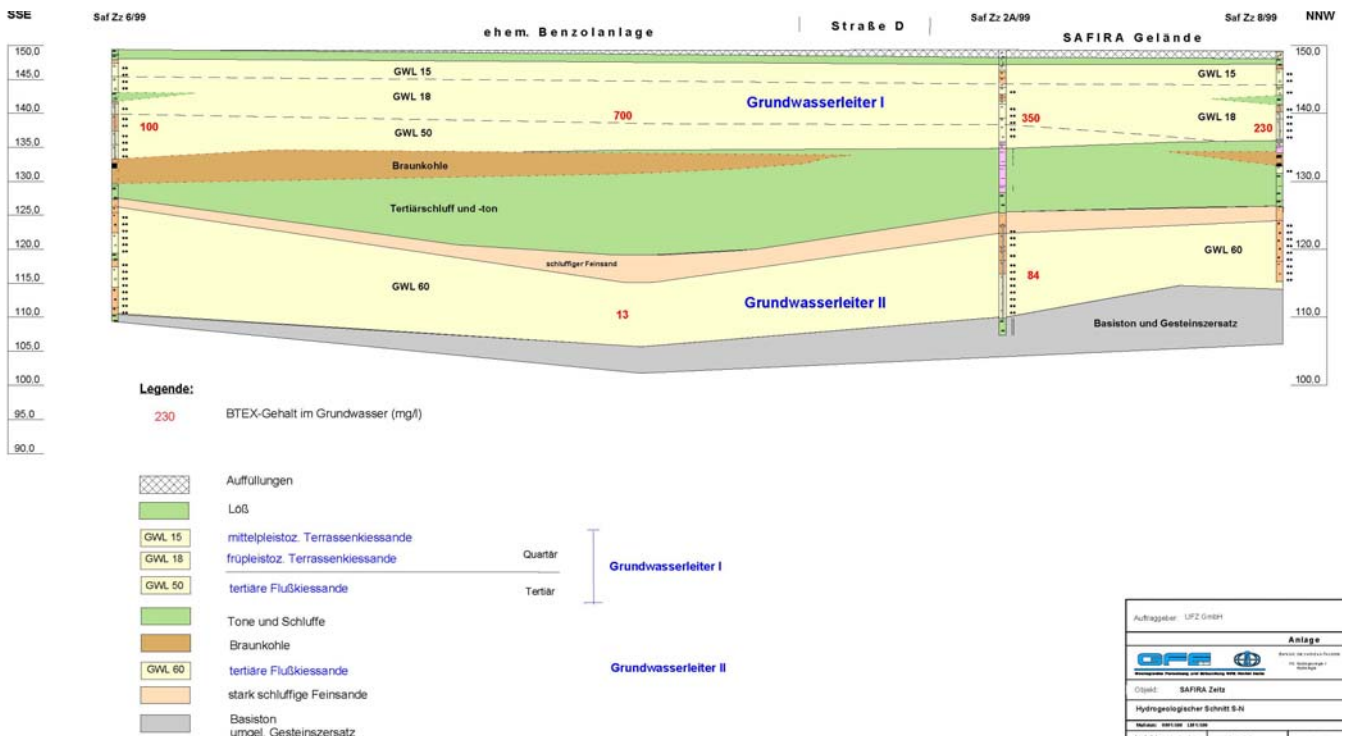


Abbildung 5: Schematischer Nord-Süd-Schnitt durch die Abstromfahne von Messstelle 6 über 2 nach 8 (Abbildung 4); Länge: ca. 170 m (aus: GFE 2001)

Geologisch liegt das Testfeld am ostwärts geneigten Hang einer Senke, die mit fluviatilen Kiesen und Sanden (tiefer Grundwasserleiter = GWL II) sowie Tonen, Schluffen und Braunkohle aufgefüllt wurde. Darüber liegen mehr oder weniger ebenflächig mit leichter Neigung nach Norden jüngere fluviatile Kiese und Sande des Tertiär, die von der altpleistozänen Elsterterrasse überlagert werden. Auf diesen wurden mittelpleistozäne Kiessande und Sande der Elster mit eingeschalteten geringmächtigen Schluffen abgelagert. Die obere Schicht des Tertiär und die unterste Schicht des Quartär bilden aufgrund fehlender Trennhorizonte den als GWL I bezeichneten oberen Grundwasserleiter (Abbildung 5). Die gesamte Schichtenfolge wird durch Lösslehme und Fließerden überdeckt, die auf dem ehemaligen Betriebsgelände des Hydrierwerkes Zeitz zumeist abgetragen und durch gut durchlässige

sandig-kiesige Auffüllungen ersetzt worden sind (GFE 2001). Die Geländeoberfläche liegt nahezu eben bei 149 bis 150 müNN.

6.3 Hydrogeologie

Für die hydrogeologischen Verhältnisse bedeutsam sind der basale Geringleiter, der gespannte untere Grundwasserleiter (GWL II), der trennende Ton-Schluff-Komplex und der zumeist ungespannte obere Grundwasserleiter (GWL I). Im GWL I beträgt der geometrische Mittelwert der aus Slug-Bail-Tests bestimmten hydraulischen Leitfähigkeit $5,4 \cdot 10^{-4}$ m/s, im GWL II $3,9 \cdot 10^{-4}$ m/s (GFE 2001). Generell strömt das Grundwasser im GWL II von SW nach NE. Im oberen Grundwasserleiter ist die Grundwasserfließrichtung generell SSW-NNE gerichtet. Durch das Testfeld verläuft eine Zone mit steilem hydraulischem Gradienten, die zunächst in NW-SE-Richtung streicht und dann in West-Ost-Richtung umknickt (Abbildung 4b, c). Wie an den eingezeichneten Stromlinien zu erkennen ist, verengt sich das Fließfeld in Grundwasserfließrichtung trichterförmig etwa auf ein Drittel der ursprünglichen Ausdehnung. Dies liegt an einer Hochlage des Ton-Schluff-Komplexes an der Basis des GWL I und führt zu einem Anstieg der Grundwasserabstandsgeschwindigkeit von rund 1 m/d auf 4 m/d. Im Mittel ist der obere Aquifer 3-5 m mächtig, in Teilbereichen treten Mächtigkeiten bis zu 10 m auf. Im Randbereich der trichterartigen Verengung liegt der Stauer über der Grundwasseroberfläche, in diesen Teilbereichen führt der GWL I also zeitweise oder dauerhaft kein Wasser.

7 Geochemische Charakterisierung und Bestimmung der Oxidationskapazität der Aquiferfestphase

Die geochemische Charakterisierung der Aquiferfestphase hinsichtlich Eisen- und Schwefelbindungsformen gehört im Gegensatz zu der Analyse der geochemischen Zusammensetzung von Grundwasserproben nicht zum Standardprogramm in der Altlastenerkundung (LFW-BAYERN 2004). Dies liegt u. a. am erhöhten Aufwand, der betrieben werden muss, um die Veränderung der Proben durch Oxidation, mikrobielle Aktivität oder Kontamination während Probenahme und -lagerung zu vermeiden (CHRISTENSEN et al. 2000).

Die Bestimmung von Menge und Lage reduzierter Schwefelspezies kann ein integrales Signal über das Ausmaß der Sulfatreduktion geben und aufzeigen, wo im Aquifer in der Vergangenheit Sulfatreduktion stattgefunden hat, da sich dort die Reaktionsprodukte anreichern (Kap. 2.2). So konnten z. B. KENNEDY et al. (1998) (Tabelle 3) anhand der Gehalte reduzierter Schwefelspezies die Zonen der maximalen Sulfatreduktion identifizieren. An den Eisen(II)-Konzentrationen im Grundwasser lässt sich die Eisen(III)-Reduktion allenfalls qualitativ erkennen. Eine Quantifizierung scheitert, weil ein unbekannter Anteil des entstehenden Eisen(II) aus der Lösung ausgefällt wird (Kap. 2.2). Die aus der Lösung gefällten Eisen(II)-haltigen Minerale erhöhen den relativen Anteil der Eisen(II)-Mineralspezies am Gesamt-Eisen-Gehalt der Festphase, weshalb Zonen erhöhter Eisen(II)-Gehalte in der Festphase ein Hinweis auf Mineralisation organischer Substanz unter Eisen(III)-reduzierenden Bedingungen sein können (KENNEDY et al. 1998).

Einerseits ist die geochemische Charakterisierung der Festphase Bestandteil der Standorterkundung, andererseits fehlt es an Standardmethoden, mit denen die erforderlichen Daten effizient erhoben werden können. VEEHMAYER (2000) und DETHLEFSEN (2004) beschreiben Methoden zur integralen Bestimmung der Oxidationskapazität mittels reaktiver Tracer. Diese Verfahren sind jedoch noch nicht praxisreif.

Anhand von Analysen der Aquiferfestphase soll geklärt werden, in welchem Umfang mit den Analyseergebnissen die Eisen(III)- und Sulfatreduktion zu lokalisieren und zu quantifizieren sind. Mit den Messdaten soll weiter geprüft werden, ob und inwieweit sich eine Möglichkeit zur vereinfachten Abschätzung der Eisen(III)-Oxidationskapazität für Standorte ergibt, an denen keine Eisenbindungsformenanalysen vorliegen.

7.1 Material und Methoden

Aus 14 Kernbohrungen (Abbildung 4) wurden - im Abstand von etwa 1 m - Sedimentproben entnommen, in Glasgefäße abgefüllt, mit Argon begast und bis zur Analyse bei -20°C gelagert, um eine Oxidation zu unterbinden. Ein Teil der Proben wurde in 4 Korngrößenfraktionen (> 2 mm; $0,5 - 2$ mm; $0,063 - 0,5$ mm und $< 0,063$ mm) unterteilt, um die Zusammenhänge zwischen Korngröße und Eisen- bzw. Schwefelgehalten erfassen zu können. Die Fraktionierung erfolgte als Nasssiebung mit entgastem, deionisiertem Wasser unter Argonatmosphäre.

Bei der Charakterisierung der schwefelhaltigen Mineralphase lag das Hauptaugenmerk auf den reduzierten Schwefelverbindungen, die als Endprodukt der Sulfatreduktion entstehen (Gleichung 2 bis Gleichung 5). Die Analyse des säureflüchtigen Schwefels mit siedender 6 M Salzsäure (acid volatile sulfur – AVS; DIN 38 405 – D27, (CORNWELL & MORSE 1987)) extrahiert größtenteils das als Eisenmonosulfid (FeS) gebundene niedrigkristalline Sulfid. Die Konzentrationen des gesamten reduzierten Schwefels (einschließlich Pyrit, Greigit und S^0) wurden mit der CRS-Methode (Chromium Reducible Sulfur) bestimmt, bei der eine Extraktionslösung aus drei Teilen 1M Chrom(II)-Chlorid und einem Teil 12 M Salzsäure zum Einsatz kam (CANFIELD et al. 1986). Die Gesamtgehalte von Schwefel

wurden an 133 unfraktionierten Proben an einem Coulomaten (Carlo Erba Proteinanalyser NA1500) am Forschungszentrum GEOMAR in Kiel gemessen. Zur Bestimmung der niedrigkristallinen (in der Literatur auch als bioverfügbar bezeichneten) Eisen-Phasen fand die 1 M-Salzsäureextraktion (WALLMANN et al. 1993) und zur Bestimmung der kristallinen (gesamten) Eisenspezies die 5 M-Salzsäureextraktion Verwendung (HERON et al. 1994).

Eine detaillierte Beschreibung der Methodik von Probenahme, Probenvorbereitung und Analytik geben DAHMKE et al. (2004) und CONRAD (2001). Einen Überblick über die Verfahren zur Bestimmung der Oxidationskapazität der Aquiferfestphase geben z. B. CHRISTENSEN et al. (2000) und DETHLEFSEN (2004).

Mit den Ergebnissen der nasschemischen Sedimentaufschlüsse wurden Korrelationen zwischen den Gehalten in den Proben und anderen, leichter bestimmbarer Größen, wie der Korngröße oder der hydraulischen Leitfähigkeit berechnet, mit dem Ziel, eine Prädiktorfunktion für den Eisen(III)-Gehalt abzuleiten. Da die Säureextraktionen nur die Minerale auf den Oberflächen der Quarzkörner aufschließen, ist eine negative Korrelation der Eisen- und Schwefelgehalte und Korngröße zu erwarten.

7.2 Ergebnisse und Diskussion

7.2.1 Schwefel-Spezies

Die coulometrischen Untersuchungen ergaben einen Medianwert von 0,29 mg S/g Sedimenttrockenmasse. Eine systematische Abhängigkeit der Schwefel-Gehalte von der relativen Lage zu Schadensherd und Abstromfahne ist nicht zu erkennen. Die vorgefundenen Variationen lassen sich durch die Geologie (Tonhorizonte, Braunkohlelagen) erklären. Die tertiären Kiese und Sande des tieferen Grundwasserstockwerkes sind wegen dort in geringen Mengen vorhandenen Braunkohlebeimengungen (GFE 2001) schwefelreicher als die des oberen Grundwasserstockwerkes, das aus spättertiären und quartären Sedimenten besteht.

Säureflüchtiger Schwefel als Indikator für Eisen(II)sulfide (MORSE & RICKARD 2004) wurde nur in 8 der 187 untersuchten Sedimentproben – und in 7 der 14 Bohrungen – in Konzentrationen $>0,01$ mg S/g Sediment nachgewiesen. Die mittlere Konzentration an Chrom(II)-reduzierbarem Schwefel (CRS) war mit 0,009 mg S/g Sediment im geometrischen Mittel über alle unfraktionierten Proben ebenfalls sehr gering (vgl. Tabelle 3). Neun der 14 untersuchten Bohrkern wiesen mit Werten zwischen 0,4 und 6,7 mg CRS/g Sediment ein klares Maximum des CRS-Gehaltes in jeweils einer oder zwei der in Meterabständen genommenen Sedimentproben auf. Die erhöhten CRS-Konzentrationen sind jedoch nicht in einen Zusammenhang mit Bereichen erhöhten BTEX-Abbaus zu bringen, so dass der Anreicherungshorizont vermutlich geogenen Ursprungs ist. Im Mittel (Tabelle 3) liegen also weniger als 5% des Gesamt-Schwefel-Gehaltes als reduzierte Schwefelspezies an den Kornoberflächen vor.

Mit einigen vereinfachenden Annahmen kann die Sulfidmenge abgeschätzt werden, die entstanden sein muss, wenn Sulfatreduktion der dominierende Elektronenakzeptor beim BTEX-Abbau am Testfeld ist. Setzt man voraus, dass der Eisen(III)-Vorrat nicht limitierend ist und Sulfid komplett aus der Lösung entfernt wird und nimmt man weiter eine mittlere Quellstärke von 30 kg Benzol/d über die vergangenen 50 Jahre und ein Fahnenvolumen von 120 000 m³ an, so ergibt sich die Sulfidmenge zu 3,9 mgS/g Sediment. Die gemessenen S-Gehalte in Sedimentproben aus kontaminierten Bereichen betragen um 0,3 mg/g, also nur knapp ein Zehntel der erwarteten Werte. Im Mittel liegen die Sulfidgehalte nochmals etwa dreißigmal niedriger (Tabelle 3). Aus der Menge der reduzierten Schwefelspezies ist somit nicht abzuleiten, dass Sulfat ein bedeutender Elektronenakzeptor am Standort ist. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass der Zeitpunkt des Schadenseintritts nicht bekannt ist und vermutlich erst zwischen

1960 und 1990 liegt, die tatsächliche Ausdehnung der Fahne noch nicht bekannt ist und Sulfide im Variationsbereich der Fahne wieder aufoxidiert werden können (AFONSO & STUMM 1992, MARTUS 2003). Somit erscheinen in der Fahne auch deutlich geringere S-Gehalte als die errechneten 3,9 mg/g Sediment plausibel für eine komplette Reduktion des Schadstoffes mittels Sulfat als Elektronenakzeptor. Aufgrund der schnellen Abnahme der Schwefelkonzentrationen im Längsprofil (Kap. 8, Kap. 9) und dem Fehlen gelöster Sulfide ist ferner anzunehmen, dass die Fällung von Sulfiden in eng umgrenzten Bereichen stattfindet. Zur Klärung dieser Frage wären Schwefelbindungsformenanalysen in Sedimenten erforderlich, die den Bereichen maximaler Sulfatkonzentrationsgradienten entstammen. Da die Schlauchkernbohrungen zu Beginn der Erkundung niedergebracht wurden, konnte nicht gezielt im Randbereich der Fahne gebohrt werden.

7.2.2 Eisenbindungsformenanalyse

Die Auswertung der Sedimentaufschlüsse mit Salzsäure zeigt, dass die Eisengehalte in den fraktionierten Proben einer log-Normalverteilung folgen (Abbildung 6). Sie betragen im geometrischen Mittel 0,13 mg/g Gesamt-Eisen im 1M-HCl-Aufschluss und 0,25 mg/g im 5M-HCl-Aufschluss (Tabelle 5). Das Ausmaß der Streuung ist in den Quartilsplots in Abbildung 6 veranschaulicht. Varianz bzw. Standardabweichung ist nicht angegeben, da diese für log-normal verteilte Daten nicht sinnvoll sind. Der jeweilige Anteil der Eisen(III)-Fraktion überwiegt den der Eisen(II)-Fraktion etwa um den Faktor 5 bis 10. Bei der Beurteilung der Oxidationskapazität der Festphase können die um den Faktor 50 unter den Eisen-Gesamt-Gehalten liegenden Mangan-Gesamt-Gehalte (Tabelle 5) vernachlässigt werden.

HERON et al. (1998) fanden ähnlich geringe Eisen(III)-Gehalte von 0,1-0,3 mg/g mit 5 M Salzsäureaufschlüssen in einem tertiären Sand in Grindsted, Dänemark, wogegen die Werte im quartären Sand desselben Aquifers bis zu 6,5 mg/g erreichten. Die Eisen(III)-Gehalte am Testfeld Zeitz sind zwar gering, liegen aber im Bereich der in der Literatur berichteten Werte .

Tiefenprofile der Eisen(II)-Konzentration und der CRS-Konzentration (SODDE 2003, Anhang 1) zeigen einen deutlichen Zusammenhang zwischen hohen Eisen(II)-Gehalten und hohen CRS-Gehalten. Weil in den Proben kein AVS vorgefunden wurde, entspricht der CRS-Gehalt der Summe aus S^0 und FeS_2 . Weil das pyritisch gebundene Eisen(II) nicht von den Salzsäureaufschlüssen erfasst wird (MORSE & RICKARD 2004), kann das gemeinsame Vorkommen erhöhter Werte von salzsäureextrahierbarem Eisen(II) und CRS auf einen erhöhten Gehalt an nicht-sulfidischen, Eisen(II)-haltigen Mineralen zurückgehen. Daraus kann man schließen, dass die Zonen erhöhter Eisen(II)- und CRS-Vorkommen auf geringmächtige Aquiferbereiche begrenzt sind. Es besteht ferner eine Tendenz zu erhöhten CRS- und Eisen(II)-Konzentrationen an Stellen, die innerhalb der Abstromfahne liegen. Dies deutet darauf hin, dass rezente Pyritisierung und Eisen(III)-Reduktion in den kontaminierten Aquiferbereichen vorzufinden ist. Der absolut höchste Wert der drei Schnitte (1 mg CRS je Gramm Sediment) wurde allerdings in einer Probe aus der Bohrung 21 (Abbildung 4), die außerhalb der Abstromfahne liegt, gefunden. Anhand von Sedimentextrakten am Standort Zeitz fand CONRAD (2001) Hinweise auf Eisen(III)-Reduktion, weil die Eisen(II)-Anteile am Gesamt-Eisengehalt innerhalb der Abstromfahne gegenüber unkontaminierten Aquiferbereichen erhöht waren. Wegen der insgesamt großen Variabilität der Messwerte konnte aus den wenigen Messpunkten aber keine quantitative Aussage abgeleitet werden (DAHMEKE et al. 2004).

Tabelle 5: Ergebnisse der Salzsäureextraktionen zur Bestimmung der Gehalte der Eisen-Spezies, der AVS und CRS-Extraktionen zur Bestimmung der Schwefel-Spezies. Angegeben sind die geometrischen Mittelwerte.

	unfraktioniert	Ton und Schluff <63 µm	Feiner Sand 63-500 µm	Grober Sand 500-2000 µm	Kies >2000 µm
Geometrische Mittelwerte in mg/g Trockengewicht					
1M HCl-Aufschluss					
Fe(III) 1M	0,04	0,68	0,05	0,03	0,02
Fe _{tot} 1M	0,13	1,02	0,11	0,05	0,04
Mn _{tot} 1M	0,002	0,02	0,003	0,002	0,001
Anzahl der Proben	182	50	59	58	50
5M HCl-Aufschluss					
Fe(III) 5M	0,18	3,1	0,12	0,062	0,03
Fe _{tot} 5M	0,25	4,5	0,18	0,10	0,09
Mn _{tot} 5M	0,004	0,07	0,004	0,002	0,002
Anzahl der Proben	188	53	60	57	49
S-Aufschlüsse					
AVS (FeS)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CRS (FeS, FeS ₂ , S ⁰)	0,01	0,3	0,37	0,014	0,006
Gesamt-S (Median)	0,29				
Anzahl der Proben	187	33	45	39	29

Sowohl im 1M HCl-Aufschluss als auch im 5M HCl-Aufschluss sind die höchsten Eisen-Gesamtgehalte in den quartären Sedimenten zu finden. Dort treten auch die höchsten Eisen(III)-Anteile auf, weil in der Nähe der Grundwasseroberfläche die Nachlieferung von Oxidationsmitteln aus der Grundwasserneubildung oder der Bodenluft am höchsten ist. Der Median der Eisen-Gesamtgehalte im 5M-HCl-Aufschluss im tertiären GWLII liegt (Abbildung 6) etwa eine logarithmische Einheit, also Faktor 10, niedriger.

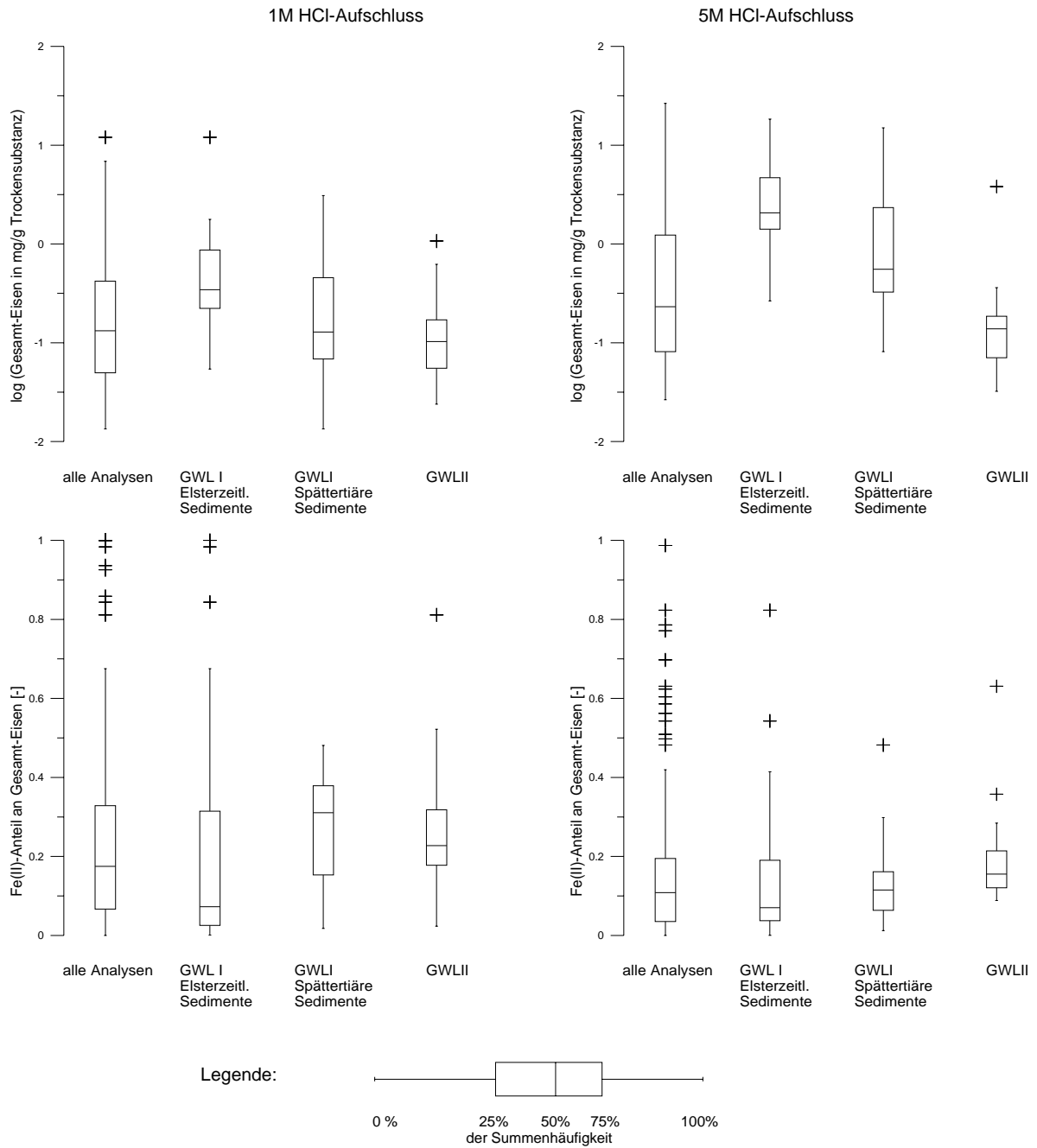


Abbildung 6: Box-Whisker-Plots der Gesamt-Eisen-Verteilung und der Verteilung des Verhältnisses von Eisen(II) zu Gesamt-Eisen für den 1M und 5M HCl-Auflösung. Ausreißer sind gesondert als Kreuz dargestellt. Als Ausreißer gemäß (GOLDEN-SOFTWARE 2004) wurden die Werte definiert, die um mehr als den 1,5-fachen Interquartilsabstand vom unteren bzw. oberen Quartil abweichen.

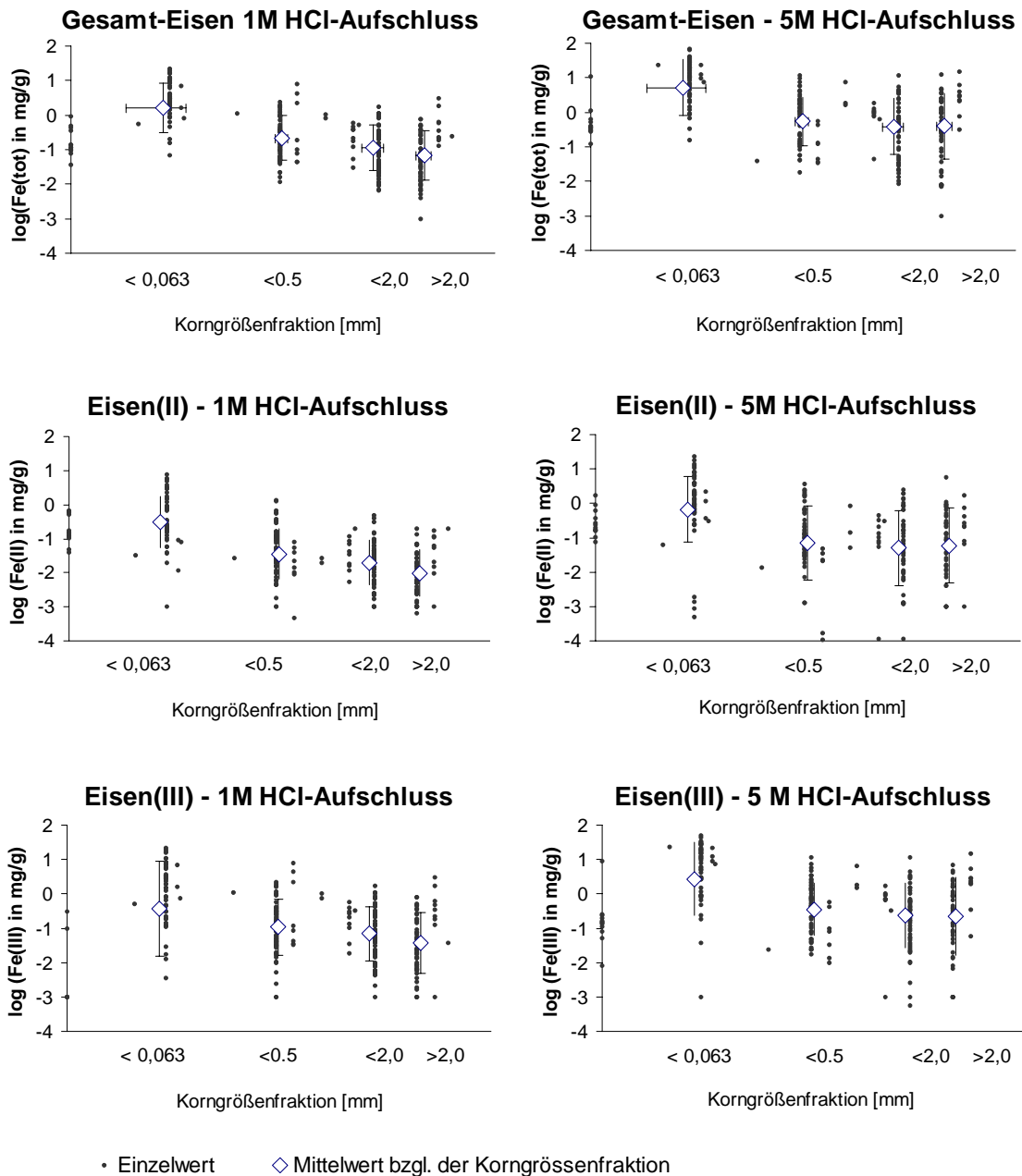


Abbildung 7: Darstellung der Korrelation zwischen Eisengehalt und Korngröße. Mit <0,5 ist die Korngrößenfraktion 0,063-0,5mm, mit <2,0 die Korngrößenfraktion 0,5-2,0mm bezeichnet.

Wegen der höheren Oberfläche der feinkörnigen Sedimente ergibt sich die erwartete – wenn auch schwache - negative Korrelation zwischen den Eisenbindungsformen und der Korngröße (Abbildung 7). Dieser Trend zu geringeren Gehalten mit zunehmender Korngröße zeigt sich sowohl im 1M- als auch im 5M-HCl-Auflschluss und ist für Eisen(II), Eisen(III) und Gesamt-Eisen gleichermaßen zu beobachten. Das Ziel, eine Prädiktorfunktion aufzustellen, beispielsweise zur Vorhersage von Eisen(III)-Oxidationskapazitäten, wurde jedoch wegen der starken Streuung der Daten verfehlt.

Die getrennte Betrachtung der Analysendaten nach Werten aus kontaminierten und unkontaminierten Bereichen brachte für die Eisen(II)- und Eisen(III)-Analysen keine Verbesserung der Korrelation. Ursache dafür ist, dass durch Eisen(III)-Reduktion der Eisen(II)-Anteil nur um wenige Prozent (RODEN & ZACHARA 1996, KENNEDY & EVERETT 1999) erhöht wird, was sich bei einer Streuung der Werte um 3 bis 4 Größenordnungen nicht merklich auf die Korrelation auswirkt.

7.3 Fazit

Eine ausgeprägte Eisen(III)-reduzierende Zone konnte anhand der Festphasenuntersuchungen nicht identifiziert werden. Ebenso wenig konnte aus der Menge des gefundenen Sulfids auf die Bedeutung von Sulfat als Elektronenakzeptor geschlossen werden. Die Messwerte schwanken so stark, dass eine Quantifizierung der Eisen- und Schwefelgehalte nur auf Grundlage des Mittelwertes möglich erscheint. Detailliert wird das Autokorrelationsverhalten der Messwerte in Kap. 8 diskutiert.

Die mittleren Gehalte der Eisen-Spezies unterscheiden sich zwischen den geologischen Einheiten um bis zu einer Größenordnung, so dass die repräsentativen Gehalte für jede lithologische Einheit gesondert bestimmt werden sollten.

Eine Korrelation zwischen der Korngrößenfraktion und den Gehalten der verschiedenen Eisenspezies konnte beobachtet werden. Es wäre dementsprechend möglich, für jede lithologische Einheit eine Prädiktorfunktion des Eisen(III)-Gehaltes als Funktion der Korngröße aufzustellen. Da Kornsummenkurven standardmäßig bei Standortuntersuchungen aufgenommen werden, ist es denkbar, den Eisen-Gehalt analog der hydraulischen Leitfähigkeit als Funktion des Korngrößenspektrums zu definieren. Wegen der nur schwachen Korrelation (Abbildung 7) verspricht der Ansatz aber keine wesentliche Verbesserung zur Anwendung mittlerer Werte. Er wurde deswegen im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht weiter verfolgt.

Es konnte gezeigt werden, dass aus aufwändigen Festphasenanalysen nur geringfügig mehr Information zu gewinnen war als mit geringem Aufwand aus Mischproben zu erhalten ist. Es scheint nicht zielführend, Eisen- und Schwefelbindungsformenanalyse standardmäßig bei der Standortuntersuchung durchzuführen.

8 Räumlich-statistische Charakterisierung der Hydrogeochemie einer BTEX-Grundwasserkontamination am Standort „RETZINA“/Zeit

Dieses Kapitel ist veröffentlicht in „Grundwasser“, 9, 1, 2004, p. 21-32

Thorsten Wachter, Frank Dethlefsen, Stefan Gödeke, Andreas Dahmke

Dipl.-Geoökol. Thorsten Wachter

Institut für Geowissenschaften der Universität Kiel, Ludewig-Meyn-Str. 10, 24098 Kiel

Telefon: 0431 880 2853

Fax: 0431 880 7606

Email: thw@gpi.uni-kiel.de

Dipl.-Geol. Frank Dethlefsen

Institut für Geowissenschaften der Universität Kiel, Ludewig-Meyn-Str. 10, 24098 Kiel

Telefon: 0431 880 2853

Fax: 0431 880 7606

Email: fd@gpi.uni-kiel.de

Dipl.-Geol. Stefan Gödeke

Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Permoserstr. 15, 04318 Leipzig

Telefon: 0341 345 2333

Fax: 0345 345 2126

Email: stefan.goedeke@ufz.de

Prof. Dr. Andreas Dahmke

Institut für Geowissenschaften der Universität Kiel, Ludewig-Meyn-Str. 10, 24098 Kiel

Telefon: 0431 880 2857

Fax: 0431 880 7606

Email: ad@gpi.uni-kiel.de

8.1 Kurzfassung Deutsch

Bei der Erkundung von Grundwasserschadensfällen werden gewöhnlich punktuell erhobene Messdaten über den betrachteten Aquifer interpoliert. Die Reichweite der Autokorrelation der Daten entscheidet dabei über Zulässigkeit und Qualität der Interpolation. Während auf regionalem Maßstab Daten vorliegen, gibt es nur sehr wenig Arbeiten über Korrelationslängen auf lokalem Maßstab. Diese Arbeit untersucht die Interpolationssicherheit am Beispiel der BTEX-Kontamination am Testfeld RETZINA in Zeitz anhand von Variogrammen und Krigingstandardabweichung. Als Datengrundlage dienen Analysenergebnisse aus über 50 Grundwassermessstellen und 180 Sedimentproben. Für Benzol, Methan, Sulfat und Alkalität genügte der mittlere Abstand der Probenahmepunkte von etwa 50m für hinreichende Interpolationssicherheit, im Falle von gelöstem Eisen, gelöstem Mangan und Redoxpotential war die vorhandene Datendichte zu gering, für die Hauptionen, pH-Wert und elektr. Leitfähigkeit hätten bereits größere Probenabstände ausgereicht.

Die Reichweiten der Autokorrelation im Sediment sind geringer als die Probenahmeabstände, weshalb die Messwerte der Eisen- und Schwefelbindungsformen nicht regionalisiert werden konnten. Die Ergebnisse sind hinsichtlich der Entwicklung von Probenahmestrategien von Bedeutung. Zur Verbesserung der Übertragbarkeit bedarf es noch ähnlicher Untersuchungen an weiteren Standorten.

8.2 Kurzfassung Englisch

Investigation of sites with groundwater contamination usually involves interpolation of point-based results over the aquifer under consideration. The range of autocorrelation thereby decides whether the quality of interpolation will be sufficient. While there are investigations on the regional (km) scale, there are few publications about correlation lengths on a local (10s to 100s of m) scale. This study investigates the accuracy of interpolation at the example of the BTEX-contaminated aquifer in Zeitz by means of variogram analysis and interpretation of kriging standard deviation. Investigations are based upon analytical results from more than 50 groundwater wells and 180 sediment samples. In the case of benzene, methane, sulphate, and alkalinity, the given sample spacing of about 50 m provided sufficient accuracy of interpolation. For dissolved iron, dissolved manganese, and redox potential the results did not allow interpolation, whereas for the major ions, pH, and electrical conductivity a wider sampling distance could have been possible. The ranges of autocorrelation in the aquifer's solid phase proved to be smaller than the sampling distances. Therefore, results of iron and sulphur phases could not be regionalized. The results of this study are relevant for the development of sampling strategies and quality management. To improve transferability similar investigations should be done at other sites.

8.3 Einleitung

Die Diskussion, ob und inwieweit natürliche Abbauprozesse (NA), die zu einer Schadstoffkonzentrationsverringering im Aquifer führen, in Sanierungs- und Sicherungskonzepte einbezogen werden können, wird zur Zeit national (z.B. MARTUS & PÜTTMANN 2000; TEUTSCH et al. 1999) wie auch international kontrovers geführt. In den meisten Ansätzen (MARTUS & PÜTTMANN 2000, WIEDEMEIER et al. 1999) wird neben einer Herdentfernung, unter anderem auch eine Beurteilung der Schadstofffahne hinsichtlich ihres steady-state-Zustandes wie auch eine Massenbilanz der Abbauprozesse als wesentlich für eine Akzeptanz des NA-Ansatzes angesehen. In Bezug auf die Hauptgrundwasserkontaminanten BTEX, MKW und chlorierte Kohlenwasserstoffe sind dabei die wesentlichen Abbauprozesse schon seit längerer Zeit bekannt (GOLWER 1976, BAEDECKER & BACK 1979, VOGEL & GRBIC-GALIC 1986), wobei als die wesentlichen Elektronenakzeptoren Sauerstoff, Nitrat, Mangan(IV); Eisen(III) und Sulfat beim Abbau von Kohlenwasserstoffen angesehen werden. Die daraus resultierende Redoxzonierung im Abstrom einer MKW oder BTEX- Grundwasserkontamination wird als wichtiger Indikator für die Abbauprozesse gesehen, wie auch das Auftreten von Reaktionsprodukten, z.B. HS^- oder Fe^{2+} . Leider existieren jedoch nur wenige systematische Untersuchungen, welche Probendichte notwendig ist, um ein vertrauenswürdiges Bild hinsichtlich der Schadstofffahne und ihrer zeitlichen Veränderung, wie auch der damit verbundenen Massenflüsse der beteiligten Reaktionspartner, zu erhalten. So führten HORNBRUCH et al. (2003) eine Untersuchung bezüglich der Eignung verschiedener Interpolationsverfahren zur Beschreibung der Schadstoff-Fahne durch, die mit Hilfe eines numerischen Modells generiert worden war, was einen direkten Vergleich zwischen der virtuellen Fahne und dem Interpolationsergebnis erlaubte. Das geostatistische Verfahren des Kriging (MATHERON 1963) ergab unter Verwendung geeigneter Anisotropiefaktoren nach dieser Untersuchung eine gute Annäherung an die simulierte Fahne und bietet gegenüber anderen Verfahren den Vorteil, über die Auswertung des Variogrammes den Interpolationsfehler abzuschätzen. Dies deckt sich mit einer Vielzahl von Arbeiten, die sich mit Korrelationslängen von Parametern im Grundwasser beschäftigen (z. B. SCHAFMEISTER 1999, BÄRDOSY et al. 1998), wobei die Skalengröße der hydrogeologischen Systeme in der Regel bei mehreren km liegt. GOOVAERTS et al. (1993) berichten beispielsweise über Korrelationslängen von 9 km für den Parameter Alkalität und charakterisieren ihn als Parameter, der sich nur sehr langsam und als Funktion der geologischen Zusammensetzung des Aquifers ändert. Bei der Erkundung von Altlasten gilt jedoch ein anderer Maßstab, so sind in BTEX-Schadensfällen die Fahnenlängen meist kürzer als 100 m (RICE et al. 1995).

Zielsetzung dieser Arbeit war es deshalb, an einer BTEX-Grundwasserkontamination am Standort Zeitz Korrelationslängen für die relevanten Parameter in Grundwasser und Festphase zu bestimmen. Zum einen sollte damit die notwendige standort- und parameterspezifische Untersuchungsdichte ermittelt werden, zum anderen Unsicherheiten bei der Isoliniendarstellung der Abstromfahne quantifiziert werden. Die Arbeiten sind Bestandteil des vom Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten RETZINA-Projektes (REferenzTestfeld Zeitz zur Implementierung des „Natural-Attenuation“-Ansatzes) (BMBF Förderkennzeichen 02WT0042). Das RETZINA-Verbundvorhaben ist Teil des Forschungsschwerpunkts SAFIRA (SanierungsForschung In Reional kontaminierten Aquiferen) am UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH.

8.4 Material und Methoden

8.4.1 Untersuchungsgebiet

Der untersuchte Aquifer des Testfeldes Zeitz liegt auf dem Areal des ehemaligen Hydrierwerkes in Zeitz, Sachsen-Anhalt. Eine eingehendere Beschreibung der Hydrogeologie des Standortes geben GÖDEKE et al. (2004).

Das Zentrum der Kontamination, die hauptsächlich aus Benzol (max. 1100 mg/l), Toluol (max. 50 mg/l) sowie Ethylbenzolen und Xylenen (zusammen max. 30 mg/l) besteht, liegt im oberen Grundwasserleiter in der Nähe der ehemaligen Benzoltanklager und der Destillationsanlagen.

8.4.2 Grundwasser: Probenahme und Analytik

Auf dem RETZINA-Testfeld (Abbildung 8) standen Ende 2002 37 Grundwassermessstellen mit einem Durchmesser von 4" zur Verfügung. Zudem konnten 26 im direct-push-Verfahren (Geoprobe[®]) abgeteufte 2"-Messstellen und weitere rd. 40 im Außenbereich vorhandene Grundwassermessstellen genutzt werden. Innerhalb des Testfeldes beträgt der Abstand der Messstellen in Einzelfällen 10 m, im Mittel liegt er jedoch bei etwa 50 m. Die 4"-Messstellen sind über die gesamte Länge des oberen Aquifers verfiltert, bei geologischen Schichtgrenzen wurde eine Tonringdichtung eingebaut, so dass Multilevelbeprobung möglich ist. Bei den im direct-push-Verfahren errichteten Messstellen sind pneumatisch gesteuerte Doppelventil-Gasverdrängungspumpen (IMW – Innovative Messtechnik Weiß, Deutschland) in direkten Kontakt zum Aquifer eingebracht - Verrohrung oder Filterschüttung sind hier nicht vorhanden.

Zwischen November 2000 und Dezember 2002 wurden fünf Stichtagsbeprobungen durchgeführt und 578 Grundwasserproben analysiert. Die Beprobung der Messstellen erfolgte durch das Consultingbüro GFE GmbH mit einer Tauchpumpe (Grundfos[®] MP1) unter Berücksichtigung der üblichen Vorschriften für die Grundwasserbeprobung (DIN 38402-A13 1985-12(A)) Probenahme aus GW-Leitern, (DVWK 1992). Die Pumpleistung wurde der Ergiebigkeit der Mess-Stelle dabei so angepasst, dass der Wasserspiegel nur max. einige cm abgesenkt wurde. Vor der Probenahme wurde ein Volumen abgepumpt und verworfen, das dem dreifachen Brunnenvolumen entsprach.

Alle Proben wurden unmittelbar nach der Probenahme mit Zellulose-Acetat-Filtern der Porenweite 0,45 µm filtriert und für Kationen- und Anionenanalytik jeweils in 20-ml PE-Schraubdeckelgefäße abgefüllt. Das Ansäuern der zur Kationenanalytik bestimmten Proben mit konzentrierter Salpetersäure auf pH <2 gewährleistete, dass die zu analysierenden Ionen in Lösung verblieben. Zur Erfassung der Parameter elektrische Leitfähigkeit (elektr. LF), pH, Sauerstoff und Redoxpotential diente eine Durchflussmesszelle mit den entsprechenden Sonden. Ebenfalls unmittelbar nach der Probenahme wurde Methan an einem portablen Gaschromatographen mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor analysiert und Alkalität in Anlehnung an DIN 38405–D8 titriert. Die Parameter Nitrat, Sulfat und Chlorid wurden nach DIN EN ISO 10204-2 mittels Ionenchromatographie gemessen. Die Anlagen der Baureihen DX100 und DX500 des Herstellers Dionex waren mit einer Analysensäule Ion Pac AS14 (Dionex, Deutschland) sowie Vorsäulen (Ion Pac NG1 und Ion Pac AG14, Dionex, Deutschland) zur Abtrennung organischer und anorganischer Verunreinigungen ausgestattet. Als Eluent diente eine Lösung aus 3,5 mM Na₂CO₃ und 1 mM NaHCO₃ bei einer Flussrate von 1,2 ml/min. Die Kationen Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium, Eisen, Mangan wurden gemäß DIN EN ISO 11885 E22 mittels ICP-OES (Varian) vermessen. Die Analyse der BTEX-Proben erfolgte gemäß DIN 38407-F9-1 am GC-FID mit Headspace-Probenaufgabe. Die Nachweisgrenze des Verfahrens lag bei 5µg/l.

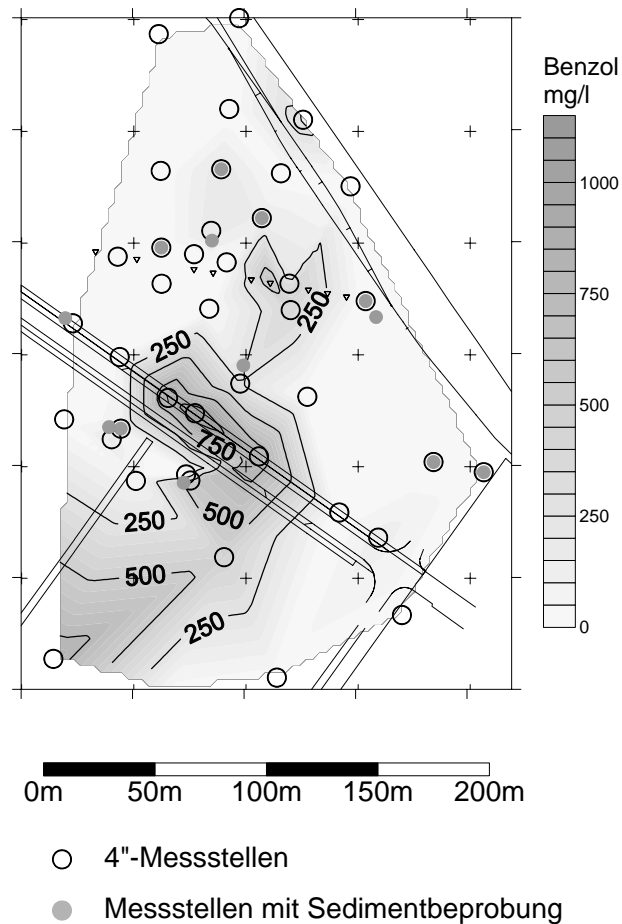


Abbildung 8: Plan des RETZINA-Testfeldes in Zeitz. Dargestellt sind die 4"-Grundwassermessstellen (offene Kreise) und die Messstellen, an denen Sedimentproben gewonnen wurden (geschlossene Kreise). Die Isolinien zeigen zu Übersichtszwecken eine lineare Interpolation der Benzolkontamination.

8.4.3 Sediment: Probenahme und Analytik

Aus 14 der Bohrungen (Abbildung 8) standen Sedimentbohrkerne zur Verfügung. Zur Beprobung wurden die Sedimentbohrkerne geöffnet und in Abständen von 1m bzw. bei geologischer Schichtgrenze beprobt. Die Proben wurden sofort in 250-ml-Schraubdeckelgläser abgefüllt, die vor und nach dem Einfüllen der Sedimente mit Argon gespült wurden, um eine Oxidation zu minimieren. Zur Bestimmung der in schwacher Säure löslichen niedrigkristallinen, sog. bioverfügbaren (HERON et al. 1994), Fe-Phasen fand die 1M HCl-Extraktion (WALLMANN et al. 1993) und zur Bestimmung der kristallinen Fe-Phasen die Extraktion mit 5M HCl Anwendung (HERON et al. 1994). An den Extrakten wurde Fe(II) mit Ferrozin photometrisch (STOOKEY 1970) und Fe_{tot} mittels ICP-OES (DIN EN ISO 11885 E22) bestimmt. Insgesamt wurden 182 Extraktionen mit 1 M HCl und 188 Extraktionen mit 5 M HCl zur Bestimmung der bioverfügbaren und gesamten Fe(II)-, Fe(III)- und Fe_{tot} -Konzentrationen im Aquifer durchgeführt. Zur Bestimmung der Produkte der Fe(III)-Reduktion und der Sulfat-Reduktion wurden säureflüchtige Sulfide (AVS = acid volatile sulfides) mit siedender 6M HCl (DIN 38 405 - D27) ermittelt. Der Aufschluss erfasst hauptsächlich Monosulfide. Die Summe aller reduzierten S-Spezies (incl. Pyrit und S^0) wurde mit der CRS-Methode (Chromium reducible sulfides, CANFIELD et al. 1986) bestimmt.

8.4.4 Statistische Methoden

Vor der Anwendung von Regionalisierungsverfahren wurden auf der Basis der gemessenen Daten Variogrammanalysen durchgeführt, um die räumliche Korrelation der Daten zu erfassen. Die Variogrammanalyse liefert einerseits Korrelationslängen zwischen den Datenpunkten und zeigt andererseits durch die Streuung der Variogramme um das Variogramm-Modell das Ausmaß der nicht erklärbaren, stochastischen Anteile der Variation auf (z.B. SCHAFMEISTER 1999). Für die geostatistische Auswertung der Daten fand das Softwarepaket Surfer[®] 7.0 (GOLDEN-SOFTWARE 2001) Verwendung.

Kriging liefert den besten linearen unverzerrten Schätzwert (BLUE = "best linear unbiased estimator"), indem Erkenntnisse aus der räumlichen Struktur der Variablen – dem Variogramm – in die Schätzung mit einbezogen werden. Außerdem wird für jeden Schätzpunkt die Zuverlässigkeit in Form des Krigingfehlers angegeben. Für die Untersuchungen wurden stationäre geostatistische Methoden angewendet. Bei Parametern, deren Konzentrationen nicht unabhängig von der Lage bezüglich der Kontamination sind, ist streng genommen die „intrinsic Hypothese“ der Stationarität nicht erfüllt. Nichtbeachtung dieser sog. Drift führt bei Verwendung stationärer geostatistischer Methoden zu einer Überschätzung des Interpolationsfehlers (SCHAFMEISTER, 1999). Da Kriging als gleitendes, gewichtetes Mittelwertverfahren nur Punkte aus der unmittelbaren Nachbarschaft des zu schätzenden Punktes verwendet, kann die Schätzung dennoch als hinreichend genaue und akzeptable Näherung angesehen werden.

Die gemessenen Parameter wurden mit einem Kolmogoroff-Smirnoff-Test auf Normalverteilung getestet. Die Parameter elektr. LF, Redoxpotential, Magnesium, Natrium, Calcium und Silicium gingen untransformiert in die Berechnungen ein, da die Hypothese der Normalverteilung mit einer Signifikanzzahl von 5% angenommen wurde. Die Messwerte für Alkalität und Sulfat wurden ebenfalls untransformiert weiterbearbeitet, obwohl die Hypothese der Normalverteilung nicht zutrif. Es wird jedoch angenommen, dass hier Driftphänomene die Verteilung überlagern. Kleinstäumig um die zu schätzenden Punkte gilt jedoch die Homogenitätsannahme, zumal im Bereich sich stark ändernder Messwerte eine höhere Messstellendichte vorliegt.

Die Messwerte für die BTEX-Aromaten, Wasserstoffionenaktivität und Methan waren – ebenfalls auf einem Signifikanzniveau von 5% - log-normalverteilt und wurden in logarithmierter Form als log BTEX, pH bzw. log Methan weiterverarbeitet. Die Meßwertverteilung für gelöstes Fe_{tot} war sehr stark rechtsschief und mit einer log-Normalverteilung nur schlecht abzubilden. Die sowohl mit untransformierten als auch mit logarithmierten Daten durchgeführte Variogrammanalyse erbrachte keine deutlichen Unterschiede, weshalb für gelöstes Fe_{tot} im Folgenden weiterhin die untransformierten Daten diskutiert werden.

Da Ausreißer die statistische Analyse stören, wurden von der geostatistischen Betrachtung der Daten Messwerte aus zwei Bereichen ausgenommen, die offensichtlich durch einen Tracerversuch bzw. Reoxidation von Sulfiden gekennzeichnet waren. Bei der Berechnung der Semivariogramme, im Folgenden als Variogramme bezeichnet, wurde keine Vorzugsrichtung vorgegeben, d.h. es wurde keine Raumrichtung bereits bei der Variogrammberechnung ausgeschlossen. Je nach Ausprägung des experimentellen Variogrammes wurde ein sphärisches Modell (PANNATIER 1996) oder ein Nugget-Modell (C₀) bzw. eine Kombination beider Modelle zunächst mit einem least-square-Algorithmus angepasst. Das Ergebnis der Anpassung wurde optisch kontrolliert und gegebenenfalls von Hand modifiziert, da für Kriging die Anpassung im Bereich kleiner lag-Werte bedeutender ist als eine Minimierung der Abweichungen über das gesamte Variogramm. Die geometrische Anisotropie, also die unterschiedliche Reichweite in verschiedene Raumrichtungen wurde durch Anisotropierichtung und -faktor berücksichtigt. Beim sphärischen Modellanteil wurden neben den Anisotropieparametern die Formparameter

„Reichweite“ (engl.: „range“ – gibt das Ausmaß der räumlichen Abhängigkeit wieder) und „sill“ (C) ermittelt. Mögliche zonale Anisotropien fanden keine Berücksichtigung, weshalb die Summe aus C und C_0 der Varianz des Datensatzes entspricht. Die gewählten Modelltypen genügten zur Anpassung der experimentellen Variogramme. Ersetzen des sphärischen Modelltyps durch einen anderen brachte keine Verbesserung der Anpassung.

Zur Regionalisierung der Daten wurde ein Point-Kriging-Algorithmus ohne Driftkorrektur gewählt; die Krigingstandardabweichungen wurden errechnet und separat dargestellt. Für den betrachteten Raumausschnitt von 210x300 m wurde ein 3x3m-Gitterraster erzeugt.

8.5 Ergebnisse und Diskussion

8.5.1 Grundwasser- und Feststoffanalysen

Die Ergebnisse der Grundwasseranalysen (Tabelle 6) und der Feststoffanalysen (Tabelle 7) dienen als Datengrundlage für Variogrammanalyse und Regionalisierung.

Generell entspricht die Redoxzonierung am Standort Zeitz dem typischen Muster für BTEX-Grundwasserschadensfälle, bei denen mit zunehmender Herdnähe die Elektronenakzeptoren Sauerstoff, Nitrat, Fe(III) und Sulfat aufgebraucht werden und sich schließlich eine methanogene Zone ausbildet (z.B. CHRISTENSEN et al. 2000, CHRISTENSEN et al. 2001, LYNKILDE & CHRISTENSEN 1992).

Tabelle 6: Ergebnisse der Grundwasseranalysen der Stichtagsbeprobung vom Dezember 2002

Parameter	Einheit	Analysen-Anzahl	Minimum	Maximum	Mittelwert	Standard-abweichung	Schiefe	Median
Alkalität	mg/l HCO_3^-	151	<1	1086	465	278	0.54	376
Sulfat	mg/l	140	20	1930	575	401	0.97	536
Elektr. Leitfähigkeit	$\mu\text{S/cm}$	155	468	3270	1716	453	0.44	1662
pH-Wert	-	146	6.1	7.94	6.96	0.44	0.01	6.98
Redoxpotential	mV	82	-245	407	6	134	0.53	-11
Magnesium	mg/l	157	7.9	144	60	20	0.47	62.19
Natrium	mg/l	151	11	95	50	18	0.18	48.17
Calcium	mg/l	157	81	535	299	83	0.09	299
Silizium	mg/l	151	3.3	12.1	7.1	1.5	0.3	7.1
gelöstes Fe_{tot}	mg/l	153	<0.2	60.2	7.7	12.1	2.23	3.02
gelöstes Mn_{tot}	mg/l	153	<0.02	9.9	2.2	2.0	0.91	2.02
Methan	$\mu\text{g/l}$	137	<4	7458	1190	1614	1.77	608
log Benzol		155	-2.70	3.06	0.8	1.5	-0.48	1.05

Im unkontaminierten Bereich enthält das Grundwasser bis zu 7 mg/l Sauerstoff, Kontaminationsherd und Abstromfahne sind sauerstofffrei. Nitrat erreicht im Anstrom Konzentrationen um 40 mg/l, in kontaminierten Bereichen werden nur noch Werte von wenigen mg/l gemessen. Erhöhte Werte von maximal 198 mg Nitrat/l wurden in einem BTEX-freien Aquiferbereich im Nordosten des Untersuchungsgebietes unter landwirtschaftlich genutzten Flächen vorgefunden. Die Zonen von Sauerstoff- und Nitrat-Reduktion haben eine so geringe Ausdehnung, dass sie mit dem vorhandenen Messstellennetz nicht räumlich auflösen sind. Insgesamt ist die Bedeutung von Sauerstoff und Nitrat als terminaler Elektronenakzeptor für den Standort Zeitz vernachlässigbar, da ein Liter Grundwasser im

Anstrom lediglich Oxidationsäquivalente zum Abbau von 5 mg Benzol mit unter Sauerstoff- und Nitrat-reduzierenden Bedingungen enthält. Bei der Beurteilung der Oxidationskapazität der Festphase können die Mn(IV)-Gehalte von $0,01 \pm 0,02$ mg/g Sediment im 1M HCl-Aufschluss (Tabelle 7) gegenüber den Fe(III)-Konzentrationen von - bei gleichem Aufschlussverfahren - $0,41 \pm 1,25$ mg/g Sediment vernachlässigt werden. Ähnlich hohe Werte fanden HERON & CHRISTENSEN (1995) in einem sandigen Aquifer glaziofluviatiler Genese in Vejen, Dänemark $0,5-3$ mg/g Fe(III) im 0,5M HCl-Aufschluß, HERON et al. 1998) erhielten als Ergebnis von 5M HCl-Aufschlüssen Fe(III)-Gehalte von $0,1-0,3$ mg/g in einem tertiären Sand und bis zu $6,5$ mg/g in einem quartären Sand in Grindsted, Dänemark. Insgesamt sind die Fe(III)-Gehalte am Testfeld Zeitz als gering, aber nicht untypisch für Grundwasserleiter fluviatilen Ursprungs zu beurteilen.

Tabelle 7: Ergebnisse der Eisen- und Schwefel-Bindungsformenanalyse.

unfraktioniert	
Arithmetische Mittelwerte in mg/g Trockengewicht \pm Standardabweichung	
1M HCl-Aufschluß	
Fe(III) 1M	$0,41 \pm 1,25$
Fetot 1M	$0,45 \pm 1,19$
Mntot 1M	$0,01 \pm 0,02$
Anzahl der Proben	182
5M HCl-Aufschluß	
Fe(III) 5M	$1,63 \pm 4,05$
Fetot 5M	$1,85 \pm 4,40$
Mntot 5M	$0,03 \pm 0,05$
Anzahl der Proben	188
S-Aufschlüsse	
AVS (FeS)	$0,00 \pm 0,01$
CRS (FeS, FeS ₂ , S ₀)	$0,03 \pm 0,05$
Anzahl der Proben	187

Für gelöstes Fe_{tot} liegen die Konzentrationen im Mittel bei $7,7 \pm 12,1$ mg/l, wobei Konzentrationen >10 mg/l ausschliesslich auf Bereiche mit BTEX-Konzentrationen >1 mg/l beschränkt sind. Die Fe(III)-Reduktionszone ist allerdings nicht allein aus den Daten der wässrigen Phase abzuleiten, da entstehendes Fe²⁺ insbesondere in Aquiferen mit Sulfatreduktion wegen der geringen Löslichkeit von Eisen(II)sulfiden aus der Lösung ausgefällt werden kann (APPELO & POSTMA 1994).

Säureflüchtiger Schwefel als Indikator für Eisen(II)sulfide wurde nur in 8 von 187 untersuchten Sedimentproben – und in 7 von 14 Bohransatzpunkten - in Konzentrationen $>0,01$ mgS/g Sediment nachgewiesen. Die mittlere Konzentration an Cr(II)-reduzierbaren Sulfiden (CRS) war mit $0,03 \pm 0,05$ mgS/g Sediment ebenfalls sehr gering. 9 der 14 untersuchten Bohrkerne wiesen mit Werten zwischen $0,4$ und $6,7$ mgS/g Sediment ein klares Maximum des CRS-Gehaltes in jeweils einer oder zwei der in Meter-Abständen genommenen Sedimentproben auf. Die erhöhten CRS-Konzentrationen sind jedoch nicht in einen Zusammenhang mit Bereichen erhöhten BTEX-Abbaus zu bringen, so dass der Anreicherungshorizont möglicherweise geogenen Ursprungs ist.

Eine signifikante Fe(III)-reduzierende Zone konnte auch anhand der Festphasenuntersuchungen nicht identifiziert werden, vielmehr deuten die Ergebnisse der Eisen-Bindungsformenanalyse der Festphase wie auch die Grundwasseranalysen darauf hin, dass Fe(III)-Reduktion lokal an Bereichen mit erhöhter

Verfügbarkeit von Fe(III)-Mineralen in der Festphase auftritt, insgesamt aber über die gesamte Fahne verteilt vorkommt. Arbeiten von ANDERSON et al. (1998), LOVLEY et al. (1996) sowie KAZUMI et al. (1997) und KENNEDY et al. (1998) kommen ebenfalls zu dem Schluss, dass Fe(III)-Reduktion nicht auf einen scharf umrissenen Bereich der Schadstoffahne beschränkt ist, sondern sich über weitere Bereiche der Abstromfahne verteilt und mit den Zonen von Sulfatreduktion und Methanbildung überlappt.

Mit maximal 1930 mg/l erreicht Sulfat im Anstrom Konzentrationen, die höher liegen als alle 2500 von SCHLEYER & KERNDORFF (1992) zusammengestellten Analysenergebnisse westdeutscher Grundwasserproben. Der Konzentrationsrückgang innerhalb der Abstromfahne auf Werte unterhalb der Nachweisgrenze von 2 mg/l ist auf mikrobielle Sulfatreduktion zurückzuführen, wie FISCHER et al. (2004), anhand von Isotopenuntersuchungen belegen. Gelöstes Sulfid tritt nur in kontaminierten Aquiferbereichen auf, wobei die Konzentrationen nur an wenigen Grundwassermessstellen 1 mg/l überschreiten. Die Maximalwerte von bis zu 12,4 mg/l sind an drei Messstellen innerhalb der Schadstoffahne zu finden.

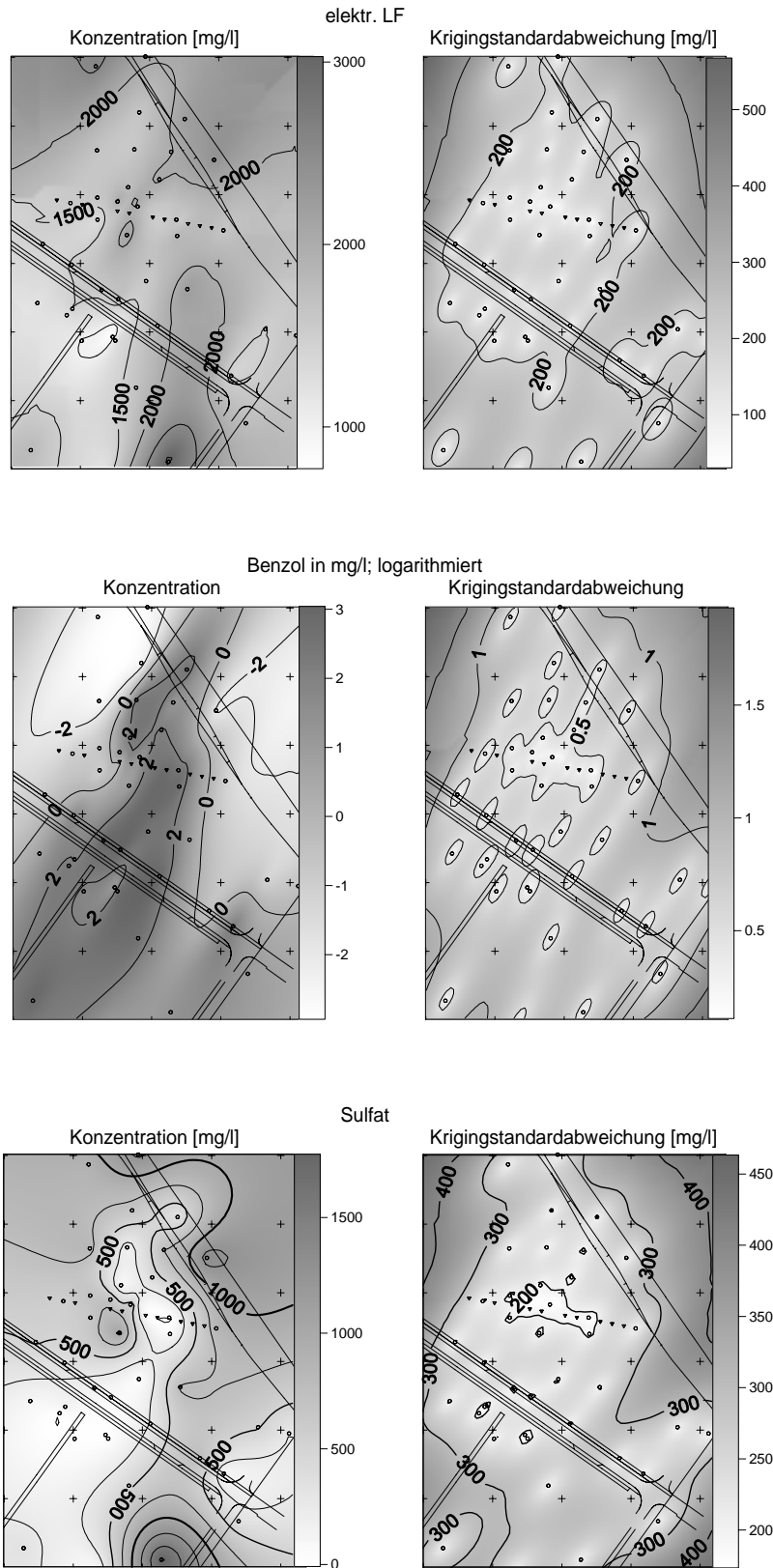
Im Zentrum von Schadensherd und Abstromfahne erreicht Methan Maximalkonzentrationen von >15 mg/l, wobei neben der Methanogenese auch Methanatmung im Abstrom nachgewiesen wurde (FISCHER et al. 2004).

Wegen der geringen Sulfidkonzentrationen kann der Messwert für Alkalität mit der Konzentration an Hydrogencarbonat, also dem Produkt der BTEX-Mineralisation, gleichgesetzt werden. Die Konzentrationen liegen im Mittel bei 465 mg/l, angegeben als Hydrogencarbonat, wobei die geringsten Konzentrationen in Bereichen ohne BTEX-Belastung gemessen wurden. An Rand und Spitze der Fahne wurden Werte bis zu 1086 mg/l Hydrogencarbonat gemessen.

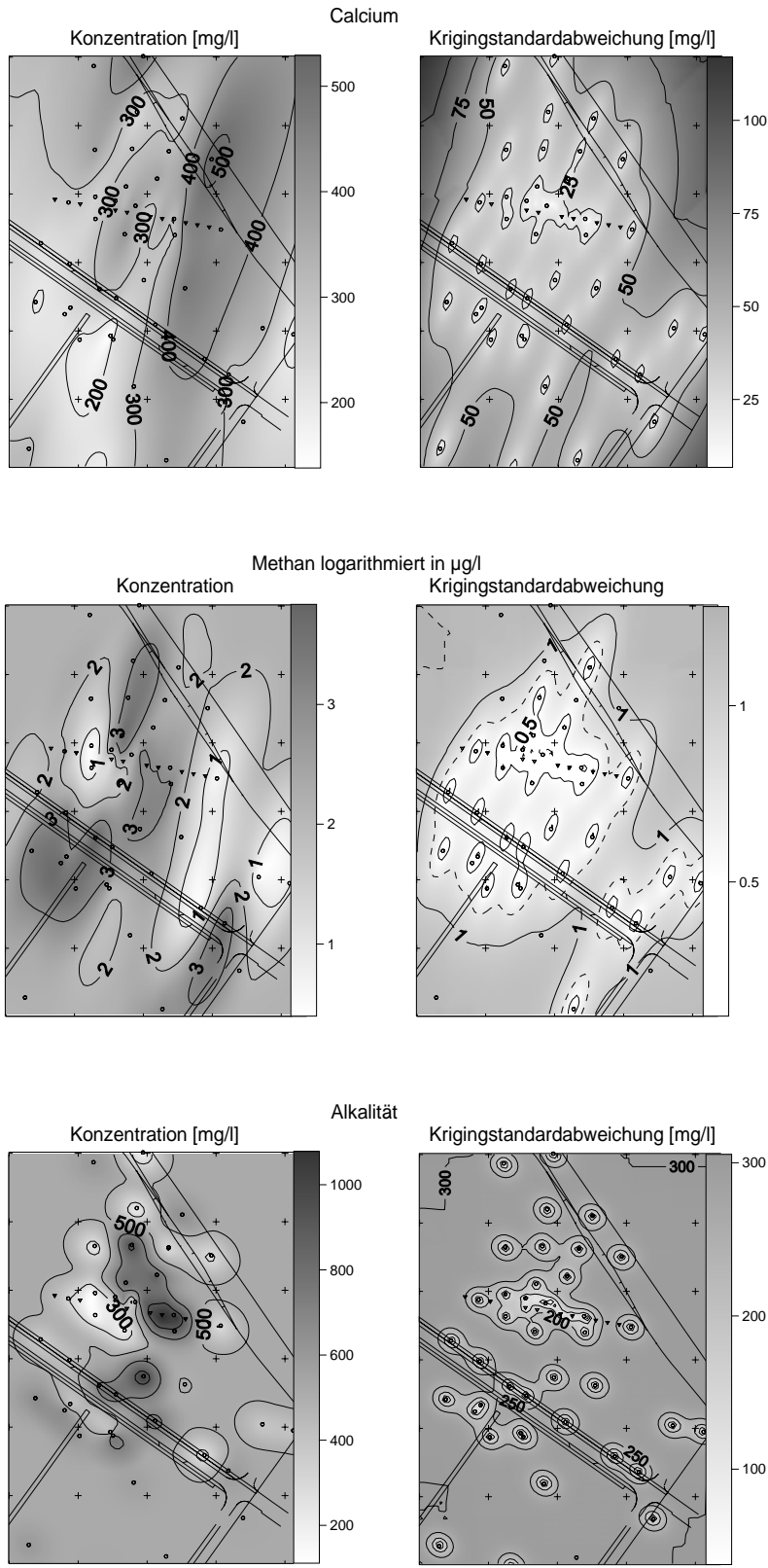
8.5.2 Variogramm-Analysen und Interpolation

Die Variogramme werden anhand der Analysenergebnisse der Beprobungskampagne vom Dezember 2002 diskutiert, da hier das dichteste Beprobungsraster zugrunde liegt. Die Variogrammanalysen der übrigen Probenahmen stützen die dargestellten Ergebnisse, aufgrund der geringeren Datenmenge ist die Streuung der Variogramme bei gleicher Korrelationslänge in der Regel größer. In Anlehnung an FLATMAN et al. (1988) wurden die Variablen aufgrund ihres räumlichen Korrelationsverhaltens in zwei Gruppen unterteilt, (1) die Variablen mit räumlicher Abhängigkeit („spatial variables“), bei denen der Probenahmeabstand kleiner ist als die Korrelationslänge und (2) die zufälligen Variablen („random variables“), bei denen anhand der Messdaten keine räumliche Abhängigkeit erkennbar ist, weil die Korrelationslänge geringer als der Probenahmeabstand ist.

Räumliche Variablen (Korrelationslänge >50m). Zur ersten Gruppe mit einer Reichweite des sphärischen Modells, die größer ist als der mittlere Probenahmeabstand von 50 m, gehören die Parameter elektr. LF, Calcium, Benzol, Sulfat, Methan und Alkalität. Alle genannten Parameter sind in Grundwasserflussrichtung über 1,8 bis 3-fach längere Distanzen autokorreliert als senkrecht dazu, weisen also eine geometrische Anisotropie auf.



0m 100m 200m
 Abbildung 9: Interpolation mit Kriging und Plots der zugehörigen Krigingstandardabweichungen für die wichtigsten Messgrößen anhand der Stichtagsbeprobung vom Dezember 2002.



0m 100m 200m
 Abbildung 10: Interpolation mit Kriging und Plots der zugehörigen Krigingstandardabweichungen für die wichtigsten Messgrößen anhand der Stichtagsbeprobung vom Dezember 2002.

Aus den Variogrammen der Parameter elektr. LF und Calcium kann keine Reichweite berechnet werden, da das Variogramm innerhalb des Testfeldes kontinuierlich ansteigt und keinen Plateauwert erreicht. Die Isolinienplots (Abbildung 9, Abbildung 10), die unter Auswertung der Variogramme erstellt wurden, zeigen einen tendenziellen Anstieg der elektr. LF in Grundwasserabstromrichtung, der möglicherweise auf die Mineralisation der Schadstoffe zurückzuführen ist. Die Calcium-Konzentrationen im Bereich von Schadensherd und Abstromfahne liegen nur etwa halb so hoch wie in unkontaminierten Aquiferbereichen, da bei der Mineralisierung der Schadstoffe Protonen verbraucht werden, was über das Carbonatgleichgewicht die Fällung von Calcit verursacht. Mit PhreeqC errechnete Sättigungsindizes zeigen Übersättigung des Minerals Calcit im Bereich der Kontamination an und stützen die These ebenso wie die beobachtete geringfügige Zunahme der pH-Werte von knapp unter 7 auf Werte um 7,2. Die zugehörigen Fehlerkarten (Abbildung 9, Abbildung 10) weisen sowohl für elektr. LF als auch für Calcium nur geringe Interpolationsunsicherheiten aus.

Die Variogrammanalyse ergab für Benzol eine Reichweite von 300 m. Der Schätzfehler für die Benzolkonzentration (Abbildung 9, Abbildung 10) beträgt bis zu einer logarithmischen Einheit, also Faktor 10. Dies bedeutet, dass zwar keine exakte Vorhersage der Konzentration möglich ist, aufgrund der Spannweite der Messwerte von $2\mu\text{g/l}$ bis $>1\text{g/l}$ und der starken Konzentrationsgradienten die Ränder der Kontamination aber gut abzubilden sind. Anhand der Karte für Benzol ist der Verlauf der Fahne von SW nach NNE deutlich zu erkennen, wobei sie etwas nördlich der Mitte des Testfeldes durch eine Hochlage des Stauers (GÖDEKE et al. 2004) in NW-Richtung abknickt, bevor sie wieder dem regionalen, hydraulischen Gradienten folgend in NNE-Richtung weiterverläuft. Eine zweite, kleinere Abstromfahne mit Benzolkonzentrationen $<100\text{ mg/l}$ ist im südöstlichen Bereich des Testfeldes zu erkennen.

Die Reichweite für Methan liegt bei 110 m. Der Interpolationsfehler für die Methankonzentration bleibt für den Kernbereich des Testfeldes unterhalb von 0,7 logarithmischen Einheiten, entsprechend einem Faktor 5. Angesichts einer Spannweite von $<4\mu\text{g/l}$ bis $7500\mu\text{g/l}$, also fast 4 logarithmischen Einheiten erscheint die Interpolationsgenauigkeit ausreichend.

Der Schätzfehler (Abbildung 9, Abbildung 10) für den Parameter Sulfat, für den eine Reichweite von 140 m (Abbildung 11) ermittelt wurde, beträgt in den größten Teilen des betrachteten Feldes weniger als 10% der Konzentration des anströmenden Grundwassers.

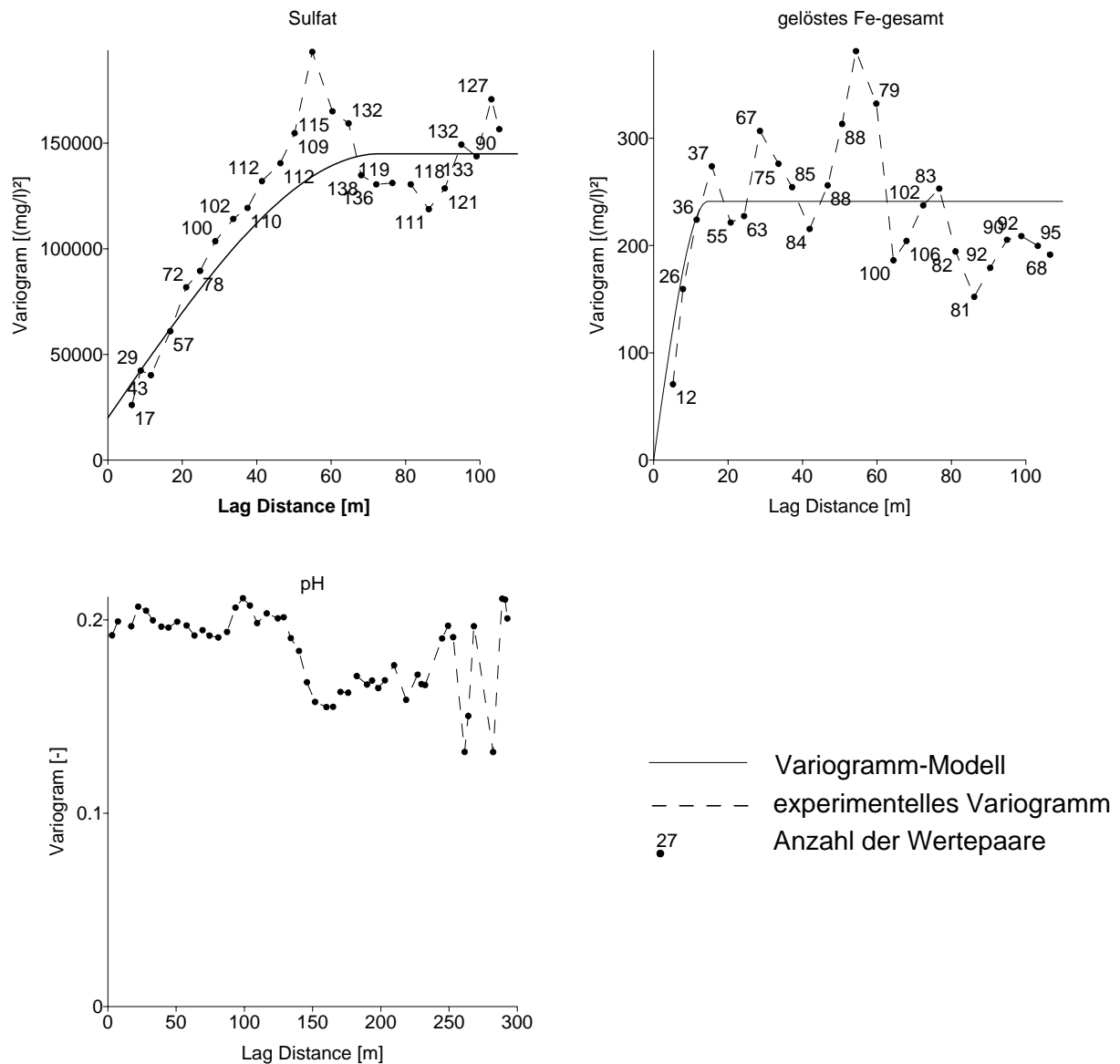


Abbildung 11: Variogramme der Grundwasserproben am Beispiel der Parameter Sulfat, gelöstes Fe_{tot} , Sulfat und pH.

Für den Parameter Alkalität in Aquiferen ohne BTEX-Herd fanden SCHAFMEISTER (1999) Korrelationslängen von 12 km bei Grundwasser aus dem Oderbruch und GOOVAERTS ET AL. (1993) von 9 km. Die Reichweite des Parameters Alkalität am Testfeld Zeitz beträgt mit 62 m weniger als 1% der o. g. Literaturwerte. Da das bei der Schadstoffmineralisation entstehende Carbonat bei der oben beschriebenen Calcitfällung aus der Lösung entfernt wird, ist der Parameter Alkalität nur über kurze Distanzen autokorreliert (Abbildung 9, Abbildung 10). Bei diesem Vergleich ist zu berücksichtigen, dass die zitierten Studien in einem großräumig-regionalen Maßstab durchgeführt wurden, wogegen die vorgestellte Arbeit eine Kontamination im eher lokalen Maßstab betrachtet. Vergleichswerte aus unkontaminierten oder kontaminierten Aquiferen auf der lokalen Skala sind uns jedoch nicht bekannt.

Zufällige Variablen (Korrelationslänge kann nicht angegeben werden). Bei der zweiten Gruppe ist mit den vorhandenen Daten keine räumliche Abhängigkeit der Kovarianz festzustellen. Sowohl Korrelationslängen, die deutlich kleiner sind als der Probenahmeabstand als auch Korrelationslängen, die wesentlich größer sind als das insgesamt betrachtete Testfeld, sind mögliche Ursachen, dass aus dem Variogramm keine räumliche Abhängigkeit abzuleiten ist. Für die Variablen, in denen die

Variogrammanalyse keine Korrelationslänge ermitteln konnte, entspricht im Variogramm-Modell der sill dem Nugget-Effekt C_0 , die Messwerte werden somit zu ortsunabhängigen Realisationen einer Zufallsvariablen. Kriging-Schätzwert und Kriging-Standardabweichung sind demnach auf dem gesamten Testfeld konstant (WACKERNAGEL, 1998). Interpolation, sei es mit Kriging oder anderen Verfahren, erscheint in diesen Fällen nicht sinnvoll.

Die geringen Veränderungen der Messwerte über das gesamte Testfeld, wie sie bei den Parametern Silicium, pH, Natrium und Magnesium auftreten, sind ein Hinweis darauf, dass ihre Korrelationslängen im Vergleich zum Testfeld Zeitz sehr groß sind. Da die betreffenden Parameter nicht in bedeutendem Umfang an den ablaufenden NA-Reaktionen beteiligt bzw. wie im Falle von pH gepuffert sind, unterliegen sie lediglich den Veränderungen der regionalen Hydrogeologie, die auf der Skala des Testfeldes Zeitz nicht aufgelöst werden kann. Es ist anzunehmen, dass die Korrelationslängen ähnlich hoch sind wie in Aquiferen ohne BTEX-Belastung, wo SCHAFMEISTER (1999) beispielsweise anhand von Grundwasseranalysen aus dem Oderbruch Korrelationslängen von 6 km für den Parameter Magnesium berichtet. Sie können daher in einem räumlich-zeitlich weitmaschigeren Netz erfasst werden als die Parameter mit kürzeren Korrelationslängen.

Auch für die Messgrößen Redoxpotential, gelöstes Mn_{tot} und gelöstes Fe_{tot} (Abbildung 11) ist aus der Variogrammanalyse keine Reichweite (Tabelle 8) zu bestimmen, die Messwerte unterliegen überdies einer starken Streuung, weshalb Korrelationslängen unterhalb der Probenahmeabstände vermutet werden. Im Falle des Redoxpotentials überlagern die Messunsicherheiten im Feld, die unter anderem auf die lange Ansprechzeit der Elektroden zurückzuführen ist, eine möglicherweise vorhandene räumliche Komponente, weshalb kein Variogramm-Modell angepasst werden konnte.

Tabelle 8: Ergebnisse der Variogramm-Modellierung für die Grundwasseranalysen.

	Modell	Sill	Reichweite [m]	Anisotropie [-]
elektr. LF	sphärisch	412000 ($\mu\text{S}/\text{cm}^2$)	>300	1,98
Calcium	sphärisch	9980 (mg/L^2)	>300	3
log (Benzol in mg/l)	sphärisch	645	300	3
log (Methan in mg/l)	sphärisch	1,16	110	2,9
Sulfat	sphärisch	132 000 (mg/l^2)	140	2,4
	nugget	20 000 (mg/l^2)		
Alkalität	sphärisch	66 000 (mg/l^2)	62	1,8
	nugget	28 000 (mg/l^2)		
gelöstes Fe_{tot}	sphärisch	241 (mg/l^2)	(30)	(2)

	Modell	Mittelwert	Standard-abweichung
Mangan	nugget	2,2 mg/l	2,0 mg/l
Redoxpotenzial	nugget	6 mV	134 mV
Silicium	nugget	7,1 mg/l	1,5 mg/l
pH	nugget	6,96	0,44
Natrium	nugget	50 mg/l	18 mg/l
Magnesium	nugget	60 mg/l	20 mg/l

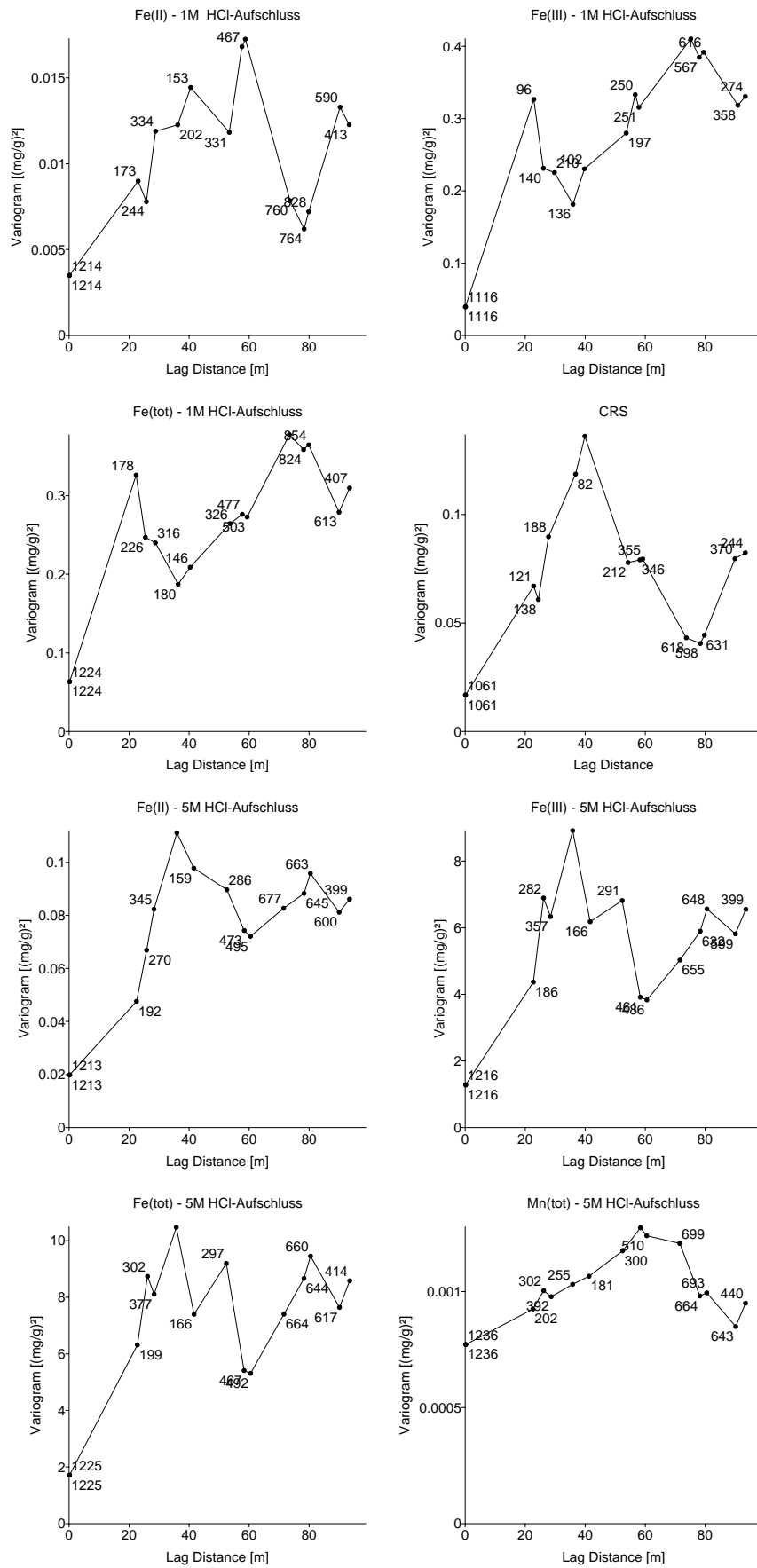


Abbildung 12: Variogramme der Festphasenanalysen. Die Zahlen geben die Anzahl der Wertepaare für den jeweiligen Variogrammtpunkt an.

Die Variogramme für die Eisen- und Schwefel-Bindungsformen in der Festphase (Abbildung 12) zeigen lediglich vom ersten zum zweiten Messpunkt einen deutlichen Anstieg, im weiteren Verlauf streuen die Werte sehr stark. Die verhältnismäßig geringe Streuung im Ursprung ist darauf zurückzuführen, dass die korrelierten Analysenergebnisse aus verschiedenen Tiefen innerhalb des kontaminierten Aquifers, jeweils aber derselben Bohrung stammen. Eine räumliche Abhängigkeit der Varianz ist folglich nicht zu erkennen, weshalb die Anpassung eines Variogramm-Modells und die Regionalisierung der erhobenen Festphasendaten wenig sinnvoll erscheint. Um wie viel dichter die Beprobung sein müsste, um räumliche Zusammenhänge zu erfassen, ist aus den vorhandenen Daten nicht abzuleiten.

Bei der Bestimmung von Schwermetallgehalten in Böden stieß WEBSTER (1998) ebenfalls auf die Problematik, dass die geostatistische Auswertung keine zufriedenstellenden Ergebnisse lieferte. Stattdessen werden andere Probenahmestrategien vorgeschlagen, die beispielsweise auf der Analyse von Mischproben beruhen. Leider ist es ungleich aufwändiger als im Oberboden, flächenmittlere Mischproben der Aquifer-Festphase zu gewinnen, was den Einsatz alternativer Erkundungsstrategien erfordert. Beispielsweise können durch den Einsatz reaktiver Tracer flächengemittelte Werte für die Oxidationskapazität der Festphase ermittelt werden (DETHLEFSEN et al. 2004).

Die vorgestellten Untersuchungen wurden exemplarisch am Testfeld Zeitz durchgeführt und die ermittelten Korrelationslängen sind nicht ohne weiteres verallgemeinerbar, da sie neben der Grundwasserfließgeschwindigkeit unter anderem von den jeweiligen Eingangskonzentrationen, den Schadstoffkonzentrationen und den Abbauprozessen abhängen. Unter Berücksichtigung standortspezifischer Randbedingungen können aus den Ergebnissen dieser Arbeit Anhaltspunkte für die Entwicklung von Probenahmestrategien abgeleitet und die Interpolationssicherheit im Rahmen der Qualitätssicherung überprüft werden. Es besteht Bedarf, ähnliche Studien an weiteren Aquiferen durchzuführen, um verallgemeinerbare Aussagen zu gewinnen. Die vorgestellte Vorgehensweise zur Beurteilung der Interpolationssicherheit ist auf andere Standorte anwendbar und stellt weder an Rechenkapazität noch Softwareausstattung besondere Anforderungen.

8.6 Danksagungen

Wir danken der Leitung des Projektes RETZINA und allen am Projekt beteiligten Personen und Institutionen für die gute Zusammenarbeit. Wir danken dem BMBF für die finanzielle Förderung des RETZINA-Projektes (BMBF-Förderkennzeichen 02WT0042). Zusätzliche Mittel wurden durch das UFZ im Rahmen des Forschungsschwerpunkts SAFIRA zur Verfügung gestellt. Besonderer Dank gilt dem Diplomanden Alexander Conrad sowie den studentischen Hilfskräften Melanie Brose und Dirk Pautlitz, die die immense Probenzahl bearbeitet haben.

9 Räumliche und zeitliche Variabilität der Schadstofffahne am BTEX-kontaminierten Standort in Zeitz/Sachsen-Anhalt

Zur Veröffentlichung in der Zeitschrift „Grundwasser“

Thorsten Wachter, Dirk Schäfer, Sibylle Grandel, Andreas Dahmke

9.1 Einleitung

Ob und wie natürliche Abbauprozesse bei der Sanierung von Altlasten im Rahmen von Monitored Natural Attenuation (MNA) berücksichtigt werden sollen, ist derzeit auf nationaler Ebene in der Diskussion. Die bislang zum Teil in Entwurfsfassung vorliegenden nationalen Regelwerke (ITVA 2003, HLUK 2003, LFW-BAYERN 2004) fordern zur Akzeptanz von MNA bei der Altlastensanierung eine stabile oder rückläufige Schadstofffahne, den quantitativen Nachweis des Schadstoffabbaus und eine Prognose der Zeitspanne bis zum Erreichen eines vorgegebenen Sanierungszieles.

Zumeist stehen für diese Entscheidungen, Nachweise und Prognosen nur wenige Bohrungen und Beprobungsintervalle zur Verfügung, so dass die mögliche räumliche und zeitliche Schwankungsbreite eines Messwertes schwer zu erfassen ist (CRUMBLING et al. 2001). Verantwortlich für die Messwerteschwankungen sind u. a. Heterogenitäten in Geologie und Hydrogeologie des Standortes, Unterschiede im geochemischen Umfeld oder die uneinheitliche Verteilung des Schadstoffes in der Schadensquelle. Die Interpolation der Daten, die zur Abgrenzung der kontaminierten Bereiche notwendig ist, wird durch Unkenntnis der Heterogenität ebenso erschwert wie die Identifikation langfristiger Fahnentrends, weil diese von natürlichen Schwankungen überlagert werden können. Deshalb ist die detaillierte Kenntnis des Ausmaßes dieser Messwerteschwankungen und deren Auswirkung auf die Interpretation der Ergebnisse eine bedeutende Voraussetzung für die Erstellung und Bewertung von Erkundungsergebnissen – beispielsweise Karten der Schadstoffkonzentration, Abbauraten oder zeitlichen Prognosen.

Aus Untersuchungen zur räumlichen Variabilität hydraulischer Parameter ist bekannt (z. B. SUDICKY 1986, MACKAY et al. 1986, SCHAFMEISTER & PEKDEGER 1989, WOODBURY & SUDICKY 1991, TEUTSCH 1992 oder VERECKEN et al. 2000), dass sie innerhalb weniger Meter um mehrere Größenordnungen variieren können. Nur wenige Arbeiten befassen sich mit der räumlichen Variabilität hydrogeochemischer Parameter an kontaminierten Standorten, beispielsweise MACINTYRE et al. (1998) an einem PAK-Schaden oder SCHREIBER & BAHR (1999) an einem BTEX-Schaden, bei dem innerhalb von 2 m in vertikaler Richtung Änderungen der Schadstoffkonzentration bis zum Faktor 10 000 auftraten.

Daneben haben auch zeitliche Veränderungen im Grundwasserfließfeld bedeutenden Einfluss auf die Ausbreitung der Schadstoffe und somit die Lage der Abstromfahne. Beispielsweise führten DAVIS et al. (1999) die im Laufe eines fünfjährigen Monitoringzeitraumes beobachteten Fluktuationen der BTEX-Konzentrationen auf jahreszeitliche Schwankungen des Grundwasserflusses zurück. WIEDEMEIER et al. (1995) und LEE et al. (2001) beschrieben Variationen in der Grundwasserneubildung als Ursache für eine Abnahme der Schadstoffkonzentrationen, GIEG et al. (1999) konnten die zeitliche Variabilität der hydrogeochemischen Parameter dem veränderten Niederschlagsgeschehen zuordnen. Zur Entscheidung über die Stabilität einer Abstromfahne muss unterschieden werden zwischen langfristigen Trends und dem Anteil der Variabilität, der durch zeitliche Schwankungen bedingt wird. Zur Identifikation der langfristigen Trends in der Abstromfahne gibt es statistische Methoden (US-EPA 2000), unter denen das nichtparametrische Verfahren des Mann-Kendall-Test (GILBERT 1987) weit verbreitet ist.

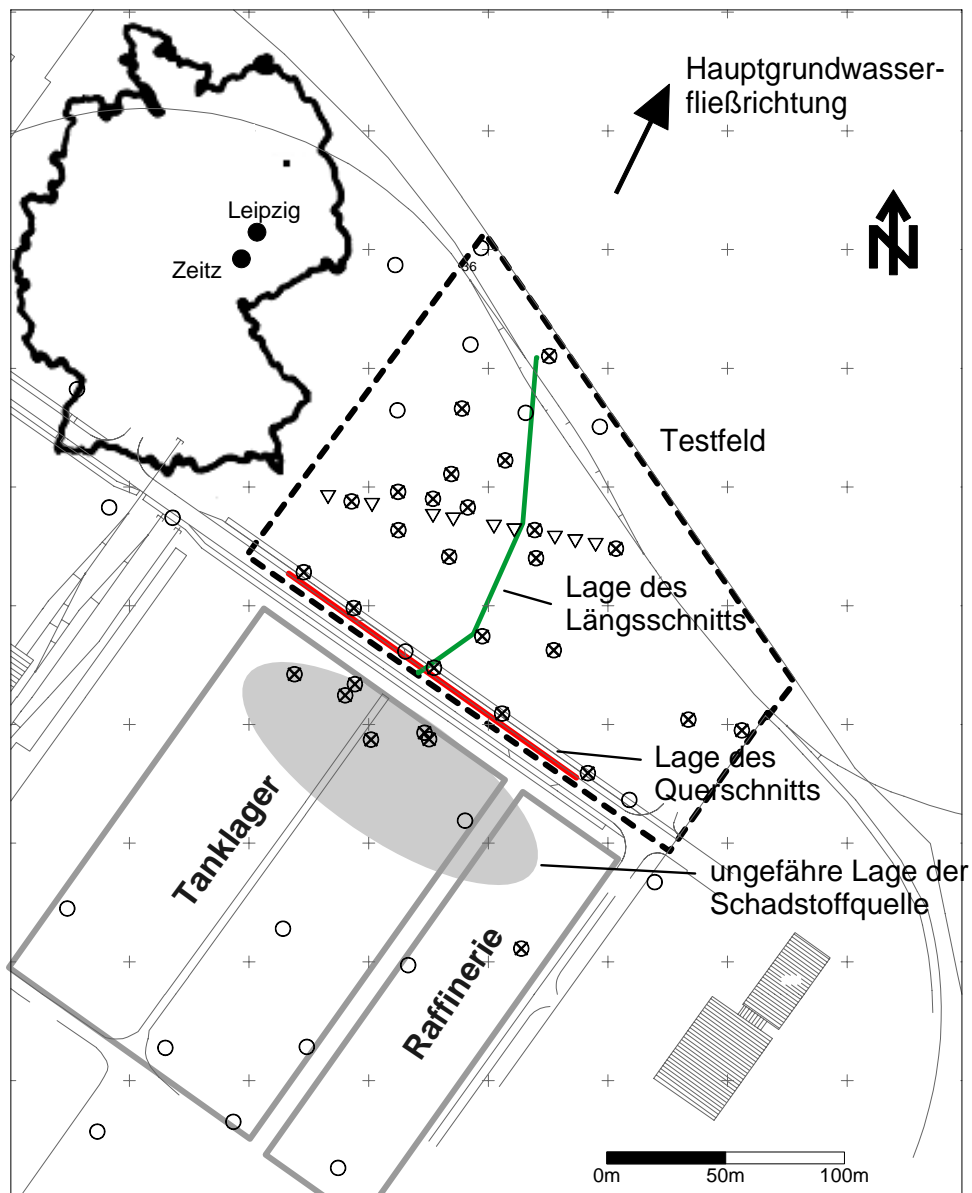
Noch gibt es in Deutschland kaum Erfahrungen bei der Umsetzung von MNA. Es bedarf daher systematischer Untersuchungen an Pilotstandorten über das Ausmaß der Variabilität geochemischer Parameter und darüber, mit welchen Unsicherheiten die zu erbringenden Nachweise behaftet sind.

Ziel dieser Arbeit ist es, (1) das Ausmaß der räumlichen und zeitlichen Variabilität der Fahne zu quantifizieren und (2) die Ungenauigkeiten für Schätzungen an einzelnen Punkten und bei der Integration zu ermitteln. Anhand der Ergebnisse soll abgeschätzt werden, ob und mit welcher Genauigkeit die in den Regelwerken geforderten Angaben zur Fahnenstabilität erfüllt werden können. Die Fragestellungen werden anhand von Daten untersucht, die in einer Feldstudie am BTEX-kontaminierten Testfeld in Zeitz/Sachsen-Anhalt erhoben worden sind. Dazu wird aufbauend auf einer räumlich-statistischen Charakterisierung hydrogeochemischer Parameter (WACHTER et al. 2004) die Schätzunsicherheit in der horizontalen Ebene mittels Kreuzvalidation ermittelt und so die Güte des gewählten Variogramm-Modells überprüft. Die Variabilität in vertikaler Richtung wird anhand von Tiefenprofilen entlang eines Längs- und eines Querprofils diskutiert und mit den Ergebnissen tiefenintegrierender Probenahme verglichen. Die zeitliche Variabilität wird anhand von Differenzenplots untersucht. Zur Charakterisierung des Fahnenzustandes werden die Ergebnisse des Mann-Kendall-Tests der Entwicklung der Fahnenfläche gegenübergestellt.

9.2 Material und Methoden

9.2.1 Standortbeschreibung

Der untersuchte Standort (Abbildung 13) liegt in der Nähe von Zeitz im Flusstal der Weißen Elster, ungefähr 40 km südöstlich von Leipzig. Die Verunreinigung von Boden und Grundwasser geht auf den Betrieb eines Hydrierwerkes zurück, das im Jahre 1990 geschlossen wurde. Der betrachtete Aquifer besteht aus sandigen und kiesigen glaziofluvialen Sedimenten des Quartär und Tertiär. Diese Arbeit befasst sich vorrangig mit dem oberen, weitgehend ungespannten Aquifer, in dem als Hauptschadstoff Benzol, untergeordnet Toluol, Ethylbenzol und Xylol vorliegen (Tabelle 9) und die in Nähe der Schadstoffquelle Gesamtkonzentrationen über 1 g/l erreichen. Das hydraulische Standortmodell, das aufgrund von Messungen der Grundwasserdruckhöhe und Tracerversuchen erstellt wurde, ergab eine mittlere Grundwasserabstandsgeschwindigkeit von 1 m/d bei einer Spanne von 0,2 – 2,7 m/d (GÖDEKE ET AL., 2004). Aufgrund intensiver Regenfälle im Sommer 2002 stieg der Grundwasserspiegel binnen weniger Monate um über einen Meter an, was sich auf die Lage der Abstromfahne und die Grundwasserfließrichtung auswirkte. Eine detaillierte Beschreibung von Geologie, Hydrogeologie und Geochemie des Testfeldes Zeitz geben GÖDEKE et al. (2004), SCHIRMER et al. (submitted) und WACHTER et al. (2004).



- 4" ID Messstelle
- ⊗ 4" ID Messstelle mit Multilevelprobenahmevorrichtung
- ▽ 2" ID Messstelle
- + Koordinatenkreuz der topographischen Karte

Abbildung 13: Lageplan des RETZINA-Testfeldes mit Angabe der Ende 2002 vorhandenen Grundwassermessstellen.

9.2.2 Geochemische Situation

Unter den am untersuchten Aquifer herrschenden anoxischen Bedingungen ist erwartungsgemäß die Nutzung der alternativen Elektronenakzeptoren Eisen(III) und Sulfat ebenso wie Methanbildung beim Schadstoffabbau zu beobachten. Infolge der Mineralisierungsprozesse treten im Grundwasser Eisen(II)-konzentrationen bis zu 60 mg/l auf (Tabelle 9), die ursprünglich hohen Sulfatkonzentrationen gehen auf Werte nahe der Nachweisgrenze zurück.

Tabelle 9: Überblick über wichtige Standortdaten zur Charakterisierung des Grundwasserschadens am Testfeld Zeitz.

Allgemeine Angaben zum Grundwasserschaden	
Fläche (Herd + Fahne)	ca. 15 ha
Fläche Testfeld	ca. 6 ha
Länge der Abstromfahne	unbekannt, geschätzt 500-1000m
Schadstoffmasse in der Schadstoffquelle	unbekannt
Immission in die Fahne	ca. 30 kg Benzol/d
Lage des Grundwasserspiegels	8-10 m unter GOK
Lithologie	fG-mG, untergeordnet mS
Grundwassermessstellen (Ende 2003 im oberen GWL)	87
Multilevelmessstellen	ca. 30
Grundwasserabstandsgeschwindigkeit	
nach hydraulischem Standortmodell (GÖDEKE et al. 2004)	0,2-2,7 m/d
nach Tracerversuchen (TEUTSCH et al. 2004)	0,5-2 m/d
Schadstoffkonzentrationen	
Benzol	bis 1100 mg/l
Toluol	bis 50 mg/l
Ethylbenzol und Xylole	bis 30 mg/l
Elektronenakzeptoren bzw. Reaktionsprodukte	
	mittlere Konzentration
Nitrat (Anstrom)	30 mg/l
Ammonium (in der Abstromfahne)	5 mg/l
Sulfat (Anstrom)	1200 mg/l
Sulfid (in der Abstromfahne)	bis auf wenige Ausnahmen nicht nachweisbar
1M HCl-extrahierbare Eisen(III)-Gehalte (arithm. Mittel)	0,4 mg/g Festphase
5M HCl-extrahierbare Eisen(III)-Gehalte (arithm. Mittel)	1,6 mg/g Festphase
gelöstes Gesamt-Eisen (in der Abstromfahne)	bis zu 60 mg/l
Methan	bis zu 20 mg/l

Die regional sehr hohen Sulfatkonzentrationen von etwa 1200 mg/l im anströmenden Grundwasser sind Folge des Abbaus von Braunkohle und der Oxidation sulfidischer Minerale in Braunkohle führenden Horizonten. Aufgrund von Bauschuttablagerungen auf dem rückgebauten Industriegelände weist auch das neugebildete Grundwasser hohe Sulfatkonzentrationen bis 1000 mg/l auf. Methanogenese ist am Standort Zeitz lediglich von untergeordneter Bedeutung für den Schadstoffabbau. Zwar belegten Isotopenuntersuchungen von Methan und Carbonat (FISCHER et al. 2004), dass BTEX-Abbau unter methanogenen Bedingungen im Zentrum des Grundwasserschadens und in der Abstromfahne stattfindet, dieselbe Arbeit zeigt aber auch, dass das entstandene Methan an den Rändern der

Abstromfahne mit anderen Elektronenakzeptoren zu Kohlendioxid oxidiert wird. In der Summe heben sich Bildung und Verbrauch von Methan daher weitgehend auf.

9.2.3 *Probenahme und Analytik*

Auf dem Testfeld stehen mehr als 60 Grundwassermessstellen zur Verfügung (Abbildung 13). Der Abstand zwischen den Messstellen beträgt im Allgemeinen rund 50 m, in einigen Fällen liegen die Messstellen nur 10 m auseinander. In 30 der Messstellen wurde eine herausnehmbare Vorrichtung zur tiefenhorizontierten Probenahme (SCHIRMER et al. 1995) installiert.

Die tiefenintegrierte Grundwasserprobenahme wurde mit einer Tauchpumpe (Grundfos[®] MP1, Grundfos, DK) durchgeführt, wobei die einschlägigen deutschen Regelwerke (DVWK Regel 128, 1992) und Normen (DIN 38402-A13 1985-12(A)) berücksichtigt wurden. Zur tiefenhorizontierten Probenahme waren die Multilevelpackersysteme mit luftdruckbetriebenen Doppelventil-Gasverdrängungspumpen ausgestattet, deren Funktionsweise in SCHIRMER et al. (1995) näher erläutert ist. Einzelheiten über Probenkonservierung und Analytik sind in WACHTER et al. (2004) und DAHMKE et al. (2004) zu finden.

Räumliche Variabilität und Schätzungenauigkeit

Die Qualität der Übereinstimmung interpolierter Daten mit der Wirklichkeit ist neben der Variabilität des Standortes selbst entscheidend von der Lage der Messstellen und deren Abstand voneinander sowie dem gewählten Interpolationsverfahren abhängig. Systematische Untersuchungen zum Einfluss von Interpolationsverfahren sowie Lage und Anzahl der Messstellen auf den Interpolationsfehler wurden beispielsweise von HORNBRUCH ET AL. (2003), SCHÄFER ET AL. (2004) und REED et al. (2004) anhand von Computersimulationen durchgeführt. Gegenüber Feldstudien hat dieser Ansatz den Vorteil, dass der Interpolationsfehler durch direkten Vergleich mit der simulierten Realität quantifiziert werden kann, wogegen er in Feldstudien nur abschätzbar ist. Die Studie von REED et al. (2004) berichtet bei Daten mit stark schiefen Häufigkeitsverteilungen von unzulänglichen Schätzungen mit Ordinary Kriging und empfiehlt die Anwendung von Quantile Kriging. Das Verfahren Quantile Kriging unterscheidet sich von Ordinary Kriging durch einen Datentransformationsschritt, der die Eingangsdaten auf Normalverteilung transformiert. Sämtliche in dieser Arbeit verwendeten Datensätze wurden im Voraus an eine Normalverteilung angepasst, weswegen die Daten von Benzol und Methan in logarithmierter Form diskutiert werden. Als Interpolationsverfahren wurde Ordinary Kriging unter Berücksichtigung der Anisotropie des Aquifers verwendet.

Zur Quantifikation der räumlichen Variabilität der Grundwasserparameter am Testfeld Zeit bestimmten WACHTER et al. (2004) räumlich-statistische Kenngrößen für die horizontale Ebene, die zur Interpolation genutzt werden und anhand derer die Güte der Interpolation überprüft wird. Die statistische Analyse stützt sich auf Daten, die im Dezember 2002 an 47 Grundwassermessstellen auf einer etwa 6 ha großen Fläche erhoben wurden. Dazu wurde an das experimentelle Variogramm der Messdaten ein sog. Variogramm-Modell angepasst. Als Modellfunktion wurde eine Kombination aus Nugget-Varianz zur Wiedergabe des ortsunabhängigen Anteils der Autocovarianz und einer sphärischen Funktion zur Beschreibung des mit dem Abstand zunehmenden Anteils der Autocovarianz gewählt. Weitere Details zur gewählten Vorgehensweise sind in WACHTER et al. (2004) (Kap. 8) zu finden. Die resultierenden geostatistischen Kenngrößen (Tabelle 10) wurden für die Interpolation der Daten mit Ordinary Kriging verwendet (MATHERON 1963). Für den Parameter pH, der keine räumliche Abhängigkeit der Autocovarianz aufweist, wurde auf die flächenhafte Darstellung verzichtet. Zur Überprüfung, wie gut das Modell die Ausgangsdaten wiedergibt, wird das Verfahren der Kreuzvalidation eingesetzt (z. B. SCHAFMEISTER 1999, WACKERNAGEL 1998). Dabei werden die Parameter des Variogramm-Modells (Tabelle 10) genutzt, um an der Stelle der Originalmesswerte einen Wert zu schätzen, wobei alle

umgebenden Messpunkte mit Ausnahme des zu prüfenden Wertes selbst verwendet werden. Sukzessive wird dieses für alle Messpunkte wiederholt, so dass sich für jeden Messpunkt die Güte der Schätzung angeben lässt. Die Kreuzvalidation wird für die Parameter Calcium, elektr. LF, Benzol, Sulfat und Alkalität durchgeführt. Beim pH-Wert wird aufgrund des Autokorrelationsverhaltens keine Verbesserung der Schätzung durch eine Interpolation erwartet, der Parameter Methan ist zur Klärung der NA-Prozesse am Standort Zeitz von untergeordneter Bedeutung, weshalb für diese beiden Parameter auf eine Kreuzvalidation verzichtet wurde.

Tabelle 10: Räumlich-statistische Kenngrößen Parameter der geochemischen Parameter Benzol, Sulfat, Alkalität, Calcium und pH-Wert in der horizontalen Ebene. (nach WACHTER et al. 2004, verändert).

	Variogramm- Modell	Sill	Range	Anisotropie
Calcium	sphärisch	9980 (mg/l) ²	>300	3
Elektr. LF	sphärisch	412000 (µS/cm) ²	>300	2
log (Benzol in mg/l)	sphärisch	2,8	300	3
Sulfat	sphärisch	132000 (mg/l) ²	140	2,4
	Nugget	20000 (mg/l) ²		
log (Methan in mg/l)	sphärisch	1,16	110	2,9
Alkalität	sphärisch	66000 (mg/l) ²	62	1,8
	Nugget	28000 (mg/l) ²		
pH	Nugget	Korrelationslänge >>300 m arithmetisches Mittel = 6,96 Standardabweichung = 0,44		

Prinzipiell sind die Verfahren der Variogrammanalyse und des Kriging auch für vertikale Schnittflächen oder dreidimensional für den kompletten Aquiferkörper möglich. Zwischen horizontaler und vertikaler Richtung besteht eine starke Anisotropie, da sich die Konzentrationen bei einer Mächtigkeit der kontaminierten Aquiferbereiche von etwa 1 m innerhalb weniger cm stark ändern können, wogegen die Korrelationslängen in Grundwasserfließrichtung im Bereich von 100 m liegen. In der Folge erscheint die Schätzung von Tiefenprofilen der Konzentration zwischen den einzelnen Messstellen nicht sinnvoll. Anstelle der Interpolation wird die Variabilität der Geochemie des Aquifers in vertikaler Richtung anhand jeweils eines Längs- und eines Querschnittes durch die Abstromfahne dargestellt. Entlang der Schnittlinien werden Tiefenprofile der Konzentrationen der Parameter Benzol, Sulfat, Alkalität, Methan, gelöstes Gesamt-Eisen, Calcium und pH-Wert diskutiert. Zur Gegenüberstellung der Ergebnisse zwischen tiefenhorizontierter und tiefenintegraler Probenahme wurde an einigen Messstellen nach der Beprobung im Dezember 2002 das Multilevelpackersystem ausgebaut, um dort tiefenintegrierende Grundwasserproben zu nehmen. Aus den Konzentrationen der tiefenhorizontierten Probenahme und der zugehörigen – mit einem Impellerflowmeter gemessenen - hydraulischen Leitfähigkeit (MikSYS 2001), lässt sich ein flussgewichteter Mittelwert c der Konzentration ermitteln.

$$c = \sum_i c_i \frac{\Delta z_i \cdot kf_i}{\sum_j \Delta z_j \cdot kf_j}$$

Gleichung 6

wobei c das flussgewichtete Mittel, und die mit i bzw. j indizierten Werte von c , kf , bzw. Δz den Messwert, die hydraulische Leitfähigkeit bzw. die Schichtmächtigkeit, bezogen auf die jeweilige Tiefenstufe i bzw. j , bedeuten.

Für den Grenzfall unendlich hoch aufgelöster Messwerte von Konzentration und hydraulischer Leitfähigkeit muss der flussgewichtete Mittelwert dasselbe Resultat wie die integrale Probenahme ergeben. Die Abweichungen zwischen den beiden Werten geben Hinweise auf die Variabilität in vertikaler Richtung. Die erforderlichen Daten aus tiefenintegrierender Beprobung, tiefenhorizontierter Beprobung und Flowmetermessung standen für die Messstellen Saf ZZ 2 (Schadstoffquelle), Saf ZZ 9 (Schadstoffquelle), Saf ZZ 18 (Randbereich Fahne), Saf ZZ 22 (nahe der Centerline) und Saf ZZ 23 (Fahnenrand) zur Verfügung. Für die Lage der Messstellen vergleiche Abbildung 4a.

Zeitliche Variabilität

Die zeitliche Variabilität der Abstromfahne wird anhand von Differenzenplots zwischen zwei Probenahmeereignissen diskutiert. Die quantitative Diskussion der zeitlichen Variabilität ist am besten anhand der Ergebnisse der Stichtagsbeprobungen von Mai und Dezember 2002 zu führen, da die Interpolation in beiden Fällen auf einem nahezu identischen Probenahmernetz beruht und so Abweichungen vermieden werden, die auf die während der Erkundung kontinuierlich wachsende Anzahl an Stützstellen zurückzuführen sind. Weil sich zwischen den beiden Probenahmen der Grundwasserstand deutlich verändert hat, werden neben den gemessenen Konzentrationen auch die Stoffmassen diskutiert, die sich zum jeweiligen Zeitpunkt in der Fahne befinden. Die Stoffmasse ist definiert als das Raumintegral über die Konzentration. Numerisch wird die Integration durchgeführt, indem zunächst in der horizontalen Ebene die Konzentrationen und die Grundwassermächtigkeiten mittels Kriging interpoliert und diskretisiert werden. Danach werden die diskretisierten Werte der Konzentration und der Grundwassermächtigkeit miteinander multipliziert. Das daraus resultierende Feld wird schließlich über die beiden horizontalen Raumrichtungen aufintegriert, um die Masse zu erhalten. Der wassergefüllte Anteil des Aquifervolumens wird durch Multiplikation mit einer Porosität von 0,3 berücksichtigt. Der Mittelwert der Konzentrationen ist der Quotient aus der Masse und dem Grundwasservolumen.

Zur Identifikation des Fahnenzustandes, ob also eine Abstromfahne schrumpft, sich ausbreitet oder stabil ist, ist der nichtparametrische statistische Mann-Kendall-Tests (GILBERT 1987) weit verbreitet und wird vom „Wisconsin Department of Natural Resources“ (WDNR 2003) und der amerikanischen Umweltbehörde (US-EPA 2000) empfohlen. Die Anwendung des Tests auf eine 7-jährige Zeitreihe an einem BTEX-kontaminierten Standort zeigte in 18 von 20 Realisationen (4 Messstellen und 5 Kontaminanten) eine stabile oder rückläufige Fahne und in keinem Fall eine sich ausbreitende Fahne an (MARTUS 2003). Der Test wertet die zeitliche Entwicklung der Konzentrationen an einzelnen Grundwassermessstellen aus, indem auf einem Arbeitsblatt (Tabelle 11) die Messwerte schrittweise miteinander verglichen und mit -1, 0 oder +1 bewertet werden, je nachdem, ob die Konzentrationen geringer, gleich groß oder größer sind als der entsprechende Vergleichswert. Die Summe über alle Vergleichsergebnisse ist die Maßzahl für den Mann-Kendall-Test. Pro Messstelle sollte die Zeitreihe mindestens vier Werte umfassen. Trotz der großen Anzahl der Messstellen in Zeit war diese Voraussetzung lediglich an 5 Grundwassermessstellen erfüllt, weil nur eine geringe Anzahl von Messstellen bereits zu Beginn der Standorterkundung zur Verfügung stand und im Laufe der Erkundung in einen großen Teil der Messstellen Multilevelprobenahmeverrichtungen installiert wurden. Letzteres

hatte zur Folge, dass ein Teil der Werte tiefenintegriert und ein anderer Teil tiefenhorizontiert vorlag und die Ergebnisse von der Auswertung ausgeschlossen werden mussten.

Tabelle 11: Arbeitsblatt für den Mann-Kendall-Test zur Bestimmung von Trends in der Abstromfahne (WDNR 2003).

	Ereignis 1	Ereignis 2	Ereignis 3	...	Ereignis 4	
Schadstoffkonzentration	Konzentration 1	Konzentration 2	Konzentration 3	...	Konzentration n-1	Summe innerhalb der Reihe
Vergleich zu Ereignis 1				...		
Vergleich zu Ereignis 2				...		
⋮					⋮	⋮
Vergleich zu Ereignis n-1						
Mann-Kendall Maßzahl						SUMME

Ist aus dem Mann-Kendall-Test kein signifikanter Trend abzuleiten, sollte zusätzlich der Variationskoeffizient, das Verhältnis von Standardabweichung zu arithmetischem Mittel, ermittelt werden. Ein nicht-signifikantes Ergebnis des statistischen Tests in Zusammenhang mit einem Variationskoeffizienten <1 ist als Indiz für eine stabile Fahne zu werten. Da der Test nur das Vorzeichen der Veränderung, nicht aber den Messwert selbst interpretiert, ist er sehr robust gegen Ausreißer (US-EPA 2000).

9.3 Ergebnisse und Diskussion

9.3.1 Räumliche Variabilität und Schätzungenauigkeit

Bei der Variogramm-Analyse des 47 Grundwasseranalysen umfassenden Datensatzes von Dezember 2002 wurden die räumlich-statistischen Parameter, die zur Interpolation der tiefengemittelten Analysenwerte mittels Kriging erforderlich sind, für die etwa 6 ha große Fläche ermittelt (Tabelle 10). Der Modellparameter range gibt dabei die Reichweite der räumlichen Autokorrelation an und ist ein Maß für den Mindestabstand der Messpunkte, wenn interpoliert werden soll. Ein reines Nugget-Modell, wie beim Parameter pH, zeigt an, dass im untersuchten Raumausschnitt keine räumliche Autokorrelation erkennbar war. In diesem Fall entspricht der Krigingschätzwert dem arithmetischen Mittel und das Maß für den Schätzfehler, die Krigingstandardabweichung, ist identisch mit der Standardabweichung.

Am Fahnenrand treten zwischen zwei benachbarten Messstellen Änderungen Veränderungen in der Benzolkonzentration um den Faktor 1000 auf, für die übrigen unmittelbar oder mittelbar am Schadstoffabbau beteiligten Parameter wie Sulfatkonzentration oder Alkalität lagen die Messwertveränderungen um den Faktor 10, Parameter wie Natrium, Chlorid oder Calcium veränderten sich erwartungsgemäß weniger stark. Eine detaillierte Diskussion der Ergebnisse der Variogramm-Analysen ist, neben geostatistischen Analysen weiterer geochemischer Parameter am Standort Zeitz, in WACHTER et al. (2004) zu finden.

Die Mittelwerte der Schätzfehler (Tabelle 12), die sich bei der Überprüfung der Kriging-Schätzwerte anhand der Kreuzvalidation ergaben, liegen bei allen Parametern unterhalb von 7% des jeweiligen arithmetischen Mittels der Messwerte. Dies bedeutet, dass die wahren Werte in nahezu gleichem Maße über- wie unterschätzt werden und sich die Schätzfehler nahezu herausmitteln (Abbildung 14).

Die Standardabweichung der Schätzfehler (Tabelle 12) ist ein Maß für die Vorhersagegenauigkeit und sie reicht von etwa 25% des Mittelwertes bei Calcium bis zu einem Wert von 1,26 bei der logarithmierten Benzolkonzentration, was delogarithmiert den Faktor 18 bedeutet. Die Standardabweichung der Schätzfehler ist in keinem Fall wesentlich geringer als die Standardabweichung der Messwerte (Tabelle 12). Dies bedeutet zunächst, dass die Vorhersagegenauigkeit durch das ortsabhängige Krigingverfahren

sich im statistischen Mittel nicht deutlich von einer ortsunabhängigen Schätzung unterscheidet. Erwartungsgemäß sind die Schätzfehler am Fahnenrand oder in Gebieten mit wenigen Stützstellen besonders hoch, weil dort entweder starke Konzentrationsgradienten auftreten oder über große Distanzen interpoliert bzw. extrapoliert werden muss (Abbildung 15). Bei der Festlegung der Isokonzentrationslinien im Bereich des Fahnenrandes führen die steilen Konzentrationsgradienten dazu, dass trotz der großen Schätzfehler verhältnismäßig geringe Lagefehler auftreten, weswegen für integrale Betrachtungen deutlich geringere Fehler erwartet werden, als sie bei der Vorhersage von Werten an einzelnen Punkten auftreten. Diese Erwartung bestätigte sich bei der Durchführung eines Immissionspumpversuches entlang einer 80 m langen Kontrollebene, bei dem die gemessenen Stofffrachten um weniger als 20% von den Frachten abwichen, die aus den Konzentrationen an 6 Punkten entlang der Kontrollebene vorhergesagt worden waren (WACHTER et al. in prep.).

Tabelle 12: Statistische Maßzahlen der Messwertverteilung und der Kreuzvalidation

	Messwerte		Kreuzvalidation	
	arithmetisches Mittel	Standardabweichung	Mittelwert der Schätzfehler	Standardabweichung der Schätzfehler
Calcium [mg/l]	325	86	5	82
log(Benzol) [-]	1.02	1.7	0.07	1.26
Sulfat [mg/l]	524	428	26	428
Alkalität [mg/l]	549	277	4	225
elektr. LF [μ S/cm]	1790	440	60	430

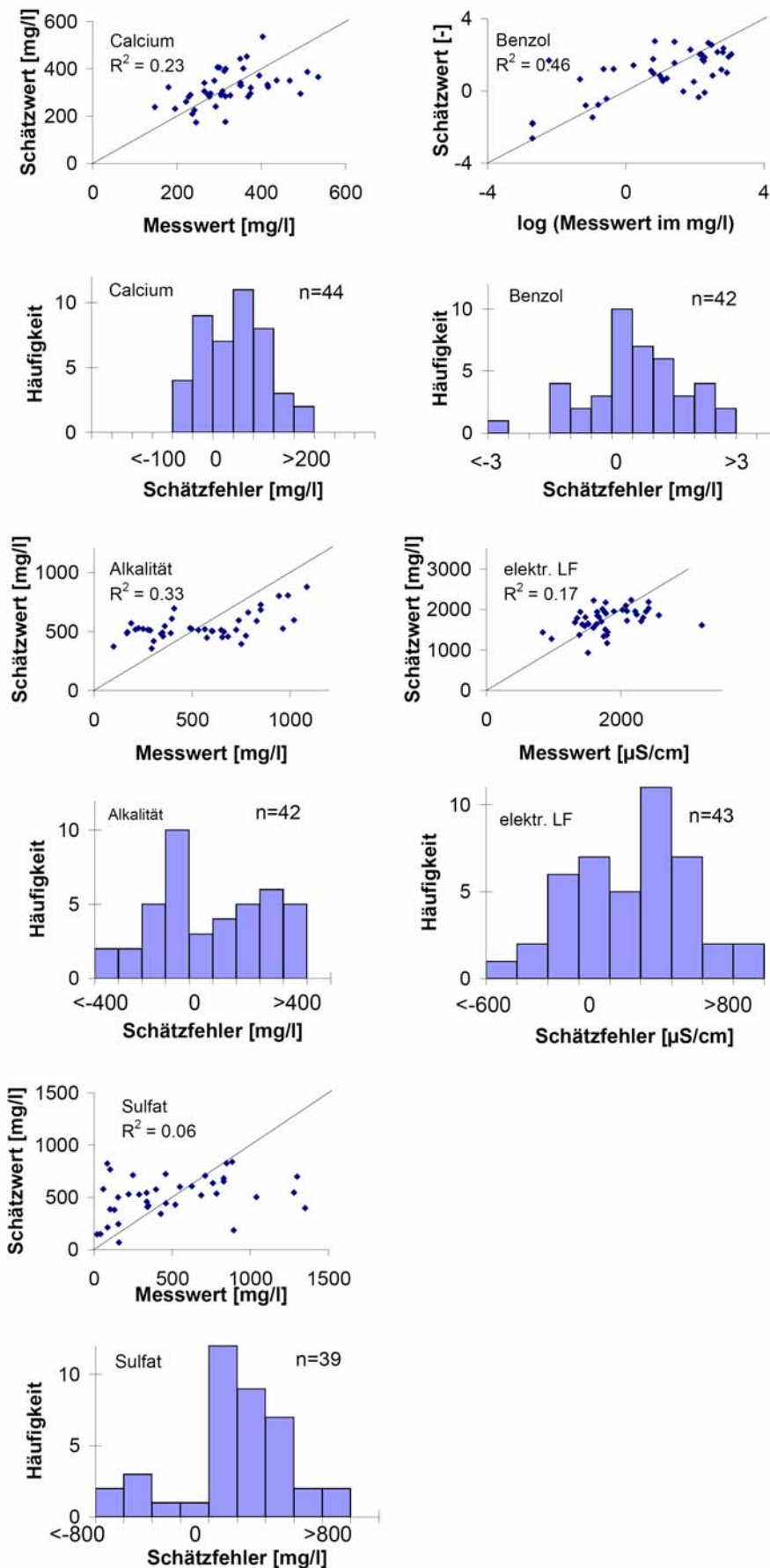


Abbildung 14: Kreuzvalidation der Messdaten von Dezember 2002. Dargestellt sind die geschätzten Werte gegen die Messwerte und die Häufigkeitsverteilungen der Schätzfehler.

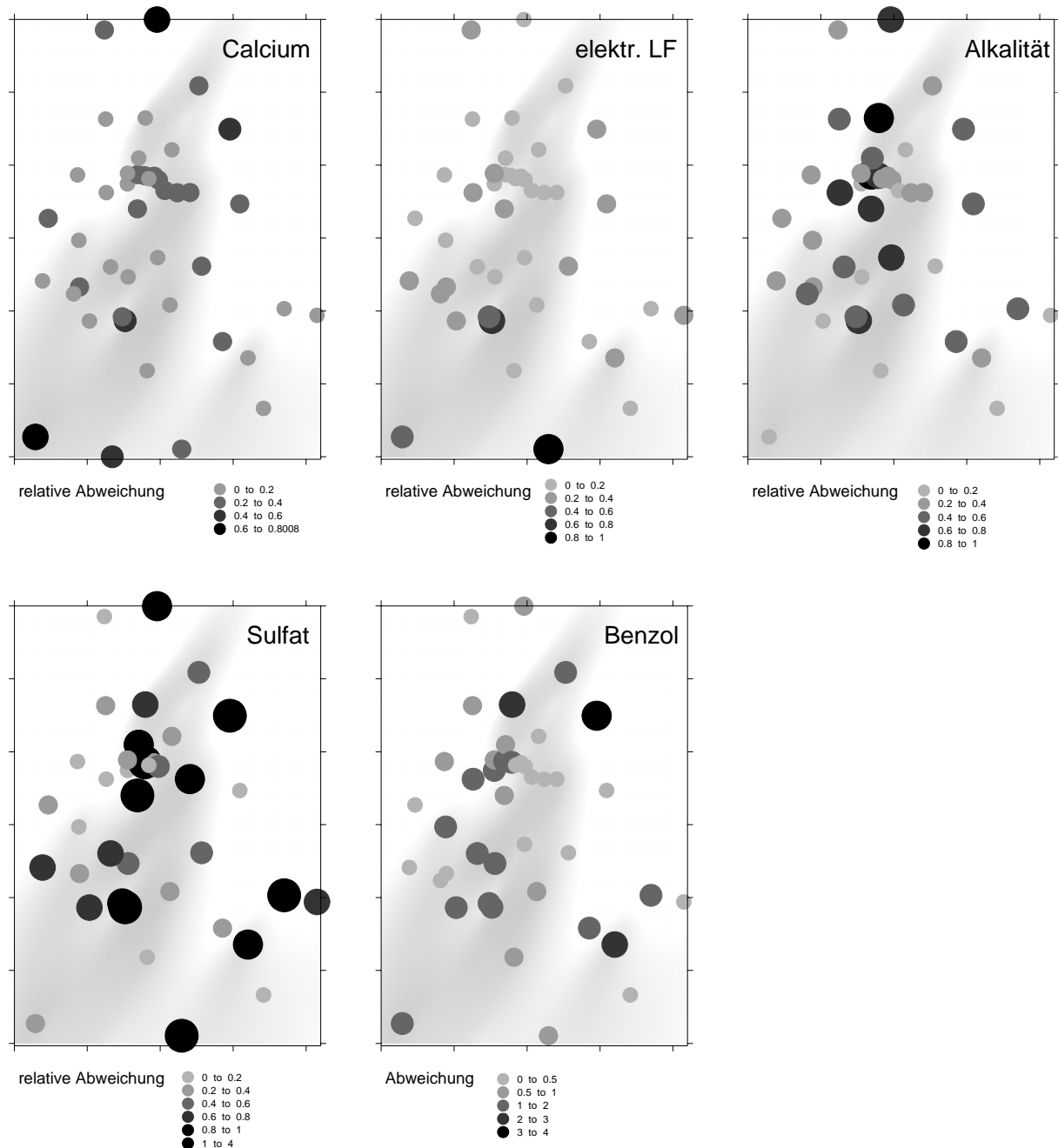


Abbildung 15: Grafische Auftragung der Schätzfehler, die bei der Kreuzvalidation auftreten. Für die Parameter Calcium, elektr. LF, Alkalität und Sulfat ist jeweils die Abweichung relativ zum Messwert aufgetragen, im Falle von Benzol ist der Betrag der logarithmierten Abweichung aufgetragen. Eine Abweichung von 1 bedeutet im Falle von Benzol also eine Abweichung des Schätzwertes vom Messwert um den Faktor 10. Mit zunehmender Abweichung wird die Punktdarstellung größer und dunkler. Zum Zwecke der Orientierung ist im Hintergrund jeweils die Benzolfahne abgebildet.

Ähnlich große Variationen der Messwerte wie in der horizontalen Ebene werden in einzelnen Tiefenprofilen der Konzentration beobachtet. Entlang der beiden Profilschnitte durch die Abstromfahne (Abbildung 16, Abbildung 17) betragen die größten Änderungen innerhalb eines Tiefenprofils 730 mg/l Sulfat an der Messstelle Saf ZZ 32 (Abbildung 17), 5,5 mg/l Methan an der Messstelle Saf ZZ 13 (Abbildung 17) und 610 mg Hydrogencarbonat/l für den Parameter Alkalität an der Messstelle Saf ZZ 47 (Abbildung 17). Die auftretenden Benzolkonzentrationen (Abbildung 16) reichen von Werten unter

0,1 mg/l bis 1160 mg/l. Die größten Veränderungen innerhalb eines Tiefenprofils betragen an der Messstelle Saf ZZ 2 600 mg/l und Faktor 1000 an der Messstelle Saf ZZ 32. Die geringsten Werte werden an den Fahnenrändern, an den Messstellen Saf ZZ 14 und Saf ZZ 1 (Abbildung 16), beobachtet. In beiden Schnitten (Abbildung 16, Abbildung 17) treten die maximalen Schadstoffkonzentrationen in der Nähe der Aquiferbasis auf. Dies steht zunächst im Widerspruch zu den physikochemischen Eigenschaften der BTEX-Aromaten, die leichter sind als Wasser und daher, wie z.B. von DAVIS et al. (1999) beschrieben, die Schadstoffkonzentrationen typischerweise mit zunehmender Tiefe geringer werden. Bioabbau, Volatilisierung und Übersichtung durch unkontaminiertes, neu gebildetes Grundwasser sind mögliche Ursachen für die beobachteten, mit der Tiefe zunehmenden Schadstoffkonzentrationen. Dass mikrobiologisch katalysierter Schadstoffabbau im Aquifer stattfindet, belegen Analyseergebnisse von FISCHER et al. (2004), die einen gegenüber dem unkontaminierten Aquifer erhöhten Anteil des leichteren an ^{12}C -Kohlenstoffisotopes bei den gelösten Carbonaten vorfanden. Die entgegengesetzt zur Schadstoffkonzentration mit der Tiefe rückläufigen Konzentrationen der Elektronenakzeptoren und die beständige Nachlieferung durch die Grundwasserneubildung sind ein weiteres Indiz, dass Bioabbau wahrscheinlich der maßgebliche Prozess ist, der eine Abnahme der Schadstoffkonzentration im oberen Teil des Grundwasserleiters bewirkt. Von untergeordneter Bedeutung erscheint dagegen die Volatilisierung der Schadstoffe, da die Schicht aus neu gebildetem Grundwasser ein Hemmnis für den Phasenübergang des Schadstoffes in die Gasphase ist.

Die Tiefenprofile der pH-Werte (Abbildung 16, Abbildung 17) weisen erwartungsgemäß geringere Schwankungen auf als die der bislang diskutierten Parameter. Mit Ausnahme einiger lokal erhöhter Werte liegt der pH-Wert im neutralen Bereich. Lediglich an der Messstelle Saf ZZ 2 werden auffällig niedrige pH-Werte zwischen 6,1 und 6,2 gemessen. Für Calcium treten Messwerte zwischen 210 und 470 mg/l auf (Abbildung 16, Abbildung 17), wobei die Werte innerhalb eines Tiefenprofils nur geringfügig voneinander abweichen. Da sowohl die niedrigsten – Saf ZZ 14 – als auch die höchsten – Saf ZZ 1 – Werte an gering kontaminierten Messstellen auftreten, können aus der Calcium-Konzentration keine Aussagen gewonnen werden, die für NA am Testfeld relevant sind. Die von MIKSYS (2001) mittels Impellerflowmeter erhobenen hydraulischen Leitfähigkeiten ändern sich erwartungsgemäß sehr kleinräumig (Abbildung 16, Abbildung 17) und schwanken auch innerhalb eines Tiefenprofils um mehr als drei Größenordnungen.

Tiefenhorizontierte Probenahmen haben am Testfeld Zeitz ermöglicht, vertikale Konzentrationsprofile von Schadstoffen und dem Elektronenakzeptor Sulfat zu erfassen. Der Prozess der dispersiven Nachlieferung von Sulfat aus unkontaminierten Aquiferbereichen und der Grundwasserneubildung wurde als bedeutender Prozess für den Schadstoffabbau am Standort Zeitz identifiziert.

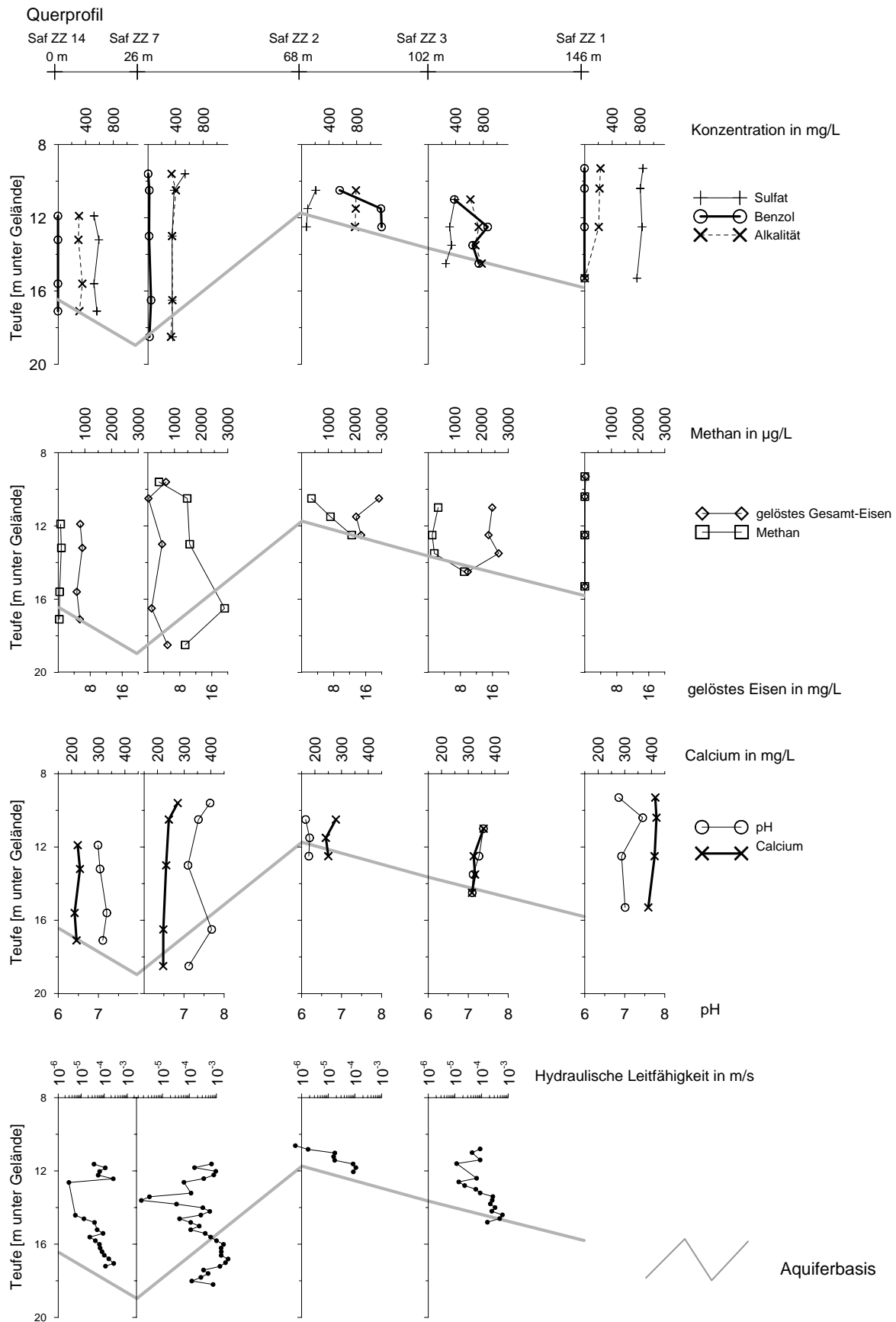


Abbildung 16: Tiefenprofile der Konzentrationen von Benzol, Sulfat, Alkalität, Methan, gelöstem Gesamt-Eisen, pH, Calcium sowie der hydraulischen Leitfähigkeit entlang eines Querprofils durch die Abstromfahne. Zu beachten ist die von Abbildung 17 abweichende Skalierung der Konzentrationsachse für gelöstes Gesamt-Eisen.

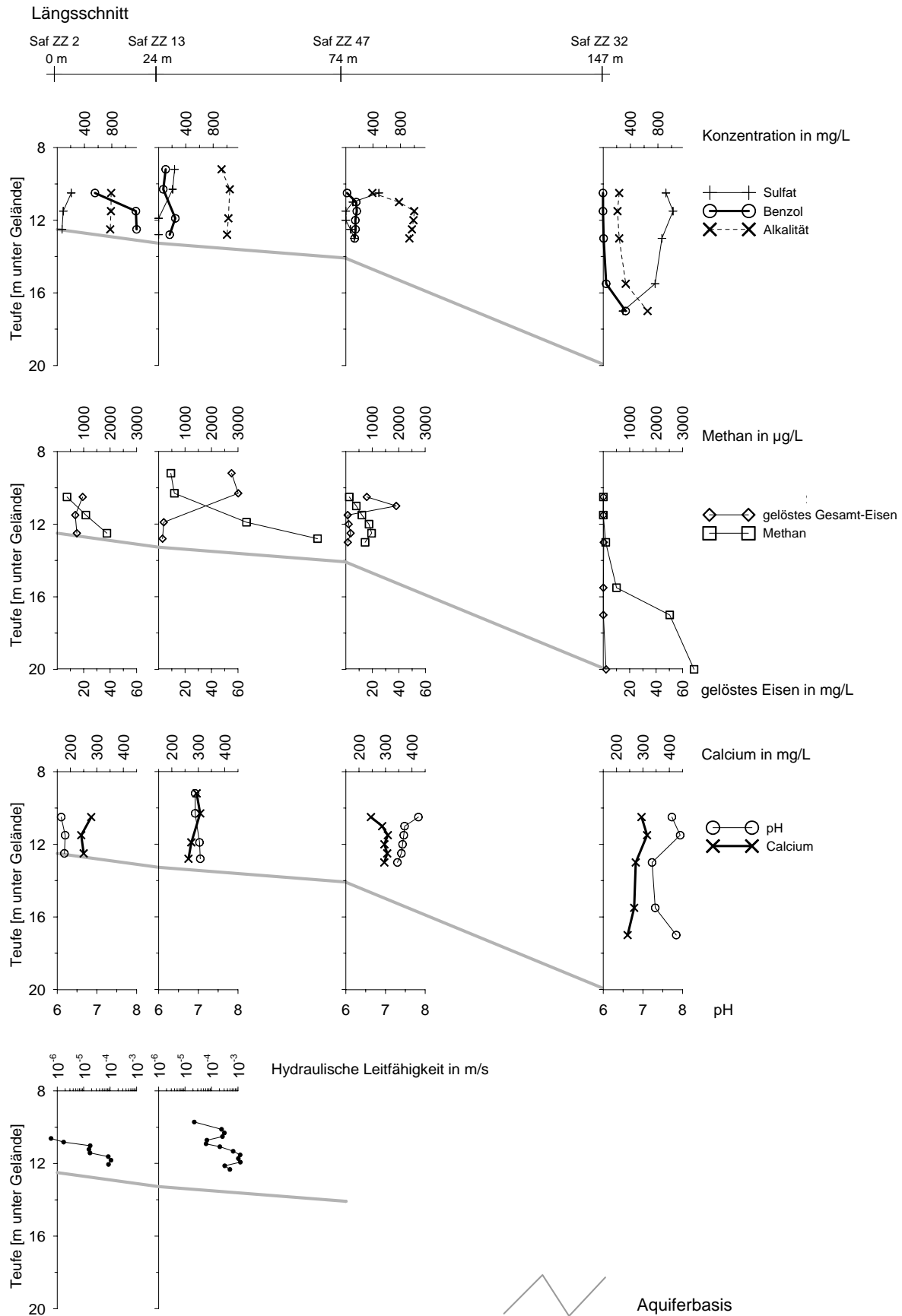


Abbildung 17: Tiefenprofile der Konzentrationen von Benzol, Sulfat, Alkalität, Methan, gelöstem Gesamt-Eisen, pH, Calcium sowie der hydraulischen Leitfähigkeit entlang eines Längsschnittes durch die Abstromfahne. Zu beachten ist die von Abbildung 16 abweichende Skalierung der Konzentrationsachse für gelöstes Gesamt-Eisen.

Vergleich der Konzentrationen aus integraler und tiefenorientierter Probenahme

Zwischen den berechneten flussgewichteten Mittelwerten und den Ergebnissen der integralen Probenahme treten – je nach Parameter - Maximalabweichungen zwischen etwa 50% bei el. Leitfähigkeit und Calcium-Konzentration und fast Faktor 20 bei der Benzolkonzentration auf (Tabelle 13). Dazwischen liegen die Maximalabweichungen der Konzentration an gelöstem Gesamt-Eisen, Sulfat und Wasserstoffionenkonzentration (Tabelle 13). Offensichtlich sind die Heterogenitäten im Aquifer so groß, dass die vertikale Auflösung von 1 m für die geochemischen Parameter und 20 cm für die hydraulische Leitfähigkeit nicht ausreichen, um zufriedenstellende Integrationsergebnisse zu erhalten.

Tabelle 13: Vergleich der Konzentrationen aus tiefenintegrierender Probenahme mit Konzentrationen, die aus tiefenorientierter Probenahme und hydraulischer Leitfähigkeit berechnet wurden.

		Sulfat	El. Leitfähigkeit	Benzol	Calcium	gelöstes Gesamt- Eisen	pH
Flussgewichtetes Mittel							
	Anzahl Mess- punkte	mg/l	µS/cm	mg/l	mg/l	mg/l	[-]
Saf Zz 2	3	116	1487	989	253	15	6,2
Saf Zz 9	2	46	1022	202	204	6,4	7,7
Saf Zz 18	4	417	1706	100	330	34	7,0
Saf Zz 22	3	606	2063	40	375	0,9	7,2
Saf Zz 23	5	286	1562	94	280	20	7,3
Integrale Probenahme							
		mg/l	µS/cm	mg/l	mg/l	mg/l	[-]
Saf Zz 2		620	2280	85	386	19	6,6
Saf Zz 9		k.A.	1454	11,3	241	10	6,6
Saf Zz 18		547	2020	114	333	17	6,7
Saf Zz 22		514	1960	139	355	0,2	6,7
Saf Zz 23		375	1777	105	268	17	6,8
Verhältnis integral : flussgewichtet							
		[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	Differenz [-]
Saf Zz 2		5,35	1,53	0,09	1,52	1,20	0,39
Saf Zz 9		k.A.	1,42	0,06	1,18	1,59	-1,07
Saf Zz 18		1,31	1,18	1,14	1,01	0,50	-0,26
Saf Zz 22		0,85	0,95	3,47	0,95	0,23	-0,49
Saf Zz 23		1,31	1,14	1,12	0,96	0,87	-0,56

9.3.2 Zeitliche Variabilität

Beim Vergleich der Isolinienplots der tiefenintegrierten Messwerte für Benzol, Sulfat, Alkalität und Methan (Abbildung 18, Abbildung 19) fällt auf, dass zwischen Mai und Dezember 2002 die Konzentrationen an Benzol, Alkalität und Methan tendenziell zunehmen und die Sulfatkonzentrationen zurückgehen. Die berechneten mittleren Konzentrationen (Tabelle 14) bestätigen diesen Eindruck. Als Konsequenz hoher Niederschläge im Sommerhalbjahr 2002 stieg der Grundwasserspiegel um mehr als 1 m von einer mittleren gesättigten Mächtigkeit von 1,38 m auf 2,56 m an. Die daraus resultierende Zunahme des Grundwasservolumens führte zu einer Verdünnung des kontaminierten Grundwassers in dem in Abbildung 18 und Abbildung 19 betrachteten 210*300 m großen Aquiferausschnitt. Trotz einer um etwa ein Viertel verminderten mittleren Benzolkonzentration steigt die Benzolmasse in der Folge von 2,6 auf 3,6 t an. Die Sulfatfracht erhöht sich erwartungsgemäß, bedingt durch die hohen Gehalte im neu gebildeten Grundwasser, um mehr als den Faktor 2,5. Ebenfalls erwartungsgemäß ist die Erhöhung der Menge an Alkalität aufgrund des erhöhten Wasservolumens. Die gesunkene Methanfracht erscheint vor dem Hintergrund höherer Gehalte des Elektronenakzeptors Sulfat plausibel.

Tabelle 14: Stoffmengen und mittlere Konzentrationen in der Fahne zu den Stichtagsbeprobungen im Mai und Dezember 2002, jeweils bezogen auf den in Abbildung 18 und Abbildung 19 gezeigten, 210*300 m großen Kartenausschnitt

	Grundwasservolumen m ³	Benzol über das betrachtete Aquifervolumen integrierte Masse in t	Alkalität	Sulfat	Methan
Mai 02	25 000	2,6	16,6	9,7	37
Dez 02	46 000	3,6	24,1	26,8	17
		über das betrachtete Aquifervolumen gemittelte Konzentration in mg/l			
Mai 02		103	670	390	1.5
Dez 02		77	525	583	0.37

Die veränderten hydraulischen Randbedingungen (Abbildung 20) führen neben der Verdünnung auch zu einer um wenige Grad stärker ostwärts gerichteten Grundwasserabstromrichtung und der Überströmung von Hochlagen des Grundwasserstauers im mittleren Bereich des Planausschnittes und somit zu einer insgesamt breiteren Abstromfahne (Abbildung 18, Abbildung 19). Infolge der veränderten Grundwasserabstromrichtung geht zwischen Mai und Dezember 2002 die Benzolkonzentration am westlichen Rand der Fahne zurück und nimmt am östlichen Rand zu. Die Differenzenplots (Abbildung 21) veranschaulichen diese Lageänderung der Abstromfahne.

Bei Benzol und Alkalität sind im Zentrum der ostwärts verlagerten Abstromfahne die größten Konzentrationszunahmen zu beobachten. An einzelnen Punkten wurden für Benzol Konzentrationszunahmen um mehr als den Faktor 1000 – entsprechend 3 logarithmischen Einheiten – beobachtet und auch bei den übrigen Parametern lag das Intervall der innerhalb von 6 Monaten an einem Messpunkt möglichen Konzentrationsveränderungen fast so hoch wie die Spanne der auf der Gesamtfläche beobachteten Messwerte (Tabelle 15). Zeitliche Variabilitäten in ähnlichem Ausmaß beobachteten auch LEVEN & DIETRICH (2004), die an einem Feldstandort binnen zwei Wochen Schwankungen der Konzentration polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe um den Faktor 100 feststellten.

Es wurde gezeigt, dass Konzentrationen an einzelnen Messstellen Veränderungen in ähnlichem Ausmaß wie im Raum unterliegen, weswegen ihre Quantifizierung zur Standortcharakterisierung auch genauso bedeutend ist wie die Erfassung der räumlichen Veränderungen.

Tabelle 15: Spannweiten der Messwerte und Extremwerte der zwischen Mai und Dezember 2002 aufgetretenen Konzentrationsveränderungen

	Beobachteter Wertebereich (Testfeld Zeit)		Maximale Veränderungen zwischen Mai und Dezember 2002	
	min	max	max Zunahme	max Abnahme
log(Benzol) in mg/l	< -2.7	3.1	3.1	2.43
Alkalität [mg/l]	< 1	1520	480	720
Sulfat [mg/l]	< 2	1930	1060	410
Methan [mg/l]	< 0.004	15.4	5.7	14.3

An der Messstelle Saf ZZ 6 im Anstrom des Grundwasserschadens (Abbildung 21) werden die Konsequenzen der veränderten hydraulischen Randbedingungen besonders augenfällig. Zwischen November 2000 und Dezember 2002 nehmen dort die Benzolkonzentrationen von über 100 mg/l auf weniger als 10 mg/l ab. Im Dezember 2002 wurde in der bis dahin anoxischen Messstelle Sauerstoff nachgewiesen, der die Reoxidation von Sulfiden und somit den Anstieg der Sulfatkonzentration und einen Rückgang des pH-Wertes induzierte. Der Prozess konnte nur an einer Grundwassermessstelle gefunden werden, weil er wegen der geringen Löslichkeit von Sauerstoff auf einen eng umgrenzten Randbereich beschränkt bleiben wird. Reoxidation von Sulfiden ist auch ein möglicher Grund für die oben beschriebenen niedrigen pH-Werte an der Messstelle Saf ZZ 2 (Abbildung 16, Abbildung 17).

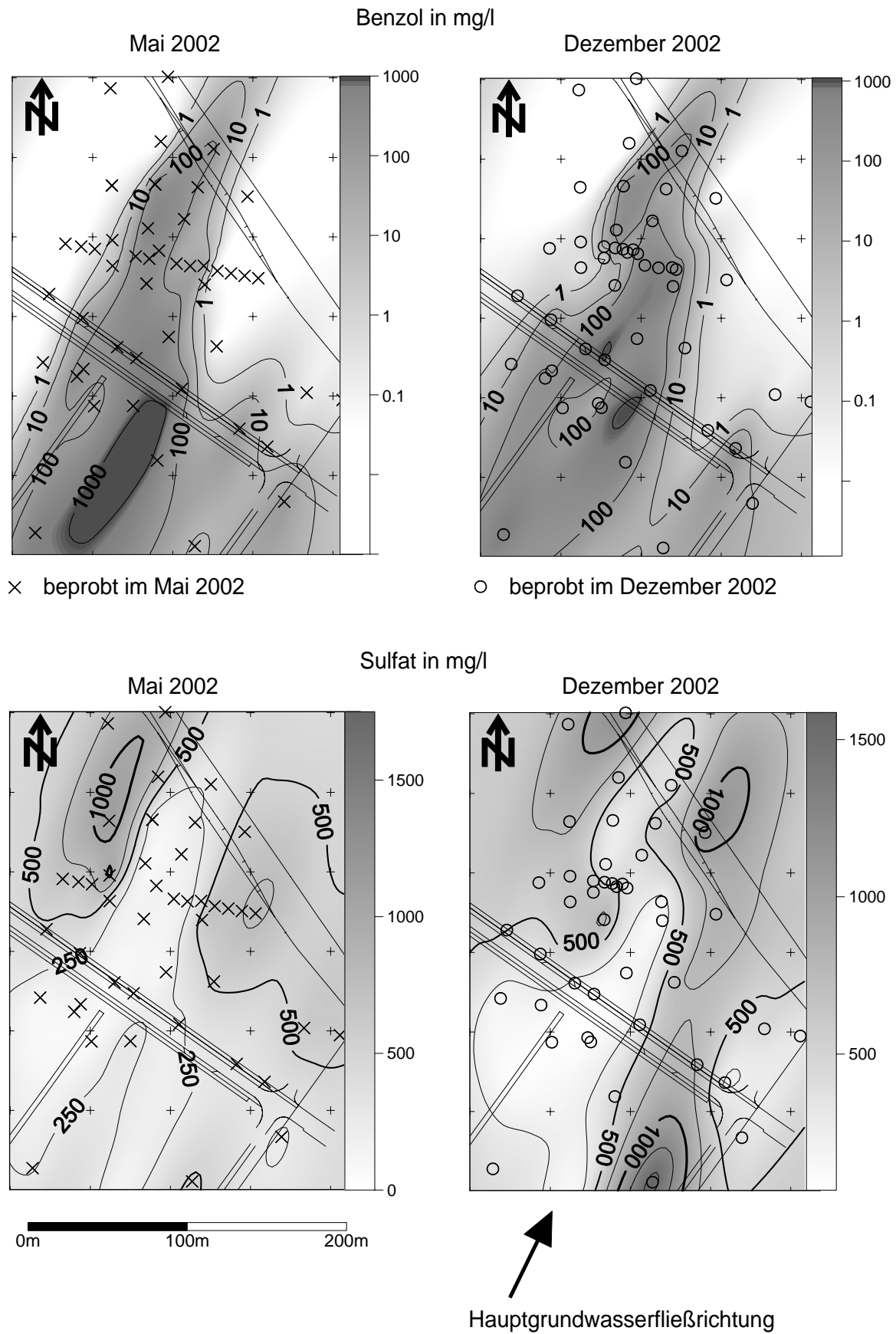


Abbildung 18: Contourplots (tiefenintegriert) für die Parameter Benzol und Sulfat in Mai und Dezember 2002.

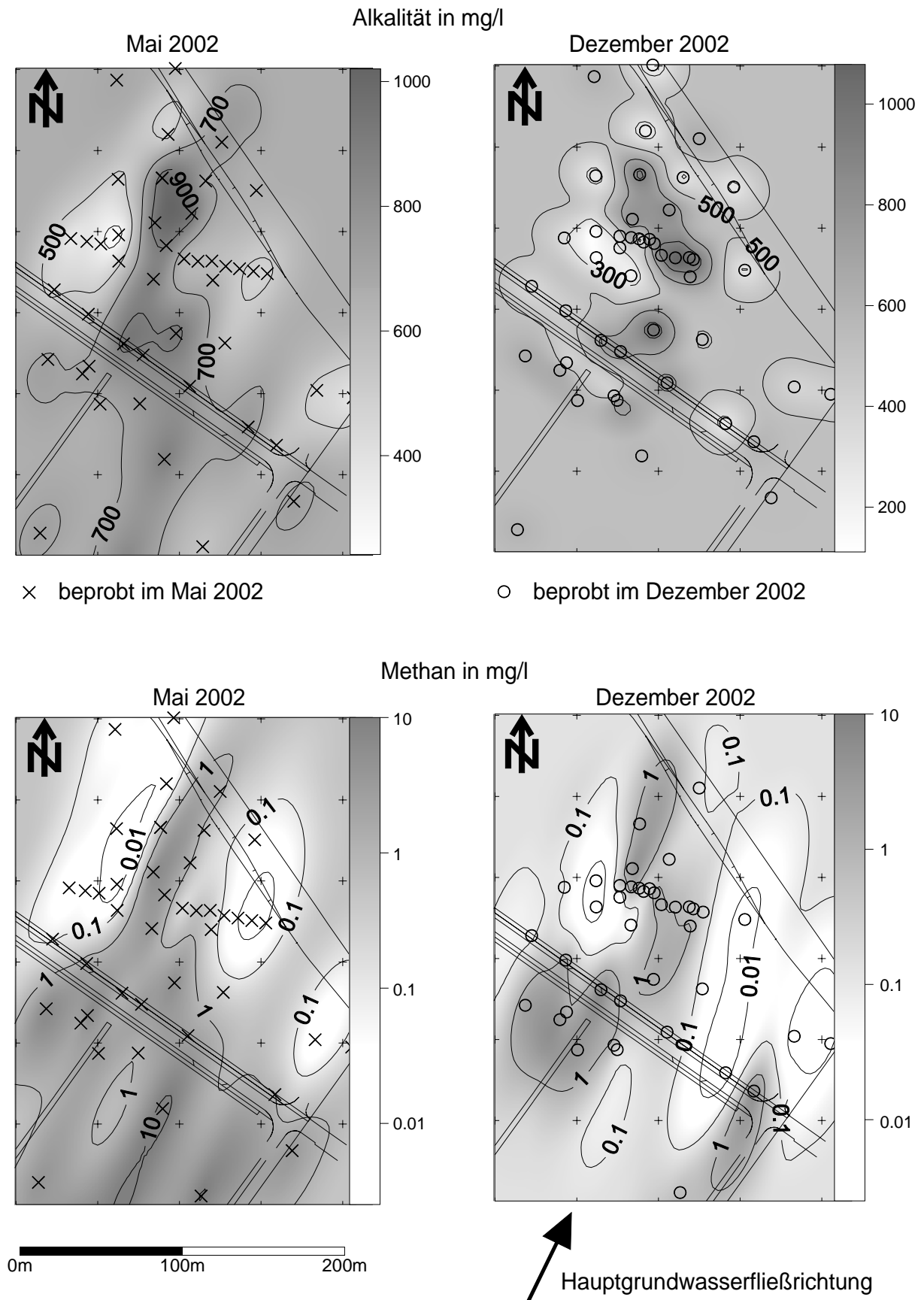


Abbildung 19: Contourplots (tiefenintegriert) für die Parameter Alkalität und Methan in Mai und Dezember 2002.

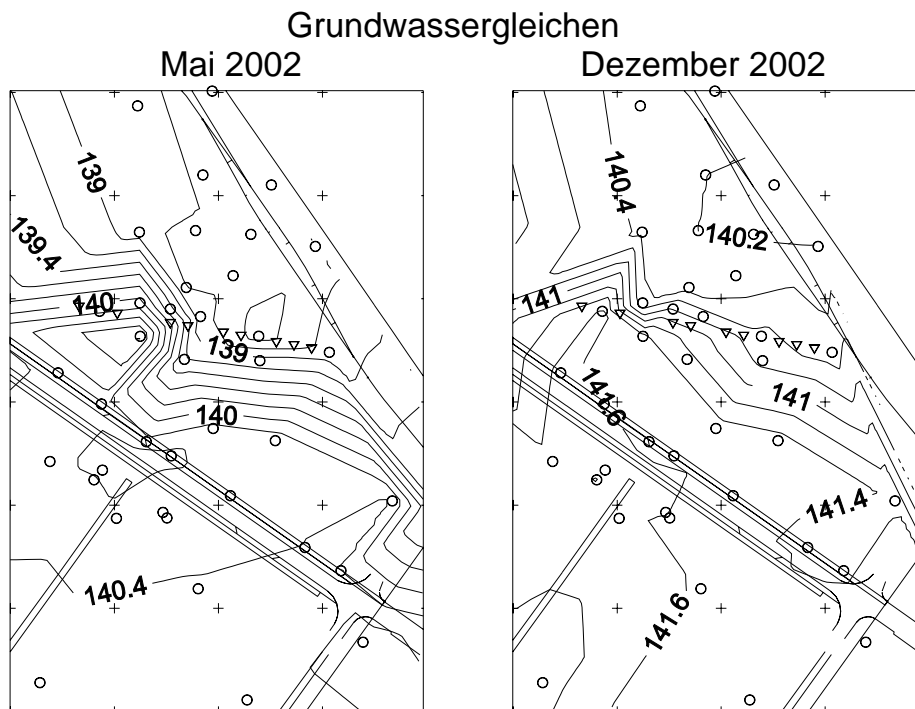


Abbildung 20: Grundwassergleichenpläne Mai 2002 und Dezember 2002

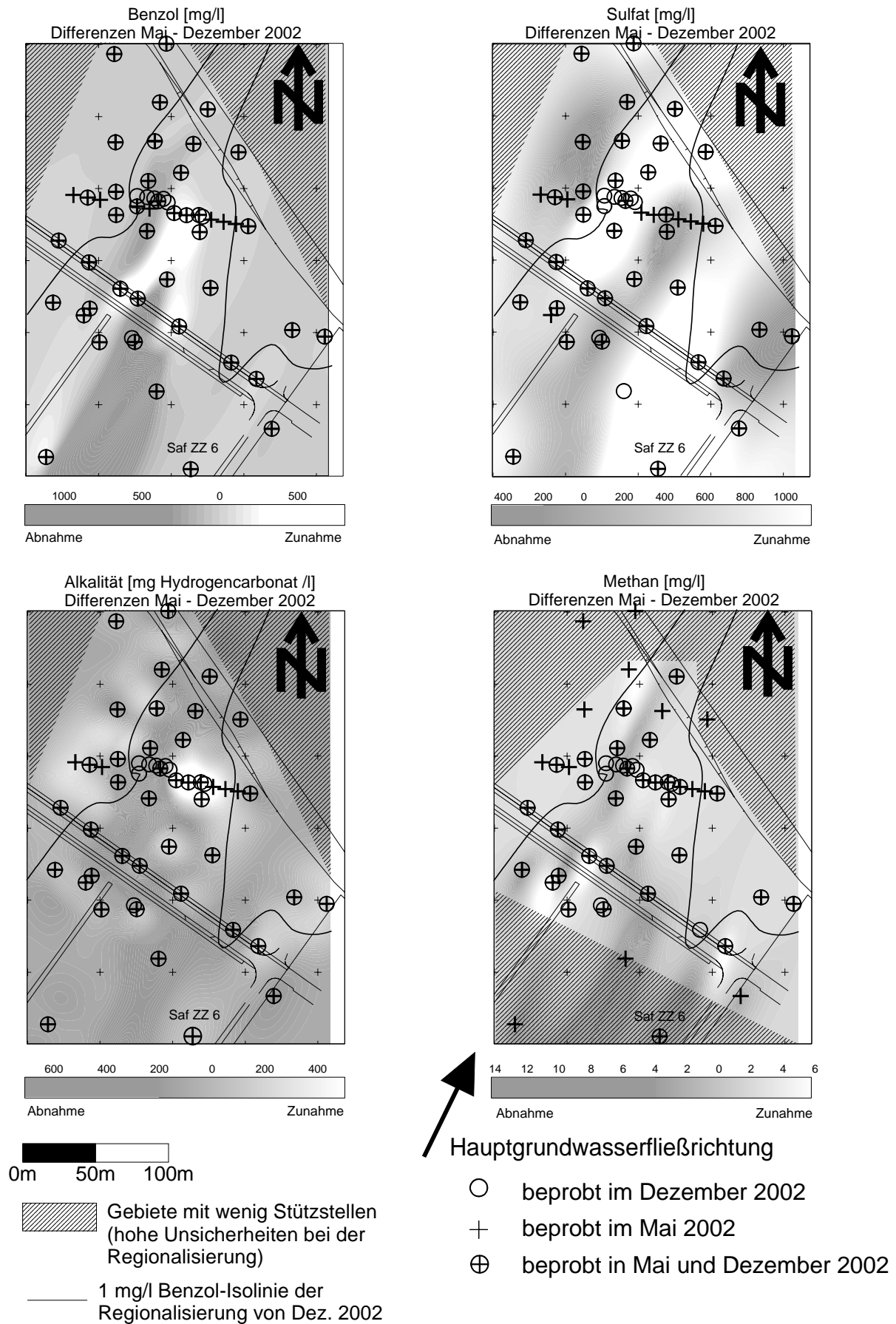


Abbildung 21: Veränderungen in den Konzentrationen zwischen Mai und Dezember 2002 für die Parameter Benzol, Sulfat, Alkalität und Methan.

Der Mann-Kendall-Test, der zur Bewertung der Fahnenstabilität an fünf Messstellen durchgeführt wurde, ergab in einem Fall eine rückläufige Fahne, eine sich ausbreitende Fahne an zwei weiteren Messstellen und an den übrigen beiden Messstellen eine stabile Fahne (Tabelle 16). Daraus konnte kein eindeutiger Trend in der Schadstofffahne abgeleitet werden. Da der Test nur die zeitliche Entwicklung der Konzentrationen bewertet, können die Testergebnisse lediglich als Hilfsmittel bei der Argumentation und keineswegs losgelöst von der Standortsituation betrachtet werden. Beispielsweise könnte eine systematische Konzentrationsverminderung, die allein durch die Entsiegelung der Oberfläche und die wegen der höheren Grundwasserneubildungsrate auftretende Verdünnung der Schadstoffkonzentration verursacht ist, dazu führen, dass der Test im Gegensatz zur Realität eine rückläufige Fahne anzeigt. Wegen der hydraulischen Situation am Standort Zeitz eignet sich der Test nicht um die Forderung der Regelwerke nach einer Aussage zum Fahnenzustand zu treffen. Der Test kann nur dann sinnvoll angewendet werden, wenn keine bedeutende zeitlich Variabilität vorhanden ist und vorhandene periodische Schwankungen, beispielsweise durch jährliche Beprobung zum selben Zeitpunkt, berücksichtigt werden.

Tabelle 16: Ergebnisse des Mann-Kendall Tests.

	Lage	Mann-Kendall-Kennzahl	Variationskoeffizient	Fahnentrend
Saf ZZ 1	Östlicher Fahnenrand	-2	0,72	stabil
Saf ZZ 2	Quelle	4	0,60	ausbreitend
Saf ZZ 3	Östlicher Fahnenrand	6	0,38	ausbreitend
Saf ZZ 7	Westlicher Fahnenrand	2	0,70	stabil
Saf ZZ 10	Westlicher Fahnenrand	-6	0,70	rückläufig

Im Gegensatz zu den widersprüchlichen Ergebnissen des Mann-Kendall-Tests blieb die Fläche, die mit >100mg/l Benzol belastet ist, zwischen Mai 2001 und Dezember 2002 annähernd konstant (Tabelle 17). Dieses Ergebnis spricht dafür, dass die Schadstofffahne am Standort Zeitz einen stabilen Zustand erreicht hat und diesen wahrscheinlich auch im Jahr 2000 bereits erreicht hatte. Die dort ermittelte geringere Fahnenfläche (Tabelle 17) darauf zurückzuführen, dass in einem großen Teil der Abstromfahne im Jahr 2000 noch keine Grundwassermessstellen bestanden. Die Größe der Fahnenoberfläche ist unempfindlicher gegenüber zeitlichen Schwankungen als die Beurteilung von Trends an einzelnen Punkten und scheint daher als Kriterium zur Bewertung langfristiger Fahnentrends besser geeignet als der Mann-Kendall-Test.

Tabelle 17: Fläche der Benzolfahne bei vier Stichtagsbeprobungen während der Phase der Standorterkundung

	Anzahl Probenahmepunkte	Fläche mit einer Benzolkonzentration	
		> 1mg/l [m ²]	> 100mg/l [m ²]
November 2000	25	30800	7800
Mai 2001	29	41400	13600
Mai 2002	46	34700	13600
Dezember 2002	47	35000	13200

9.4 Zusammenfassung und Fazit

Bei der Betrachtung von Messwertveränderungen einer 47 Messpunkte umfassenden Stichprobe auf dem ca. 6 ha großen Testfeld und 2 Profilschnitten mit insgesamt 8 Tiefenprofilen traten in allen Raumrichtungen insbesondere am Fahnenrand steile Konzentrationsgradienten (Abbildung 18, Abbildung 19) auf. Bei Elektronenakzeptoren und Reaktionsprodukten wie Sulfat und Alkalität oder dem Schadstoff Benzol lagen die maximalen Konzentrationsänderungen zwischen zwei benachbarten Messpunkten im Bereich der doppelten Standardabweichung. Veränderungen im gleichen Ausmaß traten auch zwischen zwei Stichtagsbeprobungen an derselben Messstelle auf. Dies bedeutet, dass an räumlich oder zeitlich benachbarten Messpunkten die Messwerte mit Ausnahme weniger Extremwerte genauso weit auseinander liegen können wie Werte von Messstellen beliebiger Lage auf dem Testfeld.

Konsequenz der Messwertschwankungen ist, dass Konzentrationen an einzelnen Punkten nur ungenau vorhergesagt werden können. Als Maß der Schätzunsicherheit diene die mit dem Verfahren der Kreuzvalidation ermittelte Standardabweichung der Schätzfehler. Sie lag für den Parameter Calcium mit etwa 80 mg/l bzw. 25% der mittleren Konzentration am niedrigsten und am höchsten für die logarithmierte Benzolkonzentration, wo die Schätzungen mit einem Standardfehler von mehr als einer logarithmischen Einheit, also über Faktor 10, behaftet sind.

Da die Schätzfehler der tiefenintegrierenden Messungen annähernd normalverteilt um den Nullpunkt (Abbildung 14) sind, werden sie bei der Ermittlung integraler Größen wie Massenflüssen (Tabelle 14) oder Flächen (Tabelle 17) und bei der Abgrenzung kontaminierter gegen unkontaminierte Bereiche weitgehend eliminiert. Die Integration der Messwerte über die Tiefe führte zu Abweichungen von den tiefenintegrierenden Messwerten, die zwischen Faktor 0,5 für elektr. Leitfähigkeit und Faktor 20 für Benzol betragen. Zur quantitativen Beschreibung der Tiefenverteilung erscheint der Probenahmeabstand von 1 m in vertikaler Richtung daher zu weit. Die tiefenhorizontierte Probenahme war aber unerlässlich, um aus den Tiefenprofilen der Konzentration Rückschlüsse auf die NA-Prozesse zu ziehen, beispielsweise um die Bedeutung der Nachlieferung von Elektronenakzeptoren, Volatilisierung und mikrobieller Aktivität für den Schadstoffabbau abzuschätzen.

Die Forderung nach Kenntnis über die „räumliche und zeitliche Verteilung/Ausbreitung der Schadstoffe“ (LFW-BAYERN 2004) kann für den Standort Zeitz als erfüllt gelten, wenn seitens der Aufsichtsbehörden die diskutierten Schätzunsicherheiten akzeptiert werden.

Das Kriterium der Stabilität der Fahne ist gemäß ITVA-Entwurf dann erfüllt, wenn die Schadstofffahne sich „im Rahmen der natürlichen Fließbedingungen“ (ITVA 2003) nicht weiter ausdehnt. Wenn langfristige Trends durch starke natürliche Schwankungen überdeckt werden, ist der Mann-Kendall-Test nicht als Testmethode geeignet. Wie gezeigt wurde, waren natürliche Schwankungen der Grund dafür, dass der Test am Standort Zeitz kein verwertbares Ergebnis lieferte.

Besser geeignet zur Beurteilung des Fahnenzustandes erscheint die Fahngeometrie, denn unabhängig von der zeitlichen und räumlichen Variabilität konnte eine annähernd konstante Fahnenoberfläche festgestellt werden (Tabelle 17).

Standorte, an denen wie am Testfeld Zeitz ausgeprägte Variabilitäten der Fahne auftreten und an denen deswegen die quantitative Beschreibung der NA-Prozesse und der Fahnenstabilität problematisch sind, sollten keinesfalls von der gezielten Nutzung der NA-Prozesse bei der Altlastensanierung ausgeschlossen werden. Beobachtungen zeigen, dass jahreszeitliche Schwankungen der Grundwasseroberfläche einen positiven Einfluss auf NA von BTEX haben können (z.B. PROMMER et al. 1998). Beispielsweise können Minerale, die reduzierte Eisen- und Schwefelspezies enthalten, bei niedrigen Grundwasserspiegeln durch den Sauerstoff der Bodenatmosphäre oxidiert werden und in Form von $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ Oxidationskapazität speichern, die nach einem erneuten Anstieg des

Grundwasserspiegels für NA-Prozesse zur Verfügung steht (MARTUS 2003). Eine solche Reoxidation, wenngleich für gelöste Eisen(II)-Spezies, wurde auch von VROBLESKY & CHAPELLE (1994) berichtet.

Wegen der großen Spanne an Messwerten, die an einer Messstelle innerhalb kurzer Zeiträume auftreten können, erscheint das Überwachen von Prüfwerten und der Stabilität der Abstromfahne an einzelnen oder wenigen Messstellen – sog. compliance wells – keine geeignete Methode für die Überprüfung des Erfolges von NA zu sein.

9.5 Danksagung

In erster Linie danken wir dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) für die finanzielle Förderung des Projektes RETZINA unter der Förderkennziffer 02 WT 0042. Weiterhin danken wir unseren Kooperationspartnern vom Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH und dem Zentrum für Angewandte Geowissenschaft der Universität Tübingen und der ZSG – Zeitzer Standortgesellschaft - für die hervorragende Zusammenarbeit.

10 Quantification of Contaminant Decay During NA Assessment – a Comparison of Methods at a BTEX-contaminated Site in Zeitz/Saxony-Anhalt

Zur Veröffentlichung in der Zeitschrift „Environmental Geology“

Thorsten Wachter, Michael Dietze, Marcella Sodde, Dirk Schäfer, Andreas Dahmke

10.1 Introduction

BTEX-contamination is an ubiquitous and well-studied groundwater quality problem. Numerous investigations describe that BTEX are degraded under natural conditions, which is referred to as “Natural Attenuation” (NA) and the major pathways of BTEX-biodegradation have been identified in the past 25 years (e.g. BAEDECKER & BACK 1979, VOGEL & GRBIC-GALIC 1986). By US-EPA, Monitored Natural Attenuation (MNA) has been accepted as an “option that should be evaluated with other applicable methods” (US-EPA 1999). The U.S. EPA directive as well as the recently presented draft versions of guidelines in Germany (e.g. HLUK 2003, ITVA 2003) demand a thorough site assessment to provide reliable data for the decision about MNA as a remedy. The second line of evidence in the US-EPA guideline implies the quantification of the “rates of contaminant sorption, dilution, or volatilization, or (...) the rates of biological degradation processes occurring at the site” (US-EPA 1999). The ASTM Standard Guide for Remediation of Groundwater by Natural Attenuation at Petroleum Release Sites (ASTM 2004) also identifies site-specific attenuation rates as a secondary line of evidence of the occurrence and rate of NA. So, for assessing NA, the quantitative description of the contaminant decay must be part of every site investigation.

Numerous methods for deriving site-specific attenuation rate constants based upon observed plume concentration trends are described in the literature (e.g. NEWELL et al. 2002, WIEDEMEIER et al. 1999, US-EPA 1998). Depending on the type and amount of data available and the degradation rate of interest, different approaches for determination can be applied (Tabelle 18). One of the most commonly used methods to determine the degradation of an organic compound involves the use of an exponential decay relationship resulting in first-order decay rates. However, it is known that the procedure is not appropriate (1) at high substrate concentrations, (2) when substrate concentrations exceed toxic thresholds, (3) when more than one substrate is limiting microbial degradation rates, and (4) when microbial populations are actively expanding or decreasing (CHAPELLE et al. 1996). Despite these limitations, the majority of analytical and numerical models incorporate a first-order expression to estimate biodegradation (SUAREZ & RIFAI 1999, WIEDEMEIER et al. 1999) and it is the only approach presented in detail in US-EPA (1998), whereas in the guideline for performance monitoring of MNA (US-EPA 2004) it is explicitly mentioned that first-order decay rates often suffer from significant uncertainty regarding the applicability of the assumptions required and the limited data from the site.

Tabelle 18: Overview of the methods applied for determination of contaminant decay

	Method		source
first-order rates of contaminant decay	degradation rate from concentration vs. distance plot	equation 1	e.g. US-EPA (1998)
	conservative tracer method	equation 1, concentrations corrected with equation 2	WIEDEMEIER et al. (1996)
first-order rates of biodegradation	Based on advection-dispersion-equation (1D, stable plume)	equation 3	BUSCHEK & ALCANTAR (1995)
	Degradation rate from mass flux vs. distance plot	equation 1, mass fluxes instead of concentrations	cf. concentr. vs. distance
Instantaneous-reaction analytical model	Instantaneous-reaction near the source dispersion and solid-phase electron acceptors in the plume	equations 4-6	

Several approaches, like the conservative tracer method (WIEDEMEIER et al. 1996) or the analytical solution based on the advection-dispersion equation published by BUSCHEK & ALCANTAR (1995) correct the first-order decay rate for the effect of dilution, sorption, and dispersion. When volatilization is negligible they should describe the biodegradation part of the contaminant decay (Tabelle 18).

Under certain circumstances it may happen that the model proposed by BUSCHEK & ALCANTAR (1995) results in positive biodegradation rates even in the absence of any transformation process as shown by McNAB & DOOHER (1998) in a Monte-Carlo-Simulation.

An alternative to the first-order approach is the assumption of instantaneous equilibrium as proposed by BORDEN & BEDIENT (1986) for aerobic biodegradation of petroleum hydrocarbons. Also in the case of anaerobic degradation of petroleum hydrocarbons and benzene the kinetics of microbial activity may often be neglected because the electron acceptor is consumed much faster than it is recharged (NEWELL et al. 1995, DAVIS et al. 1994, KAZUMI et al. 1997). CONNOR et al. (1994) compare the first-order decay rates with degradation from an instantaneous reaction model (BORDEN & BEDIENT 1986) and conclude that the first-order model significantly overestimates biodegradation. Calculations with the numerical finite-element model BIOPLUME II (RIFAI et al. 1987) realized by KOUSSIS et al. (2003) showed that a model assuming equilibrium, i.e. instantaneous reaction of electron donors and electron acceptors, provided results equivalent to those regarding reaction kinetics after a distance of about 5 m from the contaminant source. A common drawback to the numerical models like BIOPLUME II or TBC (SCHÄFER et al. 1998c) is that they require a huge number of input parameters, many of which are not easily available.

For process identification and a rough quantitative understanding during NA assessment the less complicated approach of analytical models may be helpful. The analytical model BIOSCREEN (NEWELL et al. 1996), for example, was developed for simulation of advection, dispersion, sorption, and biodegradation at BTEX-contaminated sites. BIOSCREEN includes biodegradation modeled as a first-order decay process or as instantaneous reaction with multiple soluble electron acceptors. The model is not designed for solid phase electron acceptors. THORNTON et al. (2001) presented a model using plume-scale electron and carbon balances for NA assessment in aquifers contaminated with organic

compounds. A prerequisite for this kind of OD model approach is that the dimensions of the contaminated ground water body are known.

At the test site, dissolved sulfate or ferric iron in the solid phase are possibly of significance as electron acceptors. So far, site investigation could not provide the extension of the plume and it is not known whether it is stable or still expanding. The objective of this study is to quantify the extent of biodegradation at the test site and give an estimate for the length of a stable plume. None of the mentioned models could be applied because the box model (THORNTON et al. 2001) is not designed to estimate the plume length, while solid phase electron acceptors are not included in the BIOSCREEN model. So, an alternative approach to estimate degradation and spreading of the plume is developed that regards advection, longitudinal and transversal vertical dispersion. The dissolved electron acceptors are metabolized using an instantaneous-reaction approach, of the solid phase electron acceptors only a defined maximum portion is consumed per time unit. The required input data are provided by typical site investigation and with insignificant changes the model can be adapted to other sites. Because of the abundance of references in literature, the results are discussed in respect to the first-order-degradation approach despite its known restrictions.

10.2 Materials and Methods

10.2.1 Site description

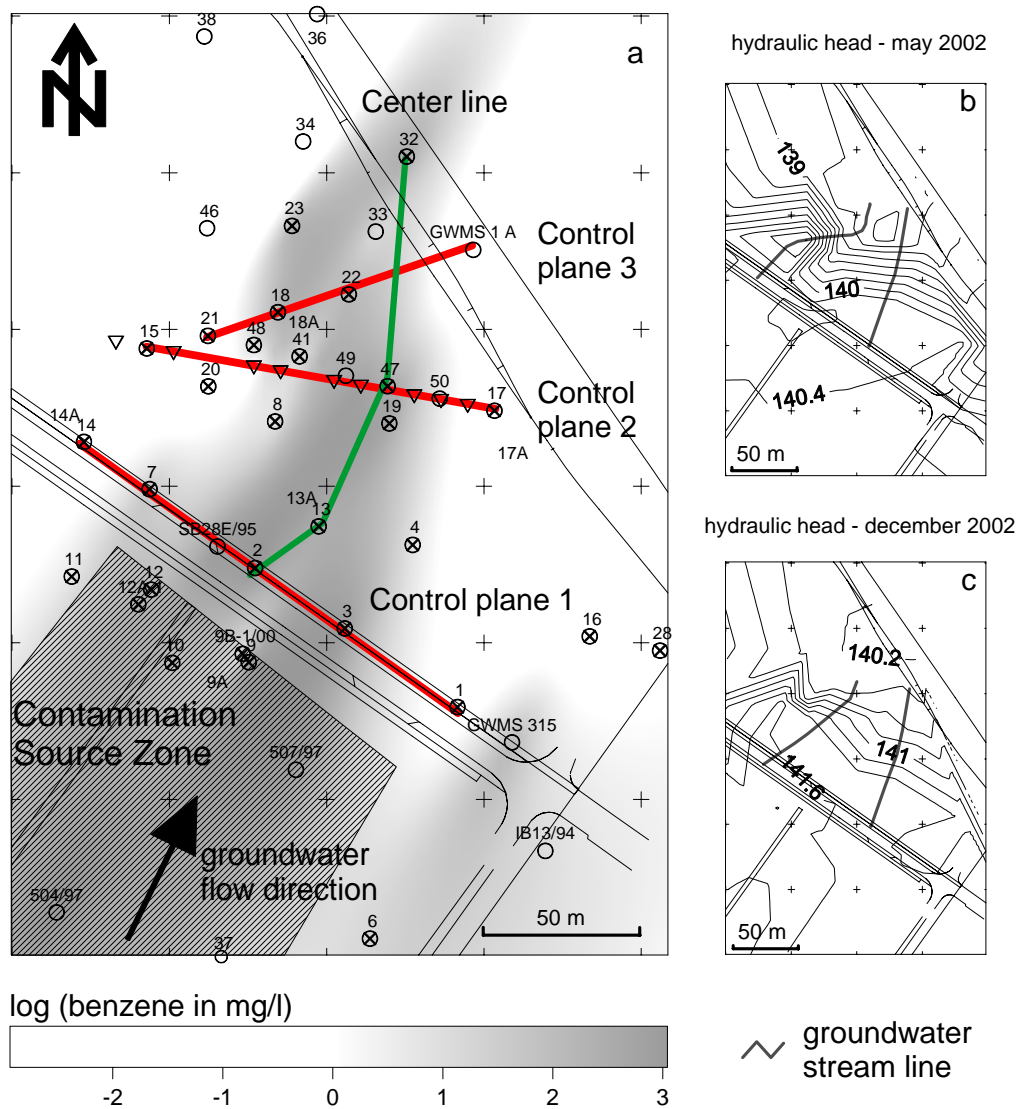
The investigated test site is located approximately 40 km south-east of Leipzig near Zeitz in the valley of the river "Weisse Elster". The contamination was caused during the operation period of a hydrogenation plant which was closed down in 1990. The aquifer under consideration consists of sandy and gravely glaciofluvial sediments of quaternary and tertiary age. In this investigation, the focus is set on the shallow unconfined aquifer where high concentrations of benzene (up to 1100 mg/l), toluene (up to 50 mg/l), ethylbenzene and xylenes (up to 30 mg/l, in total) were found. The groundwater flow velocities for the test site has been determined with a hydraulic model (GÖDEKE et al., 2004) and ranged between 0.2 m/d and 2.7 m/d with an average value of 1 m/d. A more detailed description of the geology, hydrogeology, and geochemistry of the RETZINA test site is given in GÖDEKE et al. (2004), SCHIRMER et al. (submitted), and WACHTER et al. (2004), respectively.

Anoxic conditions prevail in the aquifer at the test site in Zeitz. Concentrations of dissolved ferrous iron up to 60 mg/l imply that reduction of ferric iron is occurring. Because of the comparably low average content of ferric iron in the solid phase of 1.6 mg/g sediment and even lower amounts of four-valent manganese, the oxidation capacity of the solid phase is of minor importance at the test site (WACHTER et al. 2004, DAHMKE et al. 2004). Background concentrations of sulfate from about 1200 mg/l are caused by oxidation of sulfidic minerals in the lignite-containing horizons and nearby open pit mining. Due to deposition of construction waste at the site, groundwater recharge also has sulfate concentrations up to 1000 mg/l. The initially high sulfate concentrations decrease to about 50 mg/l within 100-200 m after getting into contact with the contaminant which is taken as evidence for BTEX degradation under sulphate-reducing conditions. Another evidence is derived from the relative discrimination of heavy sulfur isotopes by the microorganisms and the subsequent accumulation of $^{34}\text{SO}_4^{2-}$ which could be observed in the contaminant plume (FISCHER et al. 2004, SCHIRMER et al. 2004). There is also evidence from isotopic investigations for the occurrence of BTEX-degradation via the methanogenic pathway in the center of the plume and for the oxidation of methane at the fringes of the plume (FISCHER et al. 2004). Integrated over the complete plume area the generation and consumption of methane is of little importance for the overall electron balance. Sulfate, on the other hand, accounts for about 90% of the NA capacity of the aquifer (DAHMKE ET AL. 2004, WACHTER ET AL. 2004). The benzene concentration decreases from bottom to top of the aquifer and an inverse gradient is observed for the sulfate concentration (WACHTER, in

prep.). The hypothesis that these depth profiles are due to transversal vertical dispersion and are not caused by evaporation of benzene, is enforced by the isotopic shift in the dissolved inorganic carbon towards a higher portion of ^{12}C in relation to ^{13}C (FISCHER et al. 2004). Volatilization would not cause a remarkable shift in the $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ isotopic ratio.

10.2.2 Design of sampling and analysis

By the end of the year 2002 more than 60 groundwater monitoring wells were installed at the RETZINA site (Abbildung 22). The horizontal inter-well-distance was generally about 50 m, in some cases there were only 10 m between monitoring wells. In 30 of the monitoring wells a removable multilevel sampling device (SCHIRMER et al. 1995) was installed (Abbildung 22).



- 4" diameter monitoring wells
- × 4" diameter monitoring wells with multilevel equipment
- ▽ direct-push monitoring well (2" diameter)

Abbildung 22: Map of the RETZINA test site indicating the location and type of sampling points and the cross-sections

Sampling of groundwater was performed using a submersible pump (Grundfos® MP1) considering the respective German standards for groundwater sampling (DIN 38402-A13 1985-12(A) and DVWK 128, 1992). Details of sample conservation and analysis are given in WACHTER et al. (2004) and DAHMKE et al. (2004).

10.2.3 *Mass Flux*

Many contaminant plumes change flow direction with time, making it difficult to identify a plume centerline (NEWELL et al. 2002, WACHTER et al. in prep). In a virtual-aquifer study, BAUER et al. (2004) showed that these fluctuations are the cause that first-order degradation rates determined along a center line varied for about four orders of magnitude. By comparing changes in total mass fluxes through different control planes perpendicular to flow direction - instead of concentrations - a first-order-decay rate can be determined that is less susceptible to changes in flow directions and that also accounts for dilution and dispersion because it integrates over the complete plume width. Mass fluxes are calculated from point based data provided by depth-integrated pumping and are measured directly with an integrative pumping test (IPT) (BOCKELMANN et al. 2000) (Tabelle 18).

Calculation from point-based data (cf Tabelle 18). From the results obtained from a sampling campaign in December 2002, three control planes were selected for the calculation of mass fluxes. They were allocated approximately perpendicular to the flow direction. From the field of regionalized benzene concentrations (Abbildung 22), the concentration profiles were generated with the Surfer® Software package (GOLDEN-SOFTWARE 2001). Then, fluxes were calculated using the resulting profiles of interpolated concentrations and the hydraulic properties derived from pumping tests. Details of the geostatistical properties of the measured parameters at the test site are given in WACHTER et al. (2004). Especially at cross-sections 2 and 3, the groundwater flow is laterally confined, which causes that the groundwater has to pass through a funnel-like structure (Abbildung 22 b, c).

Integral pumping test (IPT) (cf Tabelle 18). The idea of the integral pumping test is to completely collect the contaminant load by an appropriate pumping test. The technique enables to calculate the load and mean concentrations and it avoids the risk that possibly high contaminated zones are not detected, as it may occur with a point-based sampling concept (TEUTSCH et al. 2000; PTAK et al. 2000). The IPT was performed in October 2003 at control plane 2 (Abbildung 22), which is approximately perpendicular to the groundwater flow direction. With an inter-well-distance of about 15 m, the 6 monitoring wells cover the whole width of the contaminant plume. Details concerning realization and evaluation of this IPT are given in SCHIRMER et al. (submitted). The loads for the contaminant and further parameters were calculated using the software cstream (BAYER-RAICH et al. submitted).

Comparison of mass fluxes. The first sample of the eight-days lasting pumping test (Abbildung 23), which was taken a few minutes after starting of the pumps, fulfills approximately the demands of a depth-integrating sampling at a monitoring well. From these values, loads for the parameters sulfate, ferrous iron, methane, benzene, nitrate, and ammonia were calculated. The resulting, point based loads were subsequently compared to the results of the IPT.

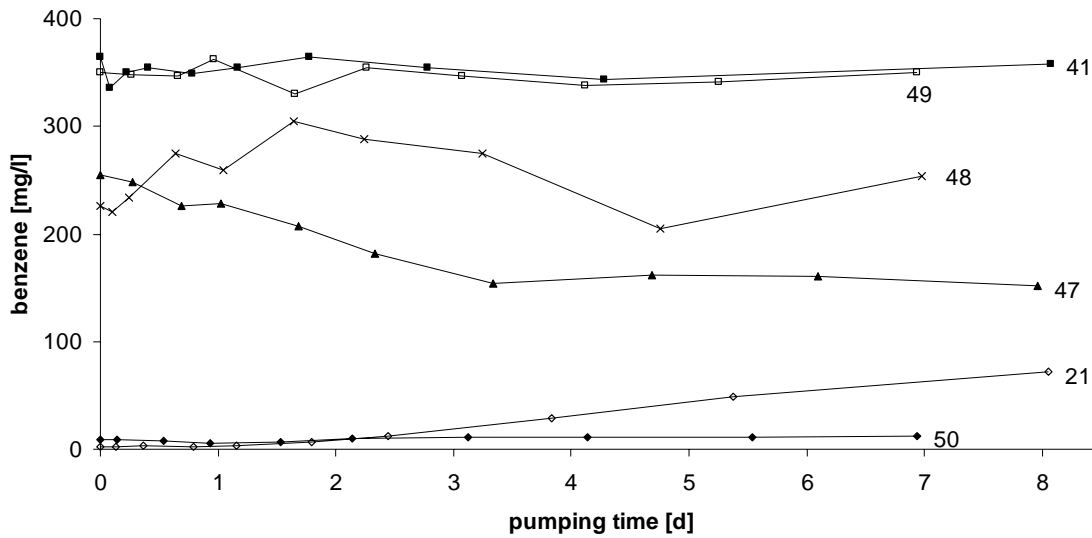


Abbildung 23: Benzene concentrations vs. pumping time during IPT. Numbers correspond to monitoring wells in Abbildung 1

10.2.4 First-Order Rates of Contaminant Decay

The rate λ for **overall decay** (Tabelle 18) is calculated via the formula (e.g. US-EPA 1998)

$$\lambda = \ln\left(\frac{C_B}{C_A}\right) t^{-1} \quad \text{Gleichung 7}$$

where c_A , c_B are the measured concentration of the contaminant at points A and B, and t is the travel time of the solute between the two points. Instead of $\ln(c_B/c_A)$ the slope of a regression of the logarithmized contaminant concentration versus the flow path along the centerline is used. The travel time is calculated from travel distance and pore velocity.

10.2.5 First-Order Rates of Biodegradation

Conservative tracer method. The idea of this method is to correct the decay rate determined with equation 8 for the effects of dilution, sorption, and dispersion and give a biodegradation rate. To that purpose, a reference substance is required that ideally is already present in the source zone and that has a transport behaviour similar to the contaminant, but which is recalcitrant towards biodegradation (WIEDEMEIER et al. 1996) and which is therefore called “conservative tracer”. The corrected concentration of a compound is the concentration that would be expected at one point (B) located downgradient from another point (A) taking into account the effects of dispersion, dilution from recharge, volatilization, and sorption between points A and B. The corrected concentration is given by

$$C_{B,corr} = C_B \frac{T_A}{T_B} \quad \text{Gleichung 8}$$

where $C_{B,corr}$ is the corrected concentration of contaminant at point B; c_B is the measured concentration of the contaminant at point B; T_A and T_B are the measured concentrations of tracer compound at points A and B, respectively. The first-order degradation constant λ can then be determined according to equation 8 with the difference that $C_{B,corr}$ is used instead of C_B .

The reference substances that were proposed in literature, e.g. trimethylbenzene by WIEDEMEIER et al. (1996), were present at only very low concentrations and were not suitable as a conservative tracer at the field site. For calculating the first-order decay constant of toluene, benzene was selected as reference substance because it is far more recalcitrant. As a consequence, the tracer method could not be applied to determine a first-order biodegradation rate for benzene. Again, rates were determined for a minimum, medium, and maximum pore velocity. T_A and T_B at the beginning and the end of the center line, respectively, were determined from a regression of the benzene concentration.

Method that assumes steady-state equilibrium. BUSCHECK & ALCANTAR (1995) propose another method to calculate biodegradation rates from concentration profiles. It is based on the one-dimensional steady-state analytical solution to the advection-dispersion equation (BEAR 1979). The biodegradation rate is given by

$$\lambda = \frac{v_c}{4\alpha_x} \left(\left[1 + 2\alpha_x \left(\frac{k}{v_x} \right) \right]^2 - 1 \right) \quad \text{Gleichung 9}$$

where λ is the first-order biological decay rate, v_c is the retarded contaminant velocity in x-direction, α_x the dispersivity, v_x the groundwater seepage velocity in direction of the cross-section, and k/v_x is the slope of a regression of the logarithmized contaminant concentration versus the flow path. The groundwater seepage velocities are identical to those chosen in the previous paragraph. The velocity of the contaminant, v_c , was set equal to v_x because BTEX-sorption is assumed to be in equilibrium and is therefore negligible. Because no data were available for the test site, α_x was assumed to be 2.8 m according to general assumptions proposed by BEIMS (1983).

Degradation rate from mass flux versus distance plot. Using the fluxes that were calculated from the cross-sections in the place of concentrations in equation 8, a first-order decay rate is obtained. In contrast to the rate resulting from a centerline, from mass fluxes a biodegradation rate can be derived, because the integration over the complete plume width accounts for the effects of dilution and sorption. As sorption of BTEX should be in equilibrium the method results in a biodegradation rate if volatilization can be neglected.

10.2.6 Analytical Model

To calculate the extension of the plume, an analytical model that bases on parameters measured at the site and assuming a hydraulically homogeneous aquifer, was set up. The thickness of the contaminant plume is less than the aquifer thickness to allow dispersion in vertical direction. Once the electron acceptors are consumed near the contaminant source zone, recharge of dissolved electron acceptors is only possible by exchange over the boundary of the plume. Additional electron acceptors of the solid phase only become available by extension of the plume. For evaluation of the Natural Attenuation capacity at the test site only the electron acceptors that are possibly relevant at the test site, sulfate and ferric iron, are considered.

Tabelle 19: Boundary conditions for the analytical model. The assumed values are chosen in accordance to values measured at the RETZINA test site.

Geochemical boundary conditions		
initial benzene concentration	mg/l	1000
initial sulfate concentration	mg/l	1200
ferric iron - 1M HCl-extractable	mg/g	0,4
ferric iron - 5M HCl-extractable	mg/g	1.6
Physical boundary conditions		
thickness of contamination plume	m	2
Porosity	-	0.3
density of solid phase	kg/m ³	1800
groundwater flow velocity	m/d	1

The analytical model consists of three steps.

First step: instantaneous-reaction. The sulfate present in the groundwater (Tabelle 19) is consumed as electron acceptor in the mineralization of the contaminant. Because the contaminant source is assumed to have no spatial extension, this instantaneous-reaction part of the degradation (BORDEN & BEDIENT 1986) takes place immediately at the beginning of the plume. The instantaneous-reaction approach becomes inapplicable only at very high groundwater flow velocities, which should be tested, e.g. as it is discussed by the sulfate concentration profile in the site description for the test site. Toxicity of benzene is neglected because evidently sulfate is depleted almost completely and whether the microorganisms tolerate the high benzene concentrations or degradation takes place in aquifer zones with smaller benzene concentrations is not important for the overall electron balance.

The remaining amount of contaminant can be degraded further downstream by reaction with the ferric iron of the solid phase and the electron acceptors in the aqueous phase that get into the contaminated zone by diffusion.

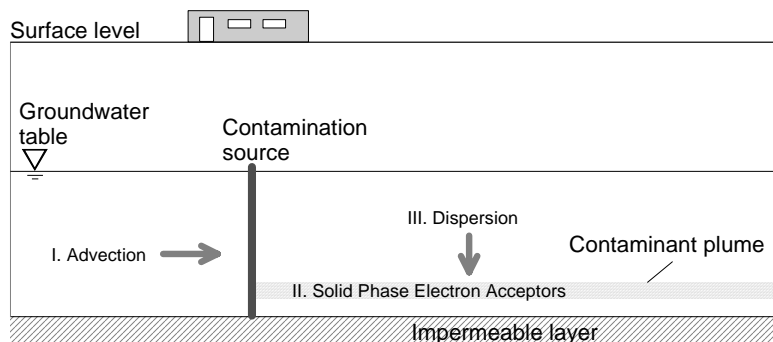


Abbildung 24: Outline of the model components

Second step: solid-phase oxidation capacity. In order to estimate the plume length, the contribution of ferric iron as electron acceptor is investigated. The age of the contamination in Zeitz is set to be 60 a. It is assumed that not the total amount of ferric iron (Tabelle 19) is immediately bioavailable but is reduced over a longer period of time. Here, a simple zero-order kinetic approach is chosen which allows a yearly consumption of 0.05 mg/g of ferric iron for mineralization of the contaminant.

Third step: Dispersive transport: The recharge via diffusion and dispersion is evaluated. For the calculation of sulfate recharge, a constant background concentration of sulfate (Tabelle 19) is assumed.

Another model assumption is that the amount of sulfate coming into contact with benzene is instantaneously and completely used for mineralization of the contaminant. The diffusive flux of e.g. sulfate, is given by Fick's 1. law:

$$F = -D \frac{dc}{dz} \quad \text{Gleichung 10}$$

where F is the mass flux, D is the diffusion coefficient and dc/dz is the concentration gradient.

The diffusion coefficient D is the sum of porous diffusion D_p and lateral dispersion, which in this case is restricted to the vertical direction and is given by

$$D = D_p + D_{t,v} = D_p + \alpha_{t,v} v_x \approx \alpha_{t,v} v_x \quad \text{Gleichung 11}$$

Typical values for D_p are about $10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ (FÖRSTNER & GRATHWOHL, 2002) and diffusion therefore can be neglected in comparison to dispersivity. There are a variety of approaches to estimate transversal vertical dispersivity. From the values proposed by FÖRSTNER & GRATHWOHL (2002), a small, medium and high dispersivity of 0.1, 0.5 and 1 mm were selected, and also from the methods referenced in WIEDEMEIER et al. (1999), the two were applied that resulted in the minimum and maximum transversal vertical dispersivity of 70 and 2500 mm. Another estimate for vertical dispersivity was derived from the longitudinal dispersivity determined from the BUSCHEK & ALCANTAR (1995) method. The transversal vertical dispersivity estimates for the test site range from 0,1 mm to 2500 mm (Tabelle 20). A vertical dispersivity of 4 mm resulted in nearly complete vertical mixing of a 6 m thick aquifer after 500 d of modelling time (PROMMER et al. 1998). Because this is in contradiction to the vertical concentration profile at the test site, vertical dispersivities that exceeded 1 mm were not considered further.

In equation 11, also the diffusion length dz is needed. The vertical spacing in multilevel sampling of about 1 m at the test site was too wide to determine dz from field data and therefore had to be estimated from the flow velocity, v, the diffusion coefficient D, and the distance from the source, L, according to

$$dz = \sqrt{\frac{4}{\pi} D \frac{L}{v_x}} \approx \sqrt{\frac{4}{\pi} \alpha_{t,v} L} \quad \text{Gleichung 12}$$

(from FÖRSTNER & GRATHWOHL 2002, p. 212).

With the dispersivities mentioned above, dz varied between 0.18 and 28 m. Because the expected dz had to be less than 1 m as mentioned above, only the first three values of transversal vertical dispersivity were considered further.

Diffusive recharge at the test site was only allowed through the upper boundary layer. The lower surface was neglected because no considerable mass exchange is expected through the aquiclude in proximity to which the maximum concentrations of contaminant were found. Mass flux through the lower boundary can easily be allowed when adapting the model to other field sites.

Combination of equations 10 to 12 and neglecting diffusion gives

$$F = -\alpha_{t,v} v \frac{dc}{\sqrt{\frac{4}{\pi} \alpha_{t,v} L}} \quad \text{Gleichung 13}$$

From the equation, it can be seen, that degradation due to dispersive recharge of electron acceptors is independent of the flow velocity, because dispersive flux linearly increases with increasing flow velocity. The most sensitive parameter is the concentration difference. Although F is proportional to the square

root of dispersivity, this parameter bears great potential for insecurities because of its high range of variation.

Tabelle 20: Transversal vertical dispersivities and mass flow rates for the test site and the resulting plume lengths. Values in bracket are improbable (see text).

	Input parameters			Resulting plume length	
	transversal vertical dispersivity $\alpha_{t,v}$	diffusion length dz	sulfate mass flow rate F	Dispersion only	Dispersion and ferric iron reduction
	mm	m	g/(m ² s)	m	m
	low D.	0.1	0.18	$7.8 \cdot 10^{-6}$	1470
medium D.	0.5	0.40	$1.7 \cdot 10^{-5}$	657	635
high D.	1	0.56	$2.5 \cdot 10^{-5}$	465	455
from centerline	13	2.0	$(8.9 \cdot 10^{-5})$	(129)	
α_x from Xu, *0.01	70	5	$(2.1 \cdot 10^{-4})$	(56)	
α_{tv} from US-EPA	2500	28	$(1.2 \cdot 10^{-3})$	(9)	

10.3 Results and Discussion

10.3.1 Mass fluxes

Calculation of mass fluxes from point-based data. At control plane 1 (Abbildung 22), the calculations resulted in a benzene flux of 31.4 kg/d at the beginning of the contaminant plume, corresponding to an average concentration of 247 mg/l. Because of the location of control plane 1 in proximity to the source zone, the fluxes at this cross section are taken as estimate for the contaminant load emitted from the source. At control plane 3, 106 m downstream, the respective values are 6.8 kg/d and 54 mg/l (Tabelle 21).

Tabelle 21: Average concentrations, mass fluxes and first-order decay rates calculated from the December 2002 sampling campaign.

	Average benzene concentration [mg/l]	Distance [m]	Mass flux of benzene [g/d]	residence time [d] at pore velocity $v_x =$		
				0.2 m/d	1,0 m/d	2,7 m/d
Control plane 1	247	0	31400	0	0	0
Control plane 2	104	74	13200	370	74	27
Control plane 3	54	106	6800	530	106	39
First-order decay rate [1/d]				0.0012	0.0061	0.016

While the method was successful for determining the mass fluxes of benzene, the accuracy in determination of the fluxes of sulfate and other electron acceptors was not satisfactory. The main reason is that the electron acceptors, like sulfate (Abbildung 25), show a concentration profile which is inverse to that of the contaminant and integration leads to errors when the boundary streamlines are not known exactly.

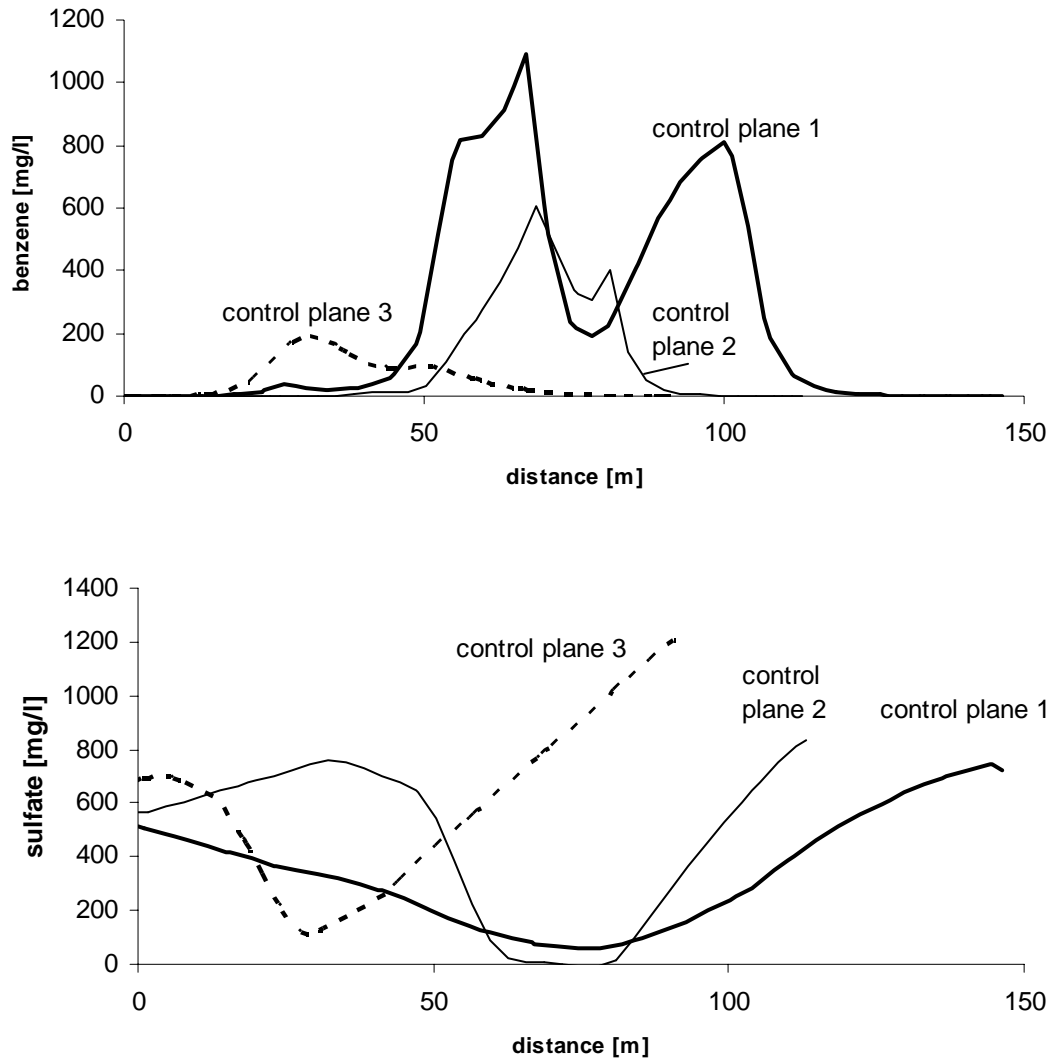


Abbildung 25: Cross-sections of benzene and sulfate concentration at the control planes. The concentrations along the cross-sections were taken from the plots of regionalized concentrations of the December 2002 sampling campaign. The location of the control planes and the benzene concentrations are plotted in Abbildung 22.

Integral pumping test (IPT). Starting with the fluxes evaluated from IPT data (Tabelle 22), the amount of degraded contaminant was calculated. For this purpose, the differences in concentrations of sulfate, nitrate, and methane between the upstream of the contaminant source zone and control plane 2 were determined. The ferrous iron balance (Tabelle 22) gives only a minimum value for reduction of ferric iron, because precipitation of ferrous iron minerals like siderite, iron monosulfides or pyrite are expected to diminish the concentration of dissolved ferrous iron. Sulfate reduction accounts for more than 90% of the metabolized electrons, whereas nitrate reduction (8 %) and degradation under methanogenic conditions (3 %) are only of minor importance. Nitrate reduction is mainly found at the western fringe of the plume, indicated also by concentrations of ammonia up to 15 mg/l. A total amount of 3800 moles of redox equivalents is turned over each day corresponding to a benzene consumption of 10 kg/d, which is equivalent to a decrease in benzene content of 1 mmol/l or 78 mg/l in the distance between source zone and control plane 2. For the results in Tabelle 22, a background concentration of 700 mg/l sulfate - corresponding to a sulfate consumption of 319 mg/l - was supposed as it was measured in uncontaminated regions near the control plane. Assuming the average sulfate concentration of 1200

mg/l that is found in the upstream of the source zone instead of 700 mg/l, the oxidation capacity results in a total daily turnover of approximately 25 kg of benzene.

Taking into account that 20 kg/d benzene pass through the control plane (SCHIRMER et al. submitted) and another 10 –25 kg benzene per day are degraded in the plume before reaching the control plane, the amount of benzene released from the source is estimated to be 30-45 kg/d or 11 000-16 000 kg/a. With the groundwater flow rate, which was determined to be 127 m³/d (SCHIRMER et al. submitted), the mean benzene immission is estimated to be in the range of 240 to 350 mg/l.

Comparison of mass fluxes. From the point-based data of October 2003, mass fluxes of 700 g/d nitrate, 390 g/d ammonia, 820 g/d ferrous iron, 46 000 g/d sulfate, and 230 g/d methane, and 23 000 g/d of benzene were obtained (Tabelle 22). The differences in mass fluxes that resulted from point-based data and those from the IPT were generally less than 20%, although for depth-integrated sampling only a few minutes of pumping were performed at each well instead of eight days. The evidently low lateral spatial variability within the highly contaminated zone at control plane 2 can be derived from the moderate fluctuations of the concentrations during the IPT (Abbildung 23) and is the main reason for the observed low deviations between fluxes calculated from IPT and point-based data. Although the values show only little difference in this study as a consequence of the local situation, the confidence level of the fluxes determined by IPT is much higher because the integration is done by sampling and not with geostatistical methods.

Tabelle 22: Mass fluxes at control plane 2, resulting from integral pumping test in October 2003 – in comparison to mass fluxes resulting from depth-integrated sampling.

	integral pumping test (IPT)				Point-based flux calculation
	Flux	Percentage of total oxidation capacity	Mean concentration at the control plane	Estimated background concentration	Flux
	[g/d]		[mg/l]	[mg/l]	[g/d]
Benzene	20000 SCHIRMER et al. (2004)		1.3		23000
Nitrate	290	8%	2.3	30	700
Ammonia	400		3.2		390
Ferrous iron	1000	0.5%	7.8	0	820
Sulfate	49000	89%	381	700	46000
Methane	210	3%	1.7	0	230

10.3.2 Comparison of First-order degradation rates and First-order biodegradation rates

With the described methods, (bio)degradation rates were determined for a minimum, mean, and maximum flow velocity of 0.2 m/d, 1.0 m/d, and 2,7 m/d, respectively. For the same contaminant and the same flow velocity, the resulting first-order rates of (bio)degradation differ less than 20% between the applied methods (Tabelle 23). For toluene, the determined first-order (bio)degradation rates range between 0.011 d⁻¹ and 0.18 d⁻¹, for benzene they are about one order of magnitude lower and range between 0.0012 d⁻¹ and 0.016 d⁻¹. The main factor influencing the result is the ground water seepage

velocity whereas the method to determine the first-order (bio)degradation rate (Tabelle 23) is of only little importance.

Tabelle 23: First-order degradation rates and biodegradation rates resulting from the different methods.

	Ground water flow velocity [m/s]	overall degradation	biodegradation only		
		conc. vs. distance	conservative tracer method	Buschek & Alcantar method (1D analytical solution)	mass flux vs. distance
				λ in d^{-1}	
benzene	0.2	0.0012		0.0012	0.0012
	1.0	0.0060		0.0058	0.0061
	2.7	0.016		0.016	0.016
toluene	0.2	0.013	0.012	0.011	
	1.0	0.067	0.061	0.055	
	2.7	0.18	0.17	0.15	

Both, the conservative-tracer method and the method that assumes a stable plume (BUSCHEK & ALCANTAR 1995), should provide identical biodegradation rates, because they are based on the same concentration profiles and assume the same flow velocities. For the calculations with the BUSCHEK & ALCANTAR (1995) method (equation 9), a value for longitudinal dispersivity had to be assumed and α_x was chosen to be 2.8 m. A dispersivity of $\alpha_x=1.3$ m would be required for both methods to provide the same results. Evidently, the method does not significantly depend on exact dispersivity values because a factor of 2 in dispersivity caused only an 11% change in the biodegradation rate. From tracer tests at the site, GÖDEKE et al. (eingereicht) derived values for longitudinal dispersivity that ranged from 0.1 to 3.85 m.

The mass flux method matched well with the other three methods that evaluate a concentration profile. This means that the chosen profile is a good approximation of the centerline of the plume. The differences between first-order rates of biodegradation and overall degradation are less than 20% which indicates that biodegradation is the predominant attenuation process at the test site – under the presumption that volatilization is negligible, as discussed above.

A literature review of SUAREZ & RIFAI (1999) gives degradation rates for BTEX and chlorinated hydrocarbons from 280 field and laboratory studies. They report mean values between $0.035 d^{-1}$ and $0.237 d^{-1}$ for toluene and $0.003 d^{-1}$ for benzene (Tabelle 24). Despite the very high and possibly toxic concentrations of benzene, the biodegradation rates found here are higher than the average of degradation rates reported in literature.

Tabelle 24: Reported first-order degradation rates (from SUAREZ & RIFAI 1999) and results from field investigations at the RETZINA test site.

toluene - decay rates		first order decay rate [d ⁻¹]		
		minimum	arithmetic mean	maximum
conservative-tracer-method (benzene as tracer)	determined with data from Zeitz test site	0.012	0.081	0.17
assumption of stable plume BUSCHEK & ALCANTAR (1995)		0.011	0.07	0.15
first order decay following US-EPA (1998)			0,018	
stable-isotope-method VIETH, 2003			zero-order decay rate: 4,8 µM/d	
reference values				
field- and lab studies; sulfate-reducing conditions	14 studies	0	0.035	0.21
field studies, anoxic conditions	43 studies	0	0.237	4.32
benzene – decay rates		first order decay rate [d ⁻¹]		
		minimum	arithmetic mean	maximum
assumption of stable plume BUSCHEK & ALCANTAR (1995)	Stermined with data from Zeitz test site	0.0012	0.0077	0.016
mass balance method		0.0012	0.0078	0.016
first order decay following US-EPA (1998)				0,0070
reference values				
field- and lab studies; sulfate-reducing conditions	16 studies	0	0.003	0.049
field studies, anoxic conditions	45 studies	0	0.003	0.023

10.3.3 Prediction of plume length

The residence time to reach a specified cleanup goal is given by

$$t = -\ln\left(\frac{c}{c_0}\right)\lambda^{-1} \quad \text{Gleichung 14}$$

where t means time, c and c₀ end- and start-concentration, respectively, and λ is the first-order decay-rate.

Independent of the applied method, the estimated time span is 1200 days for 99.9% cleanup and 1900 days for 99.999% cleanup (Tabelle 25) for the average degradation rate. The resulting plume length with an average flow velocity of 1 m/d is then 1200 to 1900 m, depending on the cleanup goal. Assumption of the minimum degradation rate results in a 27 year residence time of the contaminant in the plume, while the plume length in this case also is 1900 m due to the low groundwater flow velocity of 0,2 m/d. Use of

the average degradation rate from literature (Tabelle 24) would result in cleanup times of 2300 and 3800 days, respectively (Tabelle 25).

Tabelle 25: Predicted time for degradation of the benzene contamination under assumption of different first-order degradation rates. At a flow velocity of 1m/d, the given time for degradation equals the covered distance in m.

First-order degradation rate λ d^{-1}	Half-life period d	Time required for 99.9% cleanup (residual = 1 mg/l) d	Time required for 99.999 % cleanup (residual = 10 μ g/l) d	Source
0.003	231	2300	3800	SUAREZ & RIFAI (1999)
0,0012	278	5800	9600	this study, rate constants for $v=0.2m/d$
0.0060	116	1200	1900	this study, rate constants for $v=1.0m/d$
0,0163	43	430	720	this study, rate constants for $v=2.7m/d$

10.3.4 Analytical model

First step: instantaneous-reaction. The initial sulfate content of the groundwater of 1200 mg/l (Tabelle 19) is degraded diminishing the benzene concentration from 1000 mg/l (Tabelle 19) to 740 mg/l.

Second step: solid-phase oxidation capacity. With the ferric iron content of 0.4 mg/g and the annual consumption rate of 0.05 mg/g (Tabelle 23) the iron pool is sufficient for 8 years after the first contact with the pollutant (Abbildung 26a). Then, at the beginning of the plume, ferric iron is completely reduced to ferrous iron and – in this zone - the contaminant migrates without attenuation via solid phase. The tip of the plume, on the other hand, spreads into regions that have been uncontaminated so far and benzene can again be degraded (Abbildung 26b). As a consequence, two steep gradients of contaminant concentration are formed. One at the tip of the plume, where it spreads into so far uncontaminated regions and another within the plume at the position where ferric iron is completely consumed. After the presumed time of 60 years the plume reached a distance of 18.6 km (Abbildung 26c). By mere advection, groundwater has covered around 21.5 km during that time. An initial ferric iron content of 1.6 mg/g leads to a similar pattern with only slightly shorter plume extension (Abbildung 26d-f). If ferric iron is reduced at another reaction rate than assumed in this model, only the slope in the concentration profile is changed. The overall oxidation capacity remains constant, and the plume length is changed only insignificantly. A higher significance of ferric iron as an electron acceptor could be expected, if the concentration of ferric iron was much higher or the amount of contaminant far lower than at the Zeitz site.

Although the tip of the plume has not been exactly located, a plume extension of 18 km is completely unrealistic.

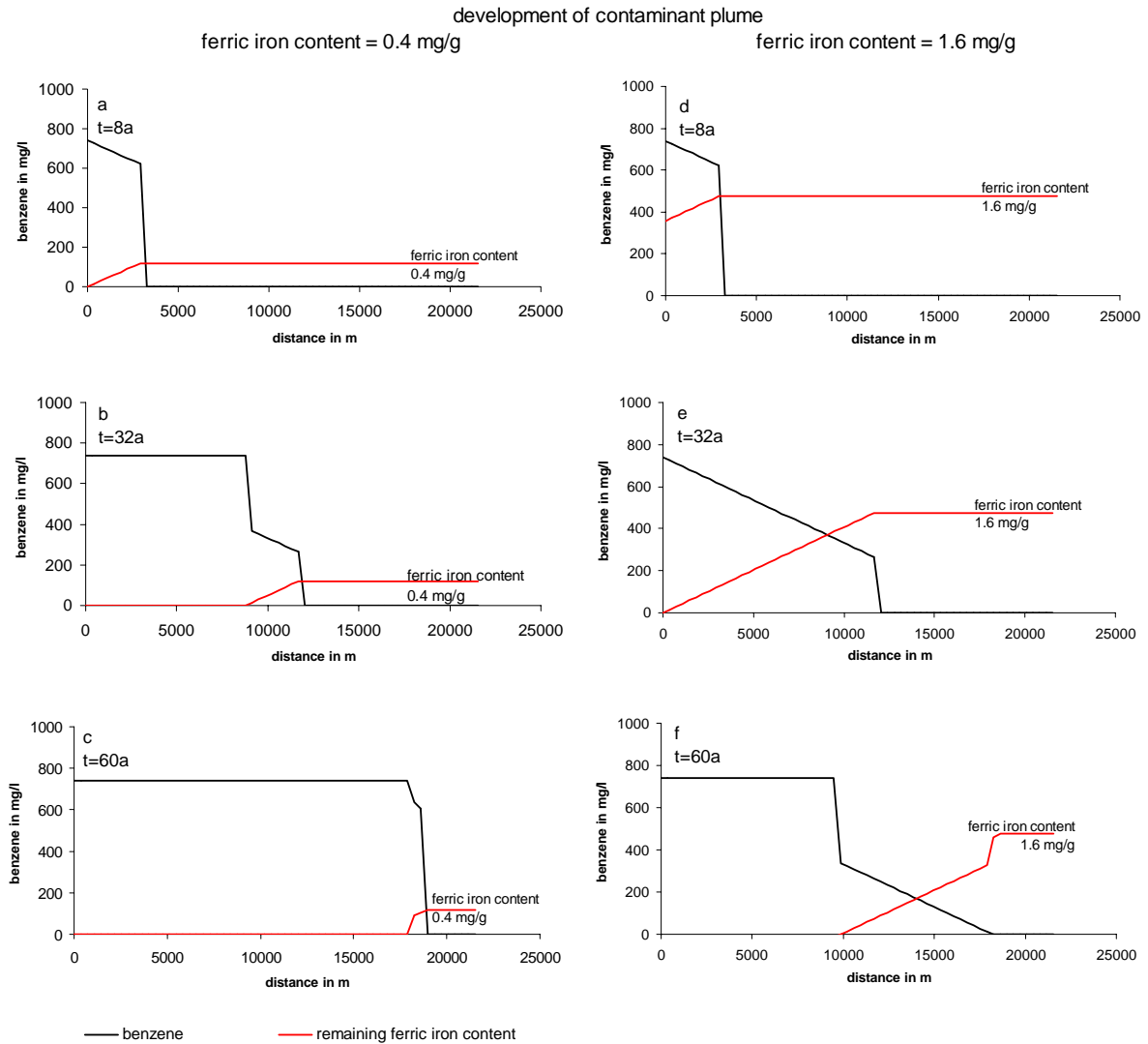


Abbildung 26: Development of benzene concentration in the contaminant plume under reduction of ferric iron and neglecting dispersion. It was assumed that the source has been constantly emitting during the past 60 years.

Third step: Dispersive transport. Depending on the transversal vertical dispersivity (Tabelle 20), the resulting plume length for steady-state-conditions ranges between 455 m and 1470 m for degradation due to dispersion and instantaneous-reaction, neglecting the solid phase electron acceptors.

Superposing the degradation resulting from steps 2 and 3, results in a reduction in plume length between 2% and 7% corresponding to 10 m and 100 m, respectively (Tabelle 20). So, even in case of the low-diffusivity-scenario the contribution of ferric iron reduction is of little significance (Tabelle 26). In the case of a transversal vertical dispersivity of 0.5 mm, a stable plume will reach a length of 657 m when only dispersion is considered. Including also ferric iron reduction the plume will finally result 22 m shorter (Abbildung 27), which is of no practical significance and ferric iron reduction is negligible.

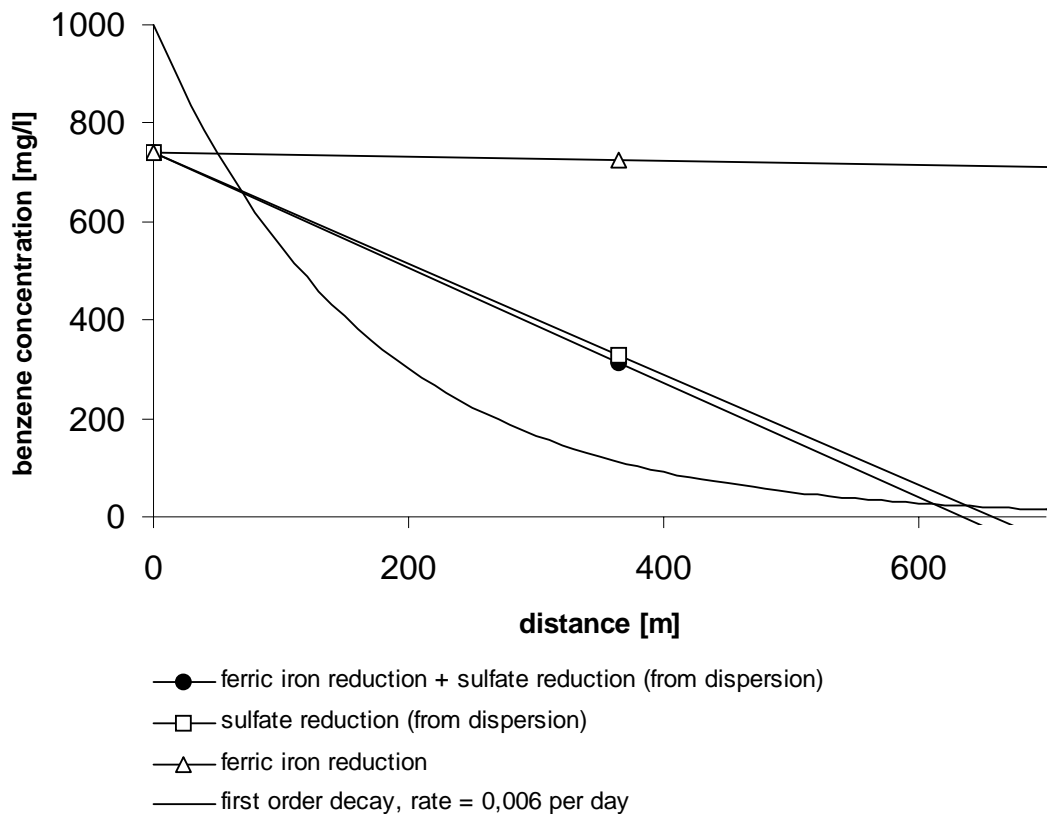


Abbildung 27: Plume length due to ferric iron reduction (step 2) and dispersion (step 3), and in combination of both processes in the case of a medium dispersivity ($D=0,5$ mm) resulting from the analytical model. For comparison the logarithmic concentration profile resulting from the medium first-order degradation rate determined for the test site is given.

Tabelle 26: Portion of the three steps of the electron-acceptor-limited model: (1), Degradation under sulfate-reducing conditions near the contaminant source, (2) degradation under sulfate-reducing conditions in the plume, and (3), degradation under ferric iron-reducing conditions in the plume.

	sulfate-reducing conditions near the source zone	sulfate-reducing conditions diffusion / dispersion	ferric iron-reducing conditions
low dispersivity (0,1mm)	27%	41%	33%
medium dispersivity (0,5mm)	27%	69%	4%
high dispersivity (1mm)	27%	72%	2%

Summarizing, the plume length to a great extent depends on recharge of sulfate via the boundary layer of the plume. So, dispersion is the most important process for electron acceptor recharge at the test site. All the given values have to be seen as worst-case estimation for the field site because the assumed contamination was 1,000 mg/l, which corresponds to the maximum concentrations, while the immission averaged over the plume area is only about 240-350 mg/l as was measured in the IPT. Because the extreme values of the contaminant concentration are found only in single streamlines, the altered surface:volume ratio favors the neglected lateral dispersion and as a consequence the plume will remain shorter than predicted.

In the field site, the tip of plume has not yet been definitely localized, so it was not possible to verify the model results. However, WACHTER et al. (in prep) derived from site investigation data that a plume length of more than 500 m is probable.

10.4 Conclusions

At the test site, the integral pumping test (IPT) only gives a little gain in information for determination of mass flux if compared to conservative sampling. The risk that highly contaminated water bodies are missed can only be avoided with an integral method and therefore the result obtained here is not transferable to other sites.

The amount of mineralized benzene upstream of control plane 2 with the IPT was estimated to be between 10 and 25 kg/d, which is within the same range as the 18 kg/d determined from mass balances between control planes 1 and 2. FISCHER et al. (2004) derived from enrichment of ^{13}C in benzene that 133 mg/l benzene were mineralized by microbial activity in the center of the plume, which – considering groundwater flux - is equivalent to a benzene mass of 17 kg/d. The three different methods resulted in similar estimates of benzene degradation and it is concluded that site characterization has given the initially demanded “quantitative understanding of the rates of biological and non-biological transformation” (US-EPA 1999). The third line of evidence (US-EPA 1999), i.e. the direct proof that indeed microbial activity is causing the observed decrease in contaminant concentration could be made by isotopic analyses. FISCHER et al. (2004) found enrichment of the heavy isotope ^{34}S in sulfate. Enrichment of ^{13}C in the contaminant on the other hand proved microbial degradation of benzene and toluene (VIETH 2003).

The first-order decay rates, that were determined from mass fluxes and with three different methods from concentration vs. time plots, did only slightly differ and lay within the values reported in literature. The estimates for the plume length ranged between 720 and 9600 m. Because the methods that determine the biodegradation component of degradation (BUSCHEK & ALCANTAR 1995 and WIEDEMEIER et al. 1996) gave approximately the same results as the other methods, it was concluded that most of the attenuation is due to biodegradation while other attenuation processes were of minor importance at the test site. No great differences were found between the methods that are based upon the center line and those that evaluate fluxes through control planes. At sites where the plume’s center line is known less exact, e.g. because of a smaller number of sampling points, degradation rates may vary for several orders of magnitude (BAUER et al. 2004).

Depending on the chosen dispersivity α_v , the plume length estimated with the 1D instantaneous reaction model varies between 455 m and 1370 m. These results appear to be more plausible than those estimated with first-order approaches because the model takes into account the limitation of electron-acceptor availability. It could further be proved that reduction of ferric iron does not mentionably contribute to the degradation of contaminants at the test site. Even with a multifold higher ferric iron content, the dissolved electron acceptors still would provide the major part of the oxidation capacity. Assuming a site where the contaminant source has been successfully removed or confined, the solid phase electron acceptors – namely ferric iron - may contribute a high percentage to the overall contaminant degradation because – in contrast to dissolved electron acceptors - availability of ferric iron is not limited to the fringes of the plume where electron acceptors become available due to the relatively slow process of dispersion. This means, at sites with effective source control, ferric iron has to be taken into consideration as important electron acceptor. The presented model can be easily adapted to other sites, by including other electron acceptors and changing the input parameters (Tabelle 19).

Comparison of biodegradation following a first-order kinetics to the results of the analytical model (Abbildung 27) shows that – as anticipated from the work of KOUSSIS et al. (2003) – the analytical model on the first few meters overestimates the amount of degradation because reaction kinetics is neglected. In the zone where still high concentrations of contaminant prevail, but the initially present electron acceptors are already depleted, degradation is largely overestimated by the first-order approach. If the

degradation is modeled with a first order kinetics, after little more than one year – i.e. less than 400 m – 90% of the contaminant should be depleted whereas for reaching a 10 µg/l-level another 4 years are required.

From the model calculations a transversal vertical dispersivity around 0.5 mm produced reasonable model results. This value coincides well with the transversal vertical dispersivity α_{tv} of 0,5 mm reported by FITTS (1996) for the Borden and Cape Cod aquifers. The approaches for estimating transversal vertical dispersivity proposed by ASTM (1995) and US-EPA (1986) gave improbably high values for α_{tv} . As a consequence, the model would indicate a nearly homogeneous vertical mixing of the aquifer after a short distance that does not match with reality at the site WACHTER et al. (in prep) and would lead to an overestimation of biodegradation.

It could be shown that, even though biodegradation is the most important attenuation process, the plume length depends on the hydraulic conditions, i.e. pore velocity, longitudinal and vertical dispersivity while the kinetics of microbial activity is of minor relevance. The model is not meant to replace a site model but it serves as a decision tool e.g. for identification of processes that can be neglected or be integrated in a less detailed way and thus to reduce the number of required parameters for a site-specific numerical model.

10.5 Acknowledgements

In the first place we would like to thank the German Federal Ministry of Education and Research (BMBF) for funding the project RETZINA under the reference number 02 WT 0042. Further we thank our co-workers from the UFZ, Centre for Environmental Research Leipzig Halle, and the ZAG – Centre for Applied Geoscience – at the University of Tübingen for the excellent cooperation.

11 Abschließende Diskussion und Fazit

Ziel dieser Arbeit war es, das Ausmaß der Messwertschwankungen geochemischer Parameter und deren Auswirkungen auf die Bewertung eines Standortes systematisch zu untersuchen und zur Diskussion über die Akzeptanz von NA beizutragen. Aus dem verbesserten Verständnis der Variabilität der einzelnen Parameter sollten Möglichkeiten zur Verbesserung von Erkundungsstrategien abgeleitet werden.

Die bei der Variogrammanalyse ermittelten Korrelationslängen (Tabelle 8) sind zwar standortspezifisch, sie können aber bei der Erarbeitung von Erkundungsstrategien als Richtwerte auf andere Lockergesteinsaquifere mit Schadstoffen ähnlicher physikochemischer Eigenschaften übertragen werden. Den messtechnisch nicht aufgelösten Anteil der Autokorrelation können auch aufwändigere Verfahren als das angewendete Ordinary Kriging nicht berücksichtigen, weshalb für die Beurteilung der Interpolierbarkeit im vorliegenden und in ähnlich gelagerten Fällen keine Veränderung der Aussagen zu erwarten ist.

Die Interpolationsfunktion, die bei der Variogrammanalyse an die Daten angepasst wurde, wurde mittels Kreuzvalidation überprüft. Die resultierende Schätzfehlerverteilung hatte eine nur unwesentlich geringere Standardabweichung als die Verteilung der Messdaten. Dennoch konnte die Lage der Abstromfahne mit verhältnismäßig geringen Lagefehlern bestimmt werden. Die Schätzfehler der tiefenintegrierenden Messungen werden bei der Ermittlung integraler Größen wie Massenflüssen oder Flächen und bei der Abgrenzung kontaminierter gegen unkontaminierte Bereiche weitgehend eliminiert. Dies konnte anhand der guten Übereinstimmung zwischen den Massenflüssen, die aus tiefenintegrierenden Grundwasserproben berechnet wurden und denen, die sich aus einem Immissionspumpversuch oder aus dem Isotopensignal ergaben, belegt werden. Angesichts der großen Schätzungenauigkeiten beim Interpolieren sind selbst mit starken Fehlern behaftete Messwerte, die z. B. aus fehlerhaftem oder nicht exakt bekanntem Brunnenausbau resultieren, für die Charakterisierung des Standortes hilfreich. Dementsprechend sollten solche Werte zwar kritisch betrachtet werden, aber nicht generell bei der Auswertung vernachlässigt werden (SCHLENZ 2004). Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung zu den Aussagen von CRUMBLING et al. (2001), die feststellten, dass eine große Zahl von Messungen mit höheren Unsicherheiten eine insgesamt größere Aussagesicherheit liefern als eine geringe Zahl von Messungen hoher Analysengenauigkeit.

Die tiefenhorizontierte Probenahme war unerlässlich, um aus den Tiefenprofilen der Konzentration Rückschlüsse auf die NA-Prozesse zu ziehen, um z. B. die Bedeutung der Nachlieferung von Elektronenakzeptoren, Volatilisierung und mikrobieller Aktivität für den Schadstoffabbau abzuschätzen. Die Bestimmung flussgewichteter Mittelwerte aus tiefenhorizontierten Grundwasserproben und dem zugehörigen Tiefenprofil der hydraulischen Leitfähigkeit gelang allerdings nur eingeschränkt. Zur quantitativen Beschreibung der Tiefenverteilung erscheint der Probenahmeabstand von 1 m in vertikaler Richtung allerdings zu weit.

Mit dem vorgestellten 1D Reaktions- und Transport-Modell konnte gezeigt werden, dass Eisen(III) am Standort Zeitz als Elektronenakzeptor vernachlässigt werden kann und Sulfat wegen seiner Konzentrationen um 1200 mg/l im Anstrom und 1000 mg/l in der Grundwasserneubildung der bedeutendste Elektronenakzeptor ist. In einem Aquifer, der nur 10% der Sulfatkonzentration und die 10-fache Menge an Eisen(III) aufweist, ergibt sich nach dem in Kap. 10 vorgestellten Modell zunächst ein etwa gleich großer Elektronenumsatz über Sulfatreduktion und Eisen(III)-Reduktion. Da der Aquifer aber im Laufe der Zeit an Eisen(III) verarmt, wogegen Sulfat beständig nachgeliefert wird, steigt die Bedeutung von Sulfat als Elektronenakzeptor mit dem Alter des Schadensfalles kontinuierlich an, so

dass auch an Standorten mit Sulfatgehalten deutlich unter 100 mg/l die Sulfatreduktion der dominierende Elektronenakzeptor sein wird. Details werden derzeit in einer Typ-Szenario-Analyse bearbeitet. Die relativ geringe Bedeutung von Eisen(III) als Elektronenakzeptor konnte auch an einem Gaswerkstandort in Süddeutschland gezeigt werden (BOCKELMANN et al. 2003), obwohl dort mehr als 10-fach höhere Eisen(III)-Gehalte als am Standort Zeitz gemessen wurden (HÜMMER 2000). Die Dominanz des Elektronenakzeptors Sulfat beim BTEX-Abbau zeigen u. a. Arbeiten von LOVLEY (2000), CUNNINGHAM et al. (2001) oder ANDERSON & LOVLEY (2000).

Aus den Ergebnissen der Festphasenanalyse konnten weder die Bedeutung von Eisen und Sulfat als Elektronenakzeptor noch eine aussagekräftige Prädiktorfunktion für den Eisen(III)-Gehalt abgeleitet werden. Zudem ergaben die Modellrechnungen, dass Eisen(III) zumindest in den für Deutschland typischen Grundwasser- und Sedimentzusammensetzungen nur in wenigen Fällen der dominierende Elektronenakzeptor sein wird. Folglich ist es sinnvoll, auf die aufwändigen Festphasenuntersuchungen zu verzichten und die Eisen(III)-Gehalte anhand von Literaturwerten oder einigen Mischproben abzuschätzen. Überschlägig sollte Eisen(III) dennoch immer berücksichtigt werden, denn unter bestimmten geologischen Randbedingungen kann Eisen(III) der dominierende Elektronenakzeptor sein, wie Untersuchungen aus Dänemark zeigen (z.B. LYNKILDE & CHRISTENSEN 1992)

Die Modellrechnungen und der Vergleich mit dem Abbau gemäß einer Kinetik erster Ordnung bzgl. der Benzolkonzentration ergab erwartungsgemäß, dass am Standort Zeitz mikrobiell katalysierter Schadstoffabbau der maßgebliche Prozess für die Verminderung der Schadstoffmasse ist. Wegen der Elektronenakzeptorlimitierung ist die Berücksichtigung der Kinetik des Abbaus dennoch nur von untergeordneter Bedeutung und es kann von der unmittelbaren Einstellung des geochemischen Gleichgewichts ausgegangen werden. Maßgeblich für den Umfang des Bioabbaus und somit die Länge der Abstromfahne ist die advektive und dispersive Nachlieferung von Elektronenakzeptoren. An Standorten, an denen die Verfügbarkeit der Elektronenakzeptoren limitierend für den Schadstoffabbau ist, ist daher die Kenntnis der hydraulischen Situation bedeutender für die Charakterisierung des Standortes als die Kinetik des mikrobiellen Abbaus. Verschärftes Augenmerk sollte dabei auf die Bestimmung der Dispersivitäten – insbesondere in transversal vertikaler Richtung - gelegt werden, da die in der internationalen Literatur berichteten Werte (z.B. FÖRSTNER & GRATHWOHL 2002, FITTS 1996, ASTM 1995 und US-EPA 1986) über mehrere Größenordnungen variieren (Kap. 9).

Die Vernachlässigung der Reaktionskinetik des Schadstoffabbaus ist nur gültig für Schadstoffgruppen, die verhältnismäßig gut abbaubar sind. Auf refraktäre Substanzen wie MTBE (Methyltertiärbutylether), die auch dann nur langsam abgebaut werden, wenn Elektronenakzeptoren im Überschuss vorhanden sind, (SQUILLACE et al. 1997, MARTIENSSEN et al. 2003) sind die Aussagen nicht übertragbar.

Mit den dargestellten Auswertemethoden ist ein grundlegendes Verständnis der Prozesse möglich, wogegen die ortsgenaue Vorhersage von Werten mit großen Fehlern behaftet ist. Art und Umfang der NA-Prozesse konnten charakterisiert werden. Außerdem konnten Schätzwerte für die Fahnenlänge ermittelt werden.

Wenn langfristige Trends durch starke natürliche Schwankungen überdeckt werden, ist der Mann-Kendall-Test nicht dazu geeignet, die Stabilität der Fahne zu identifizieren. Besser geeignet zur Beurteilung des Fahnenzustandes erscheint die Fahnengeometrie, denn unabhängig von der zeitlichen und räumlichen Variabilität konnte eine annähernd konstante Fahnenoberfläche festgestellt werden.

Wegen der großen Spanne an Messwerten, die an einer Messstelle innerhalb kurzer Zeiträume auftreten können, erscheint das Überwachen von Prüfwerten und der Stabilität der Abstromfahne an einzelnen oder wenigen Messstellen – sog. compliance wells – keine geeignete Methode für die Überprüfung des Erfolges von NA zu sein. Ebenso führt ein Monitoringnetz, das sich hauptsächlich auf die Konzentrationsentwicklung entlang eines zentralen Fließfadens stützt (z. B. WDNR 2003), bei

instationären Fließbedingungen zu Fehlinterpretationen. Auf dem untersuchten Testfeld waren die Messstellen ca. 30-50 m voneinander entfernt, was ungefähr der Strecke entspricht, die das Grundwasser innerhalb eines Monats zurücklegt. Sollte sich dieser Wert beim Vergleich mit anderen gut untersuchten Standorten bestätigen, kann er als Richtgröße für das Design von Probenahmernetzwerken zur Altlastenbearbeitung herangezogen werden.

Die international anerkannten Akzeptanzkriterien für MNA wie Stabilität der Fahne, geochemische Charakterisierung oder Erstellung einer zeitlichen Prognose sind wegen der unvermeidlichen Messwertschwankungen nur mit Einschränkungen zu erfüllen. Es ist Aufgabe von Wissenschaft und Verwaltung, einen vernünftigen Kompromiss zu finden, der den naturgegebenen Messwertschwankungen ebenso Rechnung trägt wie dem Anspruch der Verwaltung auf verlässliche Aussagen zu NA.

12 Literatur

- ACTON, D. W. & BARKER, J. F. (1992): In situ biodegradation potential of aromatic hydrocarbons in anaerobic groundwaters.- *Journal of Contaminant Hydrology*, 9, 325-352.
- AFONSO, M. D. S. & STUMM, W. (1992): Reductive Dissolution of Iron(III) (Hydr)oxides by hydrogen Sulfide.- *Langmuir*, 8(6): 1671-1675.
- ALVAREZ, P. J. J., CRONKHITE, L. A. & HUNT, C. S. (1998): Use of benzoate to establish reactive buffer zones for enhanced attenuation of BTX migration: Aquifer column experiments.- *Environmental Science and Technology*, 32, 509-515.
- AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (1994): Transport and fate of dissolved methanol, methyl-tertiary-butyl-ether, and monoaromatic hydrocarbons in a shallow sandy aquifer.- American Petroleum Institute, Health Environ. Sci. Dept. API 4601.
- ANDERSON, R. T., RONNEY-VARGA, J. N., GAW, C. V. & LOVLEY, D. R. (1998): Anaerobic Benzene Oxidation in the Fe(III) Reduction Zone of Petroleum-Contaminated Aquifers.- *Environmental Science and Technology*, 32(9): 1222-1229.
- ANDERSON, R. T. & LOVLEY, D. R. (2000): Anaerobic Bioremediation of Benzene under Sulfate-Reducing Conditions in a Petroleum-Contaminated Aquifer.- *Environmental Science & Technology*, 34(11): 2261-2266.
- APPELO, C. A. J. & POSTMA, D. (1994): *Geochemistry, groundwater and pollution*.- 536 S.Balkema, Rotterdam.
- ASTM (1995): *Standard Guide for Risk-Based Corrective Action Applied at Petroleum Release Sites*.- American Society for Testing and Materials, ASTM E-1739-95.- S., Philadelphia, PA.
- ASTM (2004): *Standard Guide for Remediation of Ground Water by Natural Attenuation at Petroleum Release Sites*.- American Society for Testing and Materials, E1943-98(2004), West Conshohocken, PA.
- BAEDECKER, M. J. & BACK, W. (1979): Modern marine sediments as a natural analog to the chemically stressed environment of a landfill.- *J. Hydrol.*, 43, 393-414.
- BARBARO, J. R., BARKER, J.-F., LEMON, L. A. & FIELD, C. I. M. (1992): Biotransformation of BTEX under anaerobic denitrifying conditions: Field and Laboratory observations.- *Journal of contaminant hydrology*, 11, 245-272.
- BARCELONA, M. J. & HOLM, T. R. (1991): Oxidation-Reduction Capacities of Aquifer Solids.- *Environmental Science and Technology*, 25(9): 1565-1572.
- BAUER, S., BEYER, C. & KOLDITZ, O. (2004): Assessing measurements of first order degradation rates by using the Virtual Aquifer approach.- *Proceedings of Groundwater Quality 2004, Waterloo, 2004*,
- BAYER-RAICH, M., JARSJÖ, J., LIEDL, R., PTAK, T. & TEUTSCH, G. (submitted): Average contaminant concentration and mass flow in aquifers from temporal pumping well data. Analytical framework.- *Water Resources Research*,
- BEAR, J. (1979): *Hydraulics of Groundwater*.- 569 S. McGraw Hill, New-York.
- BEELEN, P. V. & KEULEN, F. V. (1990): The kinetics of the degradation of chloroform and benzene in anaerobic sediment from the River Rhine.- *Hydrobiol. Bull.*, 24(1): 13-21.
- BEIMS, U. (1983): Planung, Durchführung und Auswertung von Gütepumpversuchen.- *Grundwasser*, 29, 211-217.
- BEKINS, B. A., COZZARELLI, I. M., GODSY, E. M., WARREN, E., EASSAID, H. I. & TUCCILLO, M. E. (2001): Progression of natural attenuation processes at a crude oil spill site: II. Controls on spatial distribution of microbial population.- *Journal of Contaminant Hydrology*, 53, 387-406.
- BERNER, R. A. (1970): Sedimentary pyrite formation.- *Journal of Science*, 268, 1-23.
- BGW, (1993): *BGW-Wasserstatistik für 1992 und 1993*.- Bundesverband für Gas- und Wasserwirtschaft, Bonn.
- BOCKELMANN, A., PTAK, T. & TEUTSCH, G. (Hrsg.) (2000): Field Scale quantification of contaminant mass fluxes and natural attenuation rates using an integral investigation approach.- 309-310, Rotterdam.
- BOCKELMANN, A., ZAMFIRESCU, D., PTAK, T., GRATHWOHL, P. & 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, R. C. & BEDIANT, P. B. (1986): Groundwater Contamination: Transport and Remediation.- 541 S.; PTR Prentice Hall, Upper Saddle River.
- BORDEN, R. C., HUNT, M. J., SHAFER, M. B. & BARLAZ, M. A. (1997): Anaerobic Biodegradation of BTEX in Aquifer Material. EPA/600/S-97/003
- BOWEN, H. J. M. (1979): Environmental chemistry of the elements; Academic Press, London.
- BUSCHEK, T. E. & ALCANTAR, C. M. (Hrsg.) (1995): Regression Techniques and Analytical Solutions to Demonstrate Intrinsic Bioremediation.- In: R.E. Hinchee, J.T. Wilson, D.C. Downey (Eds.): Intrinsic Bioremediation. Battelle Press, Columbus, Richland.
- CALDWELL, M. E. & SUFLITA, J. M. (2000): Detection of Phenol and Benzoate as Intermediates of Anaerobic Benzene Biodegradation under Different Terminal Electron-Accepting Conditions.- Environmental Science & Technology, 34(7): 1216-1220.
- CANFIELD, D. E., RAISWELL, R., WESTRICH, J. T., REAVES, C. M. & BERNER, R. A. (1986): The use of chromium reduction in the analysis of reduced inorganic sulfur in sediments and shales.- Chemical Geology, 54(149-155).
- CANFIELD, D. E., RAISWELL, R. & BOTTRELL, S. (1992): The reactivity of sedimentary iron minerals toward sulfide.- Am. J. Sci., 292, 659-683.
- CHAMP, D. R., GULENS, J. & JACKSON, R. E. (1979): Oxidation-reduction sequences in ground water flow systems.- Can. J. Earth Sci., 16, 12-23.
- CHAPELLE, F. H., BRADLEY, P. M., LOVLEY, D. R. & VROBLESKY, D. A. (1996): Measuring Rates of Biodegradation in a Contaminated Aquifer Using Field and Laboratory Methods.- Ground Water, 34(4): 691-698.
- CHERRY, J. A. (1997): Conceptual Model for Chlorinated Solvent Plumes and Their Relevance to Intrinsic Remediation.- Proceedings of Symposium on Natural Attenuation of Chlorinated Organics in Ground Water, 1997,
- CHIANG, C. Y., SALANITRO, J. P., CHAI, E. Y., COLTHART, J. D. & KLEIN, C. L. (1989): Aerobic Biodegradation of Benzene, Toluene, and Xylene in a Sandy Aquifer- Data Analysis and Computer Modeling.- Ground Water, 6, 823-834.
- CHRISTENSEN, T. H., BJERG, P., JAKOBSEN, S. A. B. R., HERON, G. & ALBRECHTSEN, H. J. (2000): Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes.- Journal of Contaminant Hydrology, 45, 165-241.
- CHRISTENSEN, T. H., KJELDSSEN, P., BJERG, P. J., JENSEN, D. L., CHRISTENSEN, J. B., BAUN, A., ALBRECHTSEN, H.-J. & HERON, G. (2001): Biogeochemistry of landfill leachate plumes.- Applied Geochemistry, 16, 659-718.
- COATES, J. D., CHAKRABORTY, R., LACK, J. G., O'CONNOR, S. M., K.A.COLE, BENDER, K. S. & ACHENBACH, L. A. (2001): Anaerobic benzene oxidation coupled to nitrate reduction in pure culture by two strains of Dechloromonas.- 411, 1039-1043.
- CONNOR, J. A., NEWELL, C. J., NEVIN, J. P. & RIFAI, H. S. (1994): Guidelines for use of groundwater spreadsheet models in risk-based corrective action design.- Proceedings of National Ground Water Association Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water Conference, Houston, TX, 1994, 43-55.
- CONRAD, A. (2001): Korngrößen-spezifische Quantifizierung von Fe(II)/Fe(III)-Bindungsformen in einem BTEX-kontaminierten Porengrundwasserleiter zur Ermittlung des NA-Potentials.- Diplomarbeit, Institut für Geowissenschaften, Universität Kiel.- 70 S.; Kiel.
- CORNWELL, J. C. & MORSE, J. W. (1987): The Characterization of Sulfide Minerals In Anoxic Marine Sediments.- Marine Chemistry, 22, 193-206.
- COZZARELLI, I. M., EGANHOUSE, R. P. & BAEDECKER, M. J. (1990): Transformation of Monoaromatic Hydrocarbons Organic Acid in Anoxic Groundwater Environment.- Environ. Geol. Water Sci., 16(2): 135-141.
- CRUMBLING, D. M., GROENJES, C., LESNIK, B., LYNCH, K., SHOCKLEY, J., VANEE, J., HOWE, R., KEITH, L. & MCKENNA, J. (2001): Applying the concept of effective data to contaminated sites could reduce costs and improve cleanups.- Environmental Science and Technology, 35(18): 404A-409A.
- CUNNINGHAM, J. A., RAHME, H., HOPKINS, G. D. & REINHARD, M. (2001): Enhanced In Situ Bioremediation of BTEX-Contaminated Groundwater by Combined Injection of Nitrate and Sulfate.- Environmental Science & Technology, 36(8): 1663-1670.

- DAHMKKE, A., DETHLEFSEN, F. & WACHTER, T. (2004): Geochemische Untersuchungen des Aquifers. Teil des Projektendberichts RETZINA: REferenzTEstfeld ZEit zur IMplementierung des "Natural Attenuation" ANsatzes.- Institut für Geowissenschaften, Projektendbericht 52 S., Kiel.
- DAVIS, G. B., BARBER, C., POWER, T. R., THIERRIN, J., PATTERSON, B. M., RAYNER, J. L. & WU, Q. (1999): The variability and intrinsic remediation of a BTEX plume in anaerobic sulphate-rich groundwater.- *Journal of Contaminant Hydrology*, 36(265-290).
- DAVIS, J. W., KLIER, N. J. & CARPENTER, C. L. (1994): Natural biological attenuation of benzene in ground water beneath a manufacturing facility.- *Ground Water*, 32, 215-226.
- DETHLEFSEN, F. (2004): Entwicklung und Anwendung reaktiver Tracerverfahren zur Bestimmung der Aquifer-Oxidationskapazität.- Dissertation, Institut für Geowissenschaften, Universität Kiel.- 108 S.; Kiel.
- DETHLEFSEN, F., BLISS, F., WACHTER, T. & DAHMKE, A. (2004): Reaktive Tracer zur Bestimmung der sedimentären Aquifer-Oxidationskapazität in Labor- und Feldversuch.- *Grundwasser*, 9(1): 12-20.
- DEUTSCH, C. V. & JOURNAL, A. G. (1998): *GSLIB - Geostatistical Software Library and Users Guide*.- 369 S., Oxford University Press, New York, Oxford.
- DIN 38402-A13 1985-12(A) Probenahme aus GW-Leitern.- Deutsches Institut für Normung. Beuth-Verlag, Berlin.
- DVGW (1995): Richtlinien für Trinkwasserschutzgebiete. I. Teil: Schutzgebiete für Grundwasser.- DVGW Regelwerk, Technische Regel Arbeitsblatt W101.
- DVWK (1992): Regel 128 / 1992 Entnahme und Untersuchungsumfang von Grundwasserproben.
- EBERHARDT, C. & GRATHWOHL, P. (2002): Time Scales of Organic Contaminant Dissolution from Complex Source Zones: Coal Tar Pools vs. blobs.- *Journal of Contaminant Hydrology*, 59, 45-66.
- FAIRBRIDGE, R. W. (1967): Phases of diagenesis and authigenesis.- In: LARSEN, G. & CHILINGAR, G. V. (Hrsg.): *Diagenesis in Sediments, Developments in Sedimentology*. Vol. 8: 19-89; Elsevier, Amsterdam, London, New York.
- FISCHER, A., VIETH, A., KNÖLLER, K., WACHTER, T., DAHMKE, A. & RICHNOW, H. H. (2004): Charakterisierung des mikrobiellen Schadstoffabbaus mit Hilfe von isotochenchemischen Methoden.- *Grundwasser*, 9(3): 159-172.
- FITTS, C. R. (1996): Uncertainty in deterministic groundwater transport models due to the assumption of macrodispersive mixing: evidence from the Cape Cod (Massachusetts, USA) and Borden (Ontario, Canada) tracer tests.- *Journal of Contaminant Hydrology*, 23, 69-84.
- FLATMAN, G. T., ENGLUND, E. J. & YFANTIS, A. A. (1988): Geostatistical Approaches to the Design of Sampling Regimes.- In: KEITH, L. H. (Hrsg.): *Principles of Environmental Sampling*. American Chemical Society.
- FÖRSTNER, U. & GRATHWOHL, P. (2002): *Ingenieurgeochemie*.- 392 S., Springer-Verlag; Berlin.
- FÖRSTNER, U. (2004): *Umweltschutztechnik*.- 421 S., 112 Abb., 115 Tab. Springer-Verlag; Berlin.
- FRICKE, K. & KRAUSE-WICHMANN (1953): Stärkere Grundwasserverunreinigungen durch Benzin bei Wesel.- *Ges. Ing.*, 74, 394-396.
- GERB, L. (1953): Reduzierte Wässer.- *Gas- und Wasserfach*, 94, 157-161.
- GFE (2001): Dokumentationsbericht Geo-Standortmanagement SAFIRA Zeitz.- GFE GmbH, Halle.
- GIEG, L. M., KOHATKAR, R. V., MCINERNEY, M. J., TANNER, R. S., HARRIS, S. H., SUBLETTE, K. L. & SUFLITA, J. M. (1999): Intrinsic Bioremediation of Petroleum Hydrocarbons in a Gas Condensate-Contaminated Aquifer.- *Environmental Science and Technology*, 33 2550-2560.
- GILBERT, R. O. (1987): *Statistical Methods for Environmental Pollution Monitoring*.- Van Nostrand Reinhold.; New York.
- GÖDEKE, S., WEISS, H., WACHTER, T., TRABITZSCH, R. & SCHIRMER, M. (2003): Benzenabbau im Grundwasser unter verschiedenen Redox-Bedingungen - Fallbeispiel Zeitz (Sachsen-Anhalt).- *Grundwasser*, 8(2), 232-237
- GÖDEKE, S., WEIß, H., GEISTLINGER, H., FISCHER, A., RICHNOW, H. H. & SCHIRMER, M. (2004): Strömungs- und Tracer-Transportmodellierung am Natural Attenuation-Standort Zeitz.- *Grundwasser*, 9(1): 3-11.
- GÖDEKE, S., WEISS, H., RICHNOW, H.-H., BORSODORF, H., TRABITZSCH, R. & SCHIRMER, M. (eingereicht): Tracertests am Industriestandort Zeitz zur Implementierung des Enhanced Natural Attenuation Ansatzes.- Altlastenspektrum, submitted.
- GOLDEN-SOFTWARE (1999): *Surfer 7 User's Guide*- Golden, Colorado.

- GOLDEN-SOFTWARE (2001): Surfer 7.05.- Golden, Colorado.
- GOLDEN-SOFTWARE (2004): Grapher 5.01.- Golden, Colorado.
- GOLWER, A. (1976): Belastung und Verunreinigung des Grundwassers durch feste Abfallstoffe. Abhandlungen des Hessischen Landesamtes für Bodenforschung, 73 S.
- GOOVAERTS (1997): Geostatistics for Natural Resources Evaluation.- 487 S., University Press; Oxford.
- GOOVAERTS, P. P., SONNET, P. & NAVARRE, A. (1993): Factorial kriging analysis of springwater contents in the Dyle River basin, Belgium.- *Water Resources Research*, 29(7): 2115-2125.
- GRBIC-GALIC, D. & VOGEL, T. M. (1987): Transformation of Toluene and Benzene by Mixed Methanogenic Cultures.- *Applied and Environmental Microbiology*, 53, 254-260.
- GUNTEN, U. V. & ZOBRIST, J. (1993): Biogeochemical Changes in Groundwater-Infiltration Systems: Column Studies.- *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 3895-3906.
- HAESE, R. R. (2000): The Reactivity of Iron.- In: SCHULZ, H. D. & ZABEL, M. (Hrsg.): *Marine Geochemistry*. 455 S, 241 Abb., 23 Tab. Springer Verlag, Berlin.
- HERON, G., CROUZET, C., BOURG, A. C. M. & CHRISTENSEN, T. H. (1994): Speciation of Fe(II) and Fe(III) in Contaminated Aquifer Sediments Using Chemical Extraction Techniques.- *Environmental Science and Technology*, 28, 1698-1705.
- HERON, G. & CHRISTENSEN, T. H. (1995): Impact of Sediment-Bound Iron on Redox Buffering in a Landfill Leachate Polluted Aquifer (Vejen, Denmark).- *Environmental Science and Technology*, 29, 187-192.
- HERON, G., BJERG, P. L., GRAVESEN, P., LUDVIGSEN, L. & CHRISTENSEN, T. H. (1998): Geology and sediment geochemistry of a landfill leachate contaminated aquifer (Grindsted, Denmark).- *Journal of Contaminant Hydrology*, 29, 301-317.
- HILDMANN, E. (1993): Braunkohlenbergbau und Landschaftseingriffe - neue Orientierung für die Folgelandschaft.- *Ber. Z. Dt. Landeskunde, Trier*, 1, 55-56.
- HLUG (2003): Entwurf zur Arbeitshilfe zu überwachten natürlichen Abbau- und Rückhalteprozesse im Grundwasser (Monitored Natural Attenuation).- Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie - Dezernat Altlasten und Schadensfälle, 46 S., Wiesbaden.
- HORNBRUCH, G., SCHLENZ, B., SCHÄFER, D. & DAHMKE, A. (2003): Virtuelle Aquifere - Ein Konzept zur Untersuchung von Erkundungs- und Überwachungsansätzen in Grundwasserleitern.- *Meyniana*, 55, 29-48.
- HÜMMER, O. (2000): Redoxprozesse von Fe-Mineralphasen im BTEX belasteten Grundwasservorkommen - Experimentelle Untersuchungen.- PhD Thesis, Universität Würzburg.- 117 S.; Würzburg.
- HUTCHINS, S. R., SEWELL, G. W., KOVACS, D. A. & SMITH, G. A. (1991): Biodegradation of Aromatic Hydrocarbons by Aquifer Microorganisms under Denitrifying Conditions.- *Environmental Science and Technology*, 25, 68-76.
- HYZET SANIERUNGSGESELLSCHAFT MBH (1992): Bericht über Produktverluste durch Fliegerschäden im Zeitraum von Mai 1944 bis März 1945 auf dem Altstandort Hydrierwerk Zeitz GmbH.
- ITVA (2003): Entwurf Arbeitshilfe Monitored Natural Attenuation.- Ingenieurtechnischer Verband Altlasten e.V. (ITVA), 35 S., Berlin.
- JORGENSEN, B. B. (1977): The sulfur cycle of a coastal marine sediment (Limfjorden, Denmark).- *Limnology and Oceanography*, 22, 814-832.
- JOURNAL, A. G. & DEUTSCH, C. V. (1997): Rank order geostatistics: A proposal for a unique coding and common processing of diverse data.- *Proceedings of 5th International Geostatistics Congress*, Wollongton, Australia, 1997,
- KASTEN, S. & JORGENSEN, B. B. (2000): Sulfate Reduction in Marine Sediments. S. 263-281- In: SCHULZ, H. D. & ZABEL, M. (Hrsg.): *Marine Geochemistry*. 455 S, 241 Abb., 23 Tab. Springer Verlag, Berlin.
- KAZUMI, J., CALDWELL, M. E., SUFLITA, J. M., LOVLEY, D. R. & YOUNG, L. Y. (1997): Anaerobic Degredation of Benzene in Diverse Anoxic Environments.- *Environmental Science & Technology*, 31(3): 813-818.
- KENNEDY, L. G., EVERETT, J. W. & WARE, K. J. (1998): Iron and Sulfur Mineral Analysis Methods for Natural Attenuation Assessments.- *Bioremediation*, 2, 259-276.
- KENNEDY, L. G. & EVERETT, J. W. (1999): Application of Mineral Iron and Sulfid Analysis to Evaluate Natural Attenuation At Fuel Contaminated Sites.- *Journal of Environmental Engineering*, 125(1): 47-56.

- KOUSSIS, A. D., PESMAJOGLOU, S. & SYRIOPOULOU, D. (2003): Modelling biodegradation of hydrocarbons in aquifers: when is the use of the instantaneous reaction approximation justified?- *Journal of Contaminant Hydrology*, 60, 287-305.
- KRAUSKOPF, K. B. (1979): *Introduction to Geochemistry*.- 617 S., McGraw Hill; New York, 2. Auflage.
- LEE, J.-Y., CHEON, J.-Y., LEE, K.-K., LEE, S.-Y. & LEE, M.-H. (2001): Factors affecting the distribution of hydrocarbon contaminants and hydrogeochemical parameters in a shallow sand aquifer.- *Journal of Contaminant Hydrology*, 50, 139-150.
- LEVEN, C. & DIETRICH, P. (2004): Zeitliche Variabilität der Grundwasserfließbedingungen im Zusammenhang mit der Quantifizierung der natürlichen Rückhalte- und Selbstreinigungsprozesse an kontaminierten Standorten.- *Proceedings of KORA Statusseminar 2004*, 297-303.
- LFU (1997): *Statusbericht Altlasten - 10 Jahre Altlastenbearbeitung in Baden-Württemberg*.- Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe.
- LFW-BAYERN (2004): *Natürliche Schadstoffminderung bei Grundwasserverunreinigungen durch Altlasten und schädliche Bodenveränderungen - Natural Attenuation* - Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, Merkblatt Nr. 3.8/3.- 17 Seiten, 14 Anhänge, München.
- LITZ, WILCKE & WILKE (2004): *Bodengefährdende Stoffe*.- Loseblattsammlung, 1. Lieferung 2004, Ecomed; Landsberg.
- LOVLEY, D. R. & PHILLIPS, E. J. P. (1986): Availability of Ferric Iron for Microbial Reduction in Bottom Sediments of the Freshwater Tidal Potomac River.- *Applied and Environmental Microbiology*, 52(4): 751-757.
- LOVLEY, D. R., BAEDCKER, M. J., LONERGAN, D. J., COZZARELLI, I. M., PHILLIPS, E. J. P. & SIEGEL, D. I. (1989): Oxidation of aromatic contaminants coupled to microbial iron reduction.- *Nature*, 339, 297-300.
- LOVLEY, D. R., WOODWARD, J. C. & CHAPPELLE, F. H. (1994): Stimulated anoxic biodegradation of aromatic hydrocarbons using Fe(III) ligands.- *Nature*, 370, 128-131.
- LOVLEY, D. R., COATES, J. D., WOODWARD, J. C. & PHILLIPS, E. J. P. (1995): Benzene Oxidation Coupled to Sulfate Reduction.- *Applied and Environmental Microbiology*, 61(3): 953-958.
- LOVLEY, D. R., WOODWARD, J. C. & CHAPPELLE, F. H. (1996): Rapid anaerobic benzene oxidation with a variety of chelated Fe(III) forms.- *Applied and Environmental Microbiology*, 62(1): 288-291.
- LOVLEY, D. R. (2000): Anaerobic benzene degradation.- *Biodegradation*, 11, 107-116.
- LYNGKILDE, J. & CHRISTENSEN, T. H. (1992): Redox zones of a landfill leachate pollution plume (Vejen, Denmark).- *Journal of Contaminant Hydrology*, 10, 273-289.
- MACINTYRE, W. G., ANTWORTH, C. P., STAUFFER, T. B. & YOUNG, R. G. (1998): Heterogeneity of sorption and transport-related properties in a sand-gravel aquifer at Columbus, Mississippi.- *Journal of Contaminant Hydrology*, 31, 257-274.
- MACKAY, D. M., BALL, W. P. & DURANT, M. G. (1986): Variability of aquifer sorption properties in a field experiment on groundwater transport of organic solutes: Methods and preliminary results.- *Journal of Contaminant Hydrology*, 1, 119-132.
- MACKAY, D. M. & CHERRY, J. A. (1989): *Groundwater Contamination: Pump-and-Treat Remediation*.- *Environmental Science and Technology*, 23(6): 630-636.
- MAJOR, D. W., MAYFIELD, C. I. & BARKER, J. F. (1988): Biotransformation of Benzene by Denitrification in Aquifer Sand.- *Ground Water*, 26(1): 8-14.
- MARTIENSSEN, M., WEIß, H., HASSELWANDER, E., SCHMID, J. & SCHIRMER, M. (2003): *Natürlicher Abbau von MTBE im Grundwasser - Großversuch am Standort Leuna*.- *Altlasten Spektrum*, 4, 1-7.
- MARTUS, P. & PÜTTMANN, W. (2000): *Grundlagen zur Erstellung einer Direktive für Natural Attenuation bei Grundwasserschadensfällen*.- *Altlasten Spektrum*, 9, 87-106.
- MARTUS, P. (2003): *Erstellung und Anwendung eines Untersuchungs- und Auswertungsprogramms zum Nachweis von natürlichen Abbau- und Rückhalteprozessen im Grundwasser*.- *Dissertation am Fachbereich Geowissenschaften, Universität Frankfurt am Main*.- 188 S.; Frankfurt am Main.
- MATHERON, G. (1963): *Principles of geostatistics*.- *Economic Geology*, 58, 1246-1266.
- MATHERON, G. (1965): *Les variables regionalisées et leur estimation*.- 212 S., Editions Massons et Cie, Paris.
- MATTHEß, G. (1990): *Die Beschaffenheit des Grundwassers*.- 498S, 139 Abb., 116 Tab. Gebrüder Borntraeger; Berlin, Stuttgart.

- MAYER, K. U. (1999): A Multicomponent Reactive Transport Model for Variably Saturated Media.- Department of Earth Sciences, Universität Waterloo; Waterloo.
- MAYER, M., IRMLER, S. & DAKMKE, A. (1998): Development of a reactive tracer for iron oxide/hydroxide quantification in sediments.- *Groundwater Quality: Remediation and Protection*, 25, 418-421.
- MCNAB, W. W. & DOOHER, B. P. (1998): A Critique of a Steady-State Analytical Method for Estimating Contaminant Degradation Rates.- *Ground Water*, 36(6): 983-987.
- MIKSYS, V. (2001): Performing and Evolution of Short Time Pumping Tests and Flowmeter Measurements at the Natural Attenuation Test Site Zeitz.- Master Thesis, Eberhard-Karls Universität Tübingen, Universität Tübingen.- 107 S.; Tübingen.
- MOLSON, J. W., BARKER, J. F., FRIEND, E. O. & SCHIRMER, M. (2002): Modeling the impact of ethanol on the persistence of benzene in gasoline-contaminated groundwater.- *Water Resources Research*, 38(1): 401-412.
- MORSE, J. W. & RICKARD, D. (2004): Chemical Dynamics of Sedimentary Acid Volatile Sulfide.- *Environmental Science & Technology*, 131A-136A.
- MOYEED, R. A. & PAPRITZ, A. (2002): An Empirical Comparison of Kriging Methods for Nonlinear Spatial Point Prediction.- *Mathematical Geology*, 34(4): 365-386.
- NEVIN, K. P. & LOVLEY, D. R. (2000): Potential for Nonenzymatic Reduction of Fe(III) via Electron Shuttling in Subsurface Sediments.- *Environmental Science and Technology*, 34(12): 2472-2478.
- NATIONAL RESEARCH COUNCIL (1994): Alternatives for Ground Water Cleanup.- 314 S., National Academic Press, Washington D.C.
- NEWELL, C. J., WINTERS, J. W., RIFAI, H. S., MILLER, R. N., GONZALES, J. & WIEDEMEIER, T. H. (1995): Modeling intrinsic remediation with multiple electron acceptors: results from seven sites.- *Proceedings of Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water Conference*, Houston, Texas, 1995, 33-48.
- NEWELL, C. J., GONZALES, J. & MCLEOD, R. (1996): BIOSCREEN Natural Attenuation Decision Support System.- U.S. Environmental Protection Agency, EPA/600/R-96/087.
- NEWELL, C. J., RIFAI, H. S., WILSON, J. T., CONNOR, J. A., AZIZ, J. A. & SUAREZ, M. P. (2002): Calculation and Use of First-Order Rate Constants for Monitored Natural Attenuation Studies.- *EPA Ground Water Issue*, 27.
- NEWMAN, D. K. & KOLTER, R. (2000): A role for excreted quinones in extracellular electron transfer.- *Nature*, 405, 94-97.
- NIELSEN, P. H., CHRISTENSEN, T. H., ALBRECHTSEN, H.-J. & GILLHAM, R. W. (1996): Performance of the In Situ Microcosm Technique for Measuring the Degradation of Organic Chemicals in Aquifers.- *GWMR, Winter*, 130-140.
- PANNATIER, Y. (1996): VarioWin - Software for spatial data analysis in 2D.- 91 S., Springer Verlag, New York.
- PEIFFER, S. (1997): Umweltgeochemische Bedeutung der Bildung und Oxidation von Pyrit in Gewässersedimenten.- Habilitationsschrift, Lehrstuhl für Hydrologie, Universität Bayreuth.- 89 S.; Bayreuther Geowissenschaftliche Berichte, Bayreuth.
- PHELPS, C. D. & YOUNG, L. Y. (1999): Anaerobic biodegradation of BTEX and gasoline in various aquatic sediments.- *Biodegradation*, 10, 15-25.
- POTILITZIN, A. (1882): Zusammensetzung des die Naphta begleitenden und aus Schlamm Vulkanen ausströmenden Wassers.- *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 15, 3099.
- PROMMER, H., DAVIS, G. B. & BARRY, D. A. (1998): Geochemical changes during biodegradation of petroleum hydrocarbons: Field investigations and modelling.- *Org. Geochemistry*, 30, 423-435.
- PROMMER, H. (2002): PHT3D - A reactive multi-component transport model for saturated porous media. Version 1.0 Users Manual.- The University of Edinburgh, Technical Report, Edinburgh.
- PTAK, T., SCHWARZ, R., HOLDER, T. & TEUTSCH, G. (2000): Ein neues integrales Verfahren zur Quantifizierung der Grundwasserimmission, Teil II: Numerische Lösung und Anwendung in Eppelheim.- *Grundwasser*, 4, 176-183.
- PYZIK, A. J. & SOMMER, S. E. (1981): Sedimentary iron monosulfides: Kinetics and mechanism formation.- *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45, 687-698.
- REED, P. M., ELLSWORTH, T. R. & MINSKER, B. S. (2004): Spatial Interpolation Methods for Nonstationary Plume Data.- *Ground Water*, 42(2): 190-202.

- REINHARD, M., SHANG, S., KITANIDIS, P. K., ORWIN, E., HOPKINS, G. D. & LEBRON, C. A. (1997): In Situ BTEX Biotransformation under Enhanced Nitrate- and Sulfate-Reducing Conditions.- *Environmental Science and Technology*, 31(1): 28-36.
- RIBBONS, D. W. & EATON, R. W. (1992): Geochemical transformations of aromatic hydrocarbons that support the growth of microorganisms.- In: MITCHELL, R. (Hrsg.): *Environmental Microbiology*. New York.
- RICE, D. W., GROSE, R. D., MICHAELSEN, J. C., DOOHER, B. P., MACQUEEN, D. H., CULLEN, S. J., KASTENBERG, W. E., EVERETT, L. G. & MARINO, M. A. (1995): California Leaking Underground Fuel Tank (LUFT) Historical Case Analysis.- California Environmental Protection Department, Sacramento, CA.
- RICKARD, D. (1997): Kinetics of pyrite formation by the H₂S oxidation of iron(II) monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125°C: The rate equation.- *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(1): 115-134.
- RIFAI, H. S., BEDIANT, P. B., BORDEN, R. C. & HAASBECK, J. F. (1987): BIOPLUME II computer model of two-dimensional contaminant transport under the influence of oxygen limited bio-degradation in ground water. User's manual Version 1.0.- National Center for Ground Water Research.
- RIIS, C. E., CHRISTENSEN, A. G., JAKOBSEN, R., BJERG, P. L., DAHLSTROM, K., HANSEN, A. M. G. & LARSEN, T. (2000): Redox characterization for natural attenuation of chlorinated ethenes and BTEX.- *Natural Attenuation considerations and case studies: Remediation of chlorinated and recalcitrant compounds*. 9-16.
- RODEN, E. E. & ZACHARA, J. M. (1996): Microbial Reduction of Crystalline Iron (III) Oxides: Influence of Oxide Surface Area and Potential for Cell Growth.- *Environmental Science and Technology*, 30(5): 1618-1628.
- RÜGNER, H., TEUTSCH, G., GRATHWOHL, P. & KOHLER, W. (2001): Natural Attenuation organischer Schadstoffe im Grundwasser.- 35 S., Altlastenforum Baden-Württemberg e.V. (Hrsg.) Heft 5. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.
- SCHÄFER, D., SCHÄFER, W. & KINZELBACH, W. (1998a): Simulation of reactive processes related to biodegradation in aquifers 1. Structure of the three-dimensional reactive transport model.- *Journal of Contaminant Hydrology*, 31, 167-186.
- SCHÄFER, D., SCHÄFER, W. & KINZELBACH, W. (1998b): Simulation of reactive processes related to biodegradation in aquifers 2. Model application to a column study on organic carbon degradation.- *Journal of Contaminant Hydrology*, 31, 187-209.
- SCHÄFER, D., SCHÄFER, W. & THULLNER, M. (1998c): TBC - a novel numerical model for simulation of Transport, Biochemistry and Chemistry in Aquifers.- *Mathematische Geologie*, 2, 79-93.
- SCHÄFER, D., SCHLENZ, B. & DAHMKE, A. (2004): Evaluation of exploration and monitoring methods for verification of natural attenuation using the virtual aquifer approach.- *Biodegradation*, 15(6): 453-465.
- SCHAFMEISTER, M.-T. & PEKDEGER, A. (1989): Influence of spatial variability of aquifer properties on groundwater flow and dispersion.- In: KOBUS, H. E. & KINZELBACH, W. (Hrsg.): *Contaminant Transport in Groundwater*. Vol. 215-220; Rotterdam.
- SCHAFMEISTER, M.-T. (1999): *Geostatistik für die hydrogeologische Praxis*.- 172 S. Springer-Verlag; Berlin, Heidelberg.
- SCHIRMER, M., JONES, I., TEUTSCH, G. & LERNER, D. N. (1995): Development and testing of multiport sock samplers for groundwater.- *Journal of Hydrology*, 171, 239-257.
- SCHIRMER, M. (1998): Investigation of multiscale biodegradation processes: A modelling approach.- Ph.D. Thesis, Department of Biology, Universität Waterloo; Waterloo.
- SCHIRMER, M., DAHMKE, A., DIETRICH, P., DIETZE, M., GÖDEKE, S., RICHNOW, H. H., SCHIRMER, K., WEIß, H. & TEUTSCH, G. (submitted): Natural Attenuation Research at the Contaminated Megasite Zeitz.- *Journal of Hydrology*.
- SCHLEYER, R. & KERNDORFF, H. (1992): *Die Grundwasserqualität westdeutscher Trinkwasserressourcen*.- VCH; Weinheim, New York, Basel, Cambridge.
- SCHREIBER, M. E. & BAHR, J. M. (1999): Spatial Electron Acceptor Variability: Implications for Assessing Bioremediation Potential.- *CRC Press LLC*, 363-393.
- SCHWILLE, F. & VORREYER, C. (1969): Durch Mineralöl "reduzierte" Grundwässer.- *GWF*, 110(44): 1225-1231.

- SODDE, M. (2003): Statistical Investigation of the Variability in Hydrogeological Parameters at a BTEX Contaminated Site in a River Basin in Saxony Anhalt (Germany).- Thesis at the department of 'ingegneria del territorio' at the University of Cagliari, Italy.;
- SQUILLACE, P. J., PANKOW, J. F., KORTE, N. E. & ZORGORSKI, J. S. (1997): Review of the environmental behavior and fate of methyl tert-butyl ether.- *Environmental Toxicology and Chemistry*, 16(9): 1836-1844.
- STOOKEY, L. L. (1970): Ferrozine - A New Spectrophotometric Reagent for Iron.- *Analytical Chemistry*, 42(7): 779-781.
- STUMM, W. & MORGAN, J. J. (1981): *Aquatic Chemistry*.- 780 S., Springer-Verlag, New York, London, Sydney, Toronto.
- SUAREZ, M. P. & RIFAI, H. S. (1999): Biodegradation Rates for Fuel Hydrocarbons and Chlorinated Solvents in Groundwater.- *Bioremediation Journal*, 3(4): 337-362.
- SUDICKY, E. A. (1986): A natural gradient experiment on solute transport in sand aquifer: spatial variability of hydraulic conductivity and its role in the dispersion process.- *Water Resources Research*, 22(13): 2069-2082.
- SUTHERSAN, S. S. (2002): *Natural and Enhanced Remediation Systems*.- 419 S., Lewis Publishers; Boca Raton, London, New York, Washington.
- TEUTSCH, G. (1992): Regionalisierung von Parametern zur Beschreibung der Wasserbewegung in heterogenem Untergrund - Erkundungs- und Simulationsmethoden.- In: KLEEBERG, H.-B. (Hrsg.): *Regionalisierung in der Hydrologie*. S. 250-271; DFG, Bonn.
- TEUTSCH, G., GRATHWOHL, P. & SCHIEDEK, T. (1999): Literaturstudie zum natürlichen Rückhalt/Abbau von Schadstoffen im Grundwasser.- Landesamt für Umweltschutz Baden-Württemberg, LFU, S.,
- TEUTSCH, G., PTAK, T., SCHWARZ, R. & HOLDER, T. (2000): Ein neues integrales Verfahren zur Quantifizierung der Grundwasserimmission, Teil I: Beschreibung der Grundlagen.- *Grundwasser*, 4, 170-175.
- TEUTSCH, G., DIETRICH, P., RÜGNER, H., DIETZE, M., ZAMFIRESCU, D. & HOFFMANN, R. (2004): Verbundprojekt RETZINA (REferenzTestfeld Zeitz zur Implementierung des Natural-Attenuation Ansatzes) - Teilprojekt 1.- Zentrum für Angewandte Geowissenschaft, 69 S., Tübingen.
- THORNTON, S. F., LERNER, D. N. & BANWART, S. A. (2001): Assessing the natural attenuation of organic contaminants in aquifers using plume-scale electron and carbon balances: model development with analysis of uncertainty and parameter sensitivity.- *Journal of Contaminant Hydrology*, 53, 199-232.
- TRAVIS, C. C. & DOTY, C. B. (1990): Can contaminated aquifers at Superfund sites be remediated.- *Environmental Science and Technology*, 24(10): 1646-1466.
- ULRICH, A. C. & EDWARDS, E. A. (2003): Physiological and molecular characterization of anaerobic benzene-degrading mixed cultures.- *Environmental Microbiology*, 5(2): 92-102.
- UMWELTBUNDESAMT (2000). *Bundesweite Übersicht zur Altlastenerfassung*, Umweltbundesamt. Berlin.
- US-EPA (1986): *Background Document for the Ground-Water Screening Procedure to Support 40 CFR Part 269 - Land Disposal*.- United States Environmental Protection Agency, EPA/530-SW-86-047.
- US-EPA (1996): *Pump-and-Treat Ground-Water Remediation A Guide for Decision Makers and Practitioners*.
- US-EPA (1998): *Technical Protocol for Evaluation Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Groundwater*.- United States Environmental Protection Agency, Technical Protocol EPA/600/R/128.- S., Washington D.C.
- US-EPA (1999): *Use of Monitored Natural Attenuation at Superfund, RCRA Corrective Action, and Underground Storage Tank Sites*.- United States Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response (OSWER), Final Directive Number: 9200.4-17P.- 32 S., Washington D.C.
- US-EPA (2000): *Guidance for Data Quality Assessment - Practical Methods for Data Analysis - EPA QA/G-9 QA00 Update*.- United States Environmental Protection Agency, EPA/600/R-96/084.- 201 S., Washington DC.
- US-EPA (2004): *Performance Monitoring of MNA Remedies for VOCs in Ground Water*.- United States Environmental Protection Agency, EPA/600/R-04/027.- 73 S., Cincinnati OH.
- VEEHMAYER, M. (2000): *Ein neuer Ansatz zur Ermittlung des Eisenoxid-Gehaltes von Aquiferen mit reaktiven Tracern*.- Dissertation, Mat.-Nat. Fakultät, Universität Kiel.- 132 S.; Kiel.

- VERECKEN, H., DÖRING, U., HARDELAUF, H., JAEKEL, U., HASHAGEN, U., NEUENDORF, O., SCHWARZE, H. & SEIDEMANN, R. (2000): Analysis of solute transport in a heterogeneous aquifer: the Krauthausen field experiment.- *Journal of Contaminant Hydrology*, 45, 329-358.
- VIETH, A. (2003): Anwendung stabiler Isotope zur Beschreibung des mikrobiellen Abbaus organischer Schadstoffe in kontaminierten Aquiferen.- Dissertation, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Universität Kiel.- 89 S.; Kiel.
- VOGEL, T. M. & GRBIC-GALIC, D. (1986): Incorporation of Oxygen from Water into Toluene and Benzene during Anaerobic Fermentative Transformation.- *Applied and Environmental Microbiology*, 52(1): 200-202.
- VROBLESKY, D. A. & CHAPPELLE, F. H. (1994): Temporal and spatial changes of terminal electron-accepting processes in a petroleum hydrocarbon-contaminated aquifer and the significance for contaminant biodegradation.- *Water Resources Research*, 30(5): 1561-1570.
- WACHTER, T., DETHLEFSEN, F., GÖDEKE, S. & DAHMKE, A. (2004): Räumlich-statistische Charakterisierung der Hydrogeochemie einer BTEX-Grundwasserkontamination am Standort "RETZINA"/Zeitz.- *Grundwasser*, 9(1): 21-32.
- WACHTER, T., SCHÄFER, D. GRANDEL, S. & DAHMKE, A. (in prep): Räumliche und zeitliche Variabilität der Schadstofffahne am BTEX-kontaminierten Standort in Zeitz/Sachsen-Anhalt.
- WACHTER, T., DIETZE, M., SODDE, M., SCHÄFER, D. & DAHMKE, A. (in prep.): Quantification of Contaminant Decay During NA Assessment - a Comparison of Methods at a BTEX-contaminated Site in Zeitz/Saxony-Anhalt.
- WACKERNAGEL, H. (1998): *Multivariate Geostatistics*.- 291 S., Springer-Verlag; Berlin.
- WALLMANN, K., KRISTOF, H., KONIG, I., PETERSEN, W. & KNAUTH, H. D. (1993): New procedure for determining reactive Fe(III) and Fe(II) minerals in Sediments.- *Limnology and Oceanography*, 38(8): 1803-1812.
- WDNR (2003): *Guidance On Natural Attenuation For Petroleum Releases*.- Wisconsin Department of Natural Resources, Guidance PUB-RR-614.- 104 S.,
- WEBSTER, R. (1998): Sampling, estimating and understanding soil pollution.- *Proceedings of geoENVII -- Geostatistics for environmental applications*, Valencia, 1998, 25-37.
- WEINER, J. M. & LOVELY, D. R. (1998): Anaerobic Benzene Degradation in Petroleum- Contaminated Aquifer Sediments after Inoculation with a Benzene-Oxidizing Enrichment.- *Applied and Environmental Microbiology*, 64(2): 775-778.
- WIDDEL, F. & HANSEN, T. A. (1992): The dissimilatory sulfate- and sulfur-reducing bacteria.- In: BALOWS, A., TRÜPER, H. G., DWORKIN, M., HARDER, W. & SCHLEIFER, K.-H. (Hrsg.): *The Prokaryotes*. Vol. 1: Springer-Verlag, Berlin.
- WIEDEMEIER, T. H., SWANSON, M. A., WILSON, J. T., KAMPBELL, D. H., MILLER, R. N. & HANSEN, J. E. (1995): Patterns of Intrinsic Bioremediation at Two U.S. Air Force Bases.- In: HINCHEE, R. E. (Hrsg.): *Intrinsic Bioremediation*. Battelle Press, Columbus, Richland.
- WIEDEMEIER, T. H., SWANSON, M. A., WILSON, J. T., KAMPBELL, D. H., MILLER, R. N. & HANSEN, J. E. (1996): Approximation of Biodegradation Rate Constants for Monoaromatic Hydrocarbons (BTEX) in Ground Water.- *GWMR (Groundwater Monitoring Review)*, 186-194.
- WIEDEMEIER, T. H., RIFAI, H. S., NEWELL, C. J. & WILSON, J. T. (1999): *Natural Attenuation of Fuels and Chlorinated Solvents in the Subsurface*.- Springer-Verlag, New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto.
- WILSON, L. P. & BOWER, E. J. (1997): Biodegradation of aromatic compound under mixed oxygen/denitrifying conditions.- *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, 18, 116-130.
- WISOTZKY, F. & ECKERT, P. (1997): Sulfat-dominiertes BTEX-Abbau im Grundwasser eines ehemaligen Gaswerksstandortes.- *Grundwasser*, 1, 11-20.
- WOODBURY, A. D. & SUDICKY, E. A. (1991): The geostatistical characteristics of the Borden aquifer.- *Water Resources Research*, 27(4): 533-546.
- YERUSHELMI, L., LASCOURREGES, J.-F., RHOFIR, C. & GUIOT, S. (2001): Detection of intermediate metabolites of benzene biodegradation under microaerophilic conditions.- *Biodegradation*, 12, 379-391.

Anhang 1

Tiefenprofile der 1M-HCl extrahierbaren Eisen(II)-Gehalte und der CRS-Gehalte (aus SODDE, 2003)

Schnitt 1: Süd-Nord-Richtung

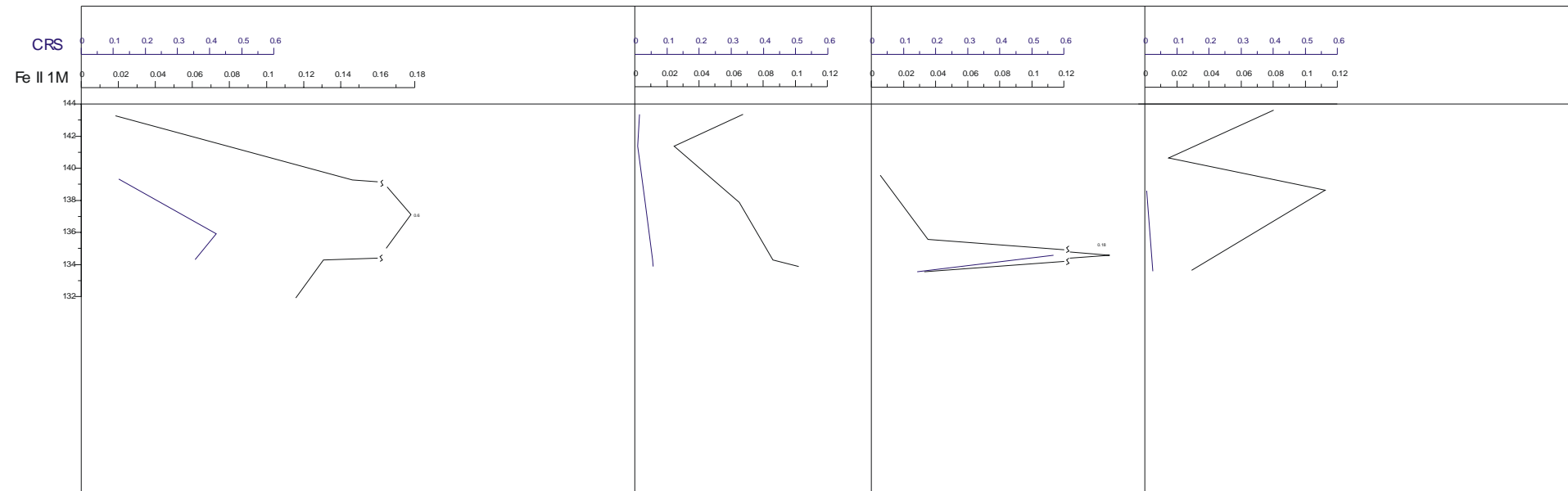
Alle Messstellen liegen innerhalb der Abstromfahne

Well 13A/00

Well 18A/00
57.50 m

Well 22/00
82.04 m

Well 23/00
110.43 m



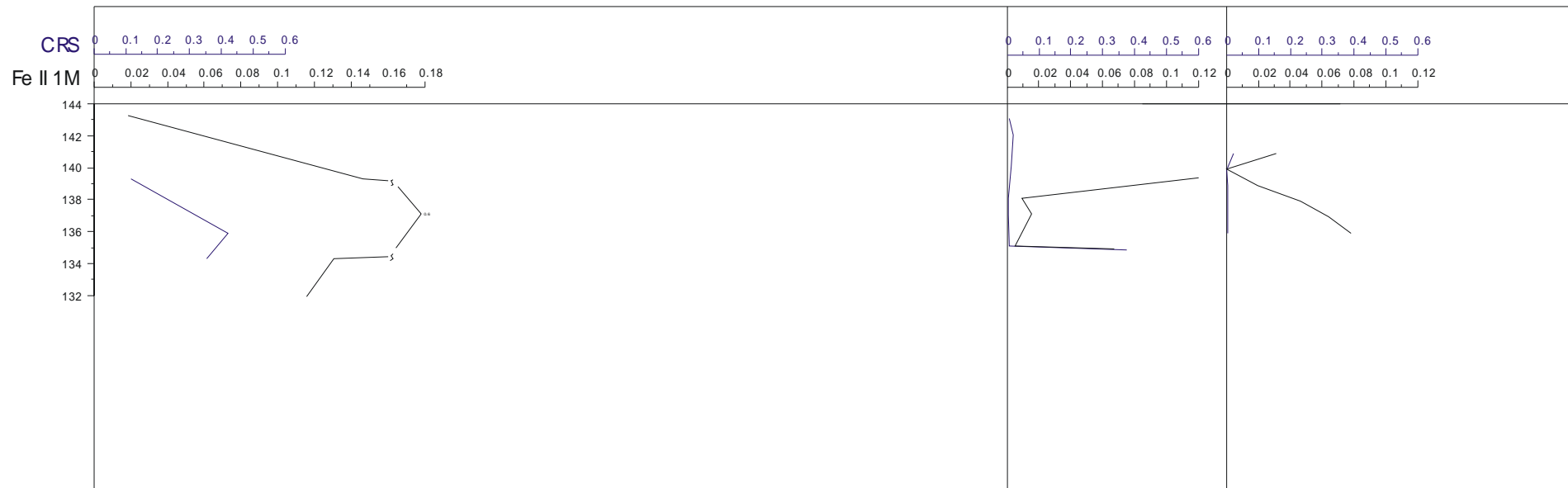
Schnitt 2: West-Ost-Richtung

Messstelle 13 A liegt in der Abstromfahne, 16 und 28 liegen ausserhalb

Weil 13A/00

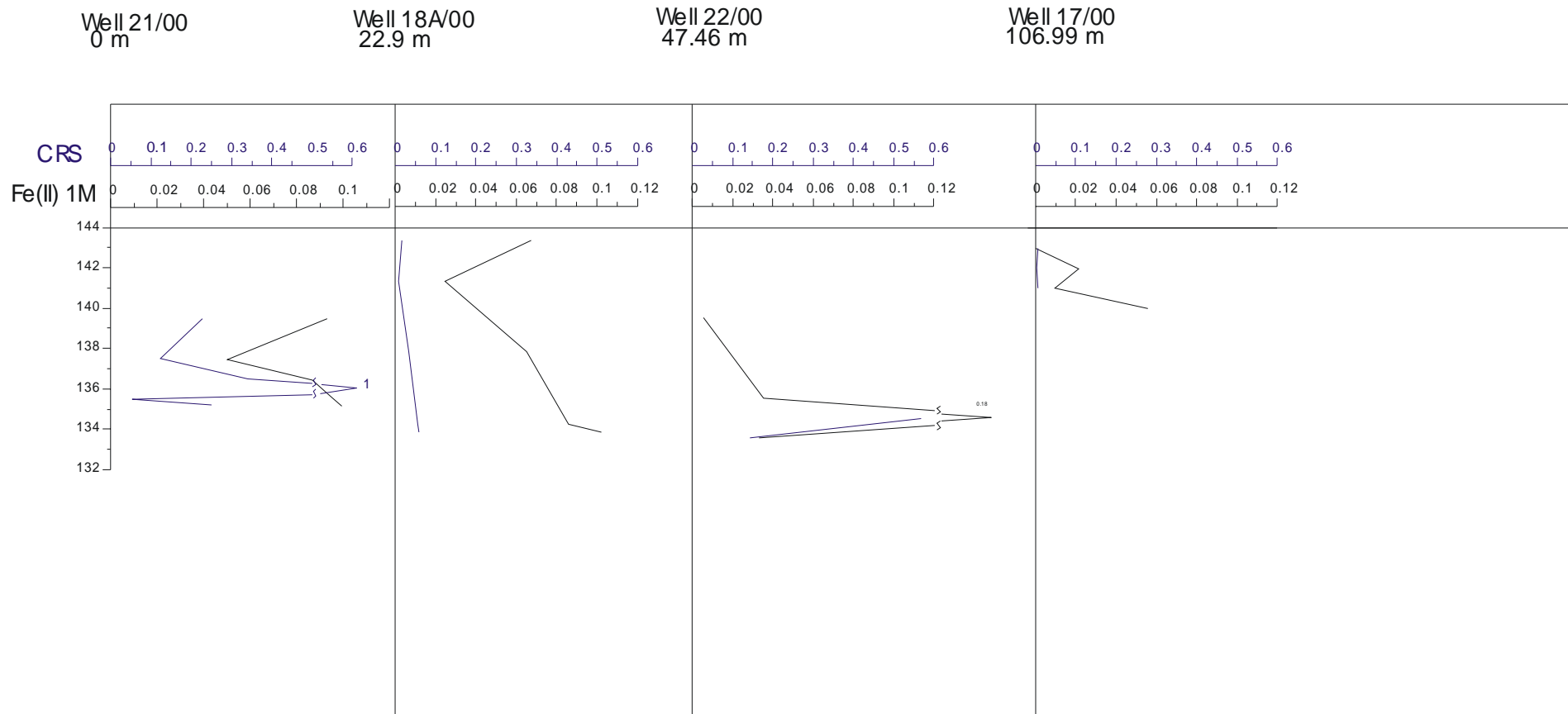
Weil 16/00
95.58 m

Weil 28/02
118.54 m



Schnitt 3: West-Ost-Richtung

Die Messstellen 21 und 17 liegen außerhalb der Abstromfahne, 18A und 22 innerhalb



Anhang 2

Lebenslauf des Autors

- Geboren am 11.06.1969 in Bretten / Baden, deutsche Staatsbürgerschaft
- Familienstand: verheiratet, 2 Kinder
- Studium der Geoökologie an der Universität Bayreuth von WS 1989/1990 bis SS 1995.

Thema der Diplomarbeit: Erfassung und Analyse von Thiaarenen, Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen und Ketonen in Abflüssen von Dächern und Straßen

- Promotion am Lehrstuhl für Angewandte Geologie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel bei Prof. Dr. A. Dahmke.

Eingeschrieben als Student der CAU Kiel: von SS 2001 bis WS 2004/2005

Thema der Dissertation: Geostatistische Analyse der Variabilität hydrogeochemischer Parameter und Quantifizierung der NA-Kapazität am Beispiel des BTEX-kontaminierten Aquifers in Zeitz / Sachsen-Anhalt

ERKLÄRUNG

Hiermit erkläre ich, dass die Abhandlung – abgesehen von der Beratung durch den Betreuer – nach Inhalt und Form meine eigene Arbeit ist. Sie hat bislang noch an keiner anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegen. Mit Ausnahme der ausdrücklich gekennzeichneten Teile ist die Arbeit nicht veröffentlicht oder zur Veröffentlichung eingereicht.

Thorsten Wachter