



**UNTERSUCHUNGEN ZUR QUANTIFIZIERUNG
DER GRUNDWASSERIMMISSION VON
POLYZYKLISCHEN AROMATISCHEN
KOHLENWASSERSTOFFEN MITHILFE VON
PASSIVEN PROBENNAHMESYSTEMEN**

von

Diplom-Ingenieur Peter Börke, Dresden

Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten
Technische Universität Dresden
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur

vorgelegte und genehmigte Dissertation

Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. Eckhard Worch, Technische Universität Dresden

Berichter: Prof. Dr. rer. nat. Peter Werner, Technische Universität Dresden
Prof. Dr. rer. nat. Rudolf Liedl, Technische Universität Dresden
Prof. Dr. rer. nat. Maria-Theresia Schafmeister,
Ernst-Moritz-Arndt Universität Greifswald

weiteres Mitglied der Promotionskommission:

Prof. Dr.-Ing. Peter Gräber, Technische Universität Dresden

Tag der mündlichen Prüfung: 30.03.2007

Es ist nicht gesagt, dass es besser wird
wenn es anders wird.
Wenn es aber besser werden soll,
muss es anders werden.
Georg Christoph Lichtenberg

Meiner lieben Frau Christina und meinen Kindern Arved, Greta und Wilma gewidmet.

Inhalt

Abkürzungen, allgemein	4
Abkürzungen, untersuchte Substanzen	4
Einheiten und Symbole	5
Indizes	6
Abbildungsverzeichnis	7
Tabellenverzeichnis	10
Vorwort	11
Danksagung	12
1 Einleitung	13
1.1 Problemstellung.....	13
1.2 Zielstellung	13
2 Lösungsweg und Aufbau der Arbeit	14
3 Grundwasserimmission durch Teeröle	16
3.1 Ehemalige Gaswerke und Teerölverarbeitungsstandorte.....	16
3.2 Technologische Kontaminationsursachen	16
3.3 Migrationsverhalten von Teerölen im Grundwasser und Natural Attenuation	20
4 Grundlagen	22
4.1 Allgemeines.....	22
4.2 Mathematisch-physikalische Grundlagen	24
4.2.1 Filtergeschwindigkeit.....	24
4.2.2 Abstandsgeschwindigkeit.....	24
4.2.3 Massenfluss und Volumenstrom	24
4.3 Passive Grundwasserprobennahme.....	26
4.3.1 Zielstellung.....	26
4.3.2 Allgemeiner Aufbau von Passivsammlern.....	27
4.3.3 Wirkprinzipien von passiven Sammelsystemen	28
4.3.4 Sorbentien für passive Sammelsysteme	29
4.3.5 Vor- und Nachteile von passiven Sammelsystemen	29
4.4 Strömungsverhältnisse in Bohrungen.....	31
4.5 Räumlich integrale Ansätze zur Immissionsbestimmung.....	34
4.5.1 Emissions-/Immissionsbetrachtung.....	34
4.5.2 Stromröhrenbetrachtung	34
4.5.3 Kontrollebenenkonzept	35
4.6 Geostatistische Grundlagen	36
4.6.1 Allgemeines.....	36
4.6.2 Variogrammmodelle	38
4.6.3 Stochastische Simulation	38

4.7	Einbohrlochmethoden zur Bestimmung horizontaler Grundwasserströmungsparameter	39
4.7.1	Radionuklidverfahren	39
4.7.2	Bestimmung der Filtergeschwindigkeit mittels Tracerverdünnungsverfahren	39
4.7.3	Grundwasserfluss-Visualisierungssystem (GFV; System phrealog)	41
4.7.4	Tracerringraum-Austauschverfahren.....	42
5	Beschreibung des Untersuchungsstandortes	43
6	Beschreibung der verwendeten Methoden	48
6.1	Modelluntersuchungen zur Verteilung der Durchlässigkeitsbeiwerte und der Fließgeschwindigkeiten	48
6.2	Erweiterung des Grundwassermessnetzes	49
6.3	Modelluntersuchungen zur Strömung im Filterrohr und zum Filterwiderstand der Fluxmeter-Passivsammlereinheit	50
6.4	Felduntersuchungen zur Hydrodynamik	52
6.5	Verwendete Passivsammlereinheiten und -materialien	53
6.6	Teufenorientierter Einbau in die Grundwassermessstellen	54
6.7	Aufarbeitung, Extraktion und Analyse der Absorbermaterialien	56
7	Ergebnisse und Diskussion	59
7.1	Räumliche Verteilung der Durchlässigkeitsbeiwerte und Grundwasserfließgeschwindigkeiten	59
7.1.1	Statistische und geostatistische Kennwerte	59
7.1.2	Räumliche Verteilung der Durchlässigkeitsbeiwerte	62
7.1.3	Geschwindigkeiten in einer Modellkontrollebene	69
7.1.4	Ergebnisse der GFV/Phrealog-Geschwindigkeitsmessungen	70
7.1.5	Ergebnisse der modifizierten Fluidloggings.....	73
7.2	Vergleichende Bewertung der Ergebnisse der Geschwindigkeitsuntersuchungen	74
7.3	Ableitung eines Kontrollebenenenvorschlags aus den Felduntersuchungen.	78
7.4	Filterwiderstand der Fluxmeter-Passivsammlereinheit	79
7.5	Ergebnisse der Voruntersuchungen zum Fluxmeter-Passivsammlermaterial	81
7.5.1	Wiederfindung	82
7.5.2	Beladungskapazität und Beladungsverlauf	83
7.6	Ergebnisse der Passivsammler-Felduntersuchungen	85
7.6.1	Expositionszeiten der Fluxmeter-Passivsammlereinheiten	85
7.6.2	Vergleich der Messergebnisse von Fluxmeter-Passivsammlereinheiten, Keramikdosimetern und aktiver Grundwasserprobennahme	87
7.6.3	Zusammenfassende Bewertung der Ergebnisse.....	91
7.7	Quantifizierung der Immissionen	94
7.8	Kostenbetrachtung der Untersuchungen	98

7.9	Allgemeine Empfehlungen für den Einsatz der getesteten passiven Sammelsysteme zur Gewässerbeobachtung und zur Immissionsquantifizierung	99
8	Zusammenfassung und Ausblick	100
	Literatur	104
 Anhänge		
	Anhang 1: Ausbauzeichnungen der neu errichteten Bohrungen am Untersuchungsstandort	
	Anhang 2: Ergebnisse der GFV-Messungen Wülknitz 04.-07.07.2005 und 05.-21.12.2005, Grundwasserstände und Endtiefen	
	Anhang 3: Errechnete Korrekturfaktoren GFV-Messungen Imprägnierwerk Wülknitz	
	Anhang 4: Ergebnisse GFV-Messungen Imprägnierwerk Wülknitz	
	Anhang 5: Konzentrationen der Keramikdosimeter	
	Anhang 6: Berechnungsformeln Substanzkonzentrationen und Substanzmassen	
	Anhang 7: Extrahierte Massen der Fluxmeter-Passivsammlereinheiten	

Abkürzungen, allgemein

BTEX	Stoffgruppe der monoaromatischen Kohlenwasserstoffe mit den Bestandteilen Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylole
CAS	Chemical Abstracts Service
DNAPL	Dense Non-Aqueous Phase Liquids
EPA-PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe nach Umweltbehörde der Vereinigten Staaten von Amerika (EPA)
GFV	Grundwasserfluss-Visualisierungssystem
Gl.	Gleichung
H-PAK, NSO-PAK	Heterozyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography, Hochdruckflüssigkeits-Chromatographie
KE	Kontrollebene
MNA	Monitored Natural Attenuation
mg	Milligramm
ml	Milliliter
µg	Mikrogramm
n.a.	nicht analysiert
n.n.	nicht nachgewiesen
NWG	Nachweisgrenze
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PE	Polyethylen
POK	Pegeloberkante
SPE	Solid Phase Extraktion, Festphasen-Extraktion
SPME	Solid Phase Micro Extraction, Festphasen-Mikroextraktion
SPMD	Semi-Permeable Membrane Device
vgl.	vergleiche, siehe

Abkürzungen, untersuchte Substanzen

1,1 BIN	1-1-Binaphthyl
1-MNAP	1-Methylnaphthalin
2-MNAP	2-Methylnaphthalin
ACE	Acenaphthen
ACY	Acenaphthylen
ANT	Anthracen
BaA	Benzo(a)anthracen
BbF	Benzo(b)fluoranthren
BkF	Benzo(k)fluoranthren
CHR	Chrysen
FLN	Fluoren
FTH	Fluoranthren
NAP	Naphthalin
PHE	Phenanthren
PY	Pyren

Einheiten und Symbole

Die Abkürzungen in eckigen Klammern repräsentieren die jeweiligen Einheiten bzw. Dimensionen:

J - Joule; L- Länge; L³-Volumen; M –Masse; N – Newton; Pa – Pascal; t – Zeit;
T – Temperatur

A	Fläche [L ²]
B	Breite [L]
C	Konzentration [m L ⁻³]
Cov	Kovarianz [-]
d	Durchmesser [L]
D	Diffusionskoeffizient [L ² t ⁻¹]
D _e	effektiver Diffusionskoeffizient [L ² t ⁻¹]
E	Fracht, Emission [M t ⁻¹], analog \dot{m}
g	Erdbeschleunigung [L t ⁻²]
h	Abstand, auch „lag distance“ [L]
H	Höhe [L]
k _f	hydraulischer Durchlässigkeitsbeiwert [L t ⁻¹] bei 10°C Wassertemperatur
l	Länge [L]
\dot{m}	Massenfluss, Massenstrom [M t ⁻¹]
M	Molekulare Masse, Molgewicht [M MOL ⁻¹]
n	Porosität [-], Stichprobenanzahl
n _e	effektive, durchflusswirksame Porosität [-]
N(h)	Anzahl der Probenpaare im Abstand h [L] bei der bivariaten Statistik
p	Druck [M L ⁻¹ t ⁻² , Pa]
r	Radius [L]
R	Rückhalte-, Retardationsfaktor [-]
s	Standardabweichung der Stichprobe
S	Wasserlöslichkeit [M L ⁻³]
v	Geschwindigkeit [L t ⁻¹]
v _a	Abstandsgeschwindigkeit [L t ⁻¹]
v _f	Filtergeschwindigkeit [L t ⁻¹]
v _g	Verdünnungsgeschwindigkeit [L t ⁻¹]
Var	Varianz [-]
V	Volumen [L ³]
\dot{V}, Q	Volumenstrom [L ³ /T]
z	vertikale Raumkoordinate (Orientierung nach oben) [L]
α	Korrekturfaktor für die Berücksichtigung der der Verzerrung des Strömungsfeldes infolge von Bohrung und Ausbau [-]
β	Sondenkorrekturfaktor der Verdünnungsmethode
γ	Korrekturfaktor zur Berücksichtigung der Packer an der räumlichen Verzerrung des Strömungsfeldes
η	dynamische Viskosität [N t L ⁻² , Pa t, J t L ⁻³]
θ	Parameter der Kovarianz-Funktion [-]
ρ	Dichte [M L ⁻³], Korrelationskoeffizient [-]
ρ_0	Trockenrohdichte (des Sediments) [M L ⁻³]
σ	Standardabweichung der Grundgesamtheit

Indizes

abs	absolut, auf Absolutdruck bezogen
atm	auf Atmosphärendruck bezogen
f	Filter, Filterrohr
i	Komponente, z.B. Stoff
KD	Keramikdosimeter
PSE	Fluxmeter-Passivsammlereinheit (Nichtgleichgewichtssammler)
s	Sonde

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Überblick über den methodischen Lösungsweg der Arbeit.....	14
Abbildung 2: Vereinfachtes technologisches Schema eines Gaswerkes mit Hauptkontaminationsursachen, verändert nach: LfU Baden-Württemberg (1990).....	17
Abbildung 3: Technologisches Schema der Holzimprägnierung mithilfe von Teerölen	18
Abbildung 4: Vergleichende Darstellung des Konzentrationsverlaufs über die Zeit mittels aktiver Probennahme und zeitintegrierender passiver Probennahme (verändert nach Grathwohl und Schiedek (1997))	26
Abbildung 5: Prinzip der passiven Probennahme (aus: Bopp 2004a).....	27
Abbildung 6: Schema des Einbaus eines passiven Sammelsystems in den Filterbereich einer Grundwassermessstelle	27
Abbildung 7: Funktionsweisen von passiven Sammelsystemen in wässrigen Medien (aus Bopp et al., 2004b).....	28
Abbildung 8 a und b: a) Verzerrung des Strömungsfeldes im Grundwasserleiter durch ein Bohrloch (nach Drost et al. 1968); b) Strömungsbild bei Modellversuchen zur Grundwasserbewegung im Filterrohr (Klotz 1971).....	31
Abbildung 9: Schematischer horizontal-ebener Schnitt durch ein Bohrloch, als Grundwassermessstelle mit Kiesfilter ausgebaut.	32
Abbildung 10: Darstellung des Strömungsfeldes am Filterrohr als Quellen- und Senkenkette nach Bergmann (1970)	33
Abbildung 11: Ansatz zur Massenstrombestimmung (Fracht) gelöster Wasserinhaltsstoffe aus: LfU Baden-Württemberg (1996)	34
Abbildung 12: Einteilung der ungesättigten und gesättigten Zone in Teilflächen, Stromröhren und Stromröhrenstapel, aus: [LfU Baden-Württemberg 1998]; Bezeichnung der Stromröhrenarten: SiWa = Sickerwasser, KGW = Kontaktgrundwasser, ZT = unbelasteter Teilstrom unter der Altlast	35
Abbildung 13: Kontrollebenenansatz für die Quantifizierung der Grundwasserimmission (Herfort et al. 2000, ergänzt und verändert).....	35
Abbildung 14: Zeitverlauf des Tracervorganges bezüglich des spezifischen Messwertes (Morgenstern, 2005).....	40
Abbildung 15: Aufbau und Funktionsprinzip des GFV-Messsystems (Darstellung © PHREALOG, Schöttler, 2005).....	41
Abbildung 16: Prinzip des Tracerringraum-Austauschverfahrens (Morgenstern, 2005)	42
Abbildung 17: Lage der Ortschaft Wülknitz in Sachsen	43
Abbildung 18: Geologischer Schnitt NE-SW in etwa entlang der regionalen Hauptgrundwasserfließrichtung Zustrom – Abstrom und der Eisenbahnlinie (vgl. Abbildung 21) mit Altmessstellen (voll verfiltert bis zum Zwischenstauer) und Neumessstellen (dreifacher Ausbau als Messstellengruppe bis zum Liegendstauer)	44
Abbildung 19: Vertikalprofil der Bohrung HyWükRi 16/2001 mit Darstellung der hydraulischen Durchlässigkeit an horizontalen Bodenproben	45
Abbildung 20: Rinnenstruktur an der Quartärbasis des Untersuchungsstandortes aus (UBV, geodata 2001)	46
Abbildung 21: Hydroisohypsen in der Umgebung und im Abstrom des Untersuchungsstandortes	47
Abbildung 22: Gesamtplan der im Untersuchungsgebiet vorhandenen Grundwassermessstellen mit der Messnetzerweiterung 2005 („*/05“) und Lage der Hauptschadensbereiche	50
Abbildung 23: Modellanordnung der Fluxmeter-Passivsammlereinheit zur Untersuchung der Filterwiderstände [Angaben in mm].....	51
Abbildung 24: Aufbau der Keramikdosimeter, verändert nach Martin et al. (2001)	53
Abbildung 25: Aufbau der Fluxmeter-PSE mit Adsorberpapier	54
Abbildung 26: Installationsprinzip der Fluxmeter-PSE und der Keramikdosimeter, Skizze nicht maßstäblich	55

Abbildung 27: Installation der Passivsammlersysteme (PSE in zwei Messtiefen & Keramikdosimeter, dreifach) in Unterflur-Grundwassermessstellengruppen (linkes Bild: Vordergrund: PSE; Hintergrund: Keramikdosimeter; rechtes Bild: Einfahren der Sammler)	56
Abbildung 28: Trocknung der Adsorberpapierstreifen über Silicagel	57
Abbildung 29: Häufigkeitsverteilung von 121 log-transformierten kf-Werten der Bohrungen HyWükRi 13/01, HyWükRi 14/01, HyWükRi 15/01, HyWükRi 16/01 und HyWükRi 22/05; $\log k_{f,\min} = -4,24$, $\log k_{f,\max} = -1,82$, $\log k_{f,\text{Median}} = -2,92$, $\log k_{f,\text{Mittel}} = -2,99 (\pm 0,51)$, $\text{Var logkF} = 0,27$ sowie der 11 Durchlässigkeitsbeiwerte des Zwischenstauermaterials	59
Abbildung 30 a und b: nach Abstandsklassen sortiertes (a) und x,y- Korrelogramm (b) der Abstandsklassen mit Darstellung der Kovarianzen	60
Abbildung 31 a und b: nach Abstandsklassen sortiertes (a) und x,y- Semi-Variogramm (b) der logarithmierten kf-Werte	61
Abbildung 32: Durchlässigkeitsverteilung bei der jeweils ersten Realisation der Modellgruppen verschiedenen Korrelationslängen: 1 m, 3 m und 10 m	63
Abbildung 33: Histogramm der Siebanalysen der logarithmierten kF-Werte und der 3 stochastischen kF-Wert-Modelle (jeweils Layer 1)	65
Abbildung 34: Variogramme der Siebanalysen und der 3 Korrelationsmodelle der Fourier-Transformation	65
Abbildung 35: Ergebnisse der Variation der Parameter θ_1 und θ_2 der Matérn-Kovarianz-Funktion	67
Abbildung 36: Ergebnisse der Variation des Parameters θ (Werteangabe in Klammern) der sphärischen Kovarianz-Funktion	67
Abbildung 37: Ergebnisse der Variation der Parameter θ_1 und θ_2 der exponentiellen Kovarianz-Funktion	67
Abbildung 38: Variogramme der günstigsten Parameterkombinationen („best fit“) der 4 Kovarianzfunktionen (ausgewählte Parameterkombinationen sind mit ausgefüllten Quadraten markiert)	68
Abbildung 39: Vertikal-ebener Schnitt der Geschwindigkeitsverteilungen in der Kontrollebene der jeweiligen Korrelationsmodelle (Darstellung überhöht)	69
Abbildung 40: Ergebnisse der GFV-Geschwindigkeitsmessungen vor Beginn (Juli 2005) und unmittelbar nach der Passivsammlereinbringung (Dezember 2005) und Hydroisohypsen der jeweiligen Stichtagsmessungen für den mittleren Grundwasserleiterbereich	70
Abbildung 41: Ergebnisse der GFV-Geschwindigkeitsmessungen vor Beginn (Juli 2005) und unmittelbar nach der Passivsammlereinbringung (Dezember 2005) und Hydroisohypsen der jeweiligen Stichtagsmessungen für den unteren Grundwasserleiterbereich	71
Abbildung 42: Abstandsgeschwindigkeiten und Trend (lineare Regression) an den Messstellen 13/01 OP und 14/01 OP	74
Abbildung 43: Abstandsgeschwindigkeiten Fluidlogging und GFV-Messung (Phrealog-Kampagne I und II) an der Messstelle 13/01 UP	75
Abbildung 44: Abstandsgeschwindigkeiten Fluidlogging und GFV-Messung (Phrealog-Kampagne I und II) an den Messstelle 20/05 MP und 21/05 MP	75
Abbildung 45: Verlauf des Grundwasserspiegels in der Messstellengruppe 13/01 (oberer und unterer Filterbereich) mit Darstellung der Zeitpunkte der beiden GFV/Phrealog-Kampagnen	76
Abbildung 46: Box-Whisker-Plot der verwendeten Modell- und Feldmethoden zur Geschwindigkeitsuntersuchung	77
Abbildung 47: Am vorhandenen Messstellennetz und der Hydrodynamik abgeleitete Kontrollebenen K1 – K3 (Draufsicht)	78
Abbildung 48 a und b: Potenzielllinien (Hydroisohypsen) und Geschwindigkeitsverteilung ohne (a) und mit (b) Passivsammlereinheit (Angaben bei den Potenziallinien in cm, dunkle Bereiche geben höhere, helle Bereiche niedrigere Geschwindigkeiten an)	79

Abbildung 49: Strombahnen und Potenziellinienverformung an der Passivsammlereinheit bei zwei zur Grundwasserfließrichtung verschiedenen Filterstegstellungen	80
Abbildung 50: Verhältnis von Filtergeschwindigkeit im Grundwasserleiter und Filtergeschwindigkeit in der Passivsammlereinheit im Bohrloch	81
Abbildung 51: Zustand der Passivsammlersysteme an der Messstelle 13/01 UP (linkes Bild) sowie 14/01 MP (rechtes Bild)	86
Abbildung 52: Einzelparametervergleich Pumpprobe, Keramikdosimeter (KD) und Fluxmeter-Passivsammlereinheit (PSE) für Naphthalin und 1-Methylnaphthalin für die Grundwassermessstellen 24/05 UP, 13/01 MP, 13/01 UP und 14/01 UP.....	89
Abbildung 53: Einzelparametervergleich Pumpprobe, Keramikdosimeter (KD) und Fluxmeter-Passivsammlereinheit (PSE) für Acenaphthen, Phenanthren und Fluoren	90
Abbildung 54: Vergleich der Keramikdosimeterkonzentrationen (linke Bildhälfte) und der Konzentration der Fluxmeter-PSE (rechte Bildhälfte) mit den Konzentrationen der aktiven Grundwasserprobennahme mittels Unterwassermotorpumpe im Zeitraum 2001 bis 2005 für 2 Tage Expositionszeit der Fluxmeter-PSE	91
Abbildung 55: Vergleich mit den Keramikdosimetern gemessenen Konzentrationen (linke Bildhälfte) und der mit den Fluxmeter-PSE gemessenen Konzentration (rechte Bildhälfte) mit den Konzentrationen der aktiven Grundwasserprobennahme mittels Unterwassermotorpumpe im Zeitraum 2001 bis 2005 für 20 Tage Expositionszeit der Fluxmeter-PSE.....	92
Abbildung 56: Vergleich mit den Keramikdosimetern gemessenen Konzentrationen (linke Bildhälfte) und der mit den Fluxmeter-PSE gemessenen Konzentration (rechte Bildhälfte) mit den Konzentrationen der aktiven Grundwasserprobennahme mittels Unterwassermotorpumpe im Zeitraum 2001 bis 2005 für 60 Tage Expositionszeit der Fluxmeter-PSE.....	93
Abbildung 57: Teilbereich der Quantifizierung (Teilbilanzraum) des Grundwasserschadens Wülknitz.....	94
Abbildung 58: Frachten im Teilbilanzraum der Kontrollebenen 3 und 2 für Naphthalin, 1-Methylnaphthalin und Acenaphthen.....	98

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Technologische Einheiten eines Gaswerks und daraus resultierende Kontaminations- und Schadstoffquellen, vereinfacht nach LfU Baden-Württemberg (1990).....	17
Tabelle 2:	Technologische Einheiten einer Holzimprägnierung und daraus resultierende mögliche Kontaminationsquellen durch das verwendete Teeröl.....	19
Tabelle 3:	Hydrogeologisches Normalprofil für den Standort Wülknitz.....	45
Tabelle 4:	Eigenschaften des verwendeten Filterrohrmaterials.....	51
Tabelle 5:	Hydraulische Parameter für das Bohrlochströmungsmodell.....	52
Tabelle 6:	Laufzeitabhängiges Laufmittelmischsystem für das HPLC-Gerät.....	58
Tabelle 7:	Statistische und geostatistische Kenngrößen der untersuchten Wertepaare logarithmierter kf-Werte mit vertikalen (V) und horizontalen (H) Abstandsklassen.....	60
Tabelle 8:	Modellgruppen mit Realisationen der stochastisch generierten Durchlässigkeitsbeiwertverteilung.....	62
Tabelle 9:	Statistische Kennwerte der Siebanalysen und der Korrelationsmodelle.....	64
Tabelle 10:	Histogramme der Siebanalysen und der 3 Korrelationsmodelle.....	64
Tabelle 11:	Kovarianzfunktionen und Wertebereiche der Parameter der Kovarianzfunktion (Kozintsev, 1999).....	66
Tabelle 12:	Ausgewählte Parameterkombinationen („best fit“) der Kovarianzfunktionen mit Angabe der Korrelationskoeffizienten.....	68
Tabelle 13:	Statistische Auswertung der Abstandsgeschwindigkeiten in einer Modellkontrollebene.....	69
Tabelle 14:	Fließrichtungen und Mittelwerte der Fließ- und Abstandsgeschwindigkeiten der beiden Messkampagnen mit dem GFV-Messsystem.....	72
Tabelle 15:	Messstellen- und testzeitspezifisches Auswertintervall.....	73
Tabelle 16:	Ermittelte Abstandsgeschwindigkeit in den Grundwassermessstellengruppen 13/01, 14/01 20/05 und 21/05 mit Angabe der Messtiefe.....	73
Tabelle 17:	Modellszenarien der Filtergeschwindigkeiten und resultierende Filtergeschwindigkeiten innerhalb der Passivsammlereinheit und errechneter Filterwiderstandskoeffizient α_{PSE}	80
Tabelle 18:	Konzentrationen der hergestellten Methanolstammlösungen [g/l] und die jeweiligen Zugabemengen zum Adsorberpapier [μ l].....	82
Tabelle 19:	Wiederfindung der Einzelsubstanzen.....	82
Tabelle 20:	Zusammensetzung der Stammlösung und mittlere Startkonzentration der 6 PAK in den Schüttelflaschen.....	83
Tabelle 21:	Differenzen aus den Start- und Endkonzentrationen der Flaschen des ersten und zweiten Schüttelansatzes, sowie die zugehörigen Schüttelzeiten.....	84
Tabelle 22:	Planung der Sammlerexpositionszeit tPLAN auf der Basis der Filtergeschwindigkeitsmessungen, des Filterwiderstandskoeffizienten α_{PSE} und der Sammlergeometrie.....	86
Tabelle 23:	Gemessene Konzentrationen und Mittelwerte im Grundwasser der Pumpproben, Keramikdosimeter (Mittelwert der Dreifachbestimmung und Standardabweichung) und der Fluxmeter-Passivsammlereinheit in μ g/l an der Messstelle 13/01 MP bei einer Expositionszeit von 20 Tagen.....	87
Tabelle 24:	Geometrie der Kontrollebenen.....	94
Tabelle 25:	Berechnung der Massenströme in den Kontrollebenen 3 und 2 sowie der Reduktionsraten im Bilanzraum KE3-2 am Beispiel der Substanzen Naphthalin, 1-Methylnaphthlin und Acenaphthen.....	96
Tabelle 26:	Kostenbetrachtung der eingesetzten Verfahren im Vergleich mit anderen Untersuchungsmethoden [Angaben in €].....	98

Vorwort

Grundwasser stellt in Deutschland die wichtigste Trinkwasserquelle dar und ist in seiner Qualität durch eine Vielzahl an kontaminierten Standorten bedroht. Die Gefährdung ist im Wesentlichen von der Zusammensetzung, Verteilung und dem Ausbreitungsverhalten der Schadstoffe abhängig. Informationen darüber werden bisher aus einer punktuellen Beprobung von Grundwasser und der Bestimmung der Schadstoffkonzentration abgeleitet. Dies ist mit einem erheblichen Fehlerpotenzial und damit auch Fehlinterpretationen verbunden. Die ermittelte Schadstoffkonzentration hängt sehr stark von den Randbedingungen der Probenahme ab und muss nicht notwendigerweise repräsentativ für den gesamten Grundwasserkörper sein. Außerdem ist die Frachtberechnung aus punktuellen Konzentrationsbestimmungen im Grundwasser immer schwierig und kann große Ungenauigkeiten aufweisen.

Um der Wahrheit näher zu kommen, geht man seit kurzem einen neuen Weg. Man hängt permeable „Schadstofffallen“ über einen längeren Zeitraum in Pegel oder Brunnen und reichert dort die in dem durchströmten Grundwasser vorhandenen Stoffe an. Nach Eluierung der Schadstoffe im Labor und unter Berücksichtigung der Randbedingungen (Fließgeschwindigkeit des Grundwassers, Geometrie der durchströmten Systems) lassen sich Frachten im Grundwasser ermitteln. Diese sogenannten Passivsammler beeinflussen das Grundwasserregime nicht und die Befunde sind daher wesentlich realitätsnäher. Bisher beruhte das Verfahren im Allgemeinen auf Adsorption der Schadstoffe an Aktivkohle oder an Ionenaustauscher. Es darf aber nicht verschwiegen werden, dass auch hier Fehlerquellen vorliegen, z. B. Vollständigkeit der Desorption der Schadstoffe von der Kohle, biologischer Abbau auf der Kohle während des Durchstromes im Grundwasser. Die Entwicklung dieser Methode befindet sich noch im Anfangsstadium und Herrn Börke ist es in seiner Dissertation gelungen, die Methode wesentlich weiterzuentwickeln und den Kenntnisstand zu erhöhen.

Ich wünsche den am Thema Interessierten viel Freude und Spannung beim Lesen der Arbeit.

Pirna, 20.08.2007

Prof. Dr. rer. nat. Peter Werner

Danksagung

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind in eine Reihe von Untersuchungen zum natürlichen Rückhalte- und Abbaupotenzial am teerölkontaminierten Standort Wülknitz eingebettet. Sie stellen aus Sicht des Autors eine Untersuchungsmöglichkeit zur feldmaßstäblichen Quantifizierung natürlicher Rückhalte- und Abbauprozesse dar. Die Untersuchungen, aus denen die Ergebnisse der Arbeit resultieren, wurden im Rahmen des Förderschwerpunktes „KORA - Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Böden und Grundwässer“ durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 02WN0365 finanziert.

Ohne die Unterstützung einer Reihe von Personen, von denen nur ein Teil namentlich genannt werden kann, wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Zunächst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. rer. nat. Werner für sein Interesse an der Arbeit und seine in vielfältiger Weise geleistete Unterstützung danken.

Frau Prof. Dr. Schafmeister und Herrn Prof. Dr. Liedl danke ich für ihre Ermutigung, fruchtbare Diskussionen und ihre Bereitschaft zur Begutachtung der Arbeit.

Herrn Michael Odensass vom Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen danke ich für seine Hinweise zu passiven Sammelsystemen. Bei Herrn Dr. Weiss aus Tübingen bedanke ich mich für die kostenfreie Ausleihe und die Analysen der Keramikdosimeter. Herrn Dr. Schöttler danke ich für die konstruktive Zusammenarbeit bei den GFV/Phrealog-Messungen im Feld.

Gustavo Gennes-Sanchez danke ich für seine engagierte Arbeit beim Bau der Passivsammlereinheiten und der Durchführung und Auswertung der Fluidloggings. Catrin Friedrich danke ich für Ihre fleißige und geduldige Arbeit im Labor bei der Analyse der Adsorberpapiere.

Frau Kuhn und Herrn Gräfe vom Sächsischen Landesamt für Umwelt und Geologie sowie Herrn Dr. Eckardt vom Sächsischen Staatsministerium für Umwelt und Landwirtschaft danke ich für ihr stetiges Interesse an meiner Arbeit.

Herrn Vogel vom Imprägnierwerk Wülknitz danke ich sehr herzlich für die Erlaubnis zu den Geländeuntersuchungen.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei allen Kollegen des Instituts für Abfallwirtschaft und Altlasten der TU Dresden, allen voran Dr. Norbert Hüasers, Helmut Lorbeer und Stefan Schönekerl für die stets freundliche Arbeitsatmosphäre und die vielen konstruktiven und hilfreichen Gespräche bedanken. Bei ihnen sowie Dr. Carsten Leibenath von der Umweltbüro Vogtland GmbH bedanke ich mich auch für die geleistete Unterstützung bei der Bereitstellung der Grundwasseranalysen und sonstigen wichtigen Daten vom Untersuchungsstandort.

Herrn Dr. Herlitzius danke ich für seine Unterstützung bei der Durchsicht und Korrektur des Manuskripts.

1 Einleitung

1.1 *Problemstellung*

Teerölkontaminierte Standorte sind wie andere Altlasten das „Langzeitgedächtnis“ eines unsachgemäßen Umgangs mit Teeröl als Abfall aus der Stadtgasproduktion oder bei der Imprägnierung von Hölzern, z.B. Bahnschwellen. In den USA wird die Anzahl der Stadtgaswerke mit verbliebenen Grundwasserschäden auf ca. 2000 geschätzt (LANDMEYER ET AL. 1998). In Deutschland sind nach einer Umfrage bei den Landesumweltämtern ca. 1400 Gaswerks- und Kokereistandorte erfasst, von denen ca. 60 % untersucht wurden und ca. 20 % als saniert gelten (LUA NORDRHEIN-WESTFALEN 2003), wobei davon auszugehen ist, dass hierbei vorwiegend Bodensanierungsmaßnahmen erfasst wurden. Ein besonderes Problem bei teerölkontaminierten Standorten stellt der Umgang mit kontaminiertem Grundwasser dar, besonders dann, wenn Teeröle als Produktphase in den Grundwasserleiter eingedrungen sind. Sanierungsmaßnahmen verursachen dann enorme Kosten und sind oftmals nicht effektiv (ZOEBEDER, 1999). Daher ist die Frage nach kostensparenden und die Ressourcen schonenden Alternativen des Umgangs mit Teerölgrundwasserkontaminationen zu stellen. Bei solchen Alternativen, die nicht auf aktive Sanierungsmaßnahmen, z.B. durch Entnahme und Behandlung des Grundwassers fokussieren, muss eine sichere Gefahrenbewertung und Prognose des zukünftigen Verlaufes der Kontamination erfolgen, um nachteilige Auswirkungen auf die Umwelt rechtzeitig erkennen zu können. Die Kenntnis der realen Strömungsverhältnisse sowie der Einsatz geeigneter Monitoringinstrumente bilden Grundlage zur Quantifizierung von Immissionen und damit zu integralen Aussagen über natürliche Rückhalte- und Abbauprozesse von Schadstoffen im Grundwasser. Für die Akzeptanz längerfristiger Monitoringkonzepte, z.B. an Grundwasserkontaminationen mit Teerölen, müssen diese vor allem kostengünstig und zuverlässig sein.

1.2 *Zielstellung*

Die Arbeit befasst sich mit der Quantifizierung der Grundwasserimmission teerölbelasteter Standorte am Beispiel von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen. Ziel war die Entwicklung und der Test einer einfachen und kostengünstigen passiven Nichtgleichgewichtssammereinheit für Grundwassermessstellen zur Bestimmung des PAK-Massenstromes („Flux-Meter“) und deren Vergleich mit anderen passiven Sammelsystemen (Keramik-Dosimeter) und herkömmlichen Grundwasser-probenahmeverfahren mittels Unterwassermotorpumpe.

Weiterhin wurden Methoden zur stochastischen Modellierung der Hydrodynamik als Grundlage für die Bestimmung der Streubreiten der Volumenströme angewendet.

Durch eine Reihe hydrodynamischer Felduntersuchungen mithilfe verschiedener Einbohrlochverfahren sowie Piezometermessungen sollte überprüft werden, inwieweit sich der „Kontrollebenenansatz“ an einem realen, durch lokale hydrodynamische und infrastrukturelle Verhältnisse geprägten Standort für die Bestimmung von Massenstromdifferenzen eignet. Im Ergebnis der Arbeit wurden die Systeme bezüglich ihrer Einsatztauglichkeit für die oben beschriebenen Aufgaben bewertet und allgemeine Empfehlungen für deren Einsatz abgeleitet.

2 Lösungsweg und Aufbau der Arbeit

In der Abbildung 1 ist der methodische Lösungsweg der Arbeit zum Erreichen des im vorherigen Abschnitt genannten Zieles beschrieben.

Dieser Lösungsweg wird im Folgenden kurz dargestellt und auf die entsprechenden Abschnitte der Arbeit wird verwiesen.



Abbildung 1: Überblick über den methodischen Lösungsweg der Arbeit

Am Anfang der Arbeit wird eine Einführung zum Problem ehemaliger Gaswerke und Teerölverarbeitungsstandorte (Abschnitt 3.1) und den Kontaminationsursachen (Abschnitt 3.2) gegeben. Weiterhin werden die Grundlagen zum Migrationsverhalten und zu natürlichen Rückhalte- und Abbauprozessen (Natural Attenuation) von Teerölen im Grundwasser erläutert (Abschnitt 3.3).

Die mathematisch-physikalischen Grundlagen der Grundwasserbewegung werden im Abschnitt 4.2 erläutert. Es wurde eine Literaturrecherche zu marktüblichen bzw. im Entwicklungs- oder Forschungsstadium befindlichen passiven Sammelsystemen und Sorbentien durchgeführt, die im Abschnitt 4.3 vorgestellt wird. Grundlagen zu Strömungsverhältnissen in Bohrungen werden im Abschnitt 4.4 behandelt und nachfolgend werden die Grundlagen der Stoffstrombilanzierung im Grundwasser und natürlich gelagerten Gesteinen dargestellt (Abschnitt 4.5). Die Grundlagen der Geostatistik werden im Abschnitt 4.6, Einbohrlochverfahren zur Bestimmung der Grundwasserströmung im Abschnitt 4.7 vorgestellt.

Die Beschreibung des Untersuchungsstandortes erfolgt im Kapitel 5. Im Kapitel 6 werden die verwendeten Labor- und Feldmethoden beschrieben. Zunächst wurden numerische Modellexperimente zur Verteilung der Durchlässigkeitsbeiwerte und der Fließgeschwindigkeiten durchgeführt (Abschnitt 6.1). Auf der Basis geostatistischer Verteilungsmuster der Durchlässigkeitsbeiwerte wurden die Verteilung und Variationsbreite von Volumenströmen an Modell-Kontrollebenen untersucht. Um die räumliche Informationsdichte zur Verteilung der Durchlässigkeitsbeiwerte, der Hydrodynamik und der Schadstoffverteilung im Grundwasserabstrom des Untersuchungsstandortes zu erhöhen, wurde das Grundwassermessnetz um drei dreifach ausgebaute Messstellengruppen erweitert (Abschnitt 6.2). Dies ermöglichte den Einsatz der Passivsammlereinheiten über einen repräsentativen Teilbereich des kontaminierten Grundwasserabstroms. Mithilfe numerischer Modelluntersuchungen wurde der Filterwiderstandskoeffizient der entwickelten Passivsammlereinheit in einem Bohrloch DN 125 mit ausgebauter Filterkiesschüttung und verschiedenen Steganordnungen ermittelt (Abschnitt 6.3).

Danach wurden hydrodynamische Untersuchungen mit zwei Einbohrlochverfahren (modifizierte Fluidlogging-Tests und Einbohrloch-Geschwindigkeits- und Fließrichtungsuntersuchungen auf der Basis der natürlichen Schwebstofffracht - optisches Kolloid-Logging, Abschnitt 6.4) durchgeführt.

Als Passivsammlereinheiten wurden Keramikdosimeter ausgewählt und Fluxmeter-Passivsammlereinheiten entwickelt sowie die Aktivkohlepapiere für die Fluxmeter-Passivsammlereinheiten laborativ bezüglich der Beladungskapazität und des Beladungsverlaufs getestet (Abschnitt 6.5).

Abschnitt 7.1 dokumentiert die Ergebnisse der Untersuchungen zu den Geschwindigkeitsuntersuchungen mithilfe der numerischen Experimente und der beiden Einbohrlochverfahren im Feld. Die Ergebnisse der Geschwindigkeitsuntersuchungen wurden dann vergleichend ausgewertet (Abschnitt 7.2). Aus den hydrodynamischen Untersuchungen wurde unter Berücksichtigung der Resultate der Geschwindigkeitsuntersuchungen und der am Standort durchgeführten Grundwasserstandsmessungen ein Kontrollebenenvorschlag abgeleitet (Abschnitt 7.3).

Vor dem Ausbringen der beiden Sammelsysteme wurden die Beladungszeiten der Fluxmeter-Passivsammlereinheiten ermittelt (Abschnitt 7.6).

Die jeweils ermittelten Konzentrationen der beiden passiven Sammelsysteme wurden dann mit den Konzentrationen der aktiven Grundwasserprobennahme verglichen (Abschnitt 7.6.2) und die Ergebnisse in Abhängigkeit von der Expositionszeit im Feld ausgewertet (Abschnitt 7.6.3). Danach wurde eine beispielhafte Bilanzierung der Massenströme in einem untersuchten Teilgebiet vorgenommen (Abschnitt 7.7), eine Kostenbetrachtung verschiedener Möglichkeiten zur Immissionsquantifizierung durchgeführt (Abschnitt 7.8) sowie allgemeine Empfehlungen für den Einsatz der verwendeten passiven Sammelsysteme abgeleitet (Abschnitt 7.9)

3 Grundwasserimmission durch Teeröle

3.1 *Ehemalige Gaswerke und Teerölverarbeitungsstandorte*

Ehemalige Gaswerke, insbesondere Stadtgaswerke, die mit der Einführung des Energieträgers Erdgas Ende der 70er Jahre (alte Bundesländer) bzw. in den 90er Jahren (neue Bundesländer) weitgehend außer Betrieb gegangen sind, verursachen auch heute noch teils erhebliche Umweltprobleme durch Teerölkontaminationen von Boden und Grundwasser. Gaswerksstandorte blicken auf eine bis zu 150-jährige Produktions- und damit Kontaminationsgeschichte zurück. Grundwasserkontaminationen können Nutzungskonflikte und Gefahrenpotenziale im Grundwasserabstrom wie z.B. Beeinträchtigungen für die Trink- und Brauchwassergewinnung über Jahrzehnte hinweg verursachen. Der technologisch einfacher zu beherrschenden Quellensanierung (meist Auskoffnung und Bodendekontamination) steht ein technologisch weit schwierigeres und finanziell kaum beherrschbares „Grundwasserproblem“ gegenüber.

Bei Gaswerksstandorten handelt es sich um einen Industriezweig, bei dem der Teer bzw. die Teeröle ein unerwünschtes Nebenprodukt darstellten. Dieser Teer ist aber zum Beispiel bei der Holzimprägnierung ein benötigter Grundstoff. Dieser Industriezweig stellt aufgrund der zahlreich vorhandenen ehemaligen so genannten „Schwellentränkanstalten“ vor allem der Deutschen Reichsbahn bzw. der Deutschen Bahn ein weiteres Altlastenproblem dar.

3.2 *Technologische Kontaminationsursachen*

Die kontaminationsspezifischen Probleme bei Gaswerken lassen sich aus dem in Abbildung 2 dargestellten technologischen Schema ableiten. Die Ursachen für diese Verunreinigungen sind unter anderem Betriebsunfälle, Leckagen bei den Teersammelgruben oder undichte unterirdische Leitungen, sowie Kriegseinwirkungen und damit verbundene spätere Um- und Ablagerungen von kontaminierter Bausubstanz, sowie bewusste Sickerstellen von Abfällen in flüssiger Form. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über technologisch bedingte Rückstände als Quellen von Kontaminationen bei Gaswerken.

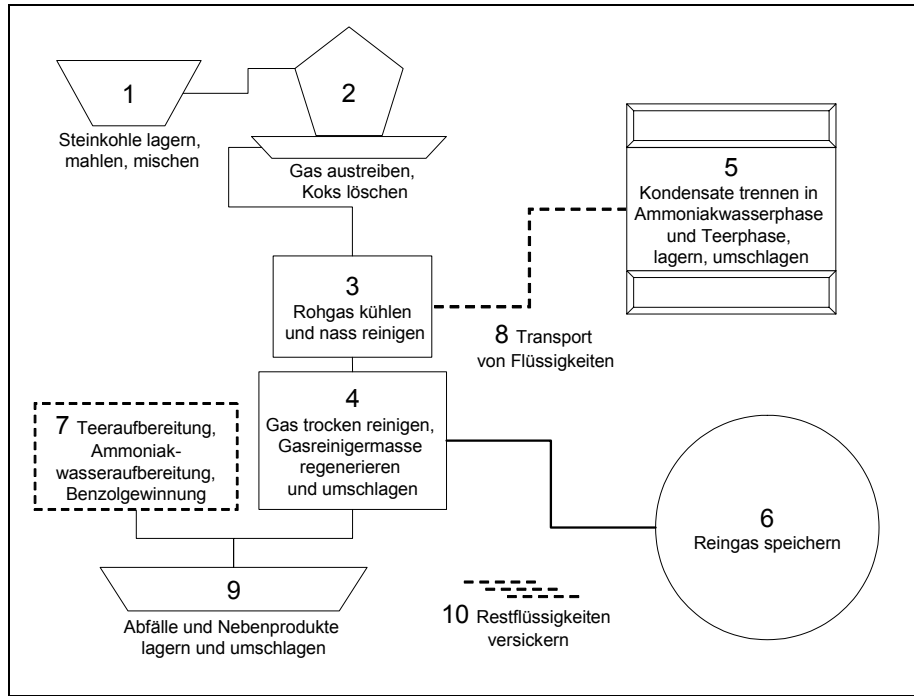


Abbildung 2: Vereinfachtes technologisches Schema eines Gaswerkes mit Hauptkontaminationsursachen, verändert nach: LFU BADEN-WÜRTTEMBERG (1990)

Das Hauptproblem gaswerksspezifischer Boden- und Grundwasserkontaminationen bilden Teeröle mit ihren Gehalten an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen mit ca. 85 % und auch heterozyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen mit 5 – 13 %, Phenolen mit 1-10 % sowie mit monoaromatischen leicht- bis mittelflüchtigen Kohlenwasserstoffen mit < 1%.

Tabelle 1: Technologische Einheiten eines Gaswerks und daraus resultierende Kontaminations- und Schadstoffquellen, vereinfacht nach LFU BADEN-WÜRTTEMBERG (1990)

<i>Technologische Einheit</i>	<i>Mögliche Rückstände und Schadstoffquellen</i>
1 Kohlen- und Kokslager, Kohlenmahl- und -mischanlage, Koksseparierung	Sulfat
2 Ofenhaus, Generatoranlage (mit Löschwassergrube)	Ammoniakwasser, Steinkohle, Koks, Schlacke, Asche, Ruß, cyanidhaltiger Bodensatz
3 Apparatehaus bzw. Apparateanlage	Kondensate, Teer, Ammoniakwasser, Waschflüssigkeiten
4 Gasreinigung: Teerscheider, Ammoniakwascher, Naphthalinwascher Benzolwascher Schwefelwasserstoff- und Cyanwasserstoffreinigung	Steinkohlenteer, Ammoniakwasser Schwefelverbindungen, Waschflüssigkeiten, Naphthalin, Benzol, verbrauchte Säure/-Lauge, verbrauchte Gasreinigerregeneriermasse
5 Kondensatscheideanlage mit: -Teerscheidegrube -Teergrube und -Ammoniakwassergrube	Kondensate, Ammoniakwasser(Ammonium), Teer
6 Gasspeicherung	Dichtungswasser, Sperröle
7 Nebenanlagen, wie z.B.: Teeraufbereitung, Ammoniakwasseraufbereitung, Benzolgewinnung	alle Schadstoffe, insbesondere: Teerrückständen und Resten von Betriebsmitteln Ammoniak, Cyanwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Ammonsulfat Benzol und Waschöle
8 Unterirdische Leitungen	Kondensate, Ammoniakwasser, Teer, Waschflüssigkeiten, Benzol
9 Lager- und Umschlagplätze	verbrauchte Gasreinigerregeneriermasse, Betriebs- und Schmiermittel, Teer
10 Sickerstellen	Kühlwasser, Löschwasser, Ammoniakwasser

Während bei Gaswerken Teere bzw. Teeröle Abfall- bzw. Nebenprodukte waren oder zum Teil noch sind, sind sie einem anderem Industriezweig, der Holzimprägnierung ein benötigter Einsatzstoff¹. Derartige Standorte werden auch Schwellentränkanstalten genannt, da diese entweder sich im Besitz der Deutschen Reichsbahn befanden oder sie fast ausschließlich mit imprägnierten Eisenbahnschwellen belieferten. In den 20er und 30er Jahren des 20. Jahrhunderts hatten derartige Werke eine Hochkonjunktur, da zu dieser Zeit der Ausbau des Eisenbahnnetzes im Deutschen Reich auf Hochtouren lief.

Der technologische Ablauf des Holzimprägnierens stellt sich zunächst einfacher als bei Gaswerken dar, wobei nach LFUG SACHSEN (1994) die folgenden vier grundsätzlich verschiedenen **Technologiegruppen** unterschieden werden:

- Kesseldruckverfahren,
- Trogverfahren,
- Diffusionsverfahren,
- Sprühverfahren.

Der technologische Ablauf des einfachen und weit verbreiteten Trogverfahrens, welches in das

- Trogrränkverfahren (oder auch Tauchverfahren),
- Trogsaugverfahren.

unterteilt wird, soll am Beispiel des Trogrränkverfahren mit den relevanten Kontaminationsquellen dargestellt werden (Abbildung 3):

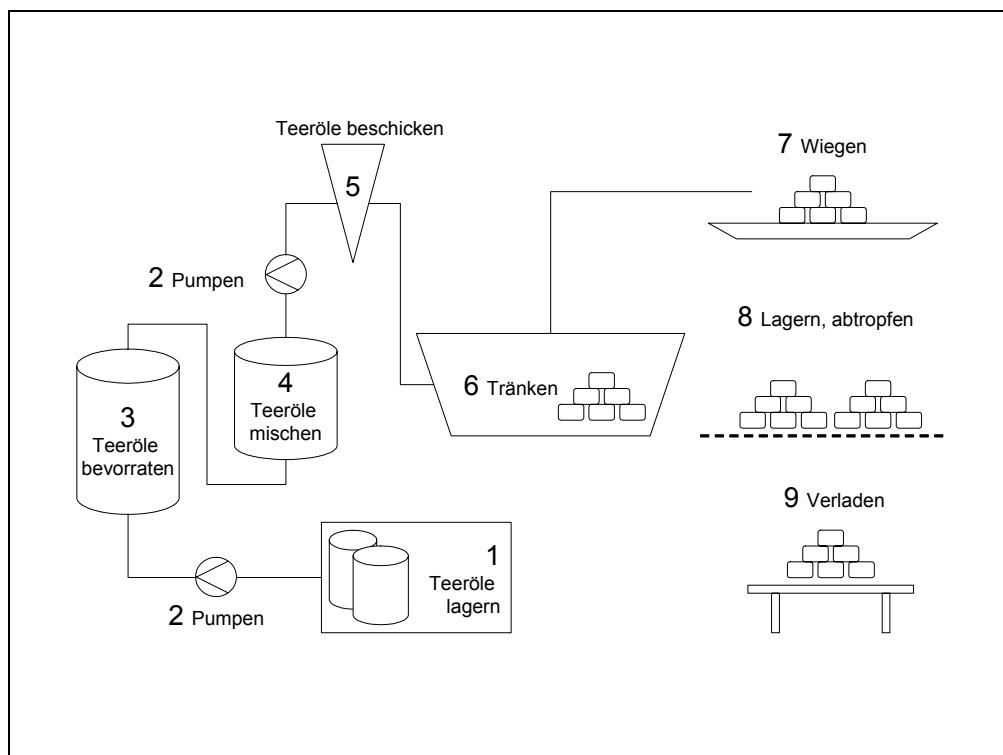


Abbildung 3: Technologisches Schema der Holzimprägnierung mithilfe von Teerölen

¹ Weitere bedeutende Einsatzstoffe bei der Holzimprägnierung sind vor allem Chrom-Kupfer- und Chrom-Kupfer-Fluor-Salze sowie Quecksilberverbindungen und Arsenate, teilweise auch Kontaktinsektizide wie DDT und Lindan, Totalbiozide wie Tributylzinnoxid und Fungizide wie Pentachlorphenol, auf die im Rahmen dieser Arbeit nicht eingegangen wird.

Tabelle 2 zeigt die in der Abbildung 1 dargestellten technologischen Einheiten und die daraus resultierenden möglichen Kontaminationsquellen

Tabelle 2: Technologische Einheiten einer Holzimprägnierung und daraus resultierende mögliche Kontaminationsquellen durch das verwendete Teeröl

<i>Technologische Einheit</i>	<i>Mögliche Kontaminationsquellen durch Teeröl</i>
1 Lagerraum	Unsachgemäße Lagerung, Leckagen
2 Förderpumpen	Havarien
3 Vorratsbehälter	Leckagen, Havarien
4 Misch- und Lösegefäß	
5 Mechanische Beschickungsvorrichtung	Havarien
6 Tränktröge	Tropfverluste, Leckagen, Havarien
7 Gleiswaage	Tropfverluste
8 Abtropfplatz	
9 Verladung	

3.3 Migrationsverhalten von Teerölen im Grundwasser und Natural Attenuation

Teeröle sind grundsätzlich nichtwassermischbare Fluide, enthalten aber auch große Anteile wasserlöslicher Komponenten. Die bei der Kohleverkokung anfallenden flüssigen Rückstände werden nach ANDERSEN UND SPELSBERG (1990) üblicherweise in die Fraktionen Leichtöl, Mittelöl, Schweröl und Anthracenöl unterteilt. Zäh- bis zähflüssige Verkokungsrückstände wie Peche werden hier nicht weiter betrachtet. Steinkohlenteere bzw. Teeröle sind komplexe Vielstoffgemische aus ca. 10.000 Verbindungen, von denen bisher nur einige hundert charakterisiert wurden (MEYER, 1999). Diese lassen sich in folgende vier Klassen einteilen (COLLIN UND HÖKE, 2002; PETERS UND LUTHY, 1993):

- polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) (ca. 85 %)
- stickstoff-, schwefel- bzw. sauerstoffhaltige heterozyklische Aromaten (NSO-HET) (ca. 5 - 13 %)
- Phenole (1 - 10 %)
- monoaromatische Kohlenwasserstoffe Benzol, Toluol und Xylole (BTX) (< 1 %)

Die Beschreibung des Migrations- d.h. Ausbreitungsverhaltens der Teeröle und ihrer wassermischbaren Komponenten in der Umwelt erfolgt über eine Prozessbetrachtung. Der natürliche Untergrund, in den die Stoffe infolge der Gravitationskraft eindringen, wird dazu als Multiphasensystem mit den drei Phasen Luft, Wasser und Feststoff betrachtet (LUCKNER, SCHESTAKOW, 1991). Als Festphasen gelten alle natürlichen Gesteine mit ihren anorganischen und organischen Bestandteilen. Im wassergesättigten Bereich wird in der Regel von einem Zweiphasensystem Wasser-Feststoff gesprochen. Die Bewegung der auch als „Migranten“ bezeichneten Stoffe erfolgt durch Austauschprozesse oder -reaktionen zwischen den Phasen (heterogene Reaktionen), Transportprozesse in den Phasen und phaseninterne (homogene) Reaktionen. Heterogene Reaktionen (Phasentransfer) sind Ionenaustausch, Lösung, Fällung sowie Adsorptions- und Desorptionsvorgänge. Sorptionsvorgänge an natürlichen gelagerten Gesteinen werden auch unter dem Begriff Geosorption zusammengefasst (WORCH, 2004), wobei aufgrund der Vielzahl der Migranten oft von einem Konkurrenzverhalten der Stoffe ausgegangen wird. Transportprozesse sind molekulare Diffusion, Konvektion (oder Advektion) und hydrodynamische Dispersion. Homogene Reaktionen sind Assoziations- und Dissoziationsreaktionen, Säure- / Basereaktionen sowie Redoxreaktionen, die wiederum biologisch durch das Vorliegen von Bakterien und Enzymen katalysiert sein können. Enzyme können dabei die Aktivierungsenergie für Redoxreaktionen entscheidend senken.

Der Begriff Natural Attenuation ist sehr eng an das Migrationsverhalten der Stoffe gekoppelt. Zu Natural Attenuation werden nach OSWER (1999) physikalische, chemische und biologische Prozesse gezählt, die ohne menschliches Eingreifen zu einer Reduzierung der Masse, der Toxizität, der Mobilität, des Volumens oder der Konzentration eines Stoffes im Boden oder Grundwasser führen. Diese sind biologischer Abbau, chemische Transformation, Sorption, Dispersion, Diffusion und Verflüchtigung der Stoffe (OSWER, 1999). Der Begriff Natural Attenuation wird im deutschen Sprachgebrauch mit „Natürliche Schadstoffminderungsprozesse“ übersetzt (LABO 2005). Alle an teerkontaminierten Standorten vorkommenden Schadstoffe sind prinzipiell abbaubar und das Abbaugeschehen

in Boden und Grundwasser wird von den physikalisch-chemischen und mikrobiellen Milieubedingungen bestimmt (WERNER, 2001)

Unter Natural Attenuation sind zwar Prozesse zu verstehen, die ohne menschliches Tun ablaufen, ihre gezielte Berücksichtigung in einem MNA-Konzept stößt aber vor allem auf genehmigungsrechtliche Schranken. So darf sich die Schadstofffahne im Grundwasser nicht weiter ausbreiten (TEICHMANN, 2005). Erste von den zuständigen Behörden in Deutschland anerkannte MNA-Konzepte bei einem ehemaligen Gaswerk (RÜGNER ET AL. 2004) und einer Teerölverarbeitungsanlage (BLUM ET AL. 2005) liegen allerdings bereits vor. Daher ist zu vermuten, dass die Akzeptanz von MNA regional sehr verschieden sein wird. International gibt es mehrere Richtlinien zur Durchführung von MNA auf mit BTEX bzw. LHKW belasteten Liegenschaften (SINKE UND LE HECHO 1999), jedoch nicht für teerölkontaminierte Standorte (WERNER ET AL. 2005).

4 Grundlagen

4.1 Allgemeines

Abschätzungen oder Bestimmungen der von Altlasten ausgehenden tatsächlichen Immissionen in das Grundwasser sind oft nicht oder nur unzureichend möglich. Dennoch ist für die Bewertung der Gefahrensituation abstromiger Schutzgüter (z.B. des noch nicht kontaminierten Grundwassers) und der Kostenschätzung in der Phase der Sanierungsuntersuchung und Sanierungsplanung sowie für längerfristige Monitoringkonzepte bzw. MNA-basierte Ansätze die Bewertung der Grundwasserimmission von enormer Bedeutung. Während im englischsprachigen Raum meist risiko-basierte Ansätze verfolgt werden (z.B. U.S. EPA, 1995), werden diese Methoden in Deutschland meist nur zur Priorisierung der einzelnen Altlasten in der Stufe bis zur Orientierenden Untersuchung nach dem deutschen Bundesbodenschutzgesetz als formale Bewertungsverfahren verwendet. Ab der Stufe der Detailuntersuchung wird dann eine Expositionsabschätzung für alle relevanten Schutzgüter gefordert. Muss eine Expositionsabschätzung von kontaminierten Bereichen in der ungesättigten Bodenzone oder in gesättigten Grundwasserbereichen für noch nicht kontaminiertes Grundwasser durchgeführt werden, bieten sich grundsätzlich folgende Wege an:

- Modellgestützte Prognose durch analytische bzw. numerische oder analytisch-numerische Strömungs- und Schadstofftransportmodellierung (vgl. BUSCH, LUCKNER, TIEMER 1993) mit teilweise durchgeführtem „history-matching“; d. h. der iterativen Lösung der Frage, ob vorgefundene Schadstoffinventare historischen Eintragungsmengen entsprechen können,
- Integrale Verfahren, bei denen als repräsentativ angenommene Stoffkonzentrationen in einem Kontrollvolumen mit einem Grundwasservolumenstrom multipliziert werden und
- das Aufzeichnen längerer Beobachtungsreihen in einem räumlich intensivierten Messnetz von Grundwassermessstellen.

Das erste Verfahren wird aus Gründen des Aufwandes für die Parameterermittlung, insbesondere für die Schadstofftransportmodellierung sowie aufgrund von Schwierigkeiten bei der Definition der Anfangs- und Randbedingungen oft nicht verfolgt, obwohl die zur Verfügung stehende Software hinsichtlich Prä- und Postprocessing kaum Wünsche offen lässt und die Rechentechnik kein Hindernis darstellt. Außerdem wird Modellaussagen aus mathematisch-numerischen Transportmodellen von Fach- und Vollzugsbehörden oft wenig Glauben geschenkt, da oft die Meinung vorherrscht: „Ein Modell kann alles aussagen“. Diese Meinung hat aber weniger mit der Ungenauigkeit der Modelle als viel mehr mit der Ungenauigkeit der technischen Erkundung, z.B. der Unkenntnis der räumlichen Verteilung der Schadstoffe und damit einer fehlenden Inventarisierung als Anfangsbedingung für den Stofftransport zu tun. Dieser Umstand stellt den Modellierer oft vor unlösbare Probleme.

So genannte „Integrale Verfahren“ versuchen Kontrollvolumina repräsentative Stoffkonzentrationen gelöster Wasserinhaltsstoffe zuzuordnen und aus dem Grundwasservolumenstrom entsprechende Stoffbilanzen abzuleiten. Dabei können die die Kontrollvolumina begrenzenden Kontrollebenen durch das Abpumpen größerer

Wassermengen aus linienförmig angeordneten Grundwassermessstellen erzeugt werden („Immissionspumpversuche“, vgl. SCHWARZ ET AL. 1998, HERFORT ET AL. 2000). Die Reichweite der Abpumpradien um die Messstelle sowie die mittleren Stoffkonzentration aus dem Fördervolumenstrom können dann durch Inversionsalgorithmen errechnet werden (SCHWARZ 2002). Die Vorteile des Verfahrens liegen in der relativ einfachen Modellvorstellung und integralen Erfassung der Abstrombreiten bei wenigen Messstellen. Nachteile dieses Verfahrens bestehen in hohen Entsorgungskosten kontaminierter Grundwässer, insbesondere auch bei größeren Aquifermächtigkeiten sowie in der Gefahr der Mobilisierung von NAPL-Phasen und damit der Störung der Lagerungsverhältnisse und der lokalen Hydrodynamik und Verfälschung der realen Gefahrensituation. Die die Kontrollvolumina begrenzenden Kontrollebenen werden zum Teil aber auch ohne die Durchführung von Immissionspumpversuchen um Messstellen angeordnet. In diesem Fall werden „repräsentative“ Stoffkonzentrationen aus Grundwasserproben diesen Volumina bzw. Ebenen zugeordnet (vgl. LFU BADEN-WÜRTTEMBERG 1998). Der Nachteil dieser Vorgehensweise besteht in der hohen Zahl der erforderlichen repräsentativen Volumina. Außerdem müssen die die Kontrollvolumina passierenden Volumenströme zur Berechnung der Massenströme exakt bekannt sein.

Ein anderer Lösungsweg sind räumlich und zeitlich intensivierete Messnetze. Dabei kann allerdings die Entscheidungsfindung mehrere Jahre und sogar Jahrzehnte in Anspruch nehmen. Außerdem setzt dieser Weg voraus, dass die Stoffkonzentrationen unter vergleichbaren Probennahme-, Transport-, Lagerungs- und Analysebedingungen ermittelt wurden, was angesichts der in Deutschland herrschenden Vergabepaxis nur durch aufwändige Qualitätsmanagement- und Kontrollsysteme zu gewährleisten ist. Die Messstellen müssen zudem in einem relativ dichten Messnetz angeordnet werden, um räumlich repräsentative Aussagen erhalten zu können. Dieser Weg ist oft gängige Praxis, da Monitoringmaßnahmen bei bestehenden Grundwasserkontaminationen oft entkoppelt von der eigentlichen Entscheidung über eine Sanierungsmaßnahme durchgeführt werden. Wird dieses Vorgehen allerdings zur Entscheidungsfindung selbst herangezogen, tun sich aus den oben genannten Gründen meist Schwierigkeiten mit der zeitlichen Interpretation (Trend) und der prognostischen Betrachtung der Daten (Extrapolation einer Zeitreihe) sowie der Interpretation der räumlichen Verteilung der gewonnenen Informationen auf. Einen Ausweg aus diesem Dilemma versuchen daher zeitlich bzw. räumlich integrierende Verfahren wie das so genannte „Kontrollebenenkonzept“ aufzuzeigen (vgl. Abschnitt 4.5.3), wobei diese zum Beispiel mit den oben beschriebenen Immissionspumpversuchen gekoppelt werden können.

4.2 Mathematisch-physikalische Grundlagen

4.2.1 Filtergeschwindigkeit

Grundlage für die Ermittlung der Geschwindigkeit der Strömung in porösen Medien bildet das DARCY-Gesetz in seiner allgemeinen Form

$$\vec{v}_f = -k_f \left(\frac{1}{\rho \cdot g} \text{grad } p + \text{grad } z \right) \quad [\text{Gl. 1}]$$

Unter der Annahme konstanter Fluidichte und der Standrohrspiegeldifferenz Δh mit

$$h = \frac{p}{\rho \cdot g} + z \quad [\text{Gl. 2}]$$

als treibende Kraft und

$$p = p_{abs} - p_{atm} \quad [\text{Gl. 3}]$$

vereinfacht sich [Gl. 1] zu:

$$\vec{v}_f = -k_f \cdot \text{grad } h \quad [\text{Gl. 4}]$$

Die Bestimmung von grad h wird praktischerweise aus dem hydraulischen Gradienten des Abstandes zweier Punkte vorgenommen:

$$\text{grad } h = \frac{\Delta h}{\Delta l} \quad [\text{Gl. 5}]$$

4.2.2 Abstandsgeschwindigkeit

Das Wasser kann in porösen Medien nur in dem zur Strömung verfügbaren Hohlraum (durchflusswirksamer Hohlraumanteil, auch als effektive Porosität bezeichnet) bewegen. Die Abstands- oder Bahngeschwindigkeit der Wasserteilchen ist mit der Filtergeschwindigkeit über den durchflusswirksamen Hohlraumanteil folgendermaßen verknüpft:

$$v_a = \frac{v_f}{n_e} \quad [\text{Gl. 6}]$$

Die Ermittlung von v_a in [Gl. 6] kann erfolgen durch

- indirekte Bestimmung (ortsdiskrete Anwendung von [Gl. 4] bzw. [Gl. 6], Mehrbohrloch-Tracertests) oder
- Messung in einem Bohrloch in Fließrichtung und Übertragung in den Aquifer. Übersichten zu Einbohrlochverfahren sind in [SCHÖTTLER, 1997] und [MORGENSTERN, 2005] enthalten

4.2.3 Massenfluss und Volumenstrom

Unter der Annahme konservativer Massenerhaltung ist der Massenfluss \dot{m}_i der Stoffkomponente i (z.B. Immission gelöster Stoffe im Grundwasser) im homogenen isotropen Medium definiert als

$$\frac{\partial m_i}{\partial t} = \dot{m}_i = C_i \dot{V} = C_i A \vec{v}_f$$

[Gl. 7].

Bei Bilanzierungen sind die heterogenen Eigenschaften des Untergrundes und die Variabilität der Fließbedingungen zu beachten. Daher kann es sinnvoll sein, den Untersuchungsraum/ das Betrachtungsgebiet in einzelne Teilbilanzräume bzw. so genannte „Kontrollvolumina“ zu unterteilen (vgl. Abschnitt 4.5) Bei einer solchen Unterteilung ist

$$\dot{m} = \sum_{i=1}^n \dot{m}_i$$

[Gl. 8],

mit i = Anzahl der Teilräume im jeweils ausgegrenzten Untersuchungsraum „Untergrund“.

4.3 Passive Grundwasserprobennahme

4.3.1 Zielstellung

Eine wichtige Rolle bei der Beurteilung der Gewässerqualität spielt die Repräsentanz der jeweiligen Konzentration eines gelösten Wasserinhaltsstoffes für den jeweils untersuchten Zeitraum. Im Grundwasser wird die Konzentration in einem bestimmten Untersuchungszeitraum vor allem durch jahreszeitliche sowie kurzfristige hydrodynamisch bedingte Schwankungen (z. B. durch Grundwasserentnahmen) sowie biologische und chemische Transformationsprozesse beeinflusst. Eine wesentliche Einflussgröße auf die Vergleichbarkeit zeitlich aufeinander folgender Probennahmezeitpunkte spielt auch die Anwendung konsistenter und durch ein Qualitätsmanagement abgesicherter Probennahmebedingungen. Ein passives Probennahmesystem ist generell dann besonders vorteilhaft, wenn es zeitintegrierend einen Mittelwert der Konzentration über einen bestimmten Untersuchungszeitraum liefert (vgl. Abbildung 4). In diesem Fall kann ein solches System zielgerichtet, kostensparend und gegenüber der aktiven Probennahme an Stichtagen qualitätssichernd eingesetzt werden.

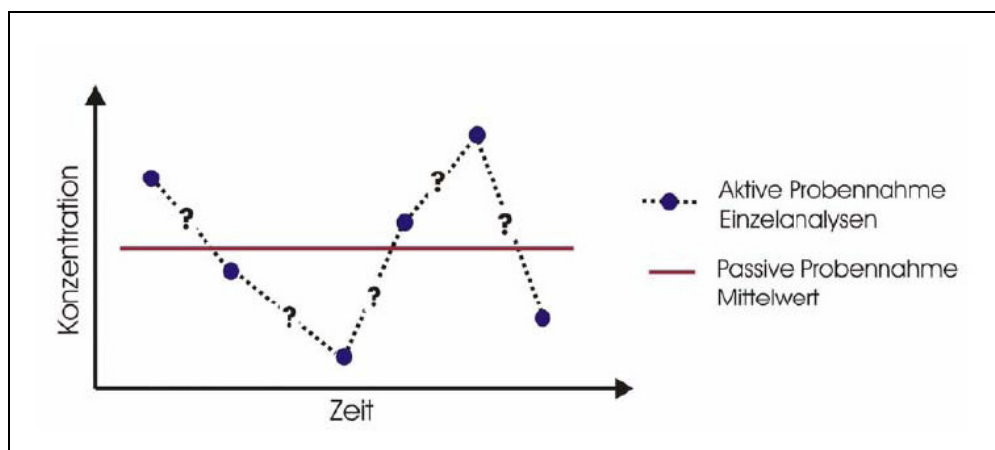


Abbildung 4: Vergleichende Darstellung des Konzentrationsverlaufs über die Zeit mittels aktiver Probennahme und zeitintegrierender passiver Probennahme (verändert nach GRATHWOHL UND SCHIEDEK (1997))

Als Ergänzung zur Grundwasserprobennahme mittels Unterwassermotorpumpe oder Schöpfprobe werden daher zunehmend und vor allem für hydrophobe organische Substanzen passive Sammelsysteme verwendet. Das Prinzip der passiven Grundwasserprobennahme ist in Abbildung 5 dargestellt, wobei sich die folgenden Arbeitsschritte beschreiben lassen:

- Ausbringen der Passivsammlereinheit im Grundwasserfilterrohr und Fixierung in der Entnahmetiefe im Filterrohrbereich, ggf. mit Packersystemen zur Minimierung von Vertikalströmungen im Bohrloch,
- Entnahme der Passivsammlereinheit, Überführung in das Labor,
- Probenaufbereitung und Extraktion der angereicherten Substanzen mittels substanz- bzw. matrixspezifischem Extraktionsverfahren und
- Analyse der Substanzen.

4.3.2 Allgemeiner Aufbau von Passivsammlern

Viele Passivsammler bestehen generell aus einem Behälter, der jeweils für die Schadstoffe passierbar ist, die für die jeweilige Untersuchung von Interesse sind. Im Inneren des Behälters befindet sich eine Sammelphase (Sorbens), welche die gesammelten Schadstoffe aufnimmt, wobei die Substanzen vorher eine Diffusionsbarriere (Membran) überschreiten müssen, die nur von den im Wasser gelösten Schadstoffen diffusiv passiert werden kann, bevor sie von der Sammelphase gebunden werden (BOPP et al. 2004B, vgl. Abbildung 5)

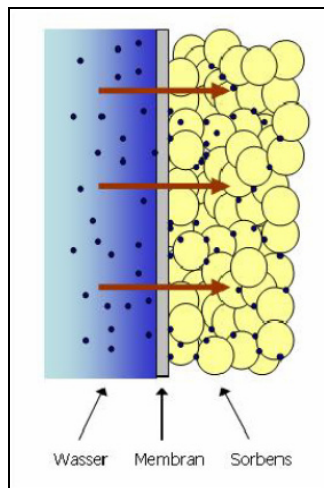


Abbildung 5: Prinzip der passiven Probennahme (aus: BOPP 2004a)

Den Einbau eines passiven Systems zur Grundwasserprobennahme ist schematisch in Abbildung 6 dargestellt.

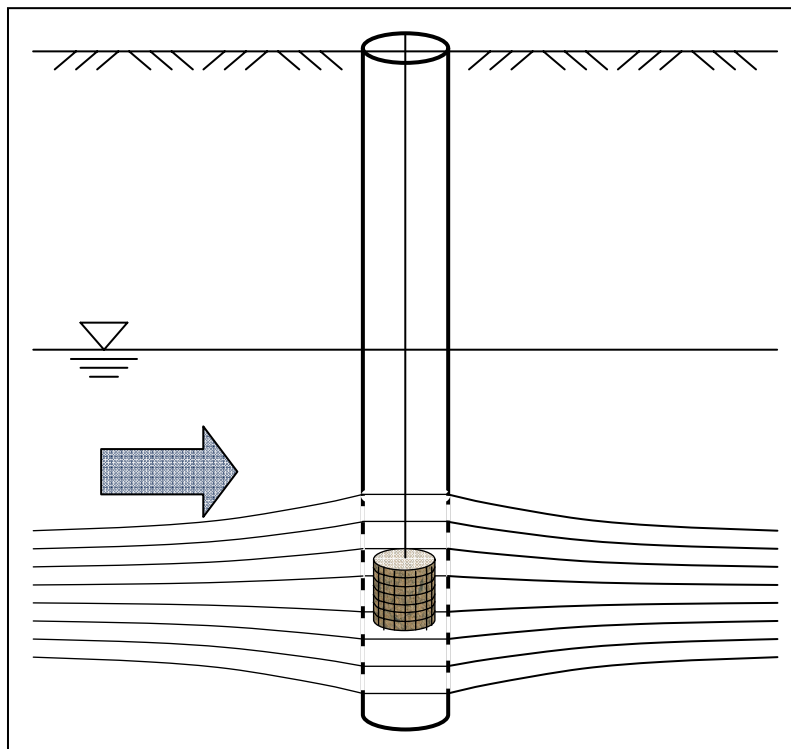


Abbildung 6: Schema des Einbaus eines passiven Sammelsystems in den Filterbereich einer Grundwassermessstelle

Einen Überblick über den aktuellen Stand zu passiven Sammelsystemen geben BOPP ET AL. (2004B).

4.3.3 Wirkprinzipien von passiven Sammelsystemen

Wesentliches Merkmal zur Eignung passiver Sammelsysteme für eine zeitlich integrale Messung der Grundwasserbeschaffenheit ist ihre Einteilung in **Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtssammler** (vgl. Abbildung 7).

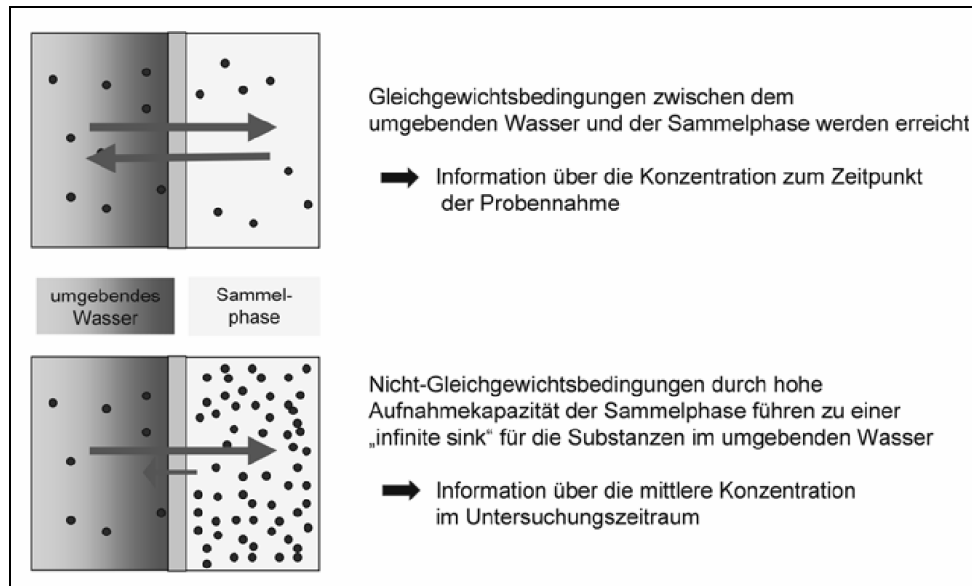


Abbildung 7: Funktionsweisen von passiven Sammelsystemen in wässrigen Medien (aus BOPP ET AL., 2004B)

Gleichgewichtssammler erreichen meist in relativ kurzer Zeit ein Verteilungsgleichgewicht mit der umgebenden Sammelphase, z.B. dem Grundwasser (BOPP ET AL., 2004B). Bei sich umkehrenden Konzentrationsgradienten von der Sammelphase zum Sammelmedium kann eine Rückdiffusion erfolgen, wenn in der Sammelphase die Konzentration sinkt. Beispiele für Gleichgewichtssammler sind die vielfach im U.S. amerikanischen Raum verwendeten PDB's (passive diffusion bags), wassergefüllte Schläuche, die in die Grundwassermessstelle eingebracht werden (vgl. dazu auch <http://diffusionsampler.itrcweb.org/>).

Nichtgleichgewichtssammler zeichnen sich dadurch aus, dass sie während der Sammelphase kein Gleichgewicht mit dem umgebenden Sammelmedium erreichen. Die Aufnahmekapazität muss dementsprechend hoch sein. Folglich basieren Materialien für derartige Sammelsysteme z.B. auf Aktivkohle oder Adsorberharzen.

Nichtgleichgewichtssammelsysteme arbeiten zeitlich integrierend, d.h. die gesammelte und (ggf. vollständig extrahierbare) Schadstoffmasse entspricht der mittleren Konzentration im Untersuchungszeitraum (GRATHWOHL und SCHIEDEK 1997, GÓRECKI und NAMIEŚNIK 2002):

$$\bar{C}_i = \frac{m_i}{V}$$

[Gl. 9].

Zum anderen findet durch die Verwendung von Sammelphasen mit hohen Verteilungskoeffizienten keine erwähnenswerte Desorption statt (BOPP ET AL. 2004B).

Bei diffusionslimitierten passiven Sammelsystemen, d.h. bei solchen, bei denen eine Membran z.B. aus einer inerten Diffusionsbarriere besteht, wird der Massenfluss vom Sammelmedium (Wasser) in das Sorbens vom 1. FICK'schen Gesetz mit

$$\dot{m} = D_e \frac{\partial C}{\partial x}$$

[Gl. 10]

bestimmt.

4.3.4 Sorbentien für passive Sammelsysteme

Für die Sorption von hydrophoben organischen Schadstoffen stehen mit C8- bis C18-Alkylketten modifizierte Siliziumoxidphasen als organische Vollkörper-Phasen oder auch spezifische Polymere (z.B. XAD-Harze) sowie verschiedenste Aktivkohlen zur Verfügung (vgl. GRATHWOHL UND SCHIEDEK 1997). Extraktionsverfahren für derartige Sorbentien sind üblicherweise die Soxhletextraktion, Verfahren mittels Ultraschall oder die Thermodesorption.

Dazugehörige Adsorptionskartuschen werden kommerziell vertrieben und routinemäßig in der Analytik eingesetzt. Diese Kartuschen lassen sich auch längere Zeit mit den adsorbierten Schadstoffen lagern, ohne dass eine Verfälschung des Messergebnisses eintritt (SENSEMANN ET AL. 1997). Eine weitere Materialkombination sind Papiere oder Fasern bei denen sorptionsaktive Wirkstoffe, z.B. kolloidale oder partikuläre Oxide, partikuläre Aktivkohlen, Zeolithe etc. im Herstellungsprozess eingearbeitet werden (vgl. HAAS UND OESTE 2001). Die Fasern oder komplette Papierstreifen bilden dabei die Trägerstruktur für die sorptionsaktiven Wirkstoffe.

Untersuchungen hinsichtlich Sorptionskapazität, Wiederfindung und Benetzbarkeit an Phenanthren bei verschiedenen Sorbentien ergaben meist für stark hydrophobe Adsorbierstoffe mit großen Oberflächen, wie z.B. Aktivkohle oder XAD-Harze, einerseits zwar hohe Sorptionskapazitäten, andererseits aber hohe Benetzungswiderstände gegenüber Wasser (vgl. GRATHWOHL UND SCHIEDEK 1997). Daher ist ein Vorfeuchten der Papiere oder sonstigen Materialien vor dem Einsatz empfehlenswert.

4.3.5 Vor- und Nachteile von passiven Sammelsystemen

Die passive Probennahme hat eine Reihe von Vorteilen gegenüber der aktiven Grundwasserprobennahme. Beim Einsatz der passiven Sammler im Gelände sind keine elektrische Energie sowie kein schweres und umfangreiches Gerät nötig. Infolgedessen ist die passive Probennahme sehr gut in abgelegenen Gebieten ohne Infrastruktur anwendbar. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass das Sammeln, der Transport und die Lagerung großer Probenvolumina entfallen. Aufgrund des Wegfallens von Förderschläuchen und Probennahmegefäßen treten keine Sorptionsverluste auf. Im Gegensatz zur aktiven Grundwasserprobennahme können auch Verluste leicht flüchtiger Substanzen minimiert werden, da Saug- bzw. Peristaltikpumpen nicht benötigt werden (BOPP ET AL. 2004B).

Durch die Sorption der Schadstoffe an die Sammelphase wird eine Stabilisierung bewirkt und das Risiko von mikrobiologischen Abbauvorgängen der Substanzen während des Transports und der anschließenden Lagerung minimiert. Viele Substanzen, die im wässrigen Medium

als Schadstoffe auftreten, weisen oft sehr niedrige Konzentrationen auf. Durch die Akkumulation der Substanzen in einem zeitintegrierenden Passivsammler werden die in geringeren Konzentrationen vorliegenden Schadstoffe für standardisierte analytische Labormethoden erfassbar (BOPP ET AL. 2004B). Nach GUSTAVSON UND HARKIN (2000) besitzt z.B. die halbdurchlässige Membrantechnik (SPMD = semi-permeable membrane device) die zusätzliche Möglichkeit, unterschiedliche Schadstoffmigrationen im Grundwasserbereich zu erfassen. Mit einer aktiven Probennahmetechnik würden diese Schadstoffbewegungen unter der Bestimmungsgrenze liegen und damit nicht detektierbar sein (BOPP ET AL. 2004B).

Eine selektive Anreicherung von Schadstoffen im Passivsammler begrenzt störende Matrixeffekte. Solche Effekte treten bei aktiven Stichtagsprobennahmen durch das Vorliegen anderer Wasserinhaltsstoffe bei der Laboranalyse oft auf. Ein weiterer Vorteil bei Passivsammlerproben ist, dass vor der chemischen Analyse eine Filtration zum Entfernen von Partikeln in den Proben nicht notwendig ist, da häufig ein Teil der zu untersuchenden Schadstoffe am Filtermaterial sorbiert und anschließend bei der Laboranalyse nicht erfasst wird. Wird die Sammelphase über eine Membranbarriere angeströmt, werden keine partikelgebundenen, sondern nur gelöste Schadstoffe angereichert (BOPP ET AL. 2004B). Man erhält damit aussagekräftigere Informationen über die leicht bioverfügbaren Schadstoffkonzentrationen im Wasser gegenüber den Gesamt-Konzentrationen. Damit lassen sich auch toxische Effekte besser abschätzen (KOT ET AL. 2000).

Bei der passiven Probennahme liegt ein wichtiger Vorteil in der tiefenunabhängigen und profilorientierten Beprobung von Grundwasser. Passivsammler beeinflussen das hydraulische Grundwasserströmungsfeld prinzipiell nicht oder nur kaum. Durch das Vermischen von schadstoffhaltigem und schadstofffreiem Wasser sowie das Verschleppen von Schadstoffen aus anderen Grundwasserhorizonten bei der aktiven Grundwasserbeprobung kann eine Verfälschung einer solchen Probe nicht ausgeschlossen werden. Zusätzlich entfallen die Entsorgungskosten nach der Entnahme von kontaminierten Grundwasser (BOPP ET AL. 2004B).

Durch eine zeitintegrierende, passive Probennahme können zudem Kosten für Personal, Feld- und Laborgeräte, Analytik (z.B. geringerer Arbeits- und Messaufwand wegen Beschränken auf wenige Summenanalysen) und vor allem der Faktor Zeit um ein Vielfaches gegenüber der aktiven Probennahme eingespart werden. Die Summenanalysen mitteln dabei zeitintegriert über den gesamten Untersuchungszeitraum alle vorhandenen Konzentrationsschwankungen. Die zeitintegrierende, passive Probennahme ist beim Langzeit-Monitoring allerdings auch erst effektiv einsetzbar, wenn davor eine konventionelle, aktive Probennahme zur Standortcharakterisierung durchgeführt wurde (BOPP ET AL. 2004B). Weitere Aspekte für einen effektiven Einsatz solcher Systeme sind: Die für den Untersuchungsstandort typischen bzw. beurteilungserheblichen Zielsubstanzen und die ungefähren Konzentrationsbereiche dieser Substanzen müssen bekannt sein. Nur dann kann eine exakte Auswahl des Passivsammlertyps und eine Vorberechnung der geplanten Untersuchungszeiträume bzw. Expositionszeiten erfolgen, in welchen die Passivsammler die Schadstoffe zeitintegrierend anreichern sollen. Voraussetzung für die Berechnung zeitintegrierender gemittelter Schadstoff-Konzentrationen ist eine lineare, integrative Aufnahme, wobei die Aufnahmekapazität nur bis zur Hälfte ausgenutzt werden sollte (VRANA UND SCHÜÜRMAN 2002). Die Aufnahmekapazitäten für die meisten zeitintegrierenden Passivsammler sind allerdings so hoch, dass ein Erreichen der nicht-linearen

Aufnahmekapazität faktisch ausgeschlossen werden kann. Unter Feldbedingungen validierte Passivsammler, wie z.B. das Keramik-Dosimeter (GRATHWOHL 1999, MARTIN ET AL. 2003) als auch die lösemittelgefüllten Passivsammler (SÖDERGEN 1990, JOHNSON 1991) belegen dies (BOPP ET AL. 2004B). Aufwändig zu erhebende Zusatzinformationen sind für rein diffusionslimitierte Passivsammler (z.B. Keramikdosimeter) nicht notwendig, während für Durchfluss- bzw. Permeationssammler (z.B. SPMDs) die Sammelraten der zu untersuchenden Schadstoffsubstanzen bekannt sein müssen (BOPP ET AL. 2004B). Externe, natürliche Parameter, wie z.B. die Abhängigkeit von Temperatur und Fließgeschwindigkeit oder Bildung von Biofilmen auf den Sammleroberflächen, stellen ein gravierendes Problem bei der zeitintegrierenden Probennahme dar, weil diese die Sammelraten der Schadstoffsubstanzen im Feld eventuell enorm beeinflussen können. Die Bildung von Biofilmen auf den Oberflächen der passiven Sammler bewirkt zudem den möglichen Abbau von Schadstoffsubstanzen. Daher sind genaues Wissen und exakte Informationen über die kleinregionalen, hydrochemischen sowie hydrodynamischen Randbedingungen durch Voruntersuchungen im Feld notwendig (BOPP ET AL. 2004B).

4.4 Strömungsverhältnisse in Bohrungen

Die unter natürlichen Lagerungsverhältnissen weitgehend laminare Grundwasserströmung wird im ausgebauten Bohrloch verzerrt, unabhängig davon, ob z.B. eine als Grundwassermessstelle ausgebaute Bohrung Einbauten besitzt oder nicht (vgl. Abbildung 8). Dies erfolgt durch den geringeren Filterwiderstand im Kiesfilter der Bohrung sowie durch den praktisch unendlich kleinen Filterwiderstand im Hohlraum des Filterrohres. In der horizontalen Schnittebene wird die innere Umfanglinie des Filterrohres als Potenziallinie bezeichnet (DROST UND MOSER, 1980). Der Grundwasserstrom im Umfeld des und durch das Filterrohr ist eine Funktion der Durchlässigkeiten des Filterrohres, des Kiesfilters und des Grundwasserleiters sowie der Geometrie des Bohrlochausbaus (DROST UND MOSER, 1980)

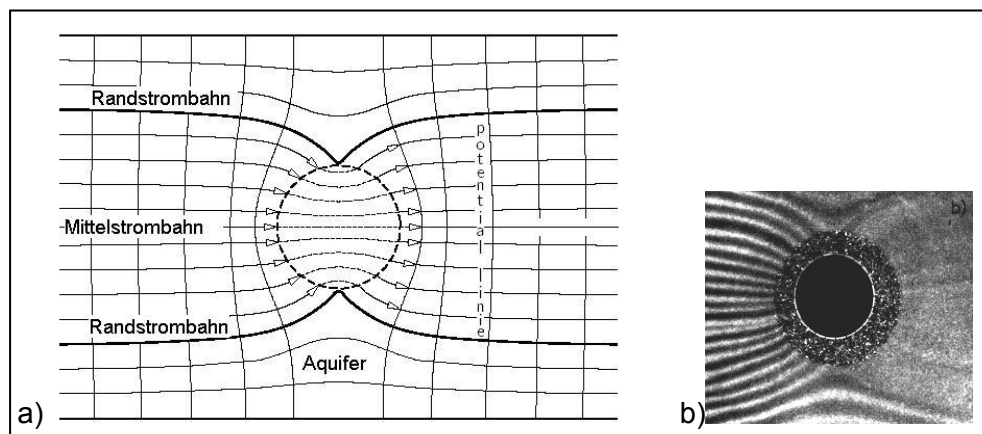


Abbildung 8 a und b: a) Verzerrung des Strömungsfeldes im Grundwasserleiter durch ein Bohrloch (nach DROST ET AL. 1968); b) Strömungsbild bei Modellversuchen zur Grundwasserbewegung im Filterrohr (KLOTZ 1971)

Bei der direkten Messung im Bohrloch ist v_a mit der im Bohrloch bestimmten Geschwindigkeit $v_{f,B}$ folgendermaßen verknüpft (DROST ET AL. 1968):

$$v_{f,B} = \alpha \cdot v_a$$

[Gl. 11].

α kann nach der Potenzialtheorie errechnet werden (DROST ET AL. 1968). Sofern das Filterrohr allseitig direkt an der Bohrlochwand anliegt ergibt sich (DROST UND MOSER, 1980):

$$\alpha = \frac{4}{1 + \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^2 + \frac{k_3}{k_1} \left[1 - \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^2\right]} \quad \text{[Gl. 12].}$$

Ist das Filterrohr mit einem Kiesfilter umgeben, so erweitert sich die Gleichung zu:

$$\alpha = \frac{8}{\left(1 + \frac{k_3}{k_2}\right) \cdot \left\{1 + \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^2 + \frac{k_2}{k_1} \left[1 - \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^2\right]\right\} + \left(1 - \frac{k_3}{k_2}\right) \left\{\left(\frac{r_1}{r_3}\right)^2 + \left(\frac{r_2}{r_3}\right)^2 + \frac{k_2}{k_1} \left[\left(\frac{r_1}{r_3}\right)^2 - \left(\frac{r_2}{r_3}\right)^2\right]\right\}} \quad \text{[Gl. 13],}$$

vgl. Abbildung 9.

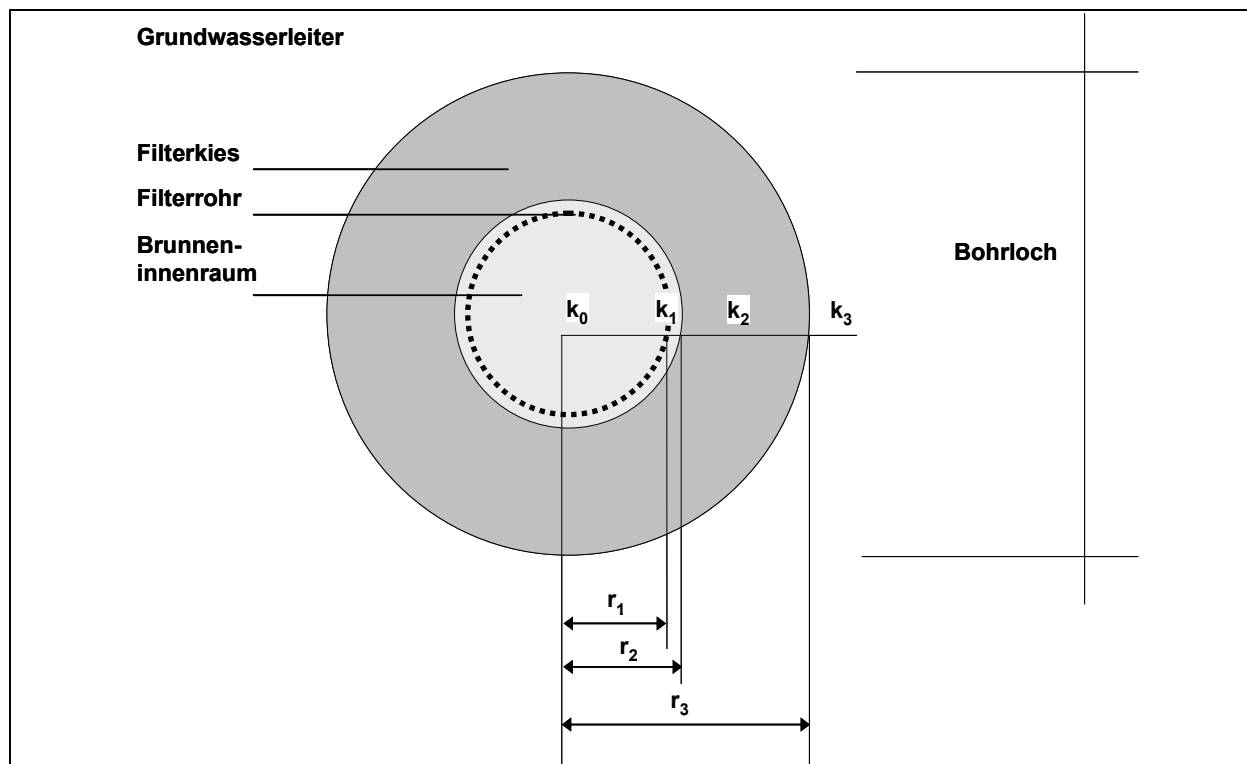


Abbildung 9: Schematischer horizontal-ebener Schnitt durch ein Bohrloch, als Grundwassermessstelle mit Kiesfilter ausgebaut.

Bei einer geneigten Grundwassersohle kommt es zusätzlich zur horizontalen Verzerrung des Strömungsfeldes zu einer vertikalen Verzerrung. Dadurch ergibt sich innerhalb des Filterrohres eine Quellen- und Senkenkette, die eine Vertikalströmung zur Folge hat (Abbildung 10).

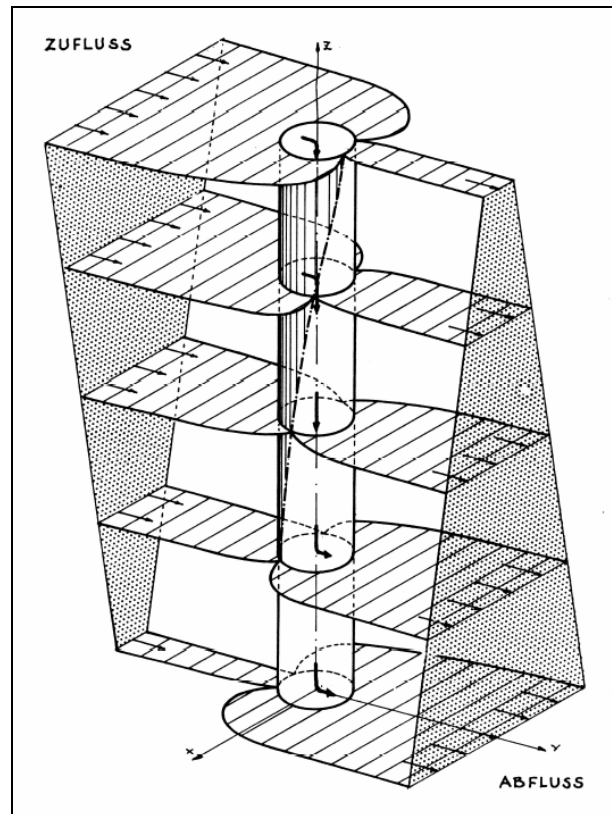


Abbildung 10: Darstellung des Strömungsfeldes am Filterrohr als Quellen- und Senkenkette nach BERGMANN (1970)

Dem Einfluss der vertikalen Verzerrung des Strömungsfeldes (z.B. bei geneigter Grundwassersohle oder sonstigen Verformungen des Druckgradienten) wird in der Praxis bei der Geschwindigkeitsmessung durch Einbohrlochsysteme mithilfe von Packersystemen begegnet. Der Einfluss des Packersystems wird dann, zusätzlich zum Korrekturfaktor α folgendermaßen berücksichtigt.

$$v_{f,B} = \alpha \cdot \gamma \cdot v_a$$

[Gl. 14].

Der γ -Wert lässt sich nach KLOTZ (1978) für Packerlängen von $l \leq 500$ mm näherungsweise (mit der dimensionslosen Verwendung von l in mm) folgendermaßen berechnen:

$$\gamma = 1 + 0,0077 \cdot l$$

[Gl. 15].

4.5 Räumlich integrale Ansätze zur Immissionsbestimmung

4.5.1 Emissions-/Immissionsbetrachtung

Ein Ansatz zu integralen Verfahren der Bestimmung der Grundwasserimmission, ausgehend von Schadensherden in der ungesättigten Bodenzone bzw. in der wassergesättigten Grundwasserzone (Emissions- / Immissionsbetrachtung) ist in LFU BADEN-WÜRTTEMBERG (1996) veröffentlicht worden. Dabei wird zwischen der Lage des Gefahren- bzw. Schadherdes oberhalb oder unterhalb der Grundwasseroberfläche unterschieden. In Abbildung 11 ist der Fall dargestellt, bei dem der Gefahren- bzw. Schadherd unterhalb der freien Grundwasseroberfläche liegt. Diese Fallkonstellation ist z. B. bei DNAPL's, also auch bei Teerölen zu erwarten. Hier wird die Emission $E_{(SH)}$ (\dot{m}_i) aus dem Volumenstrom des Kontaktgrundwassers Q_{KGW} (\dot{V}) und der Konzentration C_{KGW} ermittelt.

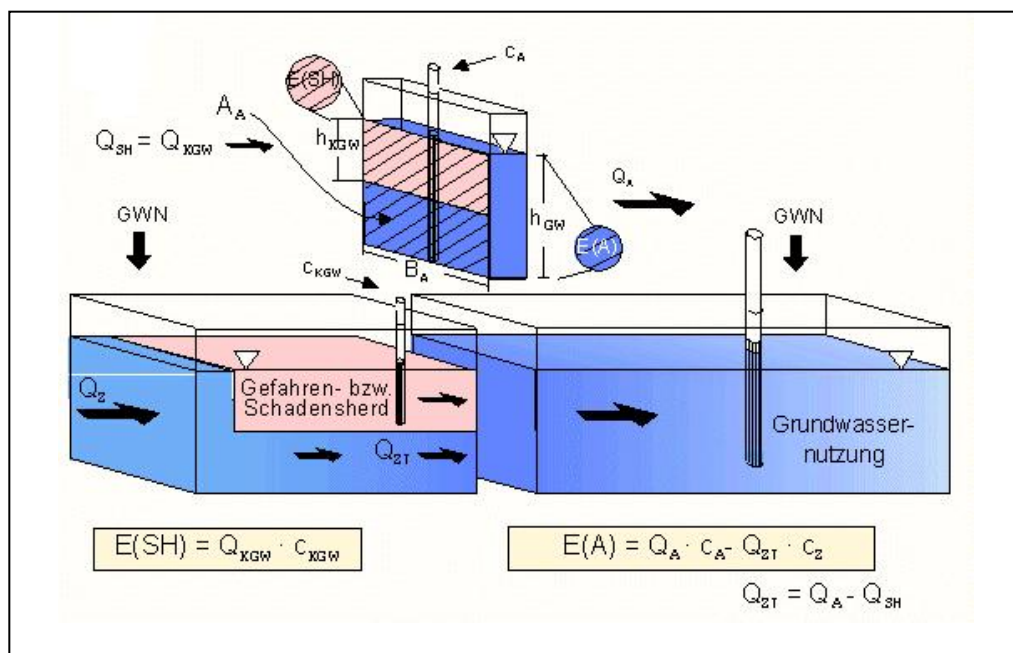


Abbildung 11: Ansatz zur Massenstrombestimmung (Fracht) gelöster Wasserinhaltsstoffe aus: LFU BADEN-WÜRTTEMBERG (1996)

In der Praxis treten Kombinationen beider Fallgestaltungen auf (Gefahren- bzw. Schadherd nur teilweise über der Grundwasseroberfläche). Dann ist eine zusätzliche Betrachtung der Sickerwasserfracht erforderlich.

4.5.2 Stromröhrenbetrachtung

Eine Möglichkeit der Berücksichtigung des in der Regel nicht homogenen porösen Mediums für die Bestimmung des Massenstromes \dot{m} ist die Zerlegung des untersuchten Raumes in so genannte „Stromröhren“ bzw. „Stromröhrenabschnitte“ (LFU BADEN-WÜRTTEMBERG 1998, vgl. Abbildung 12). Da pro Stromröhrenabschnitt einer Stromröhre zur Berechnung der Emission je eine Konzentration vorliegt und pro Stromröhrenabschnitt $v = \text{konstant}$ angenommen wird, entspricht gemäß dieser Betrachtung ein Stromröhrenabschnitt einer Stromröhre ungefähr einem Teilbilanzraum.

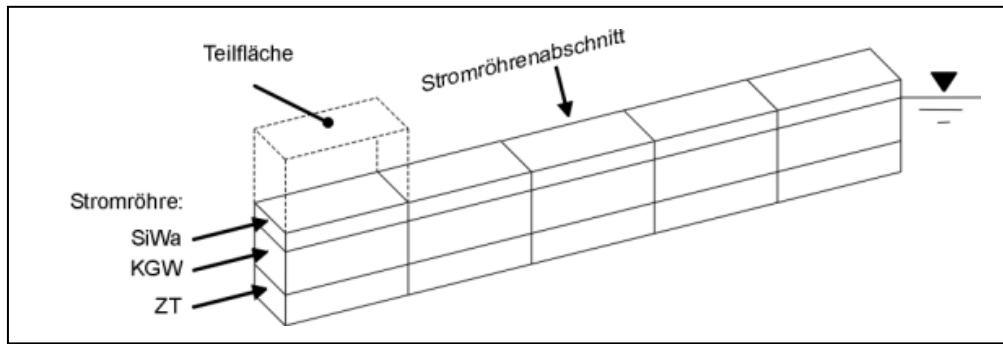


Abbildung 12: Einteilung der ungesättigten und gesättigten Zone in Teilflächen, Stromröhren und Stromröhrenstapel, aus: [LFU BADEN-WÜRTTEMBERG 1998]; Bezeichnung der Stromröhrenarten: SiWa = Sickerwasser, KGW = Kontaktgrundwasser, ZT = unbelasteter Teilstrom unter der Altlast

Der Vorteil dieses Konzeptes liegt in der einfachen Anwendung und der schnellen Beurteilung, ob festgelegte zulässige Emissionen oder Frachten (\dot{m} bzw. E_{max}) eingehalten werden. Neben der Tatsache, dass sich heterogene Untergrundverhältnisse nur in sehr eingeschränktem Maße berücksichtigen lassen (die Zahl der Stromröhrenabschnitte würde stark anwachsen), besteht ein wesentlicher Nachteil dieses Konzeptes darin, dass sich für längerfristige Beobachtungsreihen Änderungen der Grundwasserfließrichtung und -geschwindigkeit nicht berücksichtigen lassen. Die Betrachtung eignet sich also im Wesentlichen für die Approximation stationärer Grundwasserverhältnisse.

4.5.3 Kontrollebenenkonzept

Ziel des so genannten „Kontrollebenenkonzeptes“ (SCHWARZ ET AL. 1998) ist die Bestimmung von der Fracht oder der Emissions- bzw. Immissionstärke \dot{m} an zwei oder mehreren, durch Grundwassermessstellen begrenzten „Ebenen“ quer zur mittleren Fließrichtung (vgl. Abbildung 13).

Für die Bestimmung der Massenstromdifferenz $\Delta \dot{m}$ an zwei Kontrollebenen muss ein Bilanzraum gebildet werden, der von Grundwassergleichen (Potenziallinien) und Randstromlinien begrenzt ist.

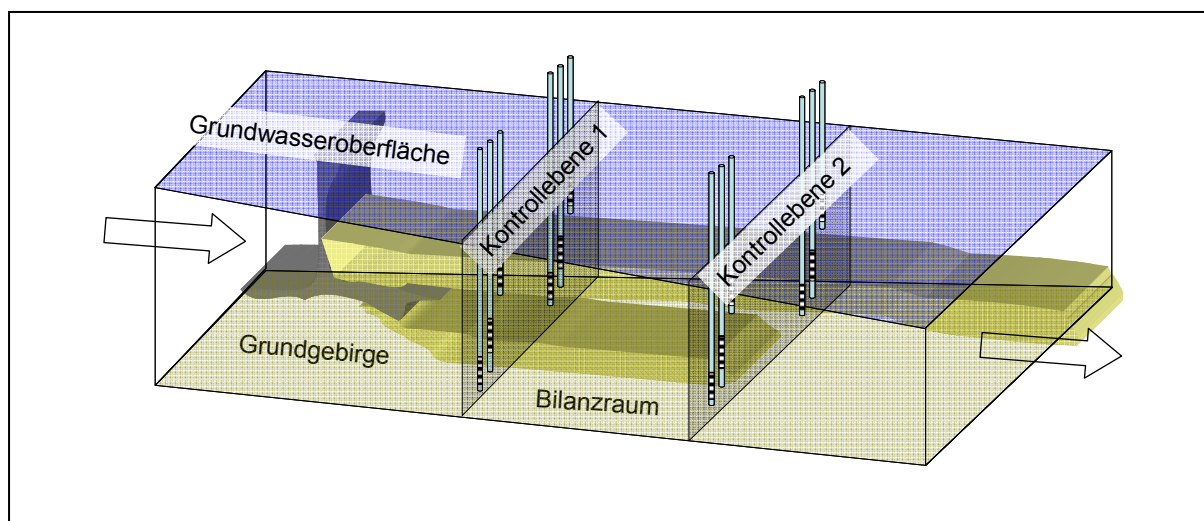


Abbildung 13: Kontrollebenenansatz für die Quantifizierung der Grundwasserimmission (HERFORT ET AL. 2000, ergänzt und verändert)

Einflussgrößen auf die Randstromlinien des Bilanzraums sind:

- Lage und Ausdehnung von Quell- und Phasenakkumulationsbereichen in der ungesättigten und gesättigten Zone,
- Heterogenität des Untergrundaufbaus, z.B. Vorhandensein von zwischenstauenden Schichten,
- Morphologie des Grundgebirges,
- Veränderlichkeit der Grundwasserfließrichtungen.

4.6 Geostatistische Grundlagen

4.6.1 Allgemeines

Anlass für geostatistische Untersuchungen ist die unzureichende Kenntnis über die räumliche Verteilung eines Parameters oder Kennwertes und der (meist natürlichen) Prozesse, die dieser Verteilung zugrunde liegen bzw. zugrunde gelegen haben. Eine exakte und damit deterministische Beschreibung der Parameter- oder Kennwertverteilung ist daher nicht möglich und auch durch die Erhöhung der Untersuchungsdichte, z.B. durch Bohrungen, nicht zu erreichen. Daher ist man zur Bildung eines räumlichen Modells des Untergrundes an eine begrenzte Probenanzahl angewiesen, an denen eine Reihe von Kenngrößen gemessen werden (SCHAFMEISTER 1999). Dies ist eine der fundamentalen Tatsachen der Geowissenschaften überhaupt und daher auch im Bereich der Untersuchung vorhandener Stoffausbreitungsmuster z.B. bei Altlasten und Grundwasserschadensfällen bedeutsam.

Einen möglichen Ausweg aus diesem Dilemma bieten insbesondere im Bereich der Lagerstättenkunde entwickelte und angewendete Verfahren an. Eines der sehr häufig angewandten Verfahren ist das Kriging (KRIGE, 1951).

Ein wichtiger Grundbegriff der Geostatistik ist die ortsabhängige Variable (MATHERON, 1971). Sie wird als Zufallsvariable Z_i betrachtet, die am Punkt x_i Werte annehmen kann, die durch eine Wahrscheinlichkeitsfunktion bedingt sind (SCHAFMEISTER, 1999). Eine Menge von Zufallsvariablen in einem Gebiet heißt Zufallsfunktion. Eine Messkampagne liefert eine Anzahl ($i=1... k$) Beobachtungen, d.h. eine Realisation der Zufallsvariablen (SCHAFMEISTER, 1999)

Als ortsabhängige Variable gelten alle natürlichen Phänomene, deren Wert sich mit der Lage im Raum ändert, wie z. B. die Konzentration eines Schadstoffs im Grundwasser oder der Durchlässigkeitsbeiwert. Grundsätzlich kann jede messbare ortsbezogene Größe als ortsabhängige Variable $Z(x)$ interpretiert werden (GRAMS 2000). Im Unterschied zur bi- oder multivariaten Statistik, bei denen Zusammenhänge zwischen zwei oder mehr Variablen untersucht werden, werden bei der Untersuchung des räumlichen Zusammenhangs einer Variablen (univariate Statistik) Wertepaare gebildet und als bivariat behandelt. Der räumliche Zusammenhang einer beobachteten Variablen über die Kovarianz-Funktion $Cov(h)$ einer Abstandsklasse h mit den Wertepaaren $z(x)$ und $z(x+h)$ ist dann:

$$Cov(h) = \frac{1}{N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} z(x_i) \cdot z(x_i + h) - \bar{z}_x \cdot \bar{z}_{x+h}$$

[Gl. 16],

mit

$$\bar{z}_x = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n z(x_i) \quad [\text{Gl. 17}]$$

und

$$\bar{z}_{x+h} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n z(x_i + h) \quad [\text{Gl. 18}]$$

Das Korrelogramm ist die standardisierte Form der experimentellen Kovarianz-Funktion, sie ergibt sich aus den geordneten Korrelationskoeffizienten $\rho(h_1)$, $\rho(h_2)$...

$$\rho(h) = \frac{\text{Cov}(h)}{\sqrt{\sigma_x^2 \cdot \sigma_{x+h}^2}} \quad [\text{Gl. 19},$$

mit

$$\sigma_x^2 = \frac{1}{n(h)} \sum_{i=1}^{n(h)} [z(x_i) - \bar{z}_x]^2 \quad [\text{Gl. 20}]$$

und

$$\sigma_{x+h}^2 = \frac{1}{n(h)} \sum_{i=1}^{n(h)} [z(x_i + h) - \bar{z}_{x+h}]^2 \quad [\text{Gl. 21}].$$

Eine weitere wichtige Grundlage für die Analyse der räumlichen Verteilung einer Variablen ist das Variogramm, mit dem die räumliche Korrelation der Messgröße abgebildet werden kann. Anders als bei der Kovarianz-Funktion und dem Korrelogramm wird z.B. beim experimentellen Semivariogramm nicht die Ähnlichkeit zwischen den Wertepaaren einer Abstandsklasse, sondern deren Unähnlichkeit gemessen (GRAMS, 2000):

$$\gamma(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} [z(x_i) - z(x_i + h)]^2 \quad [\text{Gl. 22}].$$

4.6.2 Variogrammodelle

Das am häufigsten verwendete Variogrammodell ist das sphärische Modell. Es steigt im Ursprung linear an und erreicht im Abstand a den Sill C :

$$\gamma(h) = C \left\{ 1,5 \cdot \frac{h}{a} - 0,5 \left(\frac{h}{a} \right)^3 \right\} \text{ für } h \leq a \quad [\text{Gl. 23}]$$

und

$$\gamma(h) = C \text{ für } h > a \quad [\text{Gl. 24}].$$

Weitere mathematische Funktionen, die geeignet sind, die räumliche Struktur ortsabhängiger Variablen zu beschreiben sind das exponentielle, das Gauß'sche sowie das lineare Variogrammodell (GRAMS, 2000).

Für Distanzen unterhalb der minimalen Messstellendistanz ergibt sich häufig schon eine hohe Variabilität, d.h. der Variogrammverlauf beginnt mit einem Achsenabschnitt. Dieser wird mit Hilfe des sog. Nugget-Effekt (C_0) beschrieben, der addiert zum Sillwert (C) den Gesamtsill beschreibt und etwa der Varianz der ortsabhängigen Variablen entspricht.

4.6.3 Stochastische Simulation

Mit Hilfe stochastischer bzw. geostatistischer Simulationstechniken kann eine Vielzahl von räumlichen Realisationen einer Zufallsvariable erzeugt werden, die einem Histogramm sowie der räumlichen Korrelation (Variogramm) folgen (SCHAFMEISTER 1999). Diese kann anhand von Proben experimentell ermittelt oder anhand von Vergleichsdaten angenommen werden. Messdaten können in der Simulation berücksichtigt werden (Konditionierung).

Eine der ersten Methoden war die „Turning-Bands“- Methode (MATHERON 1973, MANTOGLU, WILSON 1982) oder das einfach zu handhabende „Simulated Annealing“ (DEUTSCH, JOURNEL 1992). Simulationsalgorithmen mit breitem Anwendungsspektrum basieren auf Fourier-Transformationen (BRIGHAM, 1974; ROBIN ET AL. 1993; GUTJAHR ET AL. 1994). Einfache Unkonditionierte Techniken auf der Basis von Kovarianz-Funktionen sind in (KOZINTSEV, 1999) beschrieben.

4.7 Einbohrlochmethoden zur Bestimmung horizontaler Grundwasserströmungsparameter

Eine Übersicht zu Einbohrlochverfahren für verschiedene Anwendungen in Grundwassermessstellen gibt unter anderem MORGENSTERN (2005). Auf Einbohrlochmethoden zu vertikalen Strömungsparametern, oberflächennahe Untersuchungsmethoden und Mehrbohrlochverfahren wird hier aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingegangen.

4.7.1 Radionuklidverfahren

Bei diesem, z.B. von KRÄTZSCHMAR (1966) beschriebenen Verfahren wird ein radioaktiver Tracer in das Bohrloch injiziert und über Strahlungsdetektoren wird die azimutale Strahlungsverteilung bestimmt. Bei dem Verfahren lässt sich die Strömungsrichtung aus dem Strahlungsmaximum im Diagramm ermitteln. Über eine Möglichkeit zur Bestimmung der Fließgeschwindigkeit ist nichts bekannt. Dieses Verfahren ist jedoch unter dem Aspekt des Grundwasserschutzes in Deutschland kaum genehmigungsfähig.

4.7.2 Bestimmung der Filtergeschwindigkeit mittels Tracerverdünnungsverfahren

Beim Tracerverdünnungsverfahren wird ein Markierungsmittel, z.B. Natriumchlorid, in das Filterrohr eingebracht und die Konzentrationsabnahme infolge der horizontalen Grundwasserdurchströmung des Filterrohrs als Funktion der Zeit gemessen. Die Bestimmung der Filtergeschwindigkeit mit dem Tracerverdünnungsverfahren ist auf den Gültigkeitsbereich des DARCY-Gesetzes beschränkt.

[Gl. 25] beschreibt den Zusammenhang zwischen der horizontalen Grundwasserdurchströmung des Filterrohrs und der Veränderung der Tracerkonzentration:

$$\frac{\dot{V}}{V} \int_{t_1}^t dt = - \int_{C_1}^C \frac{dC}{C - C_0}$$

[Gl. 25].

Der typische Verlauf der Tracerkonzentration ist in Abbildung 14 dargestellt.

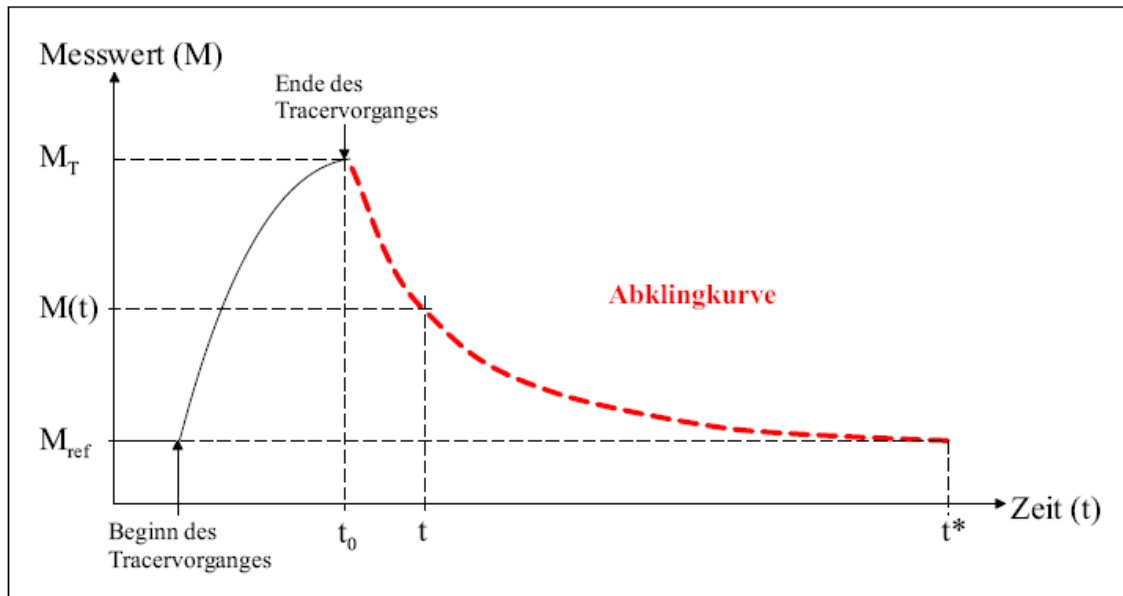


Abbildung 14: Zeitverlauf des Tracervorganges bezüglich des spezifischen Messwertes (MORGENSTERN, 2005)

Die Filtergeschwindigkeit berechnet sich folgendermaßen aus dem Abklingverhalten des Tracers und der Verdünnungsgeschwindigkeit (vgl. MORGENSTERN, 2005):

$$v_f = \frac{-\frac{\beta \cdot \pi \cdot r_f}{2 \cdot (t - t_0)} \cdot \ln \frac{C}{C_0} - |v_g|}{\alpha \cdot \gamma} \quad [\text{Gl. 26}]$$

mit

$$\beta = \frac{r_f^2 - r_s^2}{r_f^2} \quad [\text{Gl. 27}]$$

Oft wird die Filtergeschwindigkeit vereinfacht berechnet durch:

$$v_f = \frac{v_g}{\alpha} \quad [\text{Gl. 28}].$$

Eine Weiterentwicklung dieser auch als „Fluidlogging“ bezeichneten Methode wurde durch SCHÖN (1996) vorgestellt. Dabei wird eine Sonde mit azimuthal angeordneten Leitfähigkeitssensoren für die Bestimmung der Strömungsrichtung genutzt. Aus einem Vorratsbehälter im Zentrum der Sonde entweicht kontinuierlich ein Natriumchlorid-Tracer, während aus dem Bild der durch das fließende Grundwasser entstehenden Leitfähigkeitsverteilung auf die Strömungsrichtung geschlossen werden kann.

Weitere Verfahren, die auf der Basis einer Kombination von Sonde und Tracerverdünnungsverfahren arbeiten sind die Fluoreszenztracersonde (ENGLERT, 2003) und die fotometrische Fließrichtungsmessung (FMR, LUX 1999), bei der in eine im Bohrloch positionierten Sonde Lebensmittelfarbstoff in einen Messspalt eingespritzt und die azimuthale Verteilung mit Hilfe von optischen Sensoren in Form der Absorption der Lichtstrahlen gemessen wird.

4.7.3 Grundwasserfluss-Visualisierungssystem (GFV; System phrealog)

Das Messprinzip basiert auf der optischen Detektion und statistischen Bewegungsmusterauswertung von in einer Messebene beleuchteten Feinschwebstoffen (Dunkelfeldverfahren), die mit dem Grundwasser transportiert werden und den Filterbereich der Grundwassermessstelle passieren (Abbildung 15). Der Versatz eines mit der Grundwasserströmung mitgeführten Schwebstoffmusters wird über eine Folge von Bildern ermittelt und in einen Strömungsvektor umgerechnet. Dieser wird in Richtung und Geschwindigkeit zerlegt.

Das GFV-Messsystem erfasst die Strömung in der axialen Mitte im Filterrohr und somit entlang der den Brunnen mittig durchlaufenden Strömungslinie. Die Messung erfolgt in zwei horizontal frei durchströmbaren Messabschnitten der Messsonde. Die Messabschnitte sind durch einen Packer ca. einen Meter voneinander getrennt (vgl. Abbildung 15). Bei einem Messvorgang werden zwei Messungen zeitgleich und unabhängig voneinander durchgeführt. Jeder Messvorgang liefert somit Vergleichsdaten über einen Brunnenabschnitt von ca. einem Meter und ermöglicht eine Einschätzung der Messwertgüte und Rückschlüsse auf die genannten Einflussfaktoren. Das GFV-Messsystem sieht zudem im Vorfeld der Messungen eine optische Überprüfung der Filterrohrabschnitte mittels der Radialkamera vor, so dass Bereiche mit verschmutzten Filterschlitz für Messungen gemieden werden können.

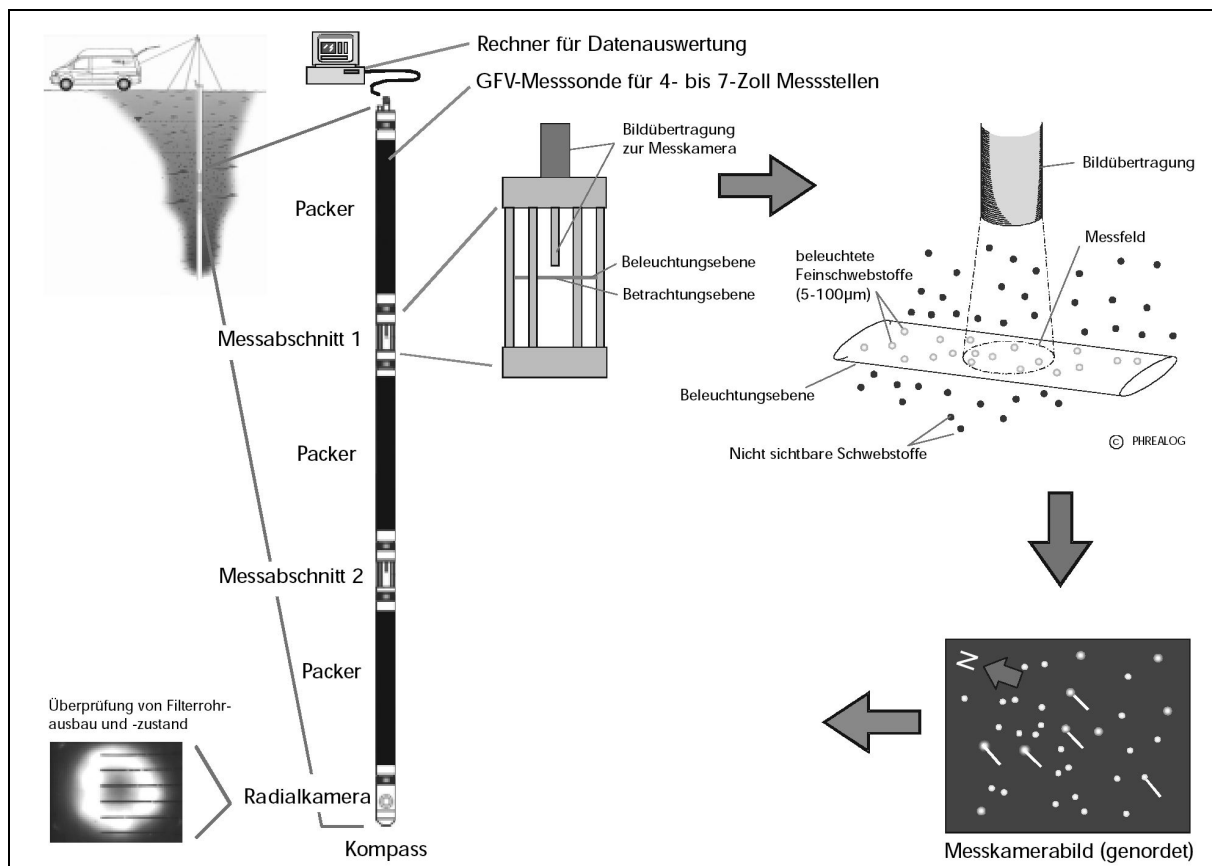


Abbildung 15: Aufbau und Funktionsprinzip des GFV-Messsystems (Darstellung © PHREALOG, SCHÖTTLER, 2005)

Da keine Markierungsstoffe in das Grundwasser eingebracht werden, ist für den Einsatz des Messsystems keine Genehmigung der zuständigen Wasserbehörden erforderlich. Entsprechend den Herstellerangaben erfasst das GFV-Messsystem erfasst Strömungsgeschwindigkeiten von ca. 10^{-3} bis 10^{-6} m/s.

4.7.4 Tracerringraum-Austauschverfahren

Beim so genannten „Tracerringraum-Austauschverfahren“ (MORGENSTERN, 2005) wird eine Anomalie der Leitfähigkeit und der Temperatur im Ringraum einer Grundwassermessstelle erzeugt und anschließend durch eine mit Mikropackern und ringförmig angeordneten Leitfähigkeits- und Temperatursensoren ausgerüsteten Bohrlochsonde die Verteilung des Tracers und der Temperatur im Bohrloch aufgezeichnet und ausgewertet. Zur Vermeidung von Dichtekonvektionen wird ein adaptiver, an die Leitfähigkeit der Messstellenumgebung angepasster Tracer verwendet.

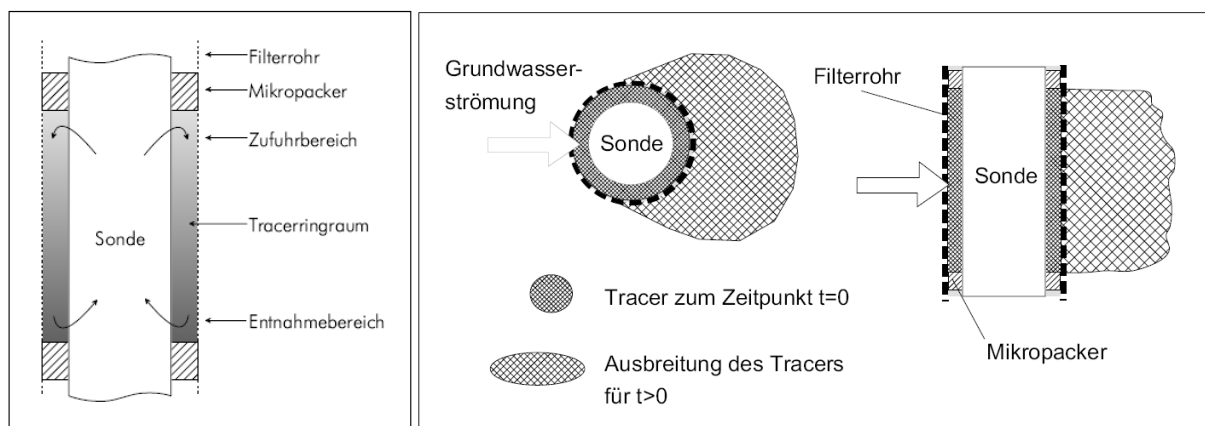


Abbildung 16: Prinzip des Tracerringraum-Austauschverfahrens (MORGENSTERN, 2005)

5 Beschreibung des Untersuchungsstandortes

Der Standort des Imprägnierwerks Wülknitz (IWW) befindet sich im Freistaat Sachsen, Landkreis Riesa-Großenhain und wird seit 1875 gewerblich und vorwiegend für die Holzimprägnierung genutzt. Aus naturräumlicher Sicht ist er Bestandteil der Elsterwerda-Herzberger Elsterniederung. Im Umfeld befinden sich weitere Altstandorte, auf denen mit ähnlichen Schadstoffen umgegangen wurde, sowie einige ehemalige Truppenübungsplätze. Die Lage der Ortschaft Wülknitz ist in Abbildung 17 dargestellt.

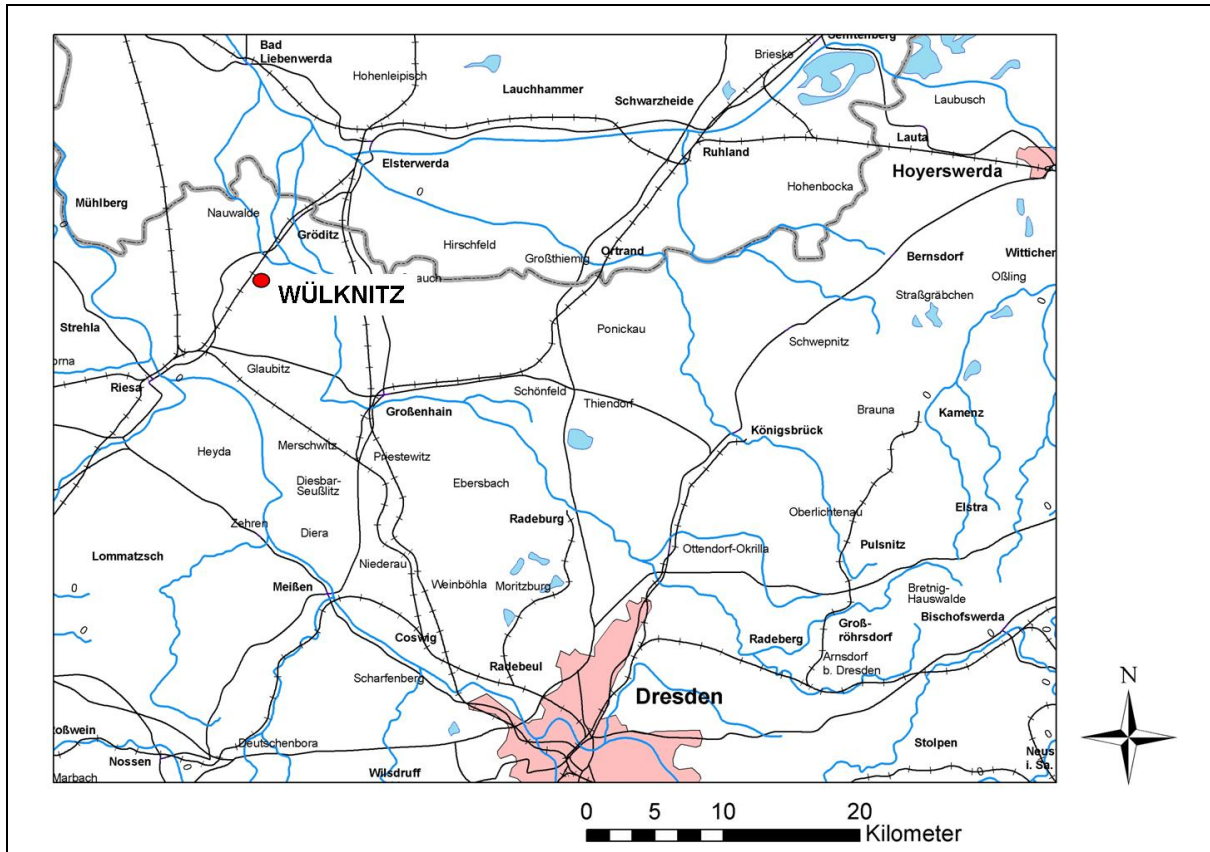


Abbildung 17: Lage der Ortschaft Wülknitz in Sachsen

Der für das Grundwasserfließgeschehen am Standort Wülknitz maßgebliche Grundwasserleiter wird durch quartäre (pleistozäne) Ablagerungen gebildet. Zu Beginn der Elster-Kaltzeit drang das Inlandeis weit bis in das Elbtal vor und gestaltete dabei die Vorflut um. Der abschmelzende Gletscher schüttete mit hoher Fließenergie in mehreren Rhythmen glazifluviale Sande und Kiese, die eine hohe Durchlässigkeit aufweisen. Diese Ablagerungen hinterließen ein relativ bewegtes Relief mit mehreren Rinnenstrukturen, das im Periglazial der Elster-II-Kaltzeit unter weitestgehend stagnierenden Fließverhältnissen eine aus Seen, Sümpfen und Fließgewässern bestehende Landschaft gestaltete. In dieser wurde der als Zwischenstauer wirkende glazilimnische Elster-II-Vorschüttkomplex gebildet. Aufgrund seiner Genese weist dieser Horizont eine hohe fazielle Variabilität auf, und er wurde nachträglich durch Permafrostprozesse in seiner Lagerung maßgeblich gestört (UBV, GEODATA 2001).

Daraus folgt, dass dieser Zwischenstauer keinen geohydraulisch und als Schadstoffbarriere wirksamen Grundwasserstauer bildet. Die im Hangenden dieser Ablagerungen lagernde weichselkaltzeitliche Niederterrasse wurde ebenfalls mit hohen Fließenergien geschüttet, so dass diese auch dieselben geohydraulischen Eigenschaften wie die elsterkaltzeitlichen Bildungen aufweist (UBV, GEODATA 2001). Im Liegenden wird der quartäre Grundwasserleiter durch einen Grundwasserstauer bildende tertiäre Tone und Schluffe begrenzt.

Im Zuge der Altlastenuntersuchungen wurden verschiedene Bohrungen zur geologischen Erkundung und zum Bau von Grundwassermessstellen niedergebracht. Diese wurden nach 2001 grundsätzlich als Messstellengruppen mit einem Ausbau in drei Horizonten angelegt. Einen prinzipiellen geologischen Schnitt in Hauptgrundwasserfließrichtung zeigt Abbildung 18.

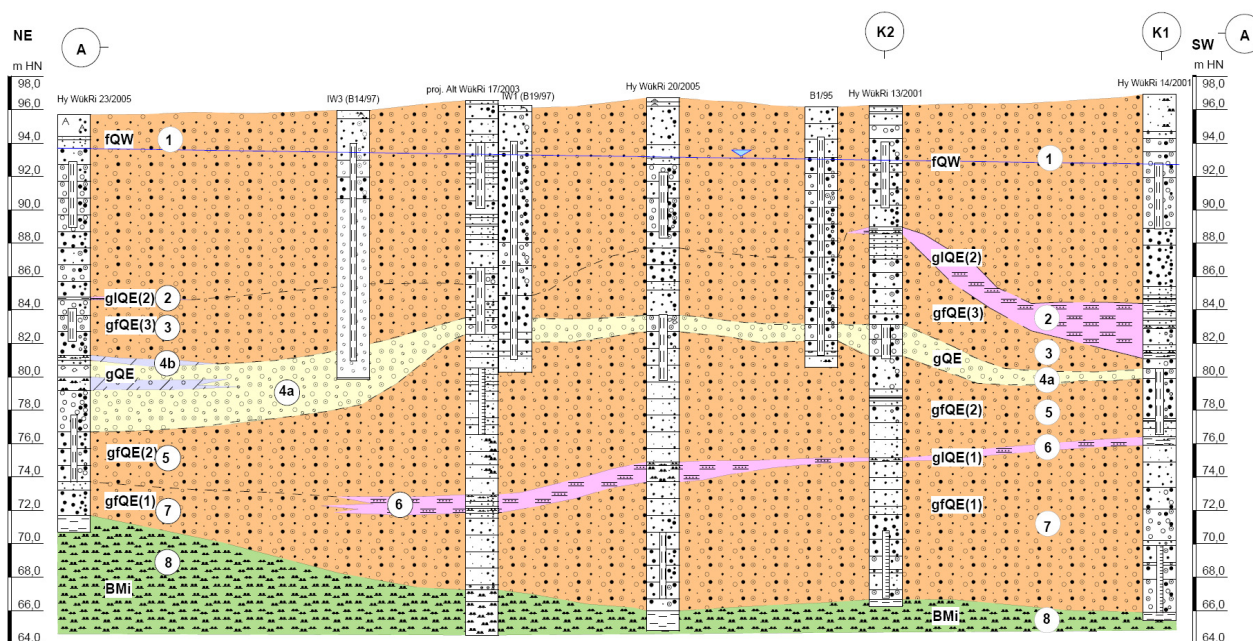


Abbildung 18: Geologischer Schnitt NE-SW in etwa entlang der regionalen Hauptgrundwasserfließrichtung Zustrom – Abstrom und der Eisenbahnlinie (vgl. Abbildung 21) mit Altmessstellen (voll verfiltert bis zum Zwischenstauer) und Neumessstellen (dreifacher Ausbau als Messstellengruppe bis zum Liegendstauer)

Aus den Bohrungen lässt sich ein hydrogeologisches Normalprofil ableiten, welches in der folgenden Tabelle 3 dargestellt ist.

Tabelle 3: Hydrogeologisches Normalprofil für den Standort Wülknitz

Schicht-Nr.	Stratigraphie (Index)	Genese, Stratigraphie (Klarname)	Petrographie	kF (Mittelwert) [m/s]
1	fQW	Fluviatil, Weichsel-Kaltzeit	Sande. Kiese	$1,25 \cdot 10^{-3}$
2	glQE(2)	Glazilimnisch, Elster-Kaltzeit	Ton, Schluff	$ca. 1 \cdot 10^{-7}$
3	glQE(3)	Glazifluviatil, Elster-Kaltzeit	Sande. Kiese	$1,21 \cdot 10^{-3}$
4a	gQE	Geschbebemergelerosionsreste, Elster-Kaltzeit	Kies, Geröll	$3,20 \cdot 10^{-3}$
4b	gQE	Elster-Kaltzeit	Geschiebemergel	$ca. 1 \cdot 10^{-6}$
5	gfQE(2)	Glazifluviatil, Elster-Kaltzeit	Sande. Kiese	$1,33 \cdot 10^{-4}$
6	glQE1	Glazilimnisch, Elster-Kaltzeit	Ton, Schluff	$ca. 1 \cdot 10^{-7}$
7	gfQE(1)	Glazifluviatil, Elster-Kaltzeit	Sande. Kiese	$4,26 \cdot 10^{-4}$
8	BMi	Limnisch, Miozän	Ton	$ca. 1 \cdot 10^{-7}$

Die hydraulische Durchlässigkeit ist räumlich hoch variabel was sich auch in verschiedenen am Standort aufgenommenen Vertikalprofilen nachvollziehen lässt. Ein Beispiel hierzu ist in Abbildung 19 dargestellt.

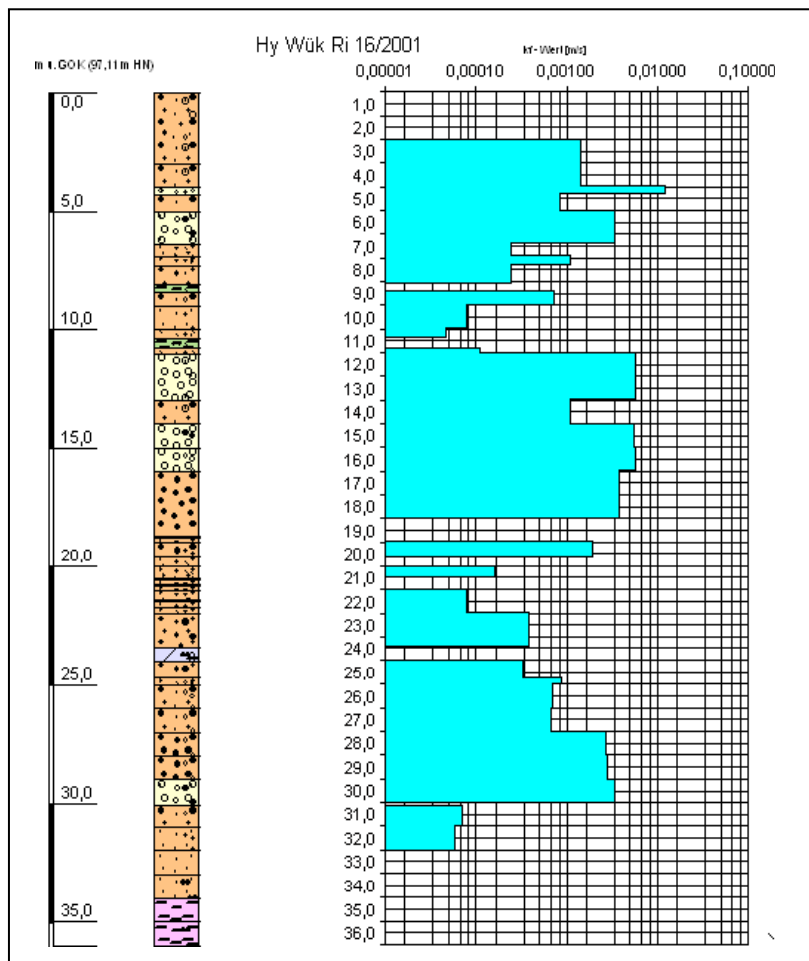


Abbildung 19: Vertikalprofil der Bohrung HyWükRi 16/2001 mit Darstellung der hydraulischen Durchlässigkeit an horizontalierten Bodenproben

Untersuchungen zur Hydrodynamik wurden bereits im Jahre 2001 auch modellgestützt durchgeführt (UBV, GEODATA, 2001). Abbildung 21 zeigt die Hydroisohypsen in der Umgebung und in der Hauptabstromrichtung vom Gelände des Imprägnierwerkes Wülknitz (IWW). Diese verdeutlichen die südwestliche Abstromrichtung, die im weiteren Verlauf korrespondierend mit der Rinnenstruktur (vgl. Abbildung 20) in Ost-West-Richtung einschwenkt. Für den unmittelbaren Abstrom ist diese jedoch bedeutungslos. Als Abstandsgeschwindigkeiten wurden für den untersuchten Standort IWW (Imprägnierwerk) und einen anderen benachbarten Altlaststandort (Oberbauwerk) von UBV, GEODATA (2001) 70 m/a bzw. 90 m/a ermittelt.

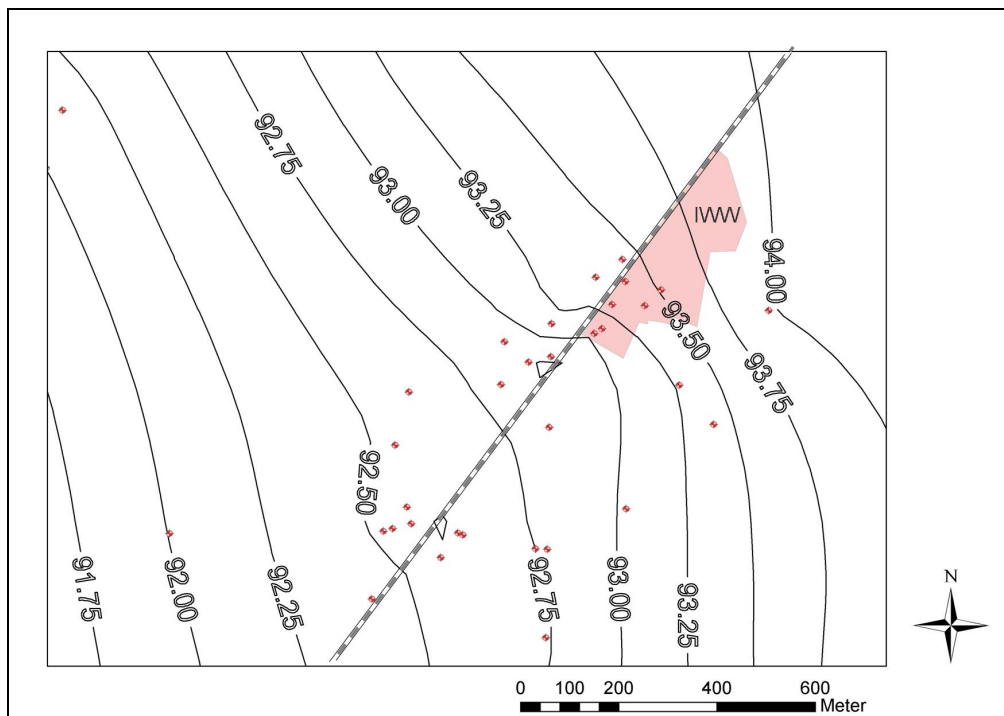


Abbildung 21: Hydroisohypsen in der Umgebung und im Abstrom des Untersuchungsstandortes

6 Beschreibung der verwendeten Methoden

6.1 *Modelluntersuchungen zur Verteilung der Durchlässigkeitsbeiwerte und der Fließgeschwindigkeiten*

Die räumliche Variabilität der hydraulischen Durchlässigkeit hat wesentlichen Einfluss auf Grundwasserströmung und Stofftransport. Damit ist sie sehr eng mit der Interpretierbarkeit vorgefundener Information zur Stoffverteilung im Untergrund verknüpft. Der erste Schritt einer Strukturanalyse der „Untergrundvariablen“ Durchlässigkeit ist die Modellierung der Verteilungsfunktion (Wahrscheinlichkeitsdichte). Dabei stellt die Ermittlung repräsentativer Schätzer für Mittelwert und Varianz einen wesentlichen Punkt dar (SCHAFMEISTER, 1999). Ziel der Untersuchungen war, gemäß des in Abschnitt 2 beschriebenen Lösungsweges die Verteilung und Variationsbreite von Abstandsgeschwindigkeiten und Volumenströmen an Modellkontrollen zu ermitteln. Als Grundlage wurden dazu zunächst in einem ersten Schritt statistische und geostatistische Kennwerte aus Siebanalysen von 5 Bohrprofilen des Untersuchungsstandortes ermittelt und diese dann in einem zweiten Schritt in numerischen Modellexperimenten verwendet.

Auf der Basis der Ergebnisse des Verteilungsmodells wurden dazu drei Gruppen quasi-dreidimensionaler Strömungsmodelle mit stochastisch generierter heterogener Durchlässigkeitsverteilung aufgebaut. Mithilfe des im Programmsystem PMWIN (CHIANG UND KINZELBACH 2001) implementierten stochastischen Simulators FGEN (FRENZEL 1995) wurde je Korrelationslänge 10 Realisationen eines stochastischen Feldes mithilfe einer sequenziellen GAUß'schen Simulation mit 300 x 100 Zellen erzeugt und auf die 10 Modelllayer übertragen. Die Kantenlänge der Zellen in horizontaler Richtung betrug 1 x 1 m. Die gesamte vertikale Ausdehnung (z-Achse) entsprach der am Standort vorgefundenen maximalen Grundwasserleitermächtigkeit von 30 m. Die vertikale Diskretisierung erfolgte mithilfe von 10 Modelllayern. Dabei betrug die Höhe der Layer zwischen 1,5 und 4,5 Metern. Das Modell bestand damit aus 300.000 Zellen. Zu beachten ist allerdings, dass der sich aus der vertikalen Korrelation der Durchlässigkeitsverteilung ergebende „räumliche“ Zusammenhang schichtweise in horizontal-ebener Weise umgesetzt wurde. Eine echte dreidimensionale räumliche Modellierung erlaubt der verwendete Algorithmus nicht.

Auf der Basis mittlerer Grundwasserdruckgradienten des Standortes wurden stationäre Grundwassermodelle erstellt und Volumenströme sowie Grundwasserfließgeschwindigkeiten ausgewertet. Die Variationsbreite der Volumenströme in einer Modellkontrollenebene wurde dann bei verschiedenen Modelltypen der vertikalen Korrelation der Durchlässigkeitsbeiwerte ausgewertet.

Zur Untersuchung der Grundwasserströmung wurde der Simulator MODFLOW unter der Programmoberfläche PMWIN 5.3 (CHIANG UND KINZELBACH 2001) verwendet.

Als hydraulische Rand- und Anfangsbedingung des stationären Strömungsfeldes wurde ein einheitlicher Potenzialunterschied (hydraulisches Gefälle) von $1,33E-03$ eingestellt. Dieser resultiert aus dem mittleren Potenzialunterschied des Untersuchungsstandes nach UBV, GEODATA (2001).

6.2 Erweiterung des Grundwassermessnetzes

Das Versuchsfeld bestand aus der südöstlichen Hälfte des Imprägnierwerkgeländes in Wülknitz sowie der weiteren südöstlich angrenzenden Umgebung des Imprägnierwerks (Abbildung 22). Innerhalb des südöstlichen Teils des Imprägnierwerks befanden sich die größten Bodenkontaminationen, resultierend aus der alten Imprägnieranlage, den Zufahrten und Betriebsgleisanlagen. In diesem Teil findet seit dem Jahre 1998 ein quasi-regelmäßiges Grundwassermonitoring an den zur Verfügung stehenden Grundwassermessstellen statt.

Das für die Untersuchungen verwendete Gelände des Imprägnierwerkes Wülknitz und die angrenzenden Geländebereiche im Umfeld der Liegenschaft wurden in Jahre 2005 durch mehrere Grundwassermessstellengruppen erweitert. Die Auswahl dieses Messstellentyps orientierte sich an dem auf dem Gelände bereits genutzten Messstellentyp, der bereits für mehrjährige Grundwasserbeschaffenheitsuntersuchungen verwendet wird. Eine höhere vertikale Auflösung (Multilevelbrunnen) ist an diesem Standort mit vertretbarem Aufwand nicht erreichbar, zudem waren die vorhandenen Messstellengruppen ab DN 125 ideal für das Einbringen verschiedener Einbohrlochsysteme zur Geschwindigkeitsmessung sowie passiver Sammlersysteme zur zeitlich integralen Grundwasserbeschaffenheitsuntersuchung geeignet. 3 Messstellengruppen (20/05, 22/05, 24/05) wurden entsprechend dem in Abschnitt 5 vorgestellten dreifach horizontierten Aufbau jeweils im oberen („OP“), mittleren („MP“) und unteren („UP“) Grundwasserleiterbereich mithilfe von Rammkernbohrungen errichtet. Eine Messstelle (21/05) wurde aufgrund der zu erwartenden geringen Konzentrationen und der Lage am äußersten Rand des Imprägnierwerkgeländes lediglich im mittleren Horizont ausgebaut (vgl. Abbildung 22).

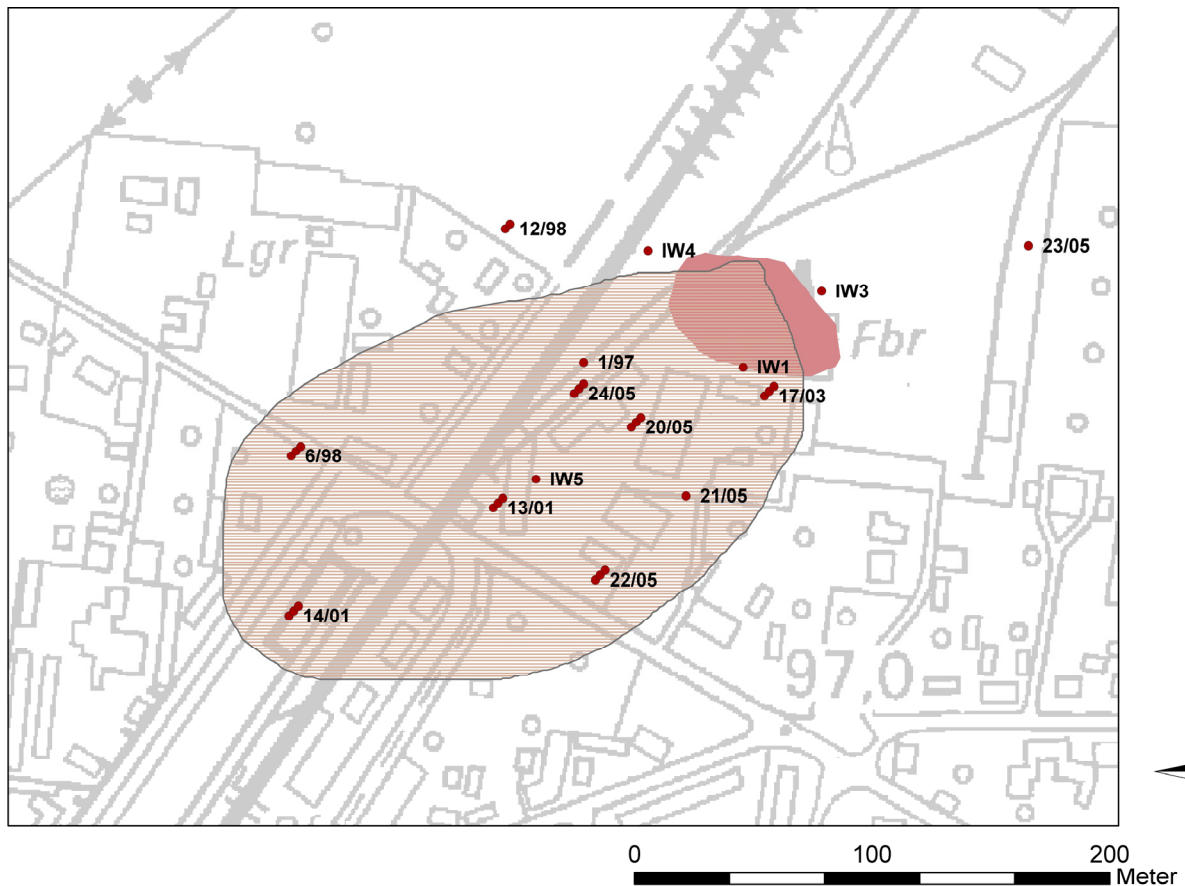


Abbildung 22: Gesamtplan der im Untersuchungsgebiet vorhandenen Grundwassermessstellen mit der Messnetzerweiterung 2005 („/05“) und Lage der Hauptschadensbereiche**

Als Kontrollebenen waren die Messstellengruppen 24/05, 20/05 und 21/05, (Kontrollebene 1) sowie 13/01 und 22/05 (Kontrollebene 2) vorgesehen. Die Messstellengruppe 14/01 diente als Prüfstelle der räumlichen Grenze der Grundwasserkontamination.

6.3 Modelluntersuchungen zur Strömung im Filterrohr und zum Filterwiderstand der Fluxmeter-Passivsammlereinheit

Zur Bestimmung des die Passivsammlereinrichtung passierenden Volumenstromes, der durch den Filterwiderstandskoeffizienten der Passivsammlereinheit α_{PSE} bestimmt wird, wurde die Strömung im Grundwasserfilterrohr mit und ohne Passivsammlereinrichtung untersucht. Aufgrund der außermittigen Anordnung des Passivsammlers, die durch das Anlegen des Sammlers an die Bohrlochwand erzeugt wird, der Notwendigkeit der Untersuchung verschiedener Schlitzanordnungen und der Möglichkeit der Auswertung von Geschwindigkeitsprofilen wurde auf ein analytisches Modell verzichtet. Es wurde ein numerisches zweidimensionales stationäres Grundwasserströmungsmodell mit dem Programmsystem PMWIN aufgebaut. Die Diskretisierung betrug 5 Millimeter, die Anzahl der Modellelemente auf beiden Achsen des kartesischen Koordinatensystems 150. Die Anordnung des Ringraumes und des Passivsammlers im Bohrloch zeigt Abbildung 23. Die Passivsammlereinheit wurde dabei außermittig entsprechend der

Hauptgrundwasserfließrichtung und der daraus folgenden angenommenen horizontalen Position (Anlegen an die Bohrlochwand) angeordnet.

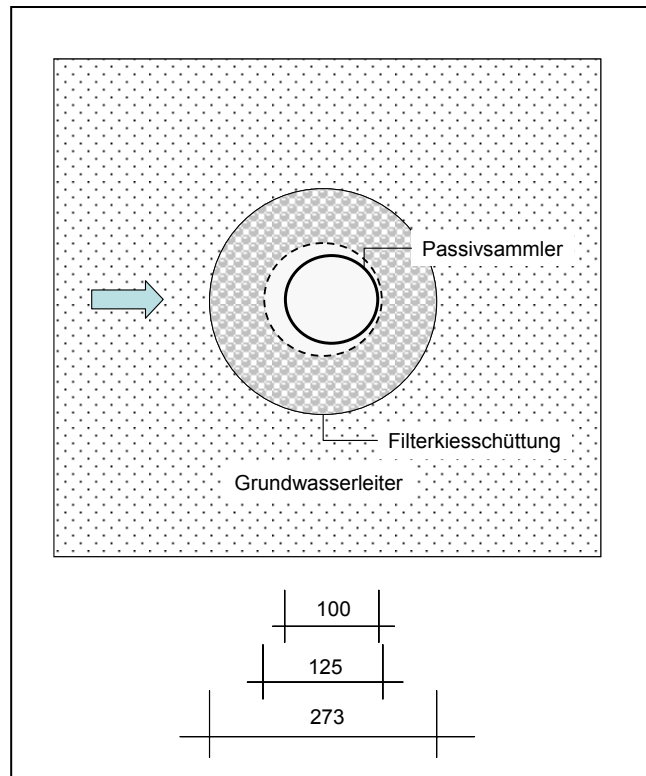


Abbildung 23: Modellanordnung der Fluxmeter-Passivsammlereinheit zur Untersuchung der Filterwiderstände [Angaben in mm]

Im numerischen Modell waren für die Widerspiegelung der Strömungsverhältnisse die Strömungswiderstände des Aquifermaterials, der Filterkiesschüttung, des Filterrohres sowie der Passivsammlereinheit zu berücksichtigen. Das Filterrohr DN 125 weist entsprechend der Herstellerangaben (Brunnenfilterbau Luckenwalde) folgende Eigenschaften auf (Tabelle 4):

Tabelle 4: Eigenschaften des verwendeten Filterrohrmaterials

Materialart	PE
$d_{\text{Außen}}$ [mm]	140
Materialstärke [mm]	8
Schlitzweite [mm]	0,75
Abstand zwischen den Schlitzen [mm]	10,5
Anzahl der Schlitze	5
Abstand zwischen den Schlitzbahnen [mm]	28

Die Belegung für die hydraulischen Parameter für das Bohrlochströmungsmodell zeigt folgende Tabelle.

Tabelle 5: Hydraulische Parameter für das Bohrlochströmungsmodell

Materialart	k_f [m/s]	n_e
Grundwasserleiter	2E-03 – 2E-05	0,25
Filterkiesschüttung	1E-02	0,25
Bohrloch	1E+03	1
Passivsammlermaterial	4,3E-06 ¹⁾	0,4

1) relative Durchlässigkeit entsprechend der Modell-Diskretisierungsweite. Im Laborversuch wurde mithilfe einer Triaxialzelle die Durchlässigkeit mit 4,3E-07 m/s bei einer Materialstärke von 0,5 mm ermittelt.

Als Randbedingungen wurden konstante Standrohrwasserspiegelhöhen (Randbedingung 1.Art) am linken und rechten Rand des horizontal-ebenen Strömungsfeldes verwendet. Am linken Rand wurde das jeweils höhere Potenzial eingestellt, sodass die Grundwasserströmung stets vom linken zum rechten Modellrand erfolgte. Am oberen und unteren Rand wurden Randbedingungen 2. Art mit $Q = 0$ eingestellt.

Zur Überprüfung möglicher Randeffekte bei der Durchströmung (Einfluss des Bohrlochs auf die Modellränder) wurde ein zusätzliches Modell mit einer Diskretisierungslänge in beiden Richtungen des Koordinatensystems von fünf Zentimetern bei gleicher Elementzahl, Parameterbelegung und Bohrlochposition aufgebaut.

6.4 Felduntersuchungen zur Hydrodynamik

Voraussetzung zur Bestimmung des Stoffstromes [Gl. 7] ist die Kenntnis der Fließ- bzw. Abstandsgeschwindigkeit im Untersuchungszeitraum. Für die Bestimmung der Grundwasserfließ- und Abstandsgeschwindigkeiten im Versuchsfeld kamen zwei Verfahren zum Einsatz:

- 1) optisches Kolloid-Logging mit dem GFV-Messsystem (phrealog, SCHÖTTLER (1997), vgl. Abschnitt 4.7.3) und
- 2) modifizierte Einbohrloch-Fluidloggingtests.

Der Einsatz des GFV-Systems erfolgte mit zwei Zielrichtungen:

- Verifizierung der bisherigen Annahmen zu den Grundwasserströmungsverhältnissen am Standort (vgl. Abschnitt 5) und
- ortsdiskrete Bestimmung von Geschwindigkeit und Richtung der Grundwasserströmung im Bohrloch und Übertragung auf das nähere Umfeld der Grundwassermessstelle.

Für die GFV-Messungen wurde das im Abschnitt 4.7.3 beschriebene System verwendet. Dabei wurden pro Filterbereich (jede Messstelle der Messstellengruppe hat einen Filterbereich von einer Länge zwischen drei und vier Metern) je 2 Doppelmessungen durchgeführt. Nach jeder Einzelmessung wurde die doppelt ausgelegte Sonde versetzt und neu abgepackert, sodass in jedem Filterbereich 4 Messungen in verschiedenen Abschnitten des Filterbereichs vorlagen.

Die modifizierten Einbohrloch-Fluidloggingtests wurden durchgeführt, um einerseits die Ergebnisse der GFV-Messungen zu überprüfen und andererseits eventuell vorhandene saisonale Komponenten der Grundwasserfließgeschwindigkeiten zu detektieren. Die Leitfähigkeitsänderung des Wasservolumens wurde mithilfe eines Salztracers aus Natriumchlorid gemessen wobei die Messwerte in einem Takt von 10 Minuten mit einem

Multisensor-Modul (MSM) der Firma UIT Dresden GmbH aufgezeichnet wurden. Der Salztracer wurde in einen handelsüblichen Baumwollstoffbeutel gefüllt. Dieser Stoffbeutel wurde an einem 30 m langen Kunststoffmessband befestigt und in das Filterrohr herabgelassen. Zur Aufsatzung und Tracerverteilung wurde der Stoffbeutel den jeweiligen Filterrohrbereich um den messpunktorientierten Bereich hin und her bewegt. Nach 15-30 Minuten wurde der Stoffbeutel wieder aus dem Filterrohr entnommen. Aus den Messdatenaufzeichnungen bezüglich der Verdünnung des Tracers wurde die Verdünnungsgeschwindigkeit ermittelt. Aus dieser konnte dann die Filtergeschwindigkeit des Grundwassers bestimmt werden (vgl. Abschnitt 4.7.2). Durch zeitlich nacheinander durchgeführte Tracermessungen lassen sich Informationen zur Ableitung der Verdünnungsgeschwindigkeit und damit der Filtergeschwindigkeit gewinnen. Bei der Verwendung salinärer Tracer können jedoch bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten aufgrund des Konzentrationsgefälles Dichtekonvektionseffekte auftreten (MORGENSTERN 2005, SCHÖTTLER 1997).

Um äußere Einflüsse auf die Ermittlung der Fließgeschwindigkeiten zu minimieren, wurden mit dem Streuungsmaß der Messwerte der Leitfähigkeit und der daraus resultierenden Verdünnungsgeschwindigkeit messstellen- und testzeitspezifische Auswertintervalle abgeleitet. Als Abbruchkriterium zur Ermittlung des Auswertintervalls wurde ein Streumaß von 30 – 40 % Abweichung von mindestens vier aufeinander folgenden Messwerten oder das Überschreiten einer Streuung von 100 % festgelegt.

6.5 **Verwendete Passivsammlereinheiten und -materialien**

Für die Felduntersuchungen wurden zum einen Keramikdosimeter der Firma Innovative Messtechnik Weiss, Tübingen (MARTIN ET AL., 2001, GRATHWOHL ET AL, 2001), verwendet. Der Aufbau eines solchen Passivsammlers ist in Abbildung 24 dargestellt.

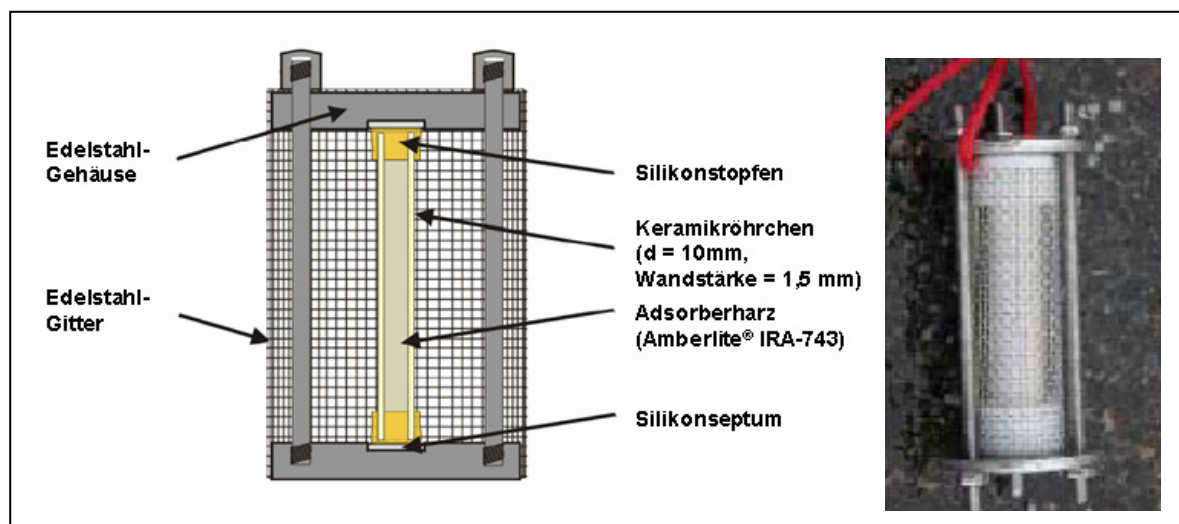


Abbildung 24: Aufbau der Keramikdosimeter, verändert nach MARTIN ET AL. (2001)

Bei dem Adsorbiermaterial der Keramikdosimeter (Amberlite® IRA-743) handelt es sich um makroporöses Polystyren mit N-Methylglucamin als funktionelle Gruppe. Durch diese funktionelle Gruppe ist eine gute Benetzung des Adsorbiermaterials mit Wasser möglich. Das verwendete Material besitzt folgende für die Adsorbierkartuschen wichtige Kenngrößen:

- Korndichte ca. 1,14 g/cm³
- Trockenraumdichte der Packung ca. 0,64 g/cm³
- Porosität des Betts ca. 44%
- Größe der Partikel 600 - 800 µm
- Porengröße der Partikel > 50 nm

Als weiteres passives Sammelsystem kam ein im Rahmen der Untersuchungen und Überlegungen zur Massenstromquantifizierung entwickeltes Nichtgleichgewichts-Passivsammlersystem zur Anwendung, welches im Folgenden als Fluxmeter-PSE (Fluxmeter-Passivsammeleinheit) bezeichnet wird, zum Einsatz.

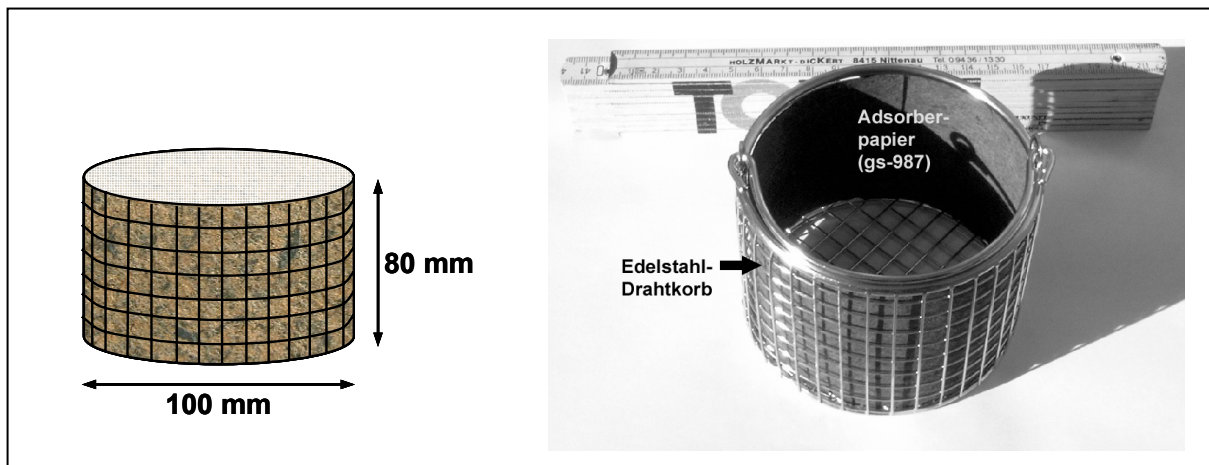


Abbildung 25: Aufbau der Fluxmeter-PSE mit Adsorbierpapier

Die Sammlerhalterung besteht aus einem Edelstahl Drahtkorb (BOCHEM) mit einem Durchmesser von 100 mm und einer Höhe (ohne Henkel) von 80 mm. Als Sammelphase wurde Multifunktionspapier zur Entfernung von Schwermetallen, Metalloiden und organischen Substanzen (gs987, gaiasafe GmbH, HAAS, OESTE 2001) verwendet.

6.6 Teufenorientierter Einbau in die Grundwassermessstellen

Vor dem Ausbringen wurden die Adsorbierpapiere von leichten PAK-Verunreinigungen aus der Umgebungsluft befreit. Dazu wurden sie insgesamt 24 Stunden mit Petroleumbenzin im Soxhlet gereinigt und anschließend getrocknet. Zum Schutz vor weiteren Kontaminationen wurden die Papiere vor dem Ausbringen in verschließbaren Gefrierbeuteln gelagert, in die sie nach der Standzeit in der Passivsammlereinheit im Feld zur Aufbereitung im Labor auch wieder überführt wurden. Lagerung und Transport der Keramikdosimereinheiten erfolgte einzeln in Gefrierbeuteln. Die Dosimeter wurden in mit Trinkwasser befeuchtete Zellulosetücher gewickelt, um ein Austrocknen zu verhindern.

Das Installationsprinzip der beiden passiven Sammelsysteme im Filterbereich einer Grundwassermessstelle zeigt Abbildung 26. Die doppelt ausgeführten Fluxmeter-PSE wurden in dem jeweils zugehörigen Messhorizont der Phrealog-Messungen installiert. Die

Keramikdosimeter wurden dreifach nebeneinander in einem Abstand von ca. 0,5 Metern unterhalb der unteren Fluxmeter-PSE befestigt.

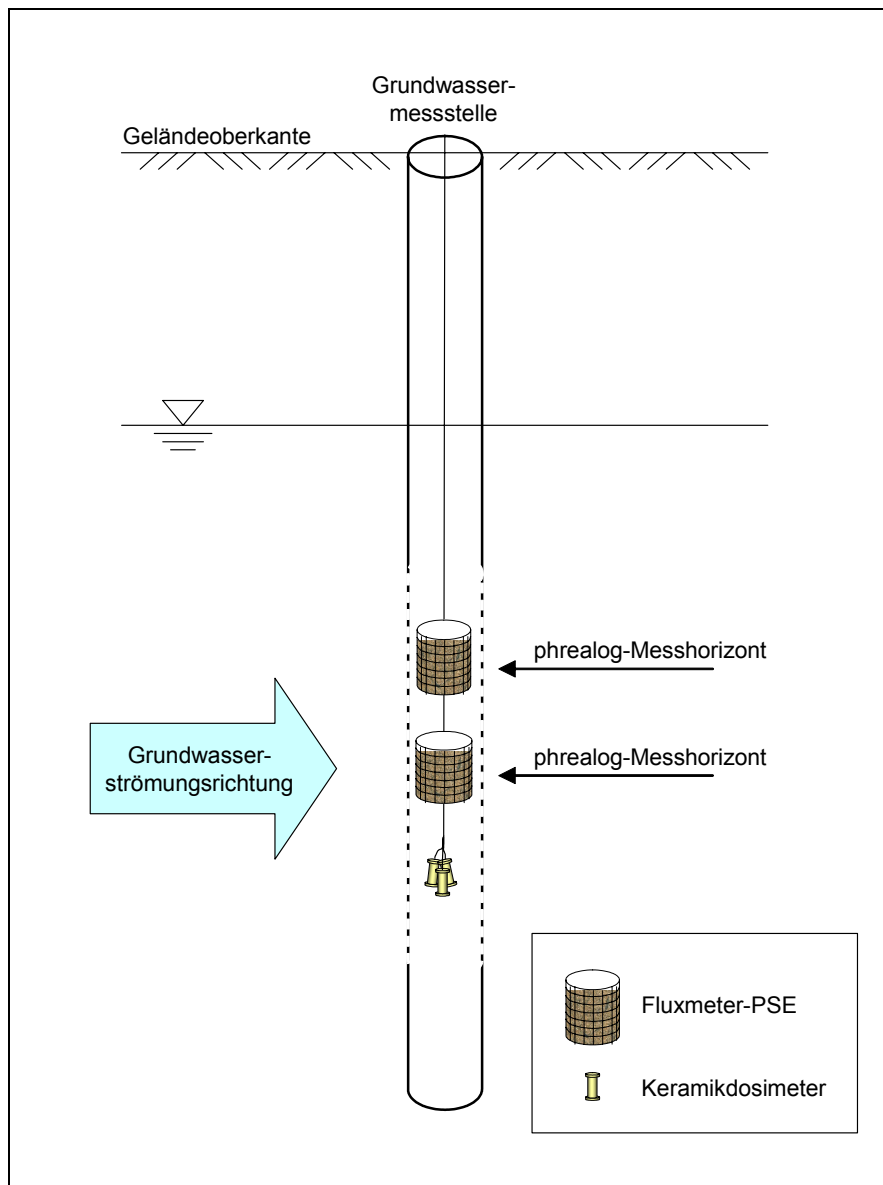


Abbildung 26: Installationsprinzip der Fluxmeter-PSE und der Keramikdosimeter, Skizze nicht maßstäblich

Abbildung 27 zeigt beispielhaft die teufenorientierte Installation der Fluxmeter-Passivsammlereinheit zusammen mit den Keramikdosimetern. Als Ausbringungsorte wurden alle im Abstrombereich befindlichen Grundwassermessstellengruppen (vgl. Abbildung 22, außer IW1, IW 5, 1/97 und 17/03). Die nicht verwendeten Messstellen waren entweder voll verfiltert oder es handelte sich, wie im Falle der Messstelle 17/03 um eine Forschungsmessstelle mit fest installierter Pumpe. Die Messstelle 6/98 sollte ursprünglich in die Untersuchungen einbezogen werden, bei den Einbohrlochmessungen in Verbindung mit Kamerabefahrungen zeigte sich jedoch ein für die Untersuchungen nicht ausreichender Messstellenzustand. Die elf in doppelter Ausführung angeordneten Fluxmeter-PSE wurden

entsprechend des in Tabelle 22, Abschnitt 7.6.1 dargestellten Sammlerexpositionsplanes in den Grundwassermessstellen belassen. Die dreifach parallel betriebenen Keramikdosimeter wurden über den gesamten Untersuchungszeitraum von 60 Tagen in den Grundwassermessstellen belassen. Die Kappen der Grundwassermessstellen wurden während der Laufzeit der Untersuchungen verschlossen. Zum Teil wurden bei den Fluxmeter-PSE mit einer Expositionszeit von 20 Tagen nach Ablauf der Expositionszeit ein bis zwei Wiederholungsmessungen durchgeführt, indem die Einheit entnommen und ein zweites oder ein drittes Mal mit Adsorberpapier neu bestückt und wieder in die Grundwassermessstelle eingebaut wurde.



Abbildung 27: Installation der Passivsammlersysteme (PSE in zwei Messtiefen & Keramikdosimeter, dreifach) in Unterflur-Grundwassermessstellengruppen (linkes Bild: Vordergrund: PSE; Hintergrund: Keramikdosimeter; rechtes Bild: Einfahren der Sammler)

6.7 Aufarbeitung, Extraktion und Analyse der Adsorbentmaterialien

Die Ermittlung der Konzentration der Keramikdosimeter erfolgte im Hydrogeochemischen Labor Prof. Dr. Grathwohl, Tübingen nach der in (MARTIN, 2000) beschriebenen Methodik.

Nach der Entnahme aus den Grundwassermessstellen wurden die Adsorbentpapiere wieder in die verschließbaren Gefrierbeutel überführt und für die folgende Extraktion im Labor getrocknet. Dazu wurde das Adsorbentpapier sieben bis acht Tage mit einer Edelstahlhalterung in einer luftdicht abgeschlossenen 2,5 Literflasche über 500 g Trocknungsmittel (Silicagel) befestigt (Abbildung 28). Die Trocknung diente zum einen der Verhinderung von Emulsionen von wässrigen Bestandteilen bei der Aufarbeitung und zum anderen der Unterbindung biologischer Aktivität. Um PAK-Querkontaminationen zu vermeiden, wurde jedes Adsorbentpapier pro Passivsammlereinheit in einer separaten Flasche getrocknet.



Abbildung 28: Trocknung der Adsorberpapierstreifen über Silicagel

Die Lagerung der getrockneten Proben erfolgte bis zur Extraktion wiederum einzeln in braunen Weithalsgläsern bei circa 11°C. Beim Verschließen der Gläser wurde Aluminiumfolie zwischen Deckel und Glas eingebracht, um den Kontakt der Proben mit dem Plastikdeckel zu unterbinden.

Die Adsorberpapiere wurden mithilfe einer Soxhletapparatur extrahiert, wobei immer Doppelbestimmungen durchgeführt wurden. Um Verunreinigungen in den Extraktionshülsen (Whatman) zu entfernen, wurden diese vor Gebrauch zwei Stunden mit 100 Milliliter Petroleumbenzin im Soxhlet aufgereinigt und wieder vollständig getrocknet.

Danach wurden die einzelnen Adsorberpapierstücke gewogen. Um repräsentative Mischproben zu erhalten, wurden aus den Stücken an verschiedenen Stellen kleinere Teile abgeschnitten und als Gesamtprobe in die Extraktionshülsen überführt. Je nach den zu erwartenden PAK-Belastungen betrug die Gesamtmenge der Einwaage für eine Extraktion 0,3 bis 1,5 Gramm.

Die Proben wurden dann 18 Stunden mit 250 ml Petroleumbenzin extrahiert. Die Extraktion erfolgte dabei in zwei bis drei Schritten. Nach jedem Schritt wurde das Petroleumbenzin gewechselt und einer Aufarbeitung unterzogen. Um PAK-Verluste während der Soxhletextraktion zu vermeiden, wurden dem Lösemittel stets 100 µl Dodekan(FLUKA) als Keeper beigelegt. Außerdem erfolgte je nach erwarteter PAK-Belastung die Zugabe einer definierten Menge an 1,1-Binaphthyl (98%, ACROS ORGANICS) als interner Standard.

Nach der Extraktion erfolgte die Probenaufarbeitung. Das Eluat wurde dabei zuerst im Rotationsverdampfer auf ein Volumen von ca. zwei Milliliter eingengt und anschließend über eine mit vier Milliliter Petroleumbenzin vorkonditionierte SPE-Säule (Chromabond CN/SIOH, 6ml, 500/1000mg) gegeben. Um Verluste durch an den Kolbeninnenwänden haftende PAK zu vermeiden, wurden die Rundkolben mit zweimal einem Milliliter Petroleumbenzin nachgespült und ebenfalls über die Säule gegeben. Insgesamt wurden nicht mehr als sechs Milliliter Petroleumbenzin über die vorkonditionierte Säule gegeben, da sonst die Gefahr einer vorzeitigen PAK-Ausspülung bestand. Die SPE-Säule hat hierbei die Funktion der Probenaufreinigung.

Das Herauslösen der PAK aus der Säule erfolgte mittels sechs Milliliter eines Acetonitril-Toluol-Gemisches (3:1) in mit 50µl n-Dodekan vorgelegten 10-Milliliter-Spitzbodengläsern.

Das Probenvolumen wurde durch Stickstoffbegasung auf ca. 0,2 ml reduziert. Die Restprobe wurde in 2-Milliliter-Kölbchen überführt. Um eventuelle PAK-Reste von den Innenwänden der Spitzbodengläser zu lösen, wurden diese mit Acetonitril gespült, welches dann zum Auffüllen der Probe auf zwei Milliliter genutzt wurde. Nach Überführung des Eluats in 2-Milliliter-Vials erfolgte die Messung mittels HPLC (Waters 2695).

Als Analysebedingungen wurden ein Laufmittelfluss von 0,2 ml/min bei einer Laufzeit von 60 Minuten eingestellt. Das Laufmittelsystem ist in Tabelle 6 dargestellt. Das jeweils neue Mischungsverhältnis wurde durch einen linearen Gradienten in der Änderung des Verhältnisses von Wasser zu Acetonitril erzeugt. Das Injektionsvolumen betrug 10 Mikroliter bei einer Säulentemperatur von 40 °C (Säulenofen: Jetstream Plus). Die Länge der Säule (MZ-PAH C18) betrug 250 Millimeter, der Säuleninnendurchmesser 2,1 Millimeter. Die Equilibrierungszeit betrug ca. 30 Minuten.

Tabelle 6: Laufzeitabhängiges Laufmittelmischsystem für das HPLC-Gerät

Laufzeit [min]	Mischungsverhältnis Wasser : Acetonitril (LiChrosolv®, MERCK)
0 - 7	50 : 50
23 -39	0 : 100
60	50 : 50

Die Detektion wurde mithilfe eines Photodioden-Array-Detektor (Waters 996) bei einer Wellenlänge von 220 nm und eines Fluoreszenzdetektor (Waters 474) bei separater Anregungs- und Emissionswellenlängenschaltung durchgeführt.

7 Ergebnisse und Diskussion

7.1 Räumliche Verteilung der Durchlässigkeitsbeiwerte und Grundwasserfließgeschwindigkeiten

7.1.1 Statistische und geostatistische Kennwerte

Aus 121 vorliegenden Siebanalysen für die quartären Lockersedimente und deren Auswertung nach BEYER (1964) wurde mithilfe des Histogramms (vgl. Abbildung 29) ein Verteilungsmodell aufgebaut. Der geringdurchlässige Zwischenstauer ist mit 11 Messwerten aus Siebanalysen vertreten, wobei die Siebkurvenauswertung den Gültigkeitsbereich nach BEYER nicht mehr erfüllt.

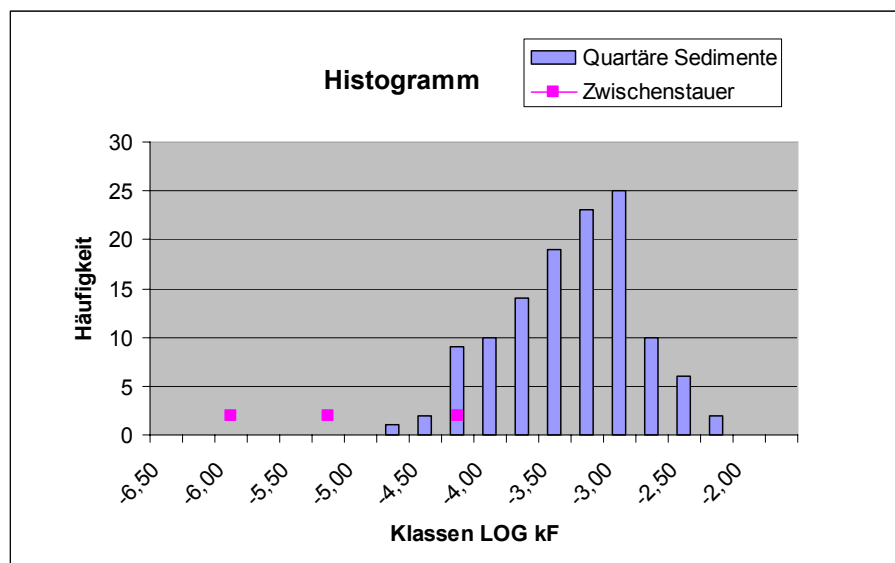


Abbildung 29: Häufigkeitsverteilung von 121 log-transformierten k_f -Werten der Bohrungen HyWükRi 13/01, HyWükRi 14/01, HyWükRi 15/01, HyWükRi 16/01 und HyWükRi 22/05; $\log k_{f,\min} = -4,24$, $\log k_{f,\max} = -1,82$, $\log k_{f,\text{Median}} = -2,92$, $\log k_{f,\text{Mittel}} = -2,99 (\pm 0,51)$, $\text{Var } \log k_f = 0,27$ sowie der 11 Durchlässigkeitsbeiwerte des Zwischenstauermaterials

Nachfolgend wurde, wie im Abschnitt 6.1 beschrieben, die räumliche Korrelation an den 5 Bohrprofilen HyWükRi 13/01, HyWükRi 14/01, HyWükRi 15/01, HyWükRi 16/01 und HyWükRi 22/05 untersucht. Aus der horizontalen Lage der Bohrprofile im Gelände und den vertikalen Probennahmeabständen wurden horizontale (H) und vertikale (V) Abstandsklassen (vgl. Tabelle 7) gebildet.

Tabelle 7: Statistische und geostatistische Kenngrößen der untersuchten Wertepaare logarithmierter k_f -Werte mit vertikalen (V) und horizontalen (H) Abstandsklassen

Abstands- klasse	Anzahl der Werte- paare	$\log k_f$ MIN	$\log k_f$ MAX	$\log k_f$ MITTEL	$\sigma_{\log k_f}$	Cov	ρ	Var
0,5 - 0,9 m (V)	24	-4,34	-1,92	-3,10	0,5118	0,1059	0,3991	0,3014
0,9 - 1,1 m (V)	37	-3,92	-1,82	-2,89	0,5064	0,1591	0,6125	0,1877
1,1 - 2 m (V)	28	-4,34	-1,92	-2,96	0,4303	0,0570	0,3270	0,2546
2-10 m (V)	8	-3,92	-2,43	-3,34	0,5449	0,0159	0,0580	0,5269
50 m (H)	20	-3,92	-1,82	-3,12	0,5033	-0,0054	-0,0215	0,5134
90 m (H)	20	-3,92	-2,00	-2,95	0,4578	0,0199	0,1078	0,3912
125 m (H)	20	-3,92	-1,82	-2,95	0,4631	-0,0194	-0,1036	0,4798

Wie aus dem Korrelogramm (Abbildung 30, Abstandsklassen sortiert nach der Größe des Korrelationskoeffizienten ρ) und aus dem Semivariogramm (Abbildung 31) hervorgeht, ergibt sich die größte Korrelation (Ähnlichkeit) bei der Abstandsklasse 0,9 bis 1 m. Die Abstandsklasse von 2- 10 m ist die vertikale Abstandsklasse mit der geringsten Korrelation.

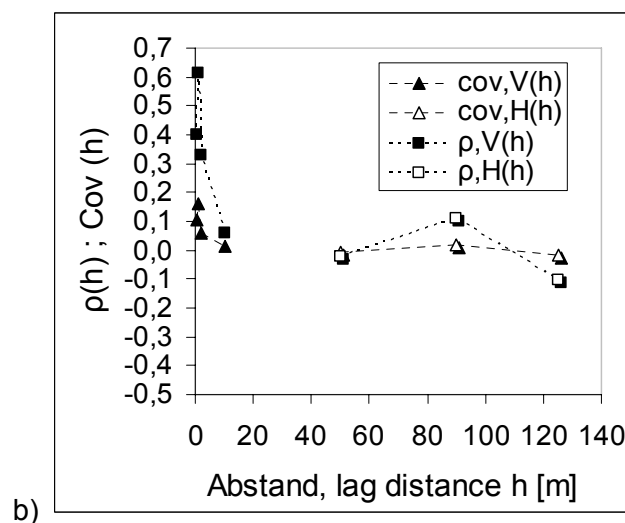
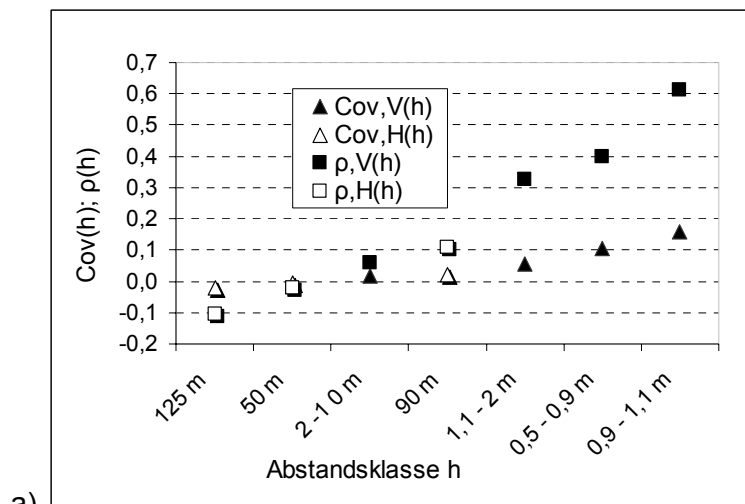


Abbildung 30 a und b: nach Abstandsklassen sortiertes (a) und x,y- Korrelogramm (b) der Abstandsklassen mit Darstellung der Kovarianzen

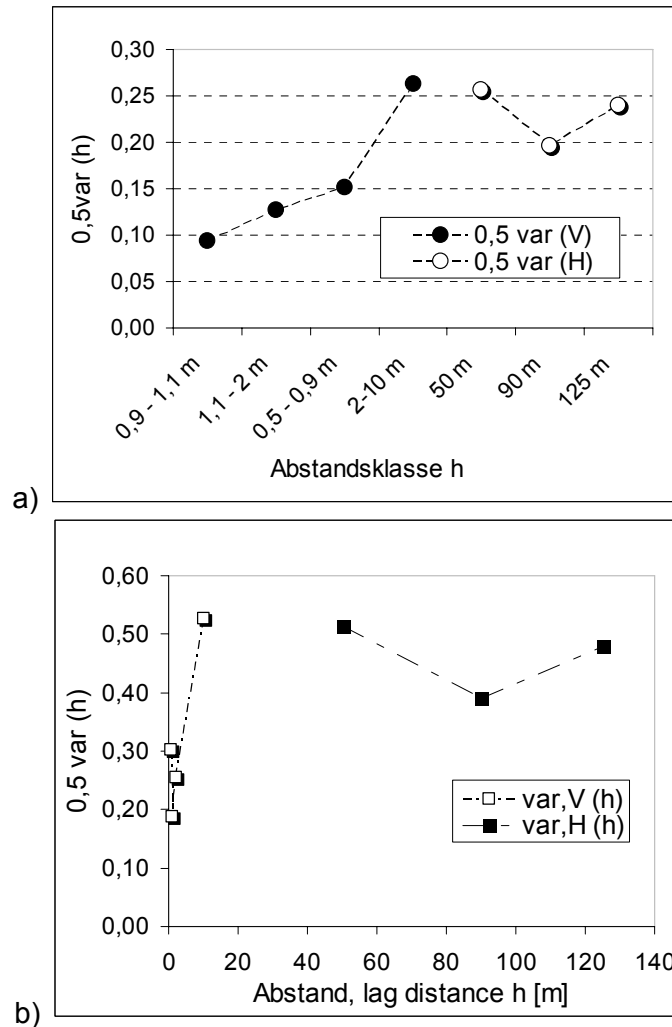


Abbildung 31 a und b: nach Abstandsklassen sortiertes (a) und x,y- Semi-Variogramm (b) der logarithmierten k_F -Werte

Der größte räumliche Zusammenhang ergibt sich somit für die vertikalen Abstandsklassen.

Für die Untersuchungen zu den Geschwindigkeiten in den Kontrollebenen wurden drei vertikale Abstandsklassen von $\log k_F$ gewählt, deren Korrelationslängen 1, 3 und 10 m betragen (vgl. Abschnitt 7.1.2). Damit wurde eine Klasse gewählt, bei der die höchste Korrelation besteht, und zwei Klassen mit geringerer Korrelation. Korrelationslängen von mehr als zehn Meter wurden als nicht sinnvoll erachtet, da ab dieser Korrelationslänge eine deutlich geringere Kovarianz gegeben ist (vgl. Abbildung 30). Zu beachten ist allerdings, dass bei der Bildung der Schichten für das Strukturmodell die vertikale Korrelation in horizontal-ebener Weise umgesetzt wurde.

7.1.2 Räumliche Verteilung der Durchlässigkeitsbeiwerte

Tabelle 8 zeigt die stochastisch generierten Modellgruppen mit den entsprechenden Korrelationslängen.

Tabelle 8: Modellgruppen mit Realisationen der stochastisch generierten Durchlässigkeitsbeiwertverteilung

<i>Modellgruppe</i>	<i>Anzahl der Realisationen</i>	<i>Mittelwert $\log k_f (\sigma)$</i>	<i>Korrelationslängen [m]</i>	<i>Zellen in y-Richtung</i>	<i>Zellen in x-Richtung</i>
FT_1m	10	2,99 ($\pm 0,51$)	1	100	300
FT_3m			3		
FT_10m			10		

Abbildung 32 zeigt als Beispiel die jeweils erste Realisation der räumlichen Verteilung der k_f -Werte der 3 stochastisch generierten Modellgruppen. Helle Bereiche kennzeichnen hohe, dunkle Bereiche geringere Durchlässigkeiten; der jeweils weiße Bereich im unteren Abschnitt kennzeichnet den Zwischenstauer, der nach UBV, GEO-DATA (2001) nicht durchgängig ausgebildet ist.

Wie aus der Abbildung 32 hervorgeht, stellen die jeweils erzeugten Korrelationsmodelle unterschiedlich räumliche Verteilungsmuster der Durchlässigkeitsbeiwerte dar. Die Modelle weisen mit zunehmender Korrelationslänge eine größer werdende räumliche Erhaltungsneigung, d.h. mehr räumlich miteinander korrelierte Werte und die Vergrößerung der Bereiche mit zusammenhängenden Durchlässigkeitsbereichen auf. Bezogen auf Strömung und Stofftransport bedeutet diese größer werdende „Konnektivität“ zum einen das Wirksamwerden von Bereichen mit bevorzugtem Wegsamkeiten, die höhere Fließ- und Stofftransportgeschwindigkeiten repräsentieren. Zum anderen bedeutet dies auch das Wirksamwerden größerer, quasi undurchströmter Stagnationsbereiche. Auf die statistische Verteilung hat dies jedoch zunächst keinen Einfluss (vgl. Tabelle 10, Abbildung 33). In diesen Strukturen müssen jedoch zum Teil hohe Fließgeschwindigkeiten erwartet werden (vgl. die entsprechende Auswertung in Tabelle 13).

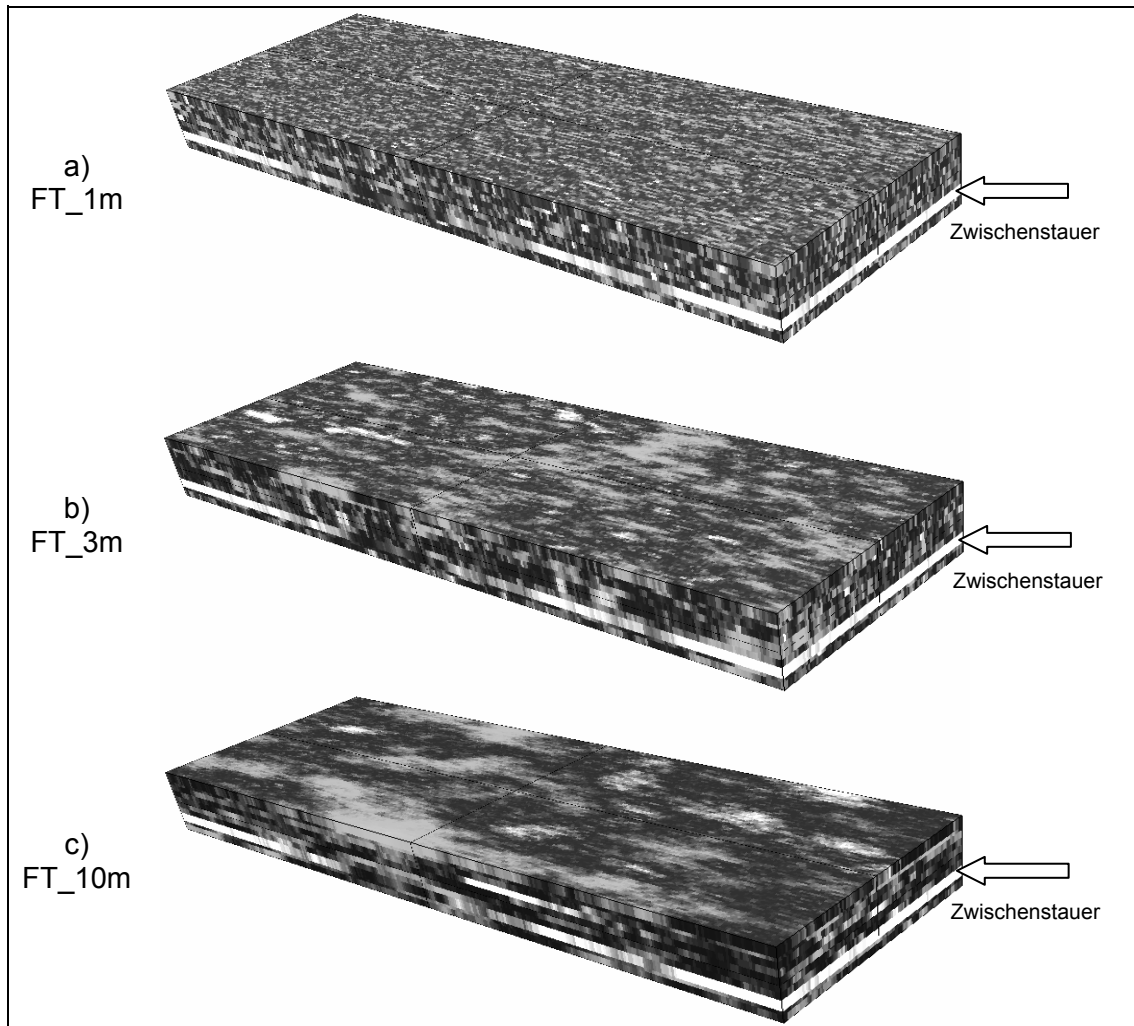


Abbildung 32: Durchlässigkeitsverteilung bei der jeweils ersten Realisation der Modellgruppen verschiedenen Korrelationslängen: 1 m, 3 m und 10 m

Tabelle 9 zeigt eine Gegenüberstellung von statistischen Kennwerten der Siebanalysen mit denen der ersten drei Korrelationsmodelle. Die Siebanalysen aus den 5 Bohrprofilen repräsentieren eine Stichprobe aus dem Grundwasserleiter, während die Modellkennwerte die Grundgesamtheit der Modellierung darstellen. Deutlich zu erkennen sind einerseits eine recht gute Übereinstimmung mit dem Mittelwert, aber auch das Über- bzw. Unterschreiten der in den Siebanalysen erhalten Minima und Maxima.

Tabelle 9: Statistische Kennwerte der Siebanalysen und der Korrelationsmodelle

LOG k_F	Gesamter quartärer Grundwasserleiter	Korrelationsmodell mit Angabe der Korrelationslänge		
		FT_1m	FT_3m	FT_10m
Anzahl der Datensätze	121	25500	25500	25500
MIN	-4,34	-5,08	-5,04	-5,13
MAX	-1,92	-0,40	-0,61	-0,61
Mittel	-3,00	-2,77	-2,78	-2,77
s (σ bei den Modellen)	0,53	0,56	0,57	0,57
Median	-2,92	-2,77	-2,78	-2,77
Var	0,27	0,31	0,33	0,33

Tabelle 10 zeigt eine Gegenüberstellung des Histogramms der Siebanalysen mit denen der künstlich erzeugten Durchlässigkeiten der Korrelationsmodelle. Die auch schon vorher diskutierten Extremwerte (in der Tabelle grau hinterlegt) wurden bei den Siebanalysen nicht gefunden. Da diese dann „unnatürliche“ Extremwerte in den Geschwindigkeiten bei der Modellierung erzeugen würden, müssten diese Werte vor der Modellierung abgeschnitten oder eliminiert werden. Ein solches „Abschneiden“ erlaubte der verwendete Algorithmus nicht. Der Vergleich von den im Feld und den mithilfe der Modellierung ermittelten Geschwindigkeiten (Abbildung 46) zeigt allerdings durchaus Geschwindigkeitsextrema bei den Felduntersuchungen, die mit denen der Modellierung vergleichbar sind.

Tabelle 10: Histogramme der Siebanalysen und der 3 Korrelationsmodelle

LOG k_f	Siebanalysen Wülknitz		a) 1m		b) 3m		b) 10m	
-5	0	0,00%	2	0,01%	1	0,00%	3	0,01%
-4,5	0	0,00%	35	0,14%	64	0,25%	82	0,32%
-4	3	2,48%	347	1,36%	358	1,40%	366	1,44%
-3,5	19	15,70%	1997	7,83%	2153	8,44%	2078	8,15%
-3	33	27,27%	6303	24,72%	6409	25,13%	6284	24,64%
-2,5	48	39,67%	8748	34,31%	8475	33,24%	8530	33,45%
-2	16	13,22%	5880	23,06%	5786	22,69%	5938	23,29%
-1,5	2	1,65%	1919	7,53%	1975	7,75%	1943	7,62%
-1	0	0,00%	252	0,99%	256	1,00%	253	0,99%
und größer	0	0,00%	17	0,07%	23	0,09%	23	0,09%
Summe	121		25500		25500		25500	

In Abbildung 33 sind die Histogramme grafisch dargestellt.

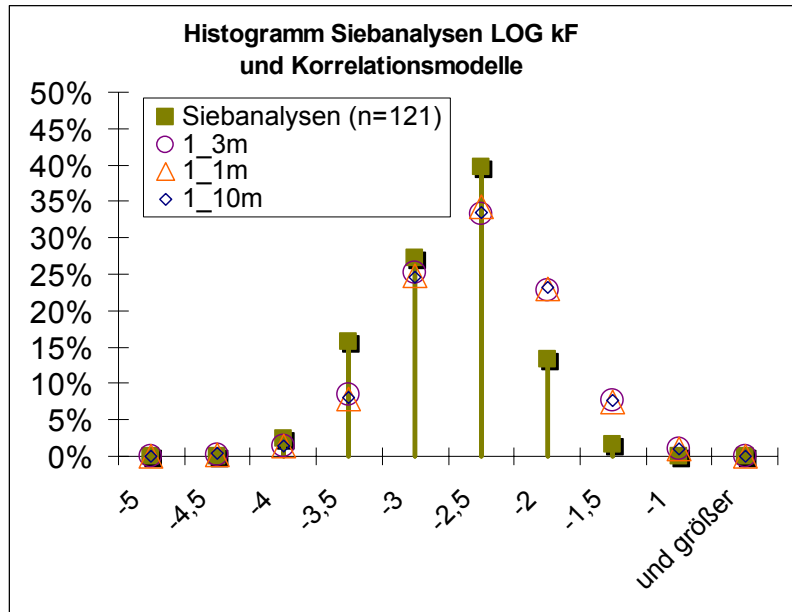


Abbildung 33: Histogramm der Siebanalysen der logarithmierten kF-Werte und der 3 stochastischen kF-Wert-Modelle (jeweils Layer 1)

Obwohl die Verteilung im Histogramm eine relativ gute Übereinstimmung mit den Siebanalysen zeigt, ergeben sich bei der Bewertung der Variogramme (Abbildung 34) deutlichere Unterschiede, insbesondere beim Sill der Variogramme der Fourier-transformierten Korrelationsmodelle, der mit ca. 0,3 deutlich unter dem Sill der Siebanalysen mit ca. 0,5 liegt.

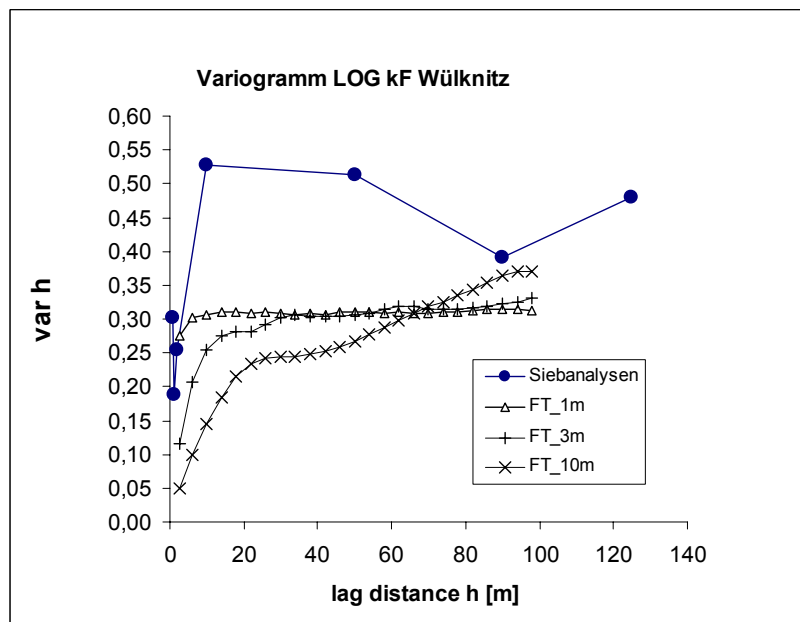


Abbildung 34: Variogramme der Siebanalysen und der 3 Korrelationsmodelle der Fourier-Transformation

Da aus der Variographie keine ausreichende Übereinstimmung der modellierten mit den realen k_F -Werten erreicht werden konnte, wurde eine weitere Simulationsroutine, die nicht standardmäßig in der Simulationssoftware implementiert ist, verwendet.

Mit dem „Gauss-Simulator“ (Clipped Gaussian Random Fields, KOZINTSEV, 1999) stehen 4 Modelle mit räumlich verschiedener Kovarianzfunktion zur Verfügung (Tabelle 11).

Tabelle 11: Kovarianzfunktionen und Wertebereiche der Parameter der Kovarianzfunktion (KOZINTSEV, 1999)

Kovarianz-funktion	Matérn	sphärisch	exponen-tiell	rational quadra-tisch
$\rho(h) = \dots$	$\frac{1}{2^{\theta_2-1} \Gamma(\theta_2)} \left(\frac{h}{\theta_1}\right)^{\theta_2} K_{\theta_2}\left(\frac{h}{\theta_1}\right), \quad h \neq 0,$ $1 \quad h = 0$ mit $K_{\theta_2} \dots$ modifizierte Besselfunktion der Ordnung θ_2	$1 - \frac{3}{2} \left(\frac{h}{\theta}\right) + \frac{1}{2} \left(\frac{h}{\theta}\right)^3, \quad h \leq \theta,$ $0, \quad h > \theta$	$\theta_1^{h^{\theta_2}}$	$\left(1 + \frac{h^2}{\theta_1^2}\right)^{-\theta_2}$
Wertebereich Parameter θ / θ_1	>0	> 0	0 - 1	> 0
Wertebereich Parameter θ_2	>0	nicht zutreffend	0 - 2	> 0

Die Variation des Parameters θ unter Verwendung aller vier Kovarianzfunktionen bildete die Grundlage für den Aufbau weiterer stochastischer Modelle. Der Parameter θ entspricht dabei dem Abstand bzw. der Abstandsklasse h der Kovarianzfunktion. Nachfolgend sind Realisationen verschiedener Parameterkombinationen der Kovarianzfunktionen entsprechend der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Modelldiskretisierung mit 300 x 100 Punkten dargestellt (Abbildung 35 - Abbildung 37). Hierbei wurde die „non-clipping“ Version verwendet, da beim so genannten „Clipping“ die simulierten Werte auf ganze Zahlen gerundet und nach Perzentilen sortiert werden. Damit konnten reale Zahlen um den Mittelwert des logarithmierten Durchlässigkeitsbeiwertes des Testfeldes Wülknitz simuliert und direkt für die Variogrammanalyse verwendet werden. Die Auswahl geeigneter Parameterkombinationen (Tabelle 12) für die Strömungssimulation erfolgte dann durch Variogrammanalyse bei Parametervariation der Parameter θ_1 und θ_2 bzw. θ der erzeugten Variogramme.


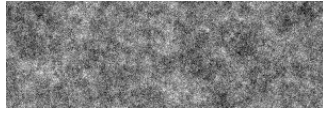

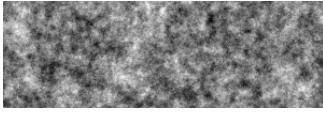
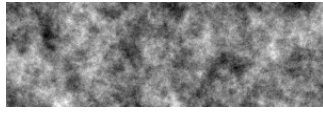
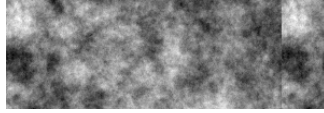
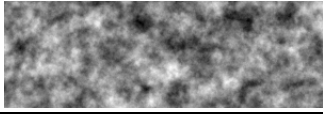
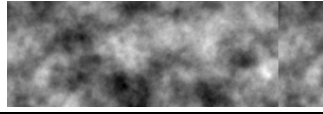


$\theta_1 \backslash \theta_2$	5	10	20
0,1			
0,5			
1			Parameterkombination nicht möglich
2			

Abbildung 35: Ergebnisse der Variation der Parameter θ_1 und θ_2 der Matérn-Kovarianz-Funktion

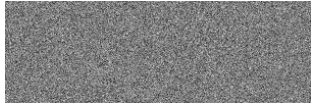
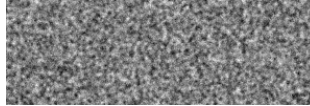
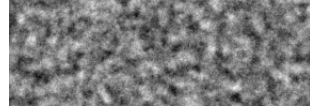
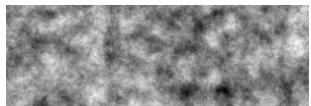
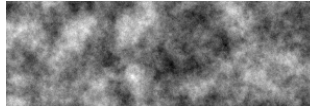
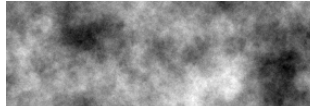
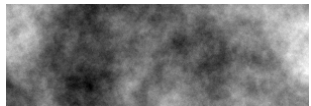
		
(1)	(4)	(10)
		
(20)	(30)	(50)
		
(100)		

Abbildung 36: Ergebnisse der Variation des Parameters θ (Werteangabe in Klammern) der sphärischen Kovarianz-Funktion

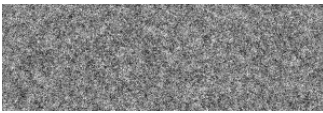
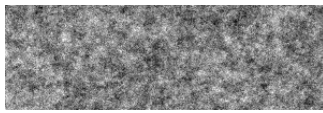
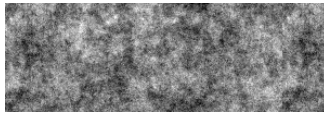
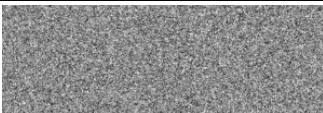

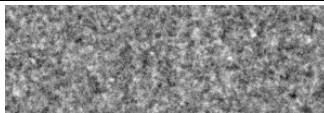

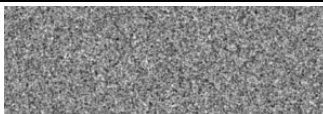

$\theta_1 \backslash \theta_2$	0,2	0,5	0,7
0,6			
1,3			
2			

Abbildung 37: Ergebnisse der Variation der Parameter θ_1 und θ_2 der exponentiellen Kovarianz-Funktion

Die nachfolgende Abbildung zeigt die mithilfe der Variogrammanalyse erzeugten günstigsten Parameterkombinationen, d. h. die Kombinationen, die dem natürlichen Variogramm der Siebanalysen am ehesten entsprechen.

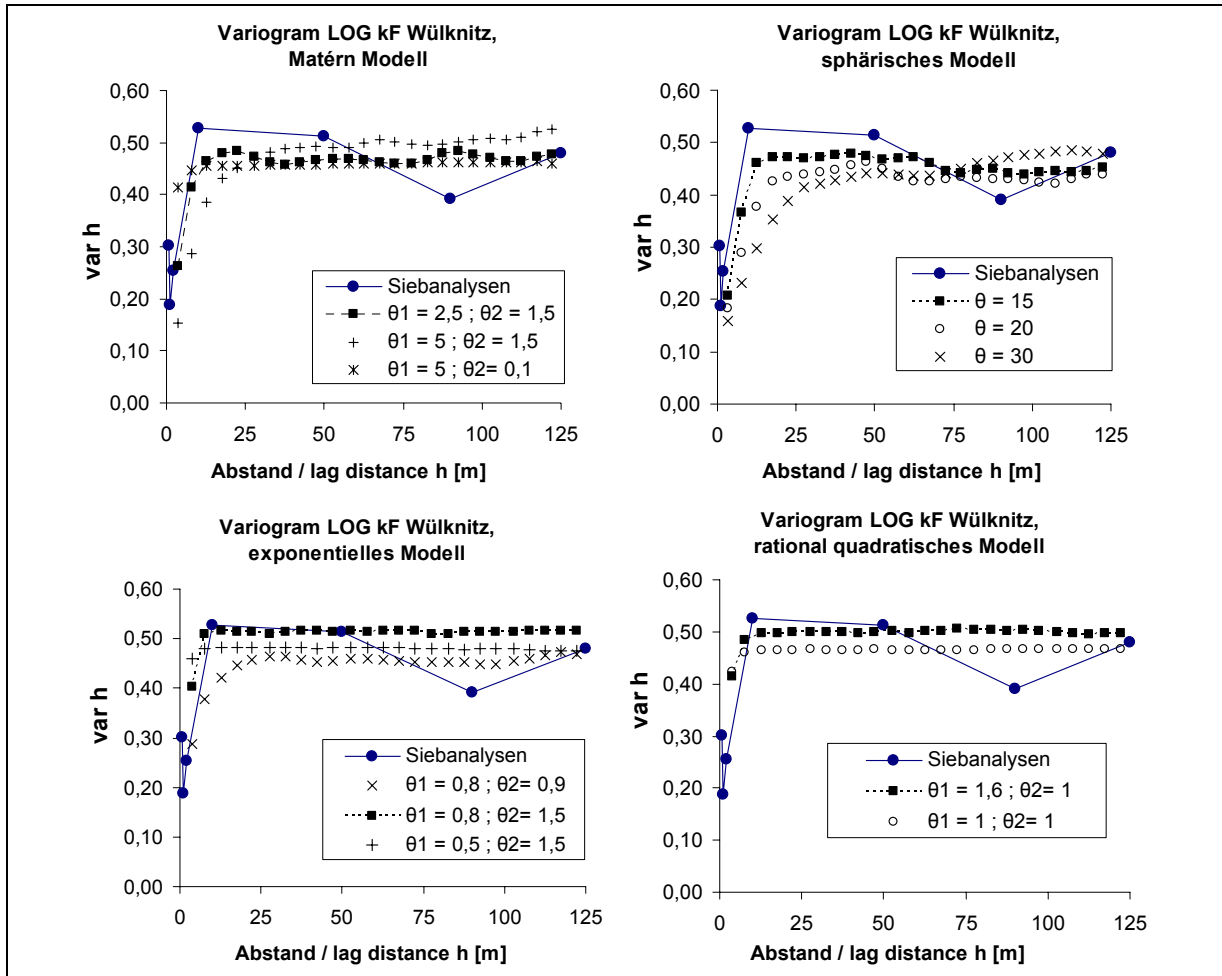


Abbildung 38: Variogramme der günstigsten Parameterkombinationen („best fit“) der 4 Kovarianzfunktionen (ausgewählte Parameterkombinationen sind mit ausgefüllten Quadraten markiert)

In Tabelle 12 sind die für die Simulation ausgewählten Parameterkombinationen dargestellt. Die mit diesen Parametersätzen erzeugten diskreten stochastischen Modelle wurden analog der in Abschnitt 6.1 dargestellten Methodik untersucht. Die Ergebnisse aller Geschwindigkeitsuntersuchungen aus Modell und Feld sind nachfolgend dargestellt.

Tabelle 12: Ausgewählte Parameterkombinationen („best fit“) der Kovarianzfunktionen mit Angabe der Korrelationskoeffizienten

Kovarianzfunktion	Matérn	sphärisch	exponentiell	rational quadratisch
θ / θ_1	2,5	15	0,8	1,6
θ_2	1,5	-	1,5	1,0
$\rho [h=1m]$	-	0,899	0,72	0,71
$\rho [h=3m]$	-	0,696	0,37	0,22

7.1.3 Geschwindigkeiten in einer Modellkontrollebene

Die sich aus der Strömungsmodellierung ergebenden stationären Grundwasser-Abstandsgeschwindigkeiten wurden je favorisiertem Korrelationsmodell über eine Modellkontrollebene statistisch ausgewertet (Tabelle 13). Diese Kontrollebene wurde im Grundwasserströmungsfeld nach 200 Metern Fließweg vertikal-eben platziert.

Tabelle 13: Statistische Auswertung der Abstandsgeschwindigkeiten in einer Modellkontrollebene

<i>Korrelationsmodell/ Kovarianzfunktion</i>	<i>FT_3 m</i>	<i>Matérn $\theta_1=2,5$ $\theta_2=1,5$</i>	<i>sphärisch $\theta=15$</i>	<i>exponentiell $\theta_1=0,8$ $\theta_2=1,5$</i>	<i>rational quadratisch $\theta_1=1,6$ $\theta_2=1$</i>
Min [m/a]	0,69	0,02	0,28	0,22	0,27
Max [m/a]	1419	6708	8289	4924	2826
Mittel [m/a]	211	287	316	200	188
± [m/a]	245	508	618	339	289
%	116	177	195	169	154
Median [m/a]	130	117	116	81	79

Abbildung 39 stellt den jeweiligen Schnitt durch das Modellgebiet an der Kontrollebene mit der Verteilung der Abstandsgeschwindigkeiten dar. Helle Bereiche zeigen Fließgeschwindigkeiten um den Median und Mittelwert. Dunkle Bereiche zeigen das Vorliegen von Bereichen mit hohen Fließgeschwindigkeiten an und deuten das mögliche Vorliegen bevorzugter Wegsamkeiten an.

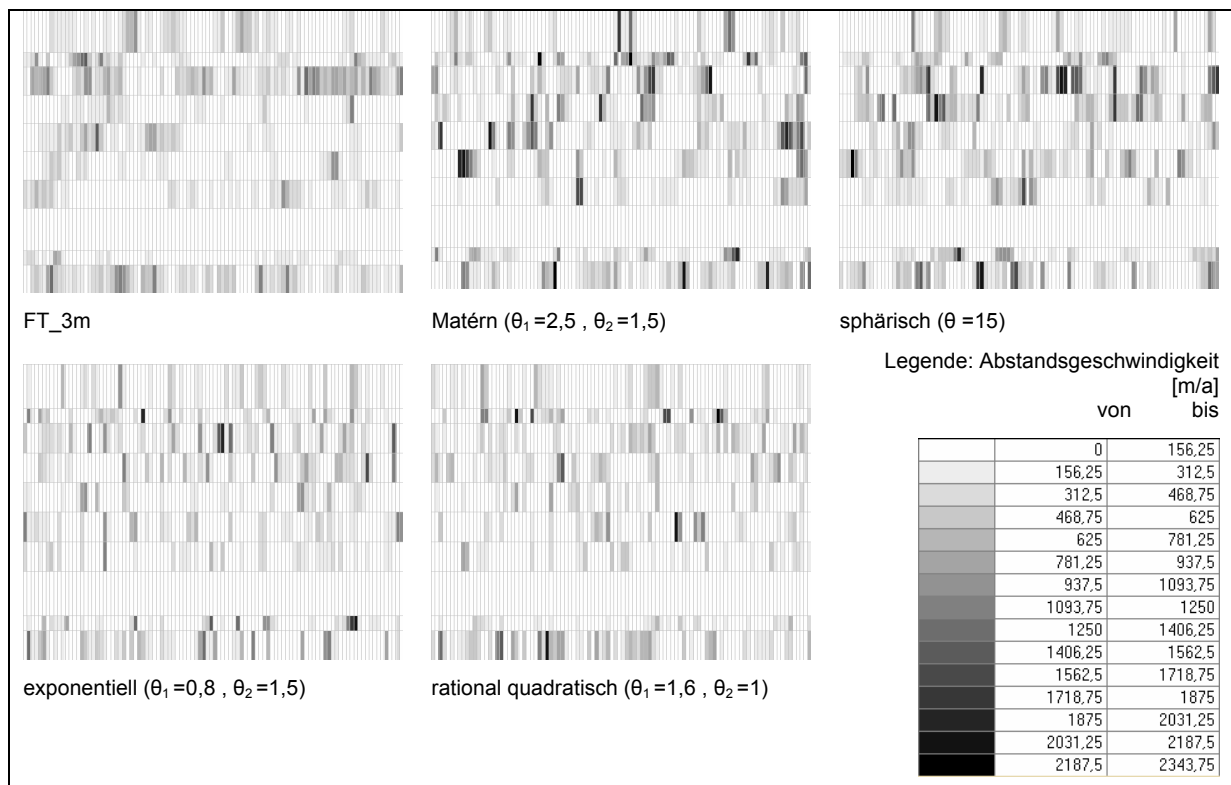


Abbildung 39: Vertikal-ebener Schnitt der Geschwindigkeitsverteilungen in der Kontrollebene der jeweiligen Korrelationsmodelle (Darstellung überhöht)

Im folgenden Abschnitt wird dargestellt, wie (im Gegensatz zu den modellseitig ermittelten Grundwasser-Abstandsgeschwindigkeiten und deren Verteilung) die Geschwindigkeiten und deren Verteilung mithilfe der im Abschnitt 6.4 beschriebenen Verfahren am Untersuchungsstandort Wülknitz untersucht wurden. Ein Vergleich der im Feld mit unterschiedlichen Methoden ermittelten Geschwindigkeiten mit den Ergebnissen der zuvor beschriebenen Modellrechnungen ist in Abschnitt 7.2 dargestellt.

7.1.4 Ergebnisse der GFV/Phrealog-Geschwindigkeitsmessungen

Die Bestimmung von Richtung und Geschwindigkeit der Grundwasserfließrichtung am Untersuchungsstandort erfolgte in zwei Etappen. Die erste Etappe (Juli 2005) erfolgte vor, die zweite Etappe (Dezember 2005) unmittelbar nach dem Einbringen der Fluxmeter-Passivsammereinheiten und der Keramikdosimeter. Die Ergebnisse der GFV-Messungen für den mittleren Aquiferbereich der beiden Messkampagnen sind in der Abbildung 40, die Ergebnisse für den unter dem glazilimnischen Zwischenstauer befindlichen Aquiferbereich in der Abbildung 41 dargestellt. Die ermittelten Fließrichtungen für die jeweilige Messstelle (als Pfeile dargestellt, Richtungsangabe mit Gradzahl unter dem Messstellennamen) ergeben sich aus der Vektoraddition der vier Messbereiche im Filterrohr der Messstelle (vgl. Abschnitt 4.7.3). Die berechnete mittlere Filtergeschwindigkeit ist ebenfalls unter dem Messstellennamen angegeben.

Das Fließverhalten im Dezember 2005 hat sich gegenüber dem im Juli 2005 geändert. Zunächst fällt auf, dass die Fließgeschwindigkeiten deutlich zurückgegangen sind, in der Summe fast um zwei Drittel gegenüber den Geschwindigkeiten in Juli (vgl. auch Tabelle 14). Vereinzelt traten im Dezember in einigen Messtiefen auch höhere Geschwindigkeiten auf, was durch eine Änderung oder Aktivierung von Fließpfaden bedingt sein kann.

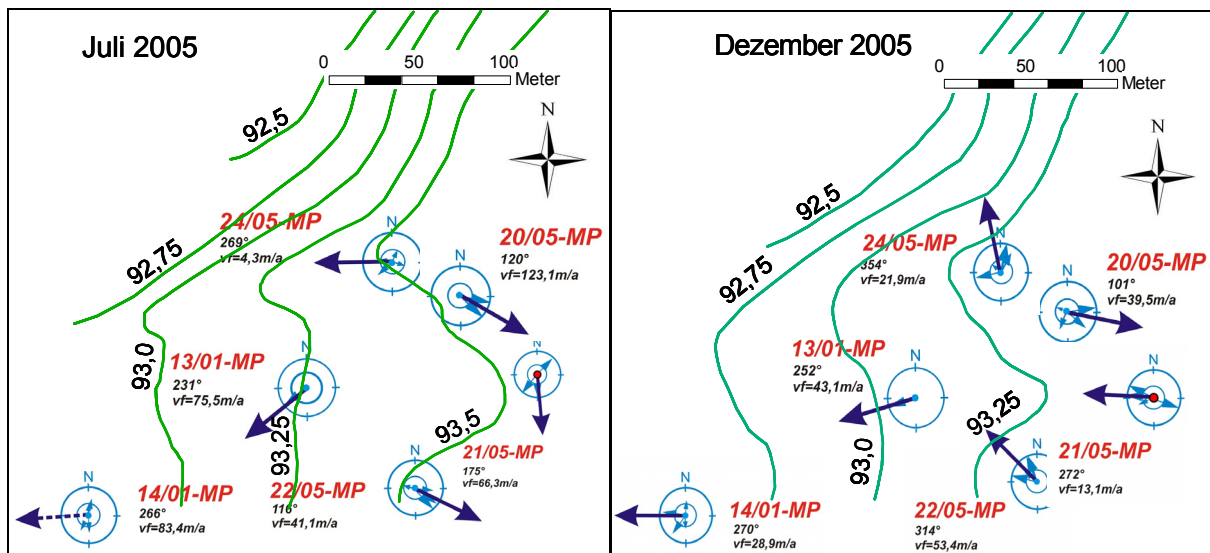


Abbildung 40: Ergebnisse der GFV-Geschwindigkeitsmessungen vor Beginn (Juli 2005) und unmittelbar nach der Passivsammereinbringung (Dezember 2005) und Hydroisohypsen der jeweiligen Stichtagsmessungen für den mittleren Grundwasserleiterbereich

Durch die geringeren Fließgeschwindigkeiten zeigt sich in einigen Messreihen ein deutlich wechselhafteres Fließverhalten gegenüber den Messungen im Juli, insbesondere im oberflächennahen Aquiferbereich (24/05-OP, 22/05-OP, 13/01-OP, vgl. Tabelle 14).

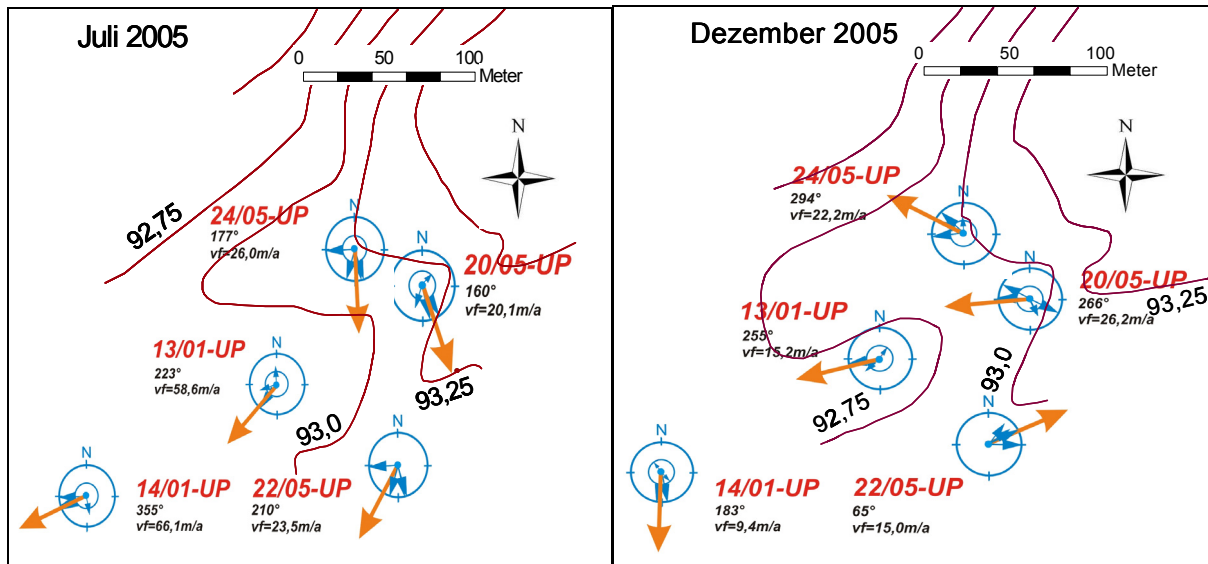


Abbildung 41: Ergebnisse der GFV-Geschwindigkeitsmessungen vor Beginn (Juli 2005) und unmittelbar nach der Passivsammlereinbringung (Dezember 2005) und Hydroisohypsen der jeweiligen Stichtagsmessungen für den unteren Grundwasserleiterbereich

In der Messstellengruppe 24/05 ist deutlich eine Richtungsumkehr von einer westlichen (mittlerer Grundwasserleiterbereich) bis südlichen Fließrichtung (unterer Grundwasserleiterbereich) im Juli zu einer nördlichen (mittlerer Grundwasserleiterbereich) bis westlichen Richtung (unterer Grundwasserleiterbereich) im Dezember zu beobachten. Die Fließrichtung dreht sich somit in dieser Messstellengruppe innerhalb dieser beiden Messkampagnen um ca. 45° entgegen des Uhrzeigersinns. Die Messergebnisse der Messstellengruppe 12/98 (nicht dargestellt) können nur als Indiz gewertet werden: aufgrund des schlechten Filterrohrzustands sind die Messungen beeinträchtigt und Messungen konnten auch jeweils nur in einer Messtiefe durchgeführt werden. Als insgesamt fließrichtungstabil können die Messstellengruppen 13/01, 14/01 und 20/05 gewertet werden.

Aus den Fließrichtungspfeilen des mittleren und unteren Grundwasserleiterbereiches, als auch aus den Strombahnen, die von Hydroisohypsenplänen abgeleitet werden können, lässt sich die Existenz einer Wasserscheide im unmittelbar abstromigen Untersuchungsgebiet erkennen. Eine besondere Rolle spielt dabei die im Rahmen dieser Untersuchungen neu errichtete Grundwassermessstellengruppe 24/05, deren Fließrichtung sich je nach Verlagerung der Wasserscheide ändert. Diese auch im Rahmen des Standort-Grundwassermonitorings mithilfe von Drucksonden und Datenloggeraufzeichnungen postulierte Wasserscheide hat unmittelbare Auswirkungen auf die Ausbildung der Kontrollebenen, die für Stoffstrombilanzierung benötigt werden. Eine vertikal-planare Ausbildung der Kontrollebenen, wie im ursprünglichen Untersuchungsansatz geplant, war damit nicht mehr möglich.

In der nachfolgenden Tabelle 14 sind die gemessenen Grundwasserfließrichtungen und die aus den Bohrlochparametern errechneten Fließ- und Abstandsgeschwindigkeiten der GFV-Messungen für die einzelnen Grundwassermessstellen dargestellt.

Tabelle 14: Fließrichtungen und Mittelwerte der Fließ- und Abstandsgeschwindigkeiten der beiden Messkampagnen mit dem GFV-Messsystem

Messkam-pagne	04.-07.Juli.2005					05.-21.Dezember 2005				
Grundwasser-mess-stelle	Mess-dauer [min.]	Mittlere Fließ-richtung g [°]	V _{F,mittel} [m/s]	V _{F,mittel} [m/a]	V _{A,mittel} [m/a]	Mess-dauer [min.]	Mittlere Fließ-richtung g [°]	V _{F,mittel} [m/s]	V _{F,mittel} [m/a]	V _{A,mittel} [m/a]
6/98-MP	keine Messung möglich					keine Messung möglich				
6/98-MP	keine Messung möglich					keine Messung möglich				
12/98-OP	keine Messung					135	353	3,5E-07	11,0	54,8
12/98-UP	keine Messung					753	142	3,6E-08	1,1	5,6
13/01-OP	keine Messung möglich					270	137	3,8E-07	11,9	59,3
13/01-MP	572	231	2,4E-06	75,5	377,5	646	252	1,4E-06	43,1	215,7
13/01-UP	140	223	1,9E-06	58,5	292,6	236	255	4,8E-07	15,1	75,7
14/01-OP	keine Messung möglich					785	260	8,6E-07	27,2	136,1
14/01-MP	142	266	2,6E-06	83,3	416,5	250	270	9,1E-07	28,8	144,2
14/01-UP	135	246	2,1E-06	66,0	330,1	231	182	3,0E-07	9,4	47,2
20/05-MP	141	120	3,9E-06	123,0	615,2	919	101	1,3E-06	39,5	197,5
20/05-UP	123	160	6,4E-07	20,1	100,4	206	266	8,3E-07	26,2	131,1
21/05-MP	188	175	2,1E-06	66,3	331,5	851	272	4,1E-07	13,0	65,2
22/05-OP	228	345	1,6E-07	4,9	24,5	244	180	8,6E-07	27,2	135,8
22/05-MP	519	116	1,3E-06	41,1	205,3	827	314	1,7E-06	53,4	266,9
22/05-UP	146	210	7,4E-07	23,4	117,2	171	65	4,7E-07	15,0	74,9
24/05-OP	115	166	5,3E-06	165,9	829,4	197	210	1,6E-06	49,7	248,5
24/05-MP	431	269	1,4E-07	4,3	21,7	880	354	6,9E-07	21,9	109,4
24/05-UP	141	177	8,2E-07	26,0	129,9	183	294	7,0E-07	22,2	111,1
	Mittel	208		Mittel	291,7	Mittel	229,8		Mittel	122,3
	+/-			+/-		+/-			+/-	
	[%]	31,2%		[%]	80,7	[%]	36,7%		[%]	60,6

Eine detaillierte Darstellung der Ergebnisse der Einzelmessungen befindet sich im Anhang.

Aufgrund der im Untersuchungsgebiet postulierten Wasserscheide zeigen sich zwei generelle Abstromrichtungen. Während im südlichen Teil eine westlich bis südliche geprägte Richtung zu verzeichnen ist, dominiert im nordwestlichen Bereich des Untersuchungsgebietes eine westlich bis nordwestlich gerichtete Strömung, die wiederum stark von der saisonal bedingten Lage der Wasserscheide beeinflusst wird. Systematische Unterschiede zwischen dem mittleren und dem unteren Grundwasserleiterbereich sind anhand der Untersuchungsergebnisse nicht festzustellen.

7.1.5 Ergebnisse der modifizierten Fluidloggings

Die messstellen- und testzeitspezifischen Auswertintervalle für die Grundwassermessstellen 13/01 OP, 13/01 UP, 14/01 OP, 20/05 MP, 20/05 UP und 21/05 MP entsprechend des in Abschnitt 6.4 beschriebenen Vorgehens sind in Tabelle 15 dargestellt. Die ermittelten Abstandsgeschwindigkeiten in diesen Messstellen sind in Tabelle 16 dargestellt.

Tabelle 15: Messstellen- und testzeitspezifisches Auswertintervall

Datum	Auswerte-intervall [min]	Datum	Auswerte-intervall [min]	Datum	Auswerte-intervall [min]
13/01 OP		14/01 OP		20/05 UP	
25.07.2005	300	05.09.2005	300	24.01.2006	400
05.09.2005	300	26.09.2005	400	30.01.2006	400
24.10.2005	300	24.10.2005	300	29.03.2006	300
14.11.2005	400	14.11.2005	300	21/05 MP	
05.12.2005	400	05.12.2005	400	24.01.2006	400
12.12.2005	300	12.12.2005	300	30.01.2006	400
02.01.2006	400	02.01.2006	400	29.03.2006	400
13/01 UP		20/05 MP			
25.07.2005	300	24.01.2006	300		
12.09.2005	300	30.01.2006	300		
02.01.2006	400	29.03.2006	300		

Tabelle 16: Ermittelte Abstandsgeschwindigkeit in den Grundwassermessstellengruppen 13/01, 14/01 20/05 und 21/05 mit Angabe der Messtiefe

Datum	v_a [m/a]	σ [m/a]	Datum	v_a [m/a]	σ [m/a]	Datum	v_a [m/a]	σ [m/a]
13/01 OP (Messtiefe 5,5 m)			14/01 OP (Messtiefe 5,5 m)			20/05-UP (Messtiefe 27,5 m)		
25.07.2005	483,0	392,3	05.09.2005	476,1	410,5	24.01.2006	285,7	103,55
05.09.2005	380,2	295,0	26.09.2005	217,5	115,5	30.01.2006	162,1	47,3
24.10.2005	317,3	155,5	24.10.2005	229,1	80,0	29.03.2006	278,4	90,1
14.11.2005	281,9	168,6	14.11.2005	383,4	174,5	21/05-MP (Messtiefe 12,4 m)		
05.12.2005	120,0	67,1	05.12.2005	331,9	253,4	24.01.2006	128,0	20,8
12.12.2005	178,2	24,7	12.12.2005	247,1	73,7	30.01.2006	240,1	47,3
02.01.2006	76,8	83,1	02.01.2006	225,8	108,8	29.03.2006	163,8	50,0
13/01 UP (Messtiefe 27,5 m)			20/05-MP (Messtiefe 13,5 m)					
25.07.2005	254,4	409,8	24.01.2006	548,5	258,6			
12.09.2005	282,7	425,9	30.01.2006	640,9	535,2			
02.01.2006	23,1	9,4	29.03.2006	494,9	339,7			

Insbesondere die Messstellen 13/01 OP und 14/01 OP zeigen in der Abstandsgeschwindigkeit eine deutliche saisonale Komponente während der halbjährigen Messperiode (vgl. Abbildung 42).

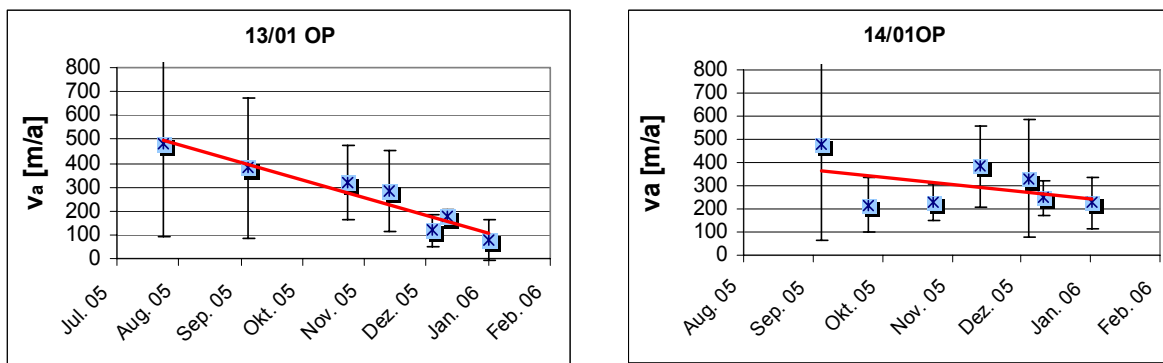


Abbildung 42: Abstandsgeschwindigkeiten und Trend (lineare Regression) an den Messstellen 13/01 OP und 14/01 OP

In der Messstelle 13/01 ist ebenfalls ein fallender Geschwindigkeitstrend erkennbar, obwohl hier nur drei Messwerte vorliegen. Die ermittelten Abstandsgeschwindigkeiten der Messstellen, die zwischen Dezember 2005 und März 2006 untersucht wurden, zeigen zum Teil einen steigenden Trend bei insgesamt höheren Abstandsgeschwindigkeiten im Januar.

7.2 Vergleichende Bewertung der Ergebnisse der Geschwindigkeitsuntersuchungen

Eine direkte Vergleichbarkeit der beiden unterschiedlichen Geschwindigkeitsmessverfahren im Feld ist aufgrund der zeitlichen Durchführung und der jeweils erforderlichen apparativen Ein- und Ausbau- sowie Ruhephasen nur eingeschränkt möglich. Mit einer zeitlichen Verschiebung von 20 bis 30 Tagen ist ein jeweils saisonal eingeordneter Vergleich der Geschwindigkeiten der beiden eingesetzten Verfahren über den gesamten Untersuchungszeitraum bei den Messstellen 13/01 UP und 20/05 MP möglich. Bei der Messstelle 13/01 UP betragen die Abstandsgeschwindigkeiten im Juli bei der GFV-Messung ca. 292 m/a und beim modifizierten Fluidlogging ca. 255 m/a. Anfang Dezember betrug die Abstandsgeschwindigkeit für diese Messstelle ca. 76 m/a (GFV-Messung) und Anfang Januar ca. 23 m/a (modifiziertes Fluidlogging, vgl. Abbildung 43). Diese Ergebnisse lassen sich als saisonaler Trend von 250 – 300 m/a in den Monaten Juli bis September 2005 bis zu stark reduzierten Abstandsgeschwindigkeiten im Bereich von 30 bis 70 m/a in den Wintermonaten interpretieren. Dieser Trend ist auch in der Messstelle 13/01 OP zu beobachten.

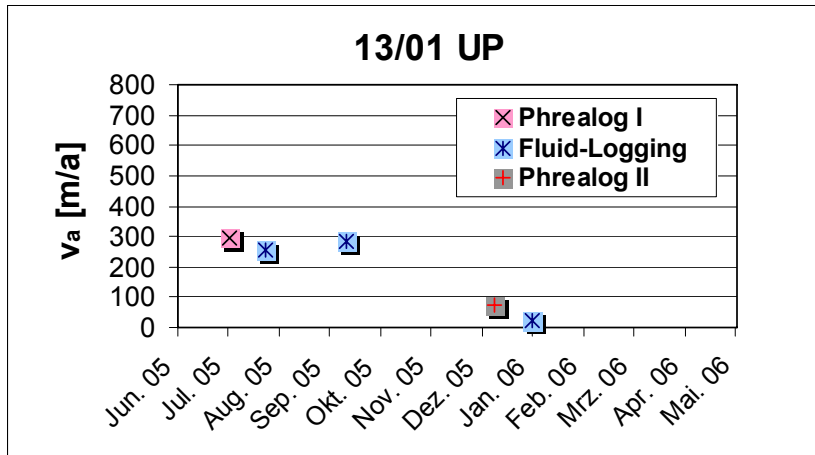


Abbildung 43: Abstandsgeschwindigkeiten Fluidlogging und GFV-Messung (Phrealog-Kampagne I und II) an der Messstelle 13/01 UP

In den Messstellen 20/05 MP und 21/05 MP wurden die modifizierten Fluidloggings ab Januar 2006 durchgeführt. Abbildung 44 zeigt die beiden Phrealog/GFV-Messungen mit einem vermuteten abfallenden Trend ohne weitere Stützstellen aus Fluidlogging Messungen wie z.B. bei der Messstelle 13/01 Up (Abbildung 43) sowie einen Anstieg der Abstandsgeschwindigkeiten im Februar aus den Fluidloggings.

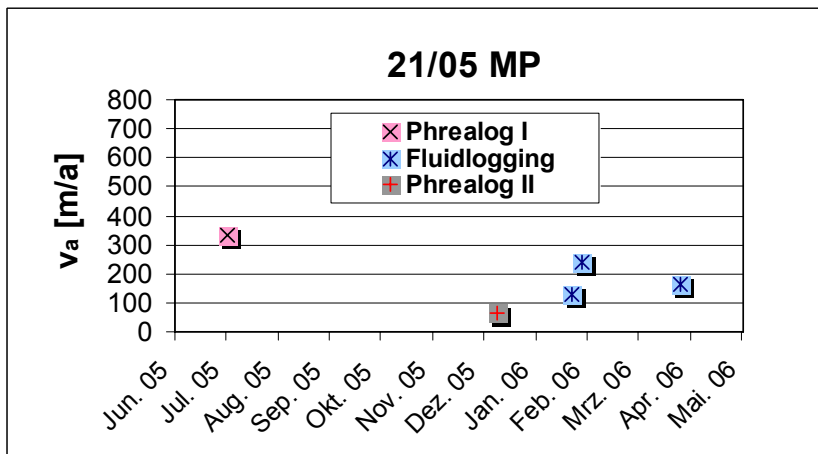
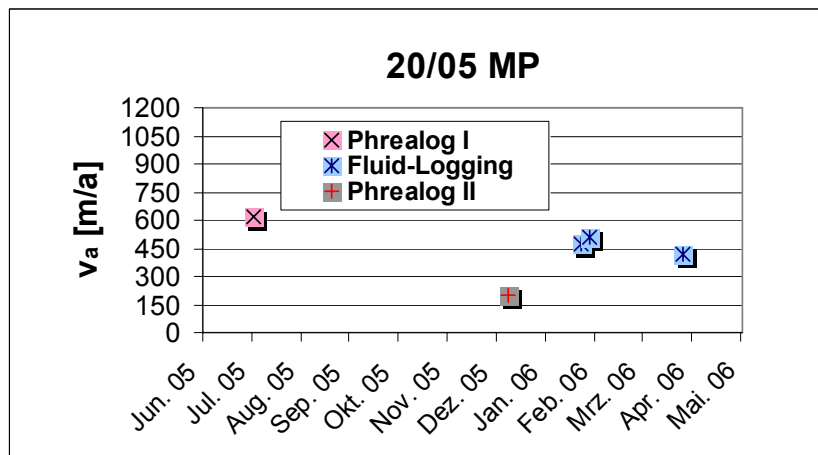


Abbildung 44: Abstandsgeschwindigkeiten Fluidlogging und GFV-Messung (Phrealog-Kampagne I und II) an den Messstelle 20/05 MP und 21/05 MP

Die beiden vorher beschriebenen Trendergebnisse zu den Geschwindigkeiten im Untersuchungsgebiet werden durch die parallel in den Messstellengruppen 13/01 und 14/01 betriebenen Datenloggeraufzeichnungen der Grundwasserstände unteretzt. Das Absinken der Fließgeschwindigkeiten im Untersuchungsgebiet korrespondiert offensichtlich mit einem Absinken der Grundwasserstände. Abbildung 45 zeigt beispielhaft den Verlauf des Grundwasserspiegels in der Messstellengruppe 13/01 sowie die Zeitpunkte der beiden Phrealog-Messkampagnen. Nach der zweiten Phrealog-Kampagne ist bereits ein Wiederanstieg des Grundwasserspiegels zu beobachten. Diese Beobachtung korrespondiert mit dem Ansteigen der Fließgeschwindigkeiten im Versuchsfeld (vgl. Abbildung 44)

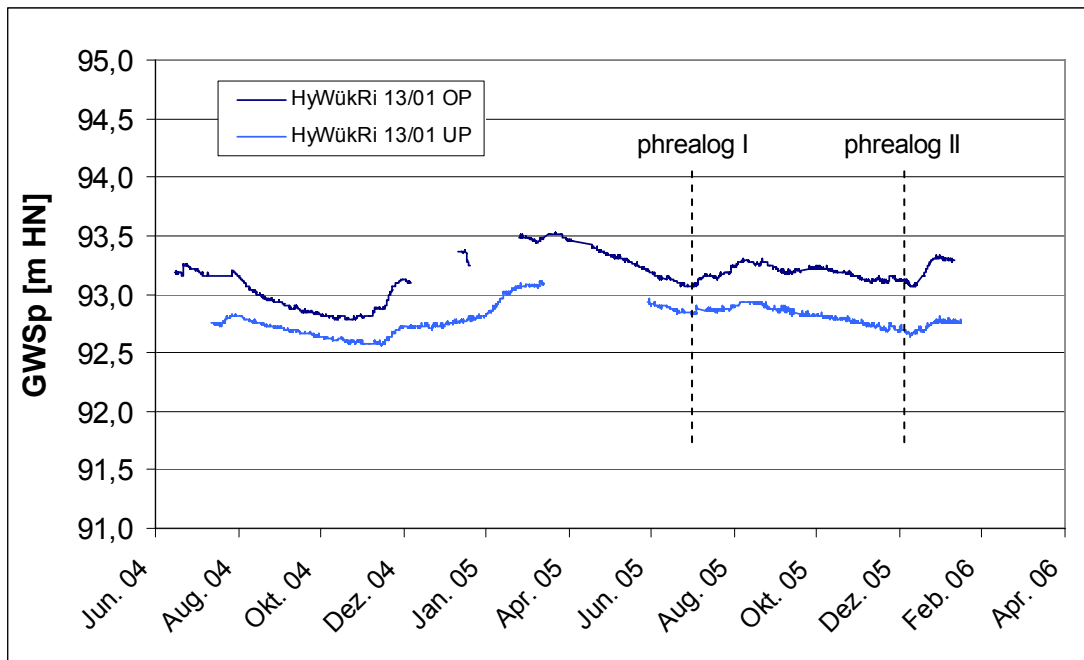


Abbildung 45: Verlauf des Grundwasserspiegels in der Messstellengruppe 13/01 (oberer und unterer Filterbereich) mit Darstellung der Zeitpunkte der beiden GFV/Phrealog-Kampagnen

Abbildung 46 zeigt den Gesamtvergleich aller Geschwindigkeitsuntersuchungen anhand eines Box-Whisker-Plots. Zunächst lässt sich für die Felduntersuchungen (in den letzten drei Datenreihen dargestellt) ein generell abnehmender Trend von der GFV/Phrealog-Kampagne I über die modifizierten Fluidloggings zur GFV/Phrealog-Kampagne II beobachten, der saisonal bedingt und durch Einzelmessungen, wie oben ausgeführt, bestätigt ist. Bei dem Vergleich der Feld- mit den numerischen Modelluntersuchungen zu den Geschwindigkeiten scheint die größte Übereinstimmung hinsichtlich Mittel-, Median- und 90-Perzentilwerte bei dem Matérn- und dem sphärischen Korrelationsmodell zu liegen. Diese beiden Korrelationsmodelle liefern damit die höchste Aussagegenauigkeit hinsichtlich der Streubreite der Abstandsgeschwindigkeiten. Die 10- und die 25-Perzentilwerte sind jedoch bei allen Modellen als zu niedrig zu bewerten. Hier wäre ein „Abschneiden“ von Bereichen mit geringen Durchlässigkeiten erforderlich gewesen (vgl. Abschnitt 7.1.2). Insbesondere beim Median und den Geschwindigkeitsmaxima ist bei den beiden favorisierten Korrelationsmodellen die größte Übereinstimmung festzustellen. Da die Modelluntersuchungen ohne Saisonkomponente durchgeführt wurden, ist jedoch nur der Vergleich mit der GFV/Phrealog-Kampagne I möglich.

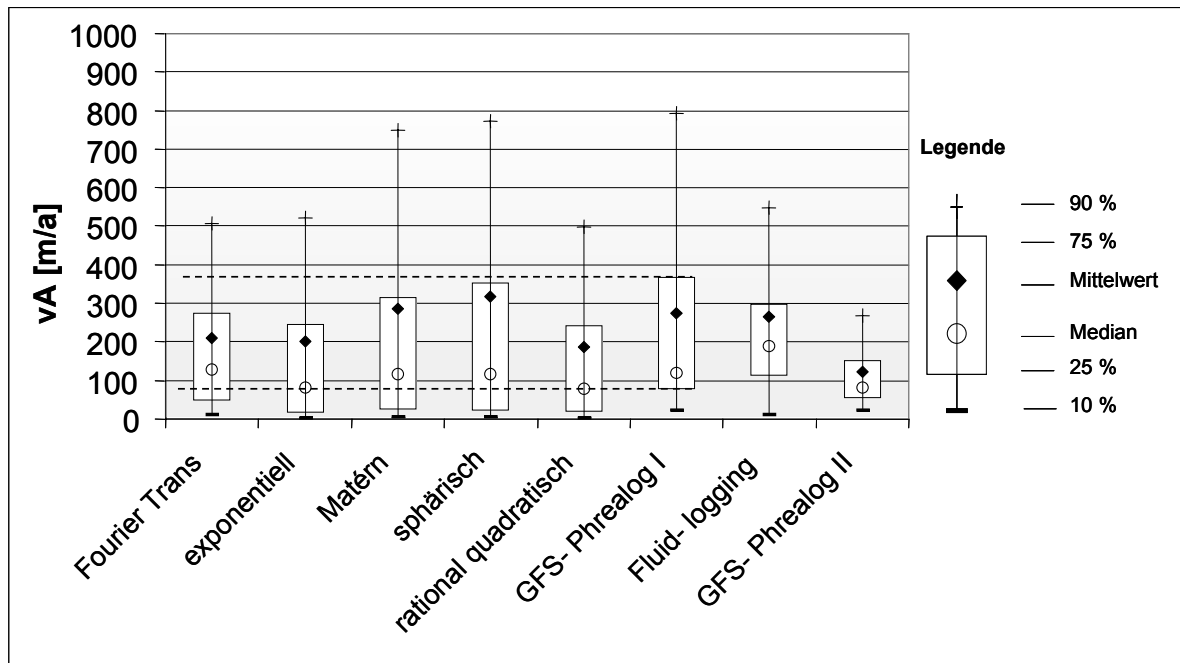


Abbildung 46: Box-Whisker-Plot der verwendeten Modell- und Feldmethoden zur Geschwindigkeitsuntersuchung

Die Ergebnisse der modellgestützten Geschwindigkeitsuntersuchungen zeigen eine ähnliche Streubreite wie die Ergebnisse der Felduntersuchungen. Maxima von bis zu 800 m/a sind in beiden Untersuchungsverfahren erkennbar. Die Vermutung von bevorzugten Fließwegen scheint daher berechtigt. Insgesamt ist die Streubreite der Fließgeschwindigkeiten und damit auch der Volumenströme als hoch einzustufen.

7.3 Ableitung eines Kontrollebenenvorschlags aus den Felduntersuchungen

Aus den Ergebnissen der Geschwindigkeits- und Fließrichtungsuntersuchungen sowie der Hydroisohypsenpläne für Juli und Dezember 2005 wurde ein Kontrollebenenvorschlag für den mittleren und unteren Grundwasserleiterbereich abgeleitet. Dieser ist in der Abbildung 47 dargestellt. Die Kontrollebenen sind dabei linienhaft dargestellt, sind aber als lotrechte Projektion bis zum tertiären Liegendstauer zu verstehen. Bei lotrechten Kontrollebenen ist zu beachten, dass sie die Grundwasserströmungsverhältnisse nur unter der Annahme einer horizontal-ebenen Parallelströmung wiedergeben können. Ab- oder aufwärts gerichtete Druckgradienten und damit verbundene Stoffbewegungen werden damit nicht repräsentiert. In der Praxis wird diese Annahme jedoch sehr häufig getroffen. Der oberste der drei Grundwasserleiterbereiche konnte aufgrund der nicht repräsentativen Messergebnisse der Geschwindigkeitsuntersuchungen nicht abgedeckt werden.

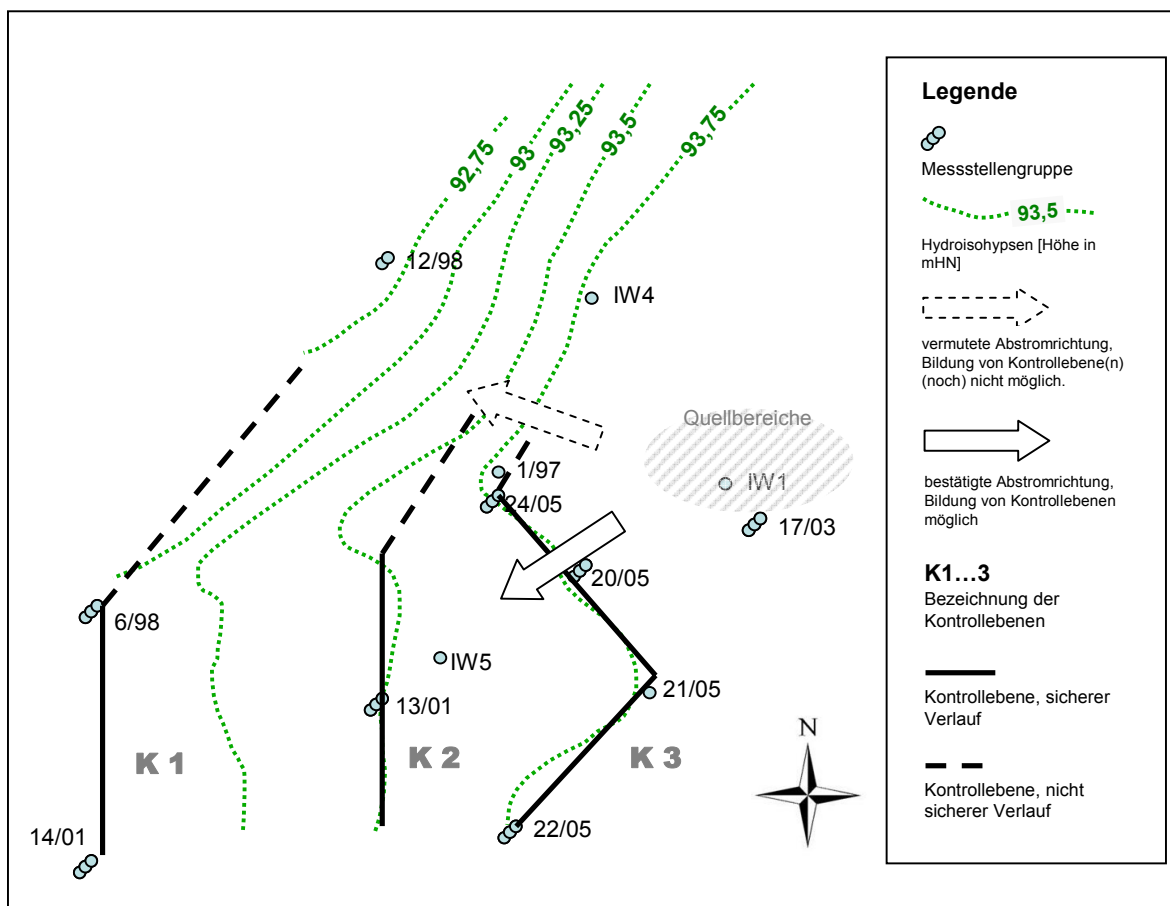


Abbildung 47: Am vorhandenen Messstellennetz und der Hydrodynamik abgeleitete Kontrollebenen K1 – K3 (Draufsicht)

Wie aus der Darstellung ersichtlich, existieren noch unsichere Bereiche des Abstroms, die derzeit nicht ausreichend mit Grundwassermessstellen abgedeckt sind. Wichtig für die zukünftige Komplettierung der Kontrollebenen im Nordbereich ist die Existenz der Wasserscheide, wie im Abschnitt 7.1.4 erläutert, und das damit verbundene „Abknicken“ der Kontrollebenen.

7.4 Filterwiderstand der Fluxmeter-Passivsammlereinheit

Abbildung 48 zeigt die Gegenüberstellung der sich um das Bohrloch einstellenden Abstandsgeschwindigkeiten mit und ohne Passivsammlereinheit bei einer mittleren, durch den Modellpotenzialunterschied eingestellten Abstandsgeschwindigkeit von 80 m/a. Beim Modellszenario ohne Passivsammlereinheit ist eine Erhöhung der Geschwindigkeiten im Ringraum auf 200 - 300 m/a und in der freien Wasserphase des Bohrlochs auf bis zu 120 - 130 m/a zu bemerken. Beim Modellszenario mit Passivsammlereinheit (rechte Bildhälfte) treten Ringraumgeschwindigkeiten zwischen 20 und 180 m/a und Geschwindigkeiten von 20 – 40 m/a innerhalb der Passivsammlereinheit auf.

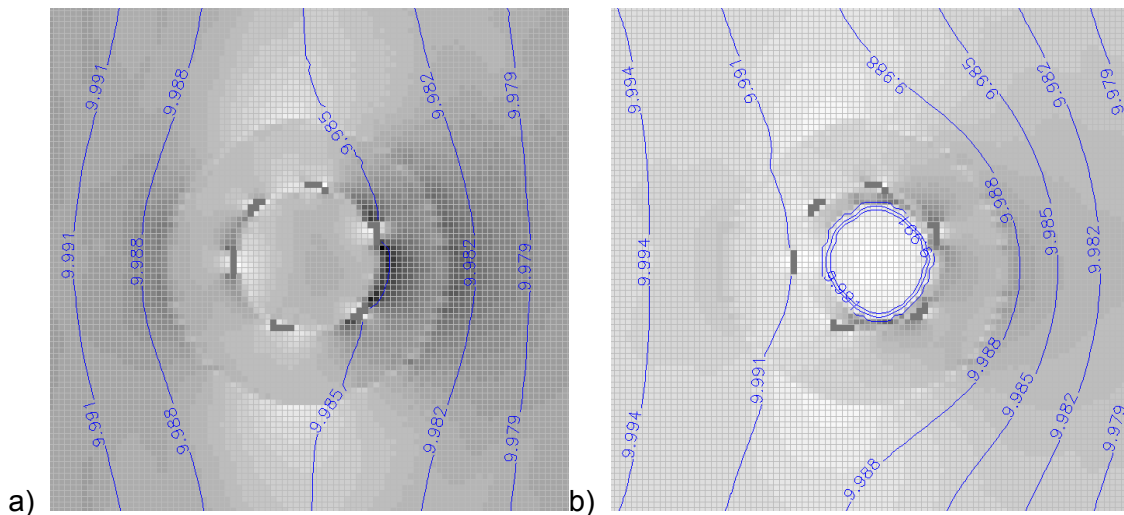


Abbildung 48 a und b: Potenziallinien (Hydroisohypsen) und Geschwindigkeitsverteilung ohne (a) und mit (b) Passivsammlereinheit (Angaben bei den Potenziallinien in cm, dunkle Bereiche geben höhere, helle Bereiche niedrigere Geschwindigkeiten an)

Der Einfluss der Filterstegstellung zur Grundwasserfließrichtung bei den vorliegenden Filterrohren DN 125 und den Angaben gemäß Tabelle 4 wurde mithilfe einer Szenarioanalyse von 2 verschiedenen Steganordnungen überprüft.

Mithilfe des Particle-Tracking-Verfahrens PMPATH (CHIANG UND KINZELBACH 2001) wurden Strombahnen in der Bohrlochumgebung um und durch die Passivsammlereinheit bei den beiden gewählten und im Modell als undurchlässige numerische Elemente realisierten Filtersteganordnungen visualisiert (Abbildung 49). Dabei zeigte sich sowohl eine Umströmung der Einheit im Kiesfilter, aber auch eine für die Stoffmassenbestimmung erforderliche Durchströmung der Einheit. Weiterhin ist in der Darstellung die Potenziellinienverformung, die sich bei der Durchströmung des durch Einbauten gestörten Bohrloches einstellt (vgl. Abschnitt 4.3), deutlich zu sehen. Die Filterstegstellung hat dabei keinen erkennbaren Einfluss auf das sich einstellende Strömungsbild. Die Ergebnisse der Szenarioanalyse der Filterstegstellungen und die Ergebnisse hinsichtlich des Filterwiderstandskoeffizienten α_{PSE} sind in Tabelle 17 dargestellt.

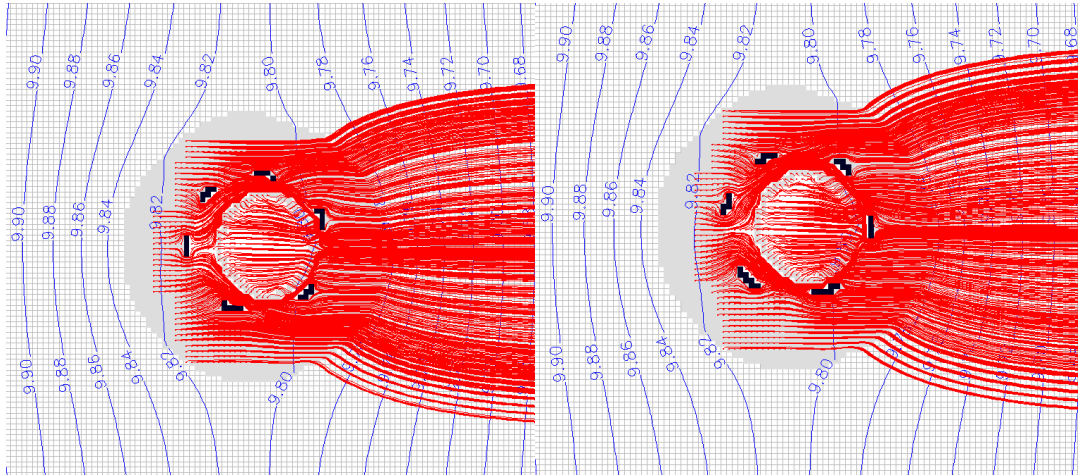


Abbildung 49: Strombahnen und Potenziellinienverformung an der Passivsammlereinheit bei zwei zur Grundwasserfließrichtung verschiedenen Filterstegstellungen

Entsprechend der Ergebnisse der stochastischen Geschwindigkeitsverteilung wurden zur Ermittlung des Filterwiderstandskoeffizienten α_{PSE} sechs Modellszenarien mit unterschiedlichen Filtergeschwindigkeiten berechnet. Die unterschiedlichen Filtergeschwindigkeiten wurden durch Änderungen des Potenzialunterschieds an den Modellrändern eingestellt. Die Geschwindigkeiten innerhalb der Passivsammlereinheit je Modellszenario und Filterstegstellung sind in Tabelle 17 dargestellt.

Tabelle 17: Modellszenarien der Filtergeschwindigkeiten und resultierende Filtergeschwindigkeiten innerhalb der Passivsammlereinheit und errechneter Filterwiderstandskoeffizient α_{PSE}

	Filterstegstellung 1			Filterstegstellung 2		
V_f [m/a]	$V_{f,PSE}$ [m/a]	σ [m/a]	α_{PSE}	$V_{f,PSE}$ [m/a]	σ [m/a]	α_{PSE}
63,12	21,07	2,31	3,00	21,03	2,44	3,00
94,67	31,60	3,80	3,00	31,55	4,29	3,00
157,79	61,64	7,36	2,56	64,94	7,68	2,43
252,46	84,01	9,70	3,01	84,15	9,91	3,00
284,02	94,50	10,92	3,01	93,91	10,22	3,02
315,58	105,00	12,13	3,01	105,11	12,32	3,00
	~ 3,00			~3,00		

Der Zusammenhang zwischen der Filtergeschwindigkeit der Passivsammlereinheit und der Filtergeschwindigkeit im umgebenden Grundwasserleiter ist für die Filterstegstellung 1 in Abbildung 50 dargestellt.

Bei der Überprüfung von Randeffekten durch das in Abschnitt 6.3 beschriebene gröber diskretisierte Modell wurde ein Einfluss des Bohrloches auf die Verformung der Strom- und Potenziellinien in einem Radius von ca. 60 Zentimetern bei einer Gesamtmodelllänge von 7,5 Metern festgestellt. Damit können Randeffekte bei dem feiner diskretisierten Modell ausgeschlossen werden.

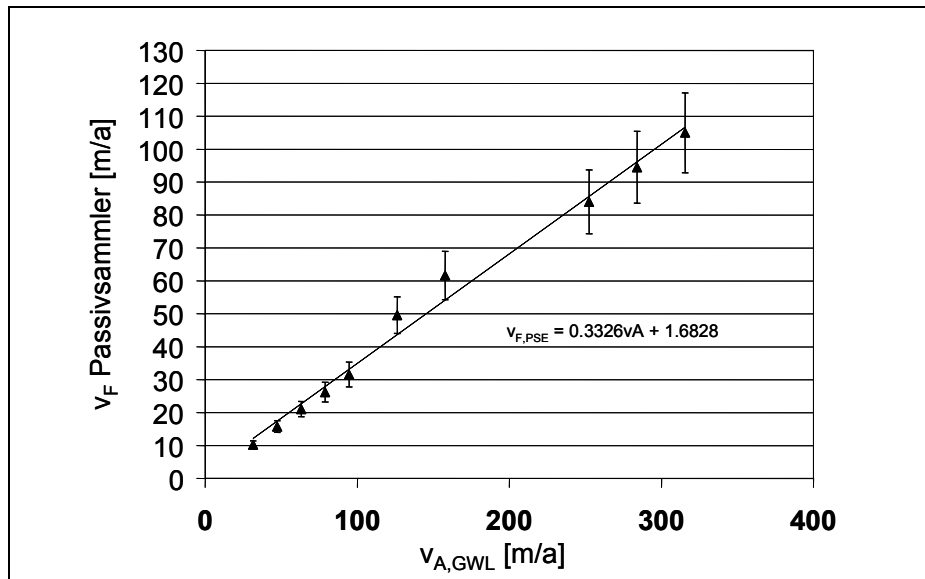


Abbildung 50: Verhältnis von Filtergeschwindigkeit im Grundwasserleiter und Filtergeschwindigkeit in der Passivsammlereinheit im Bohrloch

Im Ergebnis der Modelluntersuchungen kann ausgesagt werden, dass der advective Massenfluss der Passivsammlereinheit auf Basis der Geschwindigkeitsuntersuchungen im numerischen Modell um den Faktor 3 reduziert wird. Damit ist:

$$\dot{m}_A = \alpha_{PSE} \cdot \dot{m}_{PSE}$$

[Gl. 29]

mit $\alpha_{PSE} = 3$.

7.5 Ergebnisse der Voruntersuchungen zum Fluxmeter-Passivsammlermaterial

Zur Eignung des Passivsammlermaterials (=Adsorberpapier) wurden laborative Voruntersuchungen am eingesetzten gaiasafe 987 – Papier vorgenommen. Dabei wurden folgende Aspekte untersucht:

- 1) Wiederfindung von Einzelsubstanzen nach Aufgabe einer Standardkonzentration im Gemisch und anschließender Extraktion
- 2) maximale Beladungskapazität $m_{PSE,MAX}$ und der Beladungsverlauf des Adsorberpapiers an einer dem Standort-Grundwasser entsprechend zusammengesetzten Probe

Für die Voruntersuchungen wurden als typische Vertreter für die Standortverhältnisse Naphthalin, 2-Methylnaphthalin, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren und Pyren als Repräsentanten eingesetzt, da diese im Grundwasser des Standortes in vergleichsweise hohen Konzentrationen nachgewiesen wurden.

7.5.1 Wiederfindung

Vor dem Feldeinsatz des Passivsammlermaterials in der Fluxmeter-PSE wurden Wiederfindungen an definierten, aber in der Zusammensetzung standortnahen Konzentrationsverhältnissen untersucht. Zunächst wurden die o.g. Verbindungen in Methanol gelöst, sodass hochkonzentrierte Lösungen entstanden. Diese wurden dann auf mehrere, in Zellulosehülsen befindliche Adsorberpapierstücke (je 0,5 Gramm) gegeben, sodass die zudotierten Gehalte der einzelnen PAK ungefähr den für die Feldversuche erwarteten PAK-Gehalten auf den Passivsammlern entsprachen (siehe Tabelle 18). Da bei dem 2-Methylnaphthalin- und Phenanthrenstandard leichte Verunreinigungen mit 1-Methylnaphthalin bzw. Acenaphthen auftraten, wurden auch diese beiden PAK für die Wiederfindungsmessung berücksichtigt.

Tabelle 18: Konzentrationen der hergestellten Methanolstammlösungen [g/l] und die jeweiligen Zugabemengen zum Adsorberpapier [µl]

Methanollösung [mg/l]	NAP	1-MNAP	2-MNAP	ACE	FLN	PHE	ANT	PY
Lösung 1	20105	122,64	12523	8708	2618	1370	36,65	526
Lösung 2	19363	91,64	12190	9870	2446	1314	17,33	522
Dotierung [µl]	166	118	118	64	93	132	132	134

Insgesamt wurden ca. 5,5 mg PAK zugegeben (siehe Tabelle 18). Die Zellulosehülsen wurden danach mitsamt dem Adsorberpapier in eine Soxhletapparatur überführt und insgesamt 18 Stunden extrahiert. Die Vorgehensweise der Aufarbeitung und Extraktion der PAK-Gehalte auf dem Adsorberpapier ist in Abschnitt 6.7 dargestellt. Die mittleren Wiederfindungsraten der einzelnen Substanzen sind in Tabelle 19 zusammengestellt.

Tabelle 19: Wiederfindung der Einzelsubstanzen

Substanz	Originalgehalte [µg/AP]	Mittelwert der Wiederfindung [%]	σ [%]
NAP	3200 - 3300	97	5,7
1-MNAP	10-15	103	17,7
2-MNAP	1400-1500	96	6,8
ACE	550-650	105	7,2
FLN	230-260	82	7
PHE	170-190	60	4,1
ANT	2-4	33	5,8
PY	69-71	31	0,7

Anhand der Ergebnisse ist erkennbar, dass die niedrigkondensierten Substanzen Naphthalin, 1- und 2-Methylnaphthalin, sowie das Acenaphthen nahezu vollständig wieder von dem Passivsammler extrahiert werden konnten. Die vergleichsweise hohe Standardabweichung beim 1-Methylnaphthalin ist höchstwahrscheinlich auf die sehr geringe zudotierte Menge zurückzuführen.

Im Vergleich zu den genannten PAK sorbieren Fluoren und Phenanthren besser an dem Adsorberpapier, weshalb sie nur noch zu knapp 82% und 60% nachweisbar sind. Anthracen

und Pyren sind nach der Soxhletextraktion nur noch zu circa 30 Prozent nachweisbar. Neben der schlechteren Desorbierbarkeit ist der Hauptgrund für diese im Verhältnis zu den anderen Substanzen schlechteren Wiederfindungen in den sehr geringen Originalgehalten zu suchen.

7.5.2 Beladungskapazität und Beladungsverlauf

Ziel der Beladungsversuche war, die maximale Beladungskapazität des später im Feld eingesetzten Passivsammlers zu ermitteln und Informationen über den Beladungsverlauf und eine eventuell auftretende Desorption von Verbindungen zu erhalten.

Für den Versuch wurden im Vorfeld mehrere Flaschen wässriger Stammlösungen hergestellt (Tabelle 20) und mit einem Gramm Natriumazid pro Liter vergiftet, um einen biologischen Abbau der PAK während der Lagerung zu vermeiden. Je nach PAK-Konzentration der verwendeten Lösung wurden dann 200 bis 250 ml der definierten Stammlösung abgenommen und mit destilliertem Wasser auf einen Liter aufgefüllt, sodass die Ausgangsschüttellösung insgesamt 5-6 mg/l (Summe PAK) enthielt. Um einen biologischen Abbau der PAK während der Schüttelphase zu vermeiden, wurde das Schüttelwasser zusätzlich mit 0,8 g/l Natriumazid vergiftet. Insgesamt wurden zwei parallele Schüttelansätze hergestellt, um die Reproduzierbarkeit des Versuches zu dokumentieren. Die mittleren Startkonzentrationen der Schüttelflaschen sind in Tabelle 20 zusammengestellt.

Tabelle 20: Zusammensetzung der Stammlösung und mittlere Startkonzentration der 6 PAK in den Schüttelflaschen

	NAP	2-MNAP	ACE	FLN	PHE	PY
Mittelwert C_{Stammlsg.} [µg/l]	15233 ± 5102	5361 ± 494	1873 ± 182	711 ± 172	446 ± 103	200 ± 56
Mittelwert C_{Start} [µg/l]	3171 ± 775	1160 ± 244	512,6 ± 108,0	185,0 ± 21,7	145,0 ± 36,5	45,6 ± 11,4

Zu jedem dieser beiden Ansätze wurden 0,5 Gramm Adsorberpapier hinzugegeben. Die Flaschen wurden dann bei 10 Grad Celsius und 175 Umdrehungen pro Minute im Rotationsschüttler mehrere Tage geschüttelt, bis die Flaschen gewechselt und das Adsorberpapier in eine neue Flasche mit dotiertem Wasser in gleicher Ausgangskonzentration umgehängt wurde.

Die Bestimmung der Anfangs- und Endgehalte der einzelnen Schüttellösungen erfolgte direkt durch eine Dreifachmessung. Dafür wurden 1,8 Milliliter der Schüttelwasserproben vor und nach Zugabe des Adsorberpapiers aus den Flaschen entnommen, in 2-Milliliter-Vials überführt und direkt in das HPLC-Gerät zum Messen gegeben. Die Differenz aus beiden Werten ergab dann die aus dem Wasser sorbierte PAK-Menge. Die Adsorberpapiere wurden so lange in eine neue Flasche mit dotiertem Wasser überführt, bis anhand der Werte abzusehen war, dass keine größeren PAK-Mengen mehr sorbiert wurden und man davon ausgehen konnte, dass die volle Beladungskapazität erreicht war.

In Tabelle 21 sind die Differenzen der Start- und Endkonzentrationen im Wasser für die parallelen Schüttelansätze dargestellt. Es ist zu erkennen, dass Naphthalin nach Zugabe der Passivsammler zur vierten Flasche mit dotiertem Wasser teilweise wieder desorbiert wird. Es wird damit offensichtlich von den besser sorbierenden Verbindungen aus der Papiermatrix verdrängt. Dabei ist zu beachten, dass die Ausgangskonzentrationen für die Schüttelversuche

wesentlich höher als die Konzentrationen im Grundwasser des Standortes waren. Für die im Feld zu planenden Expositionszeiten wurde aber dennoch eine ausreichende Sicherheitsreserve gegen die Gefahr der Desorption vorgesehen (20 – 30 Prozent der maximalen Beladungskapazität), da unter den realen Standortbedingungen auch weitere Verbindungen am Beladungsprozess teilnehmen, die in den Vorversuchen nicht untersucht wurden.

Tabelle 21: Differenzen aus den Start- und Endkonzentrationen der Flaschen des ersten und zweiten Schüttelansatzes, sowie die zugehörigen Schüttelzeiten

Versuch 1								Schüttelzeit der jeweil. Flasche
PAK [µg]	NAP	2-MNAP	ACE	FLN	PHE	PY	Summe	[Tage]
Flasche 1	2073	965	456	156	147	44	3841	1
Flasche 2	2582	1285	574	187	166	38	4833	2
Flasche 3	1294	953	449	165	151	42	3055	3
Flasche 4	-118	510	369	131	102	36	1031	3
Flasche 5	-766	344	371	169	138	31	287	11
Flasche 6	-104	319	114	99	102	42	572	3
Flasche 7	-291	241	107	139	622	24	282	4
Summe	5067	4057	2220	808	704	191	13901	Gesamt: 27
Versuch 2								
PAK [µg]	NAP	2-MNAP	ACE	FLN	PHE	PY	Summe	
Flasche 1	2076	943	438	149	148	44	3797	1
Flasche 2	2469	1215	569	191	161	32	4637	2
Flasche 3	1327	920	425	135	126	38	2970	3
Flasche 4	-116	463	338	130	139	44	998	3
Flasche 5	-822	340	384	164	156	26	249	11
Flasche 6	-175	212	80	104	72	48	342	3
Flasche 7	-301	215	102	133	57	17	222	4
Summe	4933	3881	2153	769	731	184	13215	Gesamt: 27

Insgesamt wurden nach 27 Tagen im Mittel 13,56 (± 0,48) Milligramm PAK auf 0,5 Gramm Adsorberpapier sorbiert. Das entspricht einer Beladung von 2,71 (± 0,10) Gewichtsprozenten. Die vom Hersteller angegebene Beladungskapazität von drei Gewichtsprozenten wurde damit nahezu erreicht.

7.6 Ergebnisse der Passivsammler-Felduntersuchungen

Der Ablauf der Felduntersuchungen mit den beiden passiven Probennahmesystemen lässt sich grob in folgende Arbeitsschritte einteilen, die im Folgenden anhand der durchgeführten Arbeiten demonstriert werden:

- Planung der Expositionszeit für die Fluxmeter-Passivsammlereinheit für den Einsatz im Feld,
- Teufenorientierte Installation des Passivsammler-Gesamtsystems ins Filterrohr der Grundwassermessstelle,
- Entnahme des Passivsammler-Gesamtsystems und Transport der Adsorberpapiere und Keramik-Dosimeter ins Labor,
- Probenvorbereitung, Extraktion und Aufarbeitung der Passivsammlerproben im Labor,
- Analyse der Substanzen mittels Messung am HPLC.

7.6.1 Expositionszeiten der Fluxmeter-Passivsammlereinheiten

Die Planung der Expositionsdauer t_{PLAN} erfolgte unter der Randbedingung, dass die Beladung des Adsorberpapiermaterials nicht mehr als 20 Gew.-% betragen sollte (vgl. Abschnitt 6.3). Daher wurde bei der Ermittlung des Expositionszeitraumes 20 % der Durchflussmenge angesetzt, die der laborativ ermittelten maximalen Beladungskapazität entspricht.

Die entsprechende Beladungsdauer t_{20} lässt sich wie folgt ermitteln:

$$t_{20} = 0,2 \frac{m_{PSE,MAX} \cdot \alpha_{PSE}}{C_{PAK} \cdot v_F \cdot A_{PSE}} \quad [Gl. 30]$$

mit $m_{PSE,MAX} = 54 \text{ mg}$ (ermittelt aus den laborativen Vorversuchen),
 $\alpha_{PSE} = 3$ (aus den numerischen Modellrechnungen),
 $A_{PSE} = 0,0251 \text{ m}^2$.

Da die Beladungsdauer t_{20} einen oberen Grenzwert darstellt und sich im Feld messstellen- und teufenspezifische Beladungsintervalle aus Gründen des hohen Aufwandes der einzelnen Messstellenanfahrten nicht realisieren lassen, erfolgte auf der Basis von t_{20} eine Festlegung des tatsächlichen Beladungszeitraumes t_{PLAN} . Dabei ist

$$t_{PLAN} < t_{20} \quad [Gl. 31]$$

Bei der Planung wurden 3 verschiedene Beladungsintervalle (2, 20 und 60 Tage, vgl. Tabelle 22) gewählt. $V_{t,PLAN}$ und m_{REAL} geben die tatsächliche Durchflussmenge bzw. prozentuale Beladung bei linearem Beladungsverlauf an.

Tabelle 22: Planung der Sammlerexpositionszeit t_{PLAN} auf der Basis der Filtergeschwindigkeitsmessungen, des Filterwiderstandskoeffizienten α_{PSE} und der Sammlergeometrie.

Grundwasser-messstelle	v_F [m/s]	$v_{F,PSE}$ [m/a]	\dot{V}_{PSE} [l/a]	c_{PAK} [µg/l]	V_{MAX} [l]	$V_{20\%}$ [l]	t_{20} [d]	t_{PLAN} [d]	$V_{i,PLAN}$ [l]	m_{REAL} [%]
13/01-MP	2,40E-06	25,2	634	147	368	74	42	20	34,7	9,4
13/01-UP	1,90E-06	20	502	17,9	3017	603	439	60	82,5	2,7
14/01-MP	2,60E-06	27,3	687	3,7	14595	2919	1551	60	112,9	0,8
14/01-UP	2,10E-06	22	555	1,7	31214	6243	4107	60	91,2	0,3
20/05-MP	3,90E-06	41	1031	1128	48	10	3,39	2	5,6	11,8
20/05-UP	6,40E-07	6,7	169	728	74	15	32	20	9,3	12,5
21/05-MP	2,10E-06	22	555	136	396	80	52	20	30,4	7,7
22/05-OP	1,60E-07	1,7	42	3	18000	3600	31085	keine Messung		
22/05-MP	1,30E-06	13,7	344	20	2669	534	567	60	56,5	2,1
22/05-UP	7,40E-07	7,8	196	<0,01	-	-	-	keine Messung		
24/05-OP	5,30E-06	55,7	1401	132	411	82	21	20	76,7	18,7
24/05-MP	1,40E-07	1,5	37	679	78	16	157	60	6,1	7,6
24/05-UP	8,20E-07	8,6	217	848	64	13	2	20	11,9	18,6

Bei der Entnahme der Passivsammlereinheiten wurden bei einigen Adsorberpapieren leichte bis starke Auflösungserscheinungen der Papiermatrix festgestellt (Abbildung 51). Dies betraf Sammelsysteme in zwei vom Schadherd weiter entfernten Messstellenfilterbereichen (13/01 UP in der Kontrollebene 2 sowie 14/01 MP in der Kontrollebene 1). Als mögliche Ursache sind die Aktivität autochtoner Mikroorganismen am Standort und die Nutzung der in der Papiermatrix enthaltenen Zellulosefasern als Substrat für den Energie- bzw. Baustoffwechsel zu sehen.

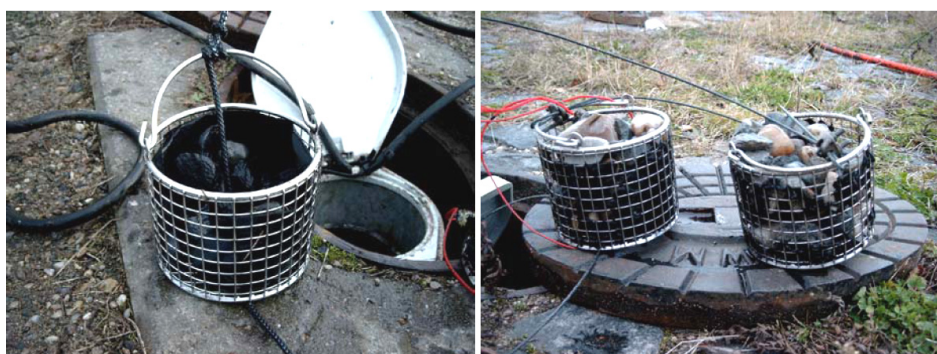


Abbildung 51: Zustand der Passivsammlersysteme an der Messstelle 13/01 UP (linkes Bild) sowie 14/01 MP (rechtes Bild)

Die Papierfasern dieser Passivsammlersysteme wurden ebenso wie die übrigen intakten Sammlerpapier nach Ablauf der messstellenspezifischen Expositionszeit (vgl. Tabelle 22) entnommen und sofort in Gefrierbeuteln luftdicht verpackt. Obwohl durch die teilweise Auflösung weniger Papier für die Analyse zur Verfügung stand, hatte dies keinen sichtbaren Einfluss auf die Auswertung.

7.6.2 Vergleich der Messergebnisse von Fluxmeter-Passivsammlereinheiten, Keramikdosimetern und aktiver Grundwasserprobennahme

Ziel des in diesem Kapitel beschriebenen Vergleichs ist die Untersuchung, ob zeitintegrierende Aussagen der beiden eingesetzten Passivsammler möglich und mit Mittelwerten der aktiven Grundwasserprobennahme vergleichbar sind. Die so gewonnenen Aussagen können dann helfen einzuschätzen, ob passive Sammelsysteme zur Verkürzung der Gefährdungsabschätzung oder von Langzeitmonitoringmaßnahmen im Grundwasser herangezogen werden können (vgl. Abschnitt 4.3.1).

In Tabelle 23 sind für die Messstelle 13/01 MP die Ergebnisse der Analysen der mit aktiver Grundwasserprobennahme mittels Unterwassermotorpumpe ermittelten und von verschiedenen Laboren analysierten Wasserproben aus dem Zeitraum Dezember 2001 bis November 2005, der Mittelwert der Dreifachbestimmung –Keramikdosimeter- sowie die Mittelwerte der Doppelbestimmung der Fluxmeter-Passivsammlereinheit pro Messteufe dargestellt. Bei den Ergebnissen der Keramikdosimeter ist die jeweilige Standardabweichung dargestellt.

Die Konzentrationen der Fluxmeter-PSE wurden durch Umstellung von [Gl. 7] als Quotient aus den jeweils extrahierten substanzspezifischen Stoffmassen und den durch α_{PSE} abgeminderten spezifischen Volumenströmen ermittelt. Die spezifischen Volumenströme über die Fluxmeter-PSE im jeweiligen Untersuchungszeitraum wurden durch lineare Regression aus den vorliegenden Geschwindigkeiten (vgl. Abschnitt 7.1.4 und 7.1.5) ermittelt.

Tabelle 23: Gemessene Konzentrationen und Mittelwerte im Grundwasser der Pumpproben, Keramikdosimeter (Mittelwert der Dreifachbestimmung und Standardabweichung) und der Fluxmeter-Passivsammlereinheit in $\mu\text{g/l}$ an der Messstelle 13/01 MP bei einer Expositionszeit von 20 Tagen

13/01 MP	Pumpproben								K.-Dosimeter		Fluxmeter-PSE		
	17.12.2001	03.03.2003	15.07.2003	30.08.2004	31.08.2004	05.07.2005	01.11.2005	Mittelwert	Mittelwert	σ	Teufe 14,05 m	Teufe 14,25 m	Mittelwert
NAP	24,5	77,9	15,8	82,1	26,6	39,0	21,5	41,1	24,8	8,4	30,1	30,2	30,15
1- MNAP	n.a.	n.a.	n.a.	45,5	n.a.	80,7	98,2	74,8	42,6	13,5	71,1	64,9	68
2- MNAP	n.a.	n.a.	n.a.	<0,007	n.a.	<NWG	n.n.	-	n.n.	-	n.n.	n.n.	-
ACE	158	357	267,2	173,6	11,0	196,8	477,6	234,5	122	34,4	311	275	293
ACY	14,3	<0,5	<0,5	<0,076	13,5	44	2,7	18,6	1,59	-	19	19,4	19,2
FLN	39,5	61,6	47,4	23,3	18,9	8,1	58,2	36,7	17,1	5,1	45,1	37,3	41,2
PHE	23	21,1	8,5	14,3	12,3	4,4	21,9	15,1	7,2	2	25,7	21,1	23,4
ANT	0,13	0,34	0,24	0,22	0,28	0,04	n.n.	0,2	<0,15	-	0,62	0,54	0,6
FTH	0,12	2,15	<0,01	0,096	<0,005	0,26	n.n.	0,7	< 0,15	-	n.n.	n.n.	-
PYR	0,08	<0,01	<0,01	<0,015	<0,015	n.a.	1,5	0,8	< 0,15	-	n.n.	n.n.	-

Die Fluxmeter-Messungen an dieser Messstelle zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Mittelwerten der Pumpproben, vor allem bei 1-Methylnaphthalin und Acenaphthylen, während die Konzentrationen der Keramikdosimeter ungefähr die Hälfte des Mittelwertes der Pumpproben darstellen. Bei Naphthalin liegt der Fluxmeter-Messwert bei 75 % des Mittelwertes der Pumpproben, bei Acenaphthen liegt eine „Überbestimmung“ von ca. 30 % vor. Die Parameter 2-Methylnaphthalin, Fluoranthren sowie Pyren konnten bei dieser Messstelle mit keinem der beiden Systeme nachgewiesen werden, obwohl bei der aktiven Grundwasserprobennahme für diese Parameter vereinzelt Konzentrationen nachgewiesen werden konnten. Anthracen wurde gegenüber der Pumpprobe nur von der Fluxmeter-PSE, nicht jedoch vom Keramikdosimeter detektiert.

In den nachfolgenden Abbildungen sind die Messwerte für die Einzelsubstanzen Naphthalin, 1-Methylnaphthalin, Acenaphthen, Acenaphthylen, Fluoren und Phenanthren an jeweils drei Messstellengruppen dargestellt, die die oben erwähnten Tendenzen bestätigen. Abbildung 52 und Abbildung 53 zeigen den Vergleich der Ergebnisse der Pumpproben mit denen der Keramikdosimeter und der Fluxmeter-PSE beispielhaft für die von den primären Schadstoffquellen in abstromiger Reihenfolge angeordneten Messstellengruppen 24/05, 13/01 und 14/01. Bei den Parametern 1- und 2-Methylnaphthalin sowie allen Messstellengruppen, die im Jahre 2005 errichtet wurden (Bezeichnung ../05) liegen als vergleichbare Pumpprobenwerte nur jeweils zwei Messwerte vor. Damit ist eine Vergleichbarkeit für diese Parameter und diese Messstellengruppen nur eingeschränkt gegeben. Eine wesentlich bessere Vergleichbarkeit ergibt sich für die Messstellengruppen, die im Jahre 2001 errichtet und seitdem beprobt wurden, sowie für die übrigen 8 EPA-PAK.

- Ergebnisse und Diskussion -

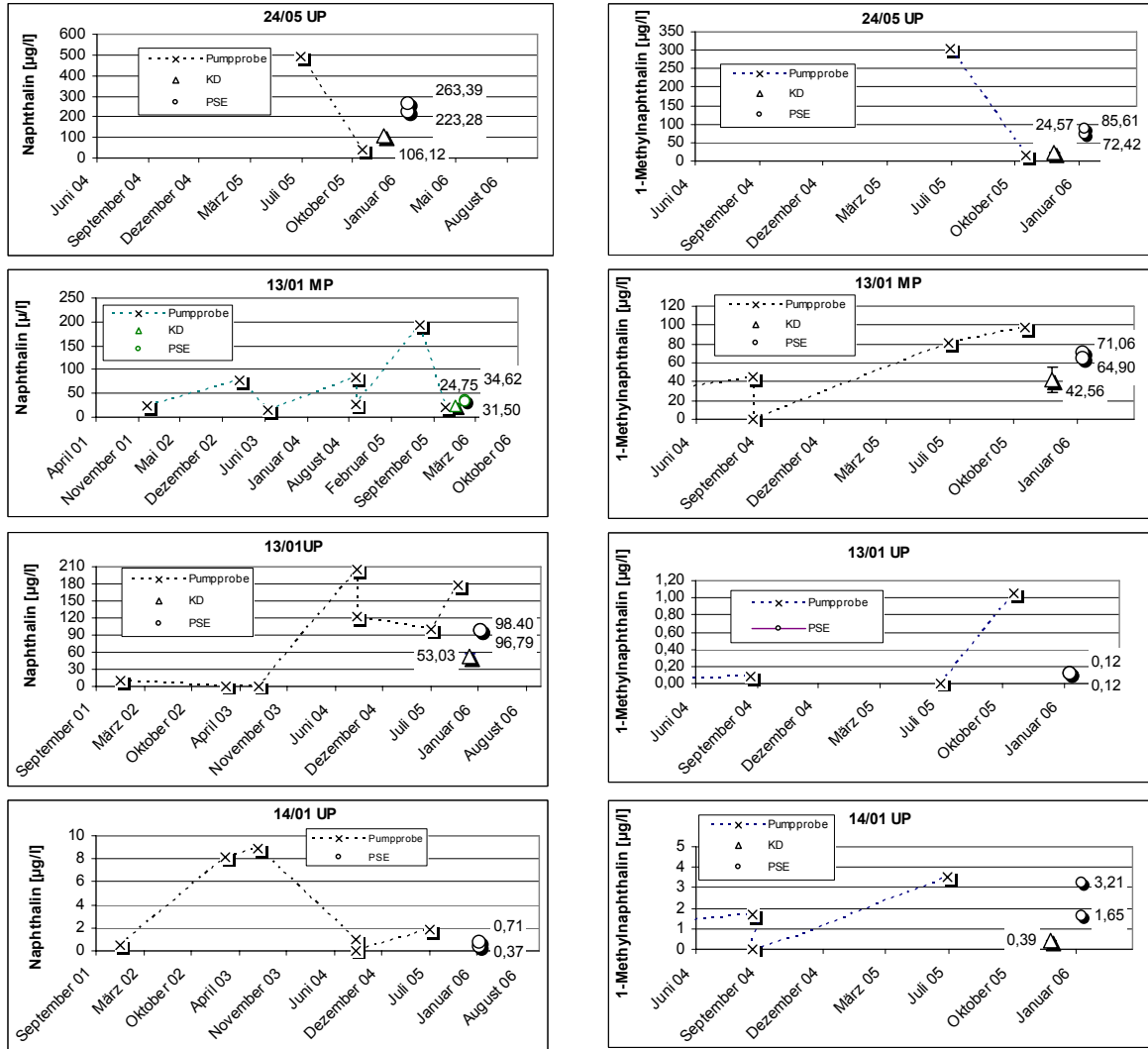


Abbildung 52: Einzelparametervergleich Pumpprobe, Keramikdosimeter (KD) und Fluxmeter-Passivsammlereinheit (PSE) für Naphthalin und 1-Methylnaphthalin für die Grundwassermessstellen 24/05 UP, 13/01 MP, 13/01 UP und 14/01 UP

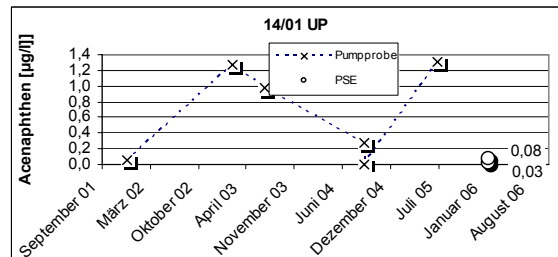
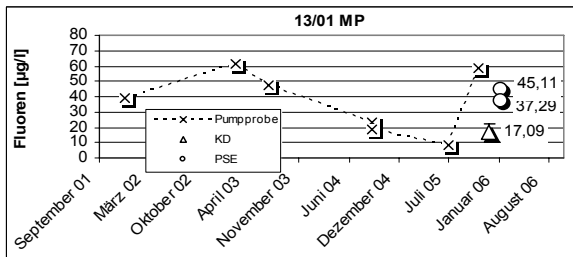
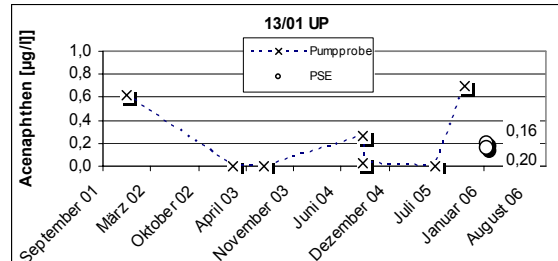
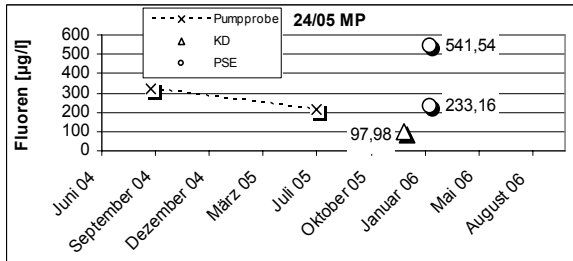
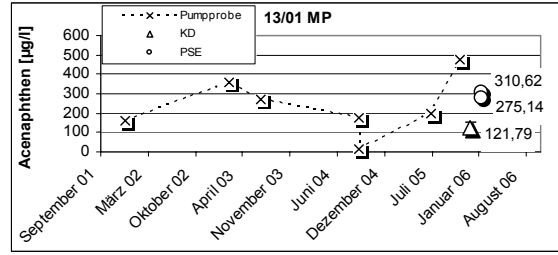
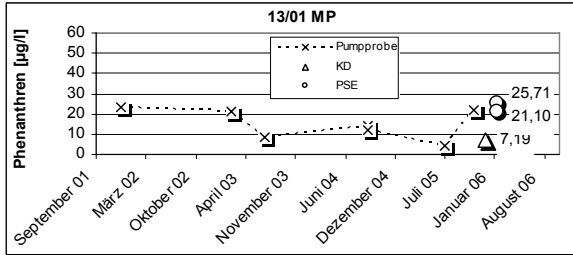
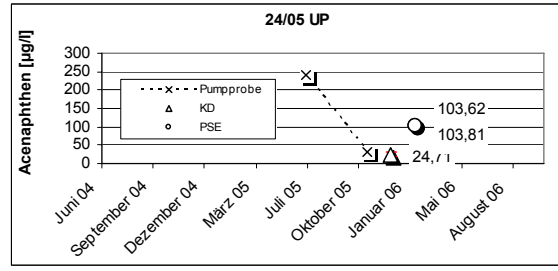
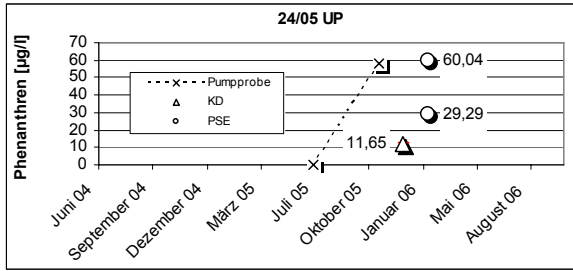


Abbildung 53: Einzelparametervergleich Pumpprobe, Keramikdosimeter (KD) und Fluxmeter-Passivsammlereinheit (PSE) für Acenaphthen, Phenanthren und Fluoren

7.6.3 Zusammenfassende Bewertung der Ergebnisse

Eine zusammenfassende Bewertung der Ergebnisse der Keramikdosimeter und der Fluxmeter-PSE wurde anhand von zwei Kriterien vorgenommen:

- Vergleich der mittleren Substanzkonzentrationen aus der aktiven Grundwasserprobennahme mit den Mittelwerten der Dreifachbestimmungen der Keramikdosimeter und der Doppel- bzw. Dreifachbestimmungen der Fluxmeter-PSE sowie
- Expositionszeit der Fluxmeter-Passivsammler.

Abbildung 54 zeigt den Vergleich aller Einzelsubstanz-Konzentrationen der Keramikdosimeter mit den Mittelwerten der Konzentrationen der aktiven Grundwasserprobennahme für eine Expositionszeit der Fluxmeter-PSE von 2 Tagen. Die Konzentrationen zeigen der beiden Passivsammlersysteme zeigen in im Vergleich mit den Pumpproben keine signifikanten Unterschiede.

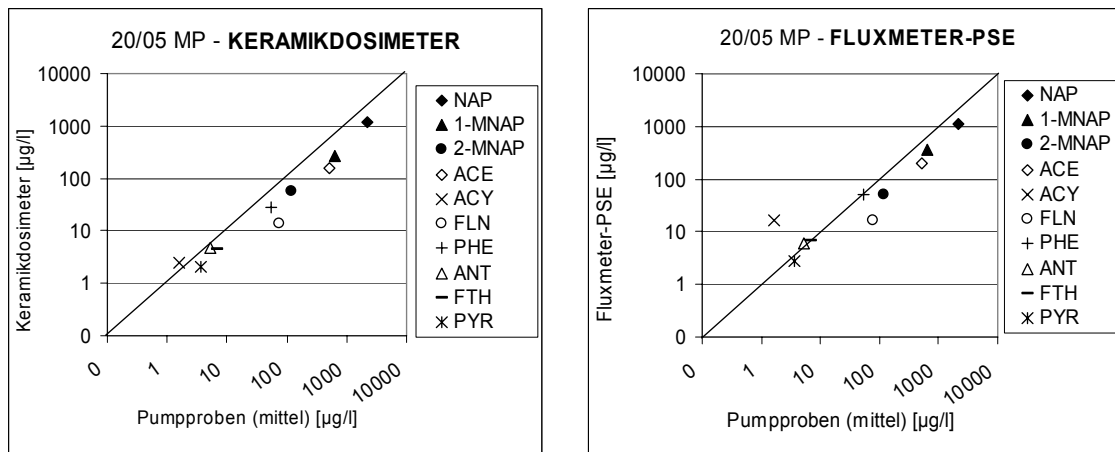


Abbildung 54: Vergleich der Keramikdosimeterkonzentrationen (linke Bildhälfte) und der Konzentration der Fluxmeter-PSE (rechte Bildhälfte) mit den Konzentrationen der aktiven Grundwasserprobennahme mittels Unterwassermotorpumpe im Zeitraum 2001 bis 2005 für 2 Tage Expositionszeit der Fluxmeter-PSE

In der folgenden Abbildung 55 ist für eine Expositionszeit von 20 Tagen ein Trend zu einer Unterbestimmung bei den Keramikdosimetern gegenüber der aktiven Grundwasserprobennahme erkennbar. Dieser Effekt tritt offenbar ab einer Einzelsubstanzkonzentration von 10 µg/l in Erscheinung. Die Repräsentanz der Messwerte der Messstellengruppen 20/05 und 24/05 ist allerdings nur sehr eingeschränkt gegeben, da bei der aktiven Grundwasserprobennahme erst zwei aufeinander folgende Messreihen vorliegen. Die Vergleichbarkeit bei den Messstellengruppen 13/01 und 14/01 ist wesentlich besser, da hier bereits 6 aufeinander folgende Messreihen (vgl. Tabelle 23) vorliegen.

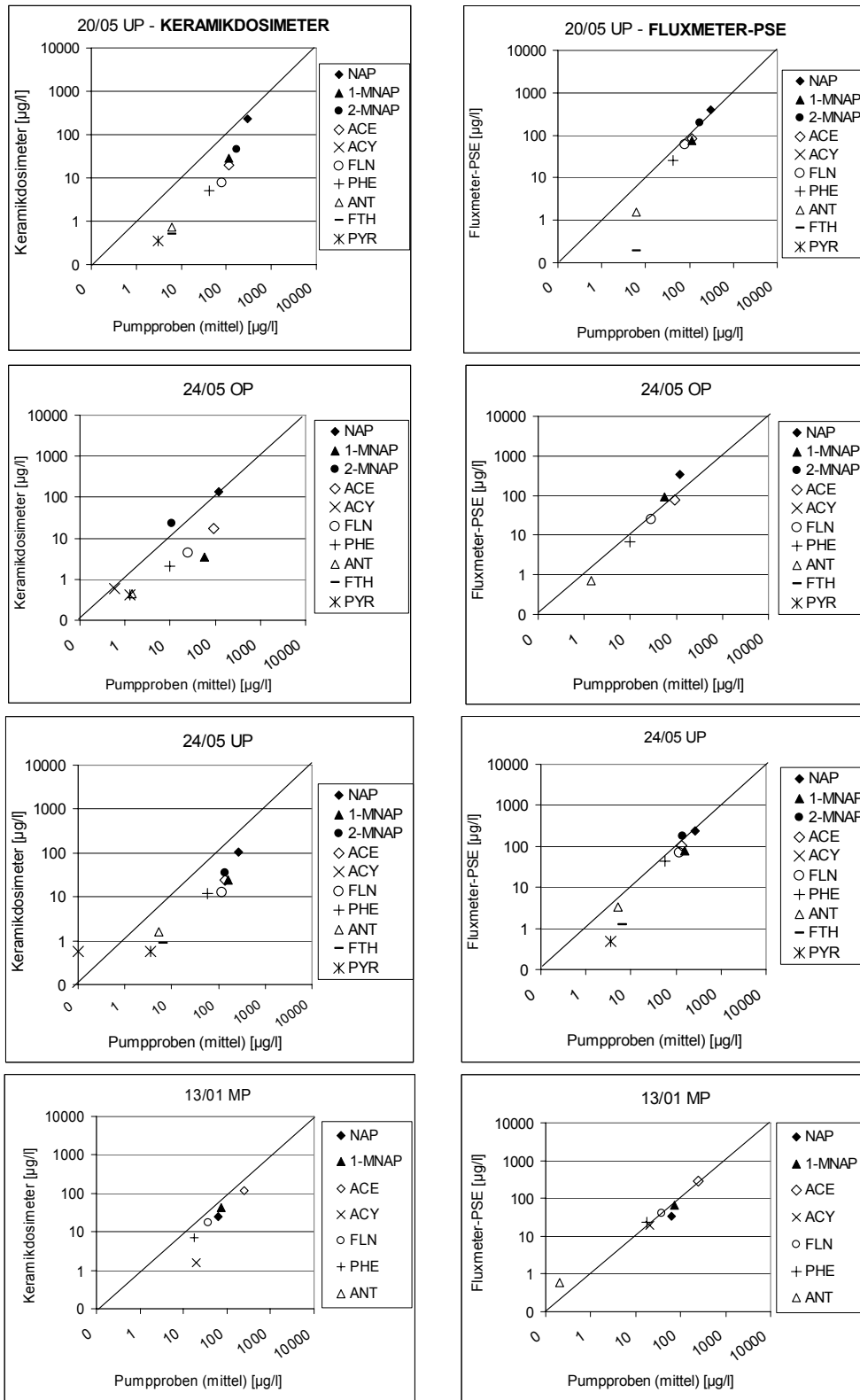


Abbildung 55: Vergleich mit den Keramikdosimetern gemessenen Konzentrationen (linke Bildhälfte) und der mit den Fluxmeter-PSE gemessenen Konzentration (rechte Bildhälfte) mit den Konzentrationen der aktiven Grundwasserprobennahme mittels Unterwassermotorpumpe im Zeitraum 2001 bis 2005 für 20 Tage Expositionszeit der Fluxmeter-PSE

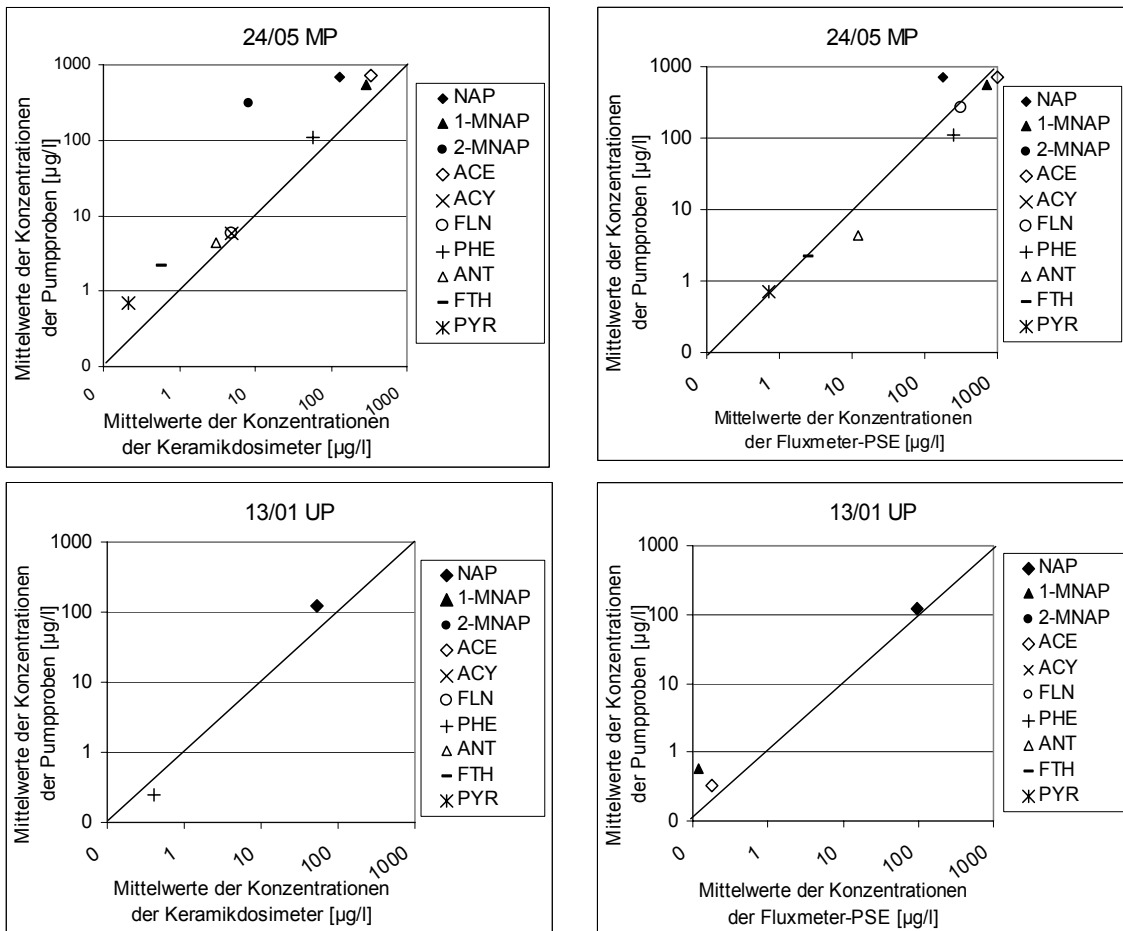


Abbildung 56: Vergleich mit den Keramikdosimetern gemessenen Konzentrationen (linke Bildhälfte) und der mit den Fluxmeter-PSE gemessenen Konzentration (rechte Bildhälfte) mit den Konzentrationen der aktiven Grundwasserprobennahme mittels Unterwassermotorpumpe im Zeitraum 2001 bis 2005 für 60 Tage Expositionszeit der Fluxmeter-PSE

Für die seit 2001 betriebenen Grundwassermessstellengruppen sind gegenüber der aktiven Grundwasserprobennahme vergleichbare Bewertungen der beiden Systeme möglich. Prinzipiell scheint ein Trend zur Unterbestimmung bei den Keramikdosimetern vorzuliegen. Für die Expositionszeit von zwei Tagen liefern die Systeme fast identische Ergebnisse. Deshalb ist zu vermuten, dass die Gleichgewichtseinstellung bei den Keramikdosimetern bereits bis zu diesem Zeitpunkt erfolgte. An der am geringsten belasteten Messstellengruppe 14/01 wurden in mittleren Teufe (14/01 MP) von keinem der beiden Systeme Konzentrationen der gesuchten Substanzen detektiert. An der Messstelle 14/01 UP wurden mit dem Keramikdosimeter 1-Methylnaphthalin mit einer Konzentration von 0,39 µg/l (Mittelwert der Pumpprobe: 2,6 µg/l) sowie Phenanthren mit einem Mittelwert der Dreifachbestimmung von 0,28 µg/l (Mittelwert der Pumpprobe: 0,2 µg/l) ermittelt. Mit dem Fluxmeter-PSE wurden Naphthalin (0,54 µg/l), 1-Methylnaphthalin (2,43 µg/l), 2-Methylnaphthalin (0,01 µg/l) und Acenaphthen (0,05 µg/l) nachgewiesen. Die Angaben in Klammern geben jeweils den Mittelwert der beiden gemessenen Teufenbereiche an.

7.7 Quantifizierung der Immissionen

Ausgehend von dem in Abschnitt 7.3 abgeleiteten Kontrollebenenvorschlag und den dabei gemachten Einschränkungen hinsichtlich des Messnetzes konnte die Quantifizierung zunächst nur für einen Teilbereich der Abstromfahne vorgenommen werden. Dieser Bereich bildet nach derzeitigem Erkundungsstand den Hauptabstrom der Schadstofffahne des Grundwasserschadens, sodass für die Quantifizierung im gesamten Untersuchungsgebiet bereits einige wesentliche Aussagen getroffen werden können. Abbildung 57 zeigt eine Draufsicht auf diesen Bereich mit den im Testfeld befindlichen Messstellen und den skizzierten Kontrollebenen 3 (quellnah), 2 (direkter Abstrom) bis 3 (weiterer Abstrom).

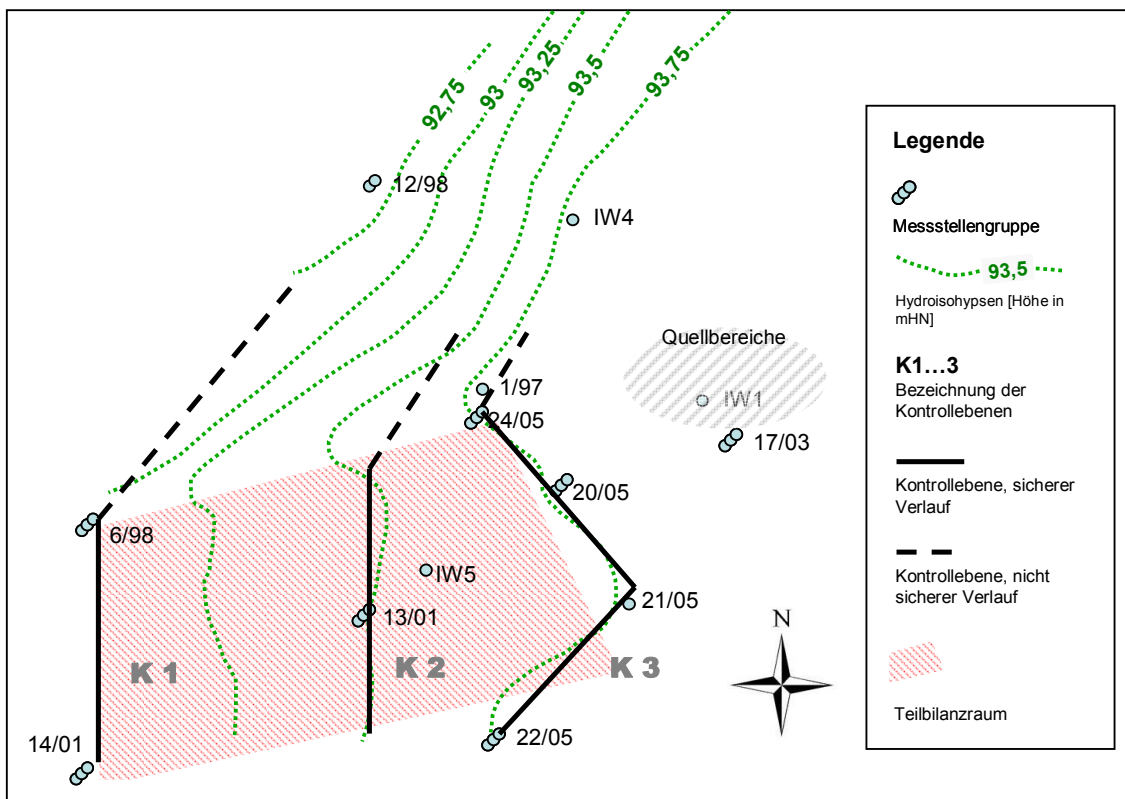


Abbildung 57: Teilbereich der Quantifizierung (Teilbilanzraum) des Grundwasserschadens Wülknitz

Tabelle 24 zeigt die vereinfachte Geometrie der beiden für die Quantifizierung ausgewählten Grundwasserleiterbereiche, gegliedert für den mittleren (MP) und den unteren (UP) Grundwasserleiterbereich.

Tabelle 24: Geometrie der Kontrollebenen

	Kontroll- ebene 3	Kontroll- ebene 2	Kontroll- ebene 1
Breite [m]	65	70	95
Mächtigkeit mittlerer Aquiferbereich [m]	13	13	12
Fläche MP [m ²]	845	910	1140
Mächtigkeit unterer Aquiferbereich [m]	8	9	10
Fläche UP [m ²]	520	630	950

In Tabelle 25 ist die Berechnung der Massenströme in den Kontrollebenen KE 3 (quellnah) und KE 2 (direkter Abstrom) und der Reduktionsraten für den Bilanzraum zwischen der KE 3 und der KE 2 für Naphthalin, 1-Methylnaphthlin und Acenaphthen dargestellt.

Tabelle 25: Berechnung der Massenströme in den Kontrollebenen 3 und 2 sowie der Reduktionsraten im Bilanzraum KE3-2 am Beispiel der Substanzen Naphthalin, 1-Methylnaphthlin und Acenaphthen

	KE 3	m _{PSE} [µg]	t _{PSE} [d]	ṁ _{PSE} [mg/a]	ṁ _{KE 1} [kg/a]	KE 2	m _{PSE} [µg]	t _{PSE} [d]	ṁ _{PSE} [mg/a]	ṁ _{KE 2} [kg/a]	RATE K3 – 2	
NAP	24/05 MP 12,6 m	1747,35	60	10,63	0,18							
	24/05 MP 14,5 m	1402,52	60	8,53	0,14							
	20/05 MP 14,6 m	4408,00	2	804,46	13,53							
	20/05 MP 16,4 m	4215,70	2	769,37	12,94	13/01 MP						
	21/05 MP 10,4 m	4246,82	20	77,50	1,30	14,05 m	825,99	20	15,07	0,27		
	21/05 MP 13,4 m	4694,12	20	85,67	1,44	14,25 m	768,77	20	14,03	0,25		
	22/05 MP 11,7 m	165,70	60	1,01	0,02							
	22/05 MP 13,6 m	167,10	60	1,02	0,02							
	<i>Summe MP ; Mittelwert KE</i>				1758,18	3,69				14,55	0,26	92,87%
	24/05 UP 26,2 m	2159,89	20	22,46	0,23	13/01 UP						
	24/05 UP 29,2 m	1874,10	20	19,49	0,20	27,7 m	8690,80	20	158,61	2,87		
	20/05 UP 27,5 m	4103,30	20	74,89	0,77	28,3 m	2360,71	20	43,08	0,78		
	<i>Summe UP ; Mittelwert KE</i>				116,84	0,40				100,85	1,83	353,13%
SUMME KE					4,10				2,09	49,01%		
1-MNAP	24/05 MP 12,6 m	6580,52	60	40,03	0,67							
	24/05 MP 14,5 m	5670,79	60	34,50	0,58							
	20/05 MP 14,6 m	1353,55	2	247,02	4,15							
	20/05 MP 16,4 m	1382,80	2	252,36	4,24	13/01 MP						
	21/05 MP 10,4 m	526,46	20	9,61	0,16	14,05 m	1813,25	20	33,09	0,60		
	21/05 MP 13,4 m	389,75	20	7,11	0,12	14,25 m	1656,19	20	30,23	0,55		
	22/05 MP 11,7 m	656,70	60	3,99	0,07							
	22/05 MP 13,6 m	400,40	60	2,44	0,04							
	<i>Summe MP ; Mittelwert KE</i>				597,06	1,25	<i>Summe MP ; Mittelwert KE</i>			63,32	0,57	54,32%
	24/05 UP 26,2 m	700,61	20	7,29	0,08	13/01 UP						
	24/05 UP 29,2 m	609,10	20	6,33	0,07	27,7 m	10,80	20	0,20	0,0036		
	20/05 UP 27,5 m	771,80	20	14,09	0,15	28,3 m	2,83	20	0,05	0,0009		
	<i>Summe UP ; Mittelwert KE</i>				27,71	0,10	<i>Summe UP ; Mittelwert KE</i>			0,25	0,0023	97,64%
SUMME KE					1,35				0,58	57,38%		
ACE	24/05 MP 12,6 m	9496,54	60	57,77	0,97							
	24/05 MP 14,5 m	7906,22	60	48,10	0,81							
	20/05 MP 14,6 m	753,75	2	137,56	2,31							
	20/05 MP 16,4 m	764,40	2	139,50	2,35	13/01 MP						
	21/05 MP 10,4 m	3510,78	20	64,07	1,08	14,05 m	7926,43	20	144,66	2,62		
	21/05 MP 13,4 m	2972,55	20	54,25	0,91	14,25 m	7021,16	20	128,14	2,32		
	22/05 MP 11,7 m	4694,30	60	28,56	0,48							
	22/05 MP 13,6 m	2400,20	60	14,60	0,25							
	<i>Summe MP ; Mittelwert KE</i>				544,41	1,14				272,79	2,47	115,85%
	24/05 UP 26,2 m	1004,19	20	10,44	0,11	13/01 UP						
	24/05 UP 29,2 m	737,30	20	7,67	0,08	27,7 m	17,60	20	0,32	0,0058		
	20/05 UP 27,5 m	872,90	20	15,93	0,16	28,3 m	3,88	20	0,07	0,0013		
	<i>Summe UP ; Mittelwert KE</i>				11,35	0,12				0,39	0,0035	96,98%
SUMME KE					1,26				2,47	-96,04%		

Für Naphthalin liegt demnach eine Frachtreduktion von ca. 4,1 kg/a auf ca. 2,1 kg/a (49,1 %) vor (vgl. Abbildung 58). Der Abstand der beiden Kontrollebenen voneinander beträgt ca. 55 Meter. Danach kann eine spezifische Frachtreduktionsrate von ca. 0,04 kg/a und Meter Fließweg angegeben werden. Für die Verbindung 1-Methylnaphthalin liegt eine Reduktionsrate von ca. 60 % (ca. 1,4 kg/a auf ca. 0,6 kg/a) vor.

Eine problematische Verbindung hinsichtlich einer positiven Bewertung natürlicher Rückhalte- und Abbauprozesse stellt im Rahmen dieser Bilanzierung das Acenaphthen dar. Die Fracht steigt von ca. 1,3 kg/a in der KE 3 auf ca. 2,5 kg/a in der KE 2 an. Eine Erklärung für den Zuwachs der Acenaphthenfracht zwischen den Kontrollebenen 3 und 2 könnte in einer nach der Quellsanierung im Jahre 1999 ggf. abgerissenen und weiter migrierenden Acenaphthenfahne liegen. Zudem wird Acenaphthen bisher wahrscheinlich nicht oder nur unwesentlich abgebaut (vgl. WERNER ET AL. 2005). Dies zeigen parallel am Standort durchgeführte Abbauntersuchungen, bei der die Halbwertszeit unter in situ-Bedingungen und bei der Annahme einer Reaktion 1. Ordnung ein Jahr deutlich überschreitet (SCHÖNEKERL ET AL., 2005). Außerdem liegt nahe, dass das verfügbare Angebot an Elektronenakzeptoren für den mikrobiologischen Abbau derzeit eher für andere, leichter abbaubare Verbindungen, z.B. das Naphthalin, verbraucht wird. Damit ist der Rückhalt bzw. der Abbau von Acenaphthen derzeit wahrscheinlich nur im Bilanzraum KE 2 – 1 möglich. Acenaphthen wurde am Ende dieses zweiten Bilanzraumes in der KE 1 nur in sehr geringen Konzentrationen mittels Unterwassermotorpumpe und Fluxmeter-PSE nachgewiesen (vgl. Abbildung 53).

Insgesamt muss für die Quantifizierung der Immissionen derzeit eine noch nicht ausreichende Abdeckung in der KE 2 und KE 1 durch teufenorientiert verfilterte Grundwassermessstellen konstatiert werden. In der KE 2 steht lediglich die Messstellengruppe 13/01 zur Verfügung, die allerdings im Ergebnis der vergleichenden Grundwasseruntersuchungen mittels Unterwassermotorpumpe, Keramikdosimeter und Fluxmeter-PSE präzise und reproduzierbare Ergebnisse geliefert hat. In der Kontrollebene sollte aber, auch im Sinne eines Messnetzes für das weitere Verlaufsmonitoring der Grundwasserbeschaffenheit bzw. der Implementierung eines MNA-Konzeptes, mindestens eine weitere Grundwassermessstellengruppe errichtet werden.

Die bisher ermittelten Reduktionsraten im Bilanzraum KE 3-2 sind als eine erste Einschätzung zur In-situ-Quantifizierung der Immission von PAK im bzw. in den Grundwasserleiter zu bewerten. Prinzipiell wird aber die gewählte Methodik als geeignet für die zu lösende Aufgabe bewertet.

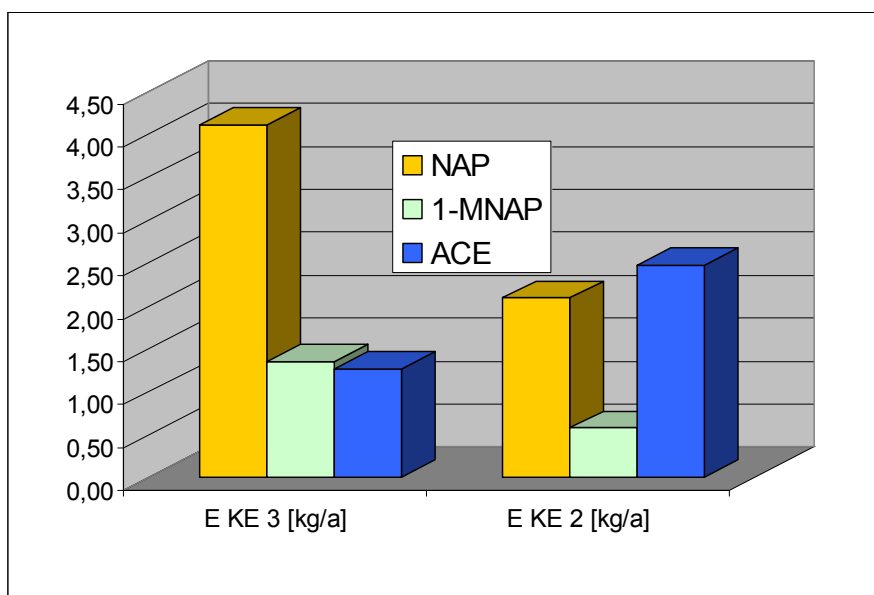


Abbildung 58: Frachten im Teilbilanzraum der Kontrollebenen 3 und 2 für Naphthalin, 1-Methylnaphthalin und Acenaphthen

7.8 Kostenbetrachtung der Untersuchungen

In der nachfolgenden Tabelle 26 ist eine einfache Kostenbetrachtung verschiedener alternativer Methoden zur Immissionsquantifizierung dargestellt. Betrachtet wurden innerhalb der hier vorgestellten Arbeiten die Kosten der verwendeten Keramikdosimeter und Fluxmeter–Passivsammlereinheiten (jeweils Beschaffungskosten), klassische Grundwasseruntersuchungen mittels Unterwassermotorpumpe sowie Immissionspumpversuche. Die Kosten der Immissionspumpversuche wurden aus (UMWELTWIRTSCHAFT, 2000) aus Mittelwerten der dort angegebenen Kosten pro Immissionspumpversuch abgeleitet. Dabei ist zu beachten, dass je Untersuchungsstandort Abweichungen in Abhängigkeit von der Aquifermächtigkeit und den damit verbundenen zu fördernden Wassermengen sowie den Entsorgungskosten entstehen.

Tabelle 26: Kostenbetrachtung der eingesetzten Verfahren im Vergleich mit anderen Untersuchungsmethoden [Angaben in €]

		Messstellenanzahl á 3 Filterstrecken		
		5	10	20
Grundwasseruntersuchungen mit Unterwassermotorpumpe¹	Probennahme	1500	3000	6000
	Analytik	250	500	1000
		1750	3500	7000
Immissionspumpversuche²		215000	550000	900000
Keramikdosimeter	Material (Stck. 60,- €)			
	Analytik (Stck. 120,- €)	850	1700	3200
Fluxmeter-Passivsammler	Fließgeschwindigkeit ³	3400	5400	9300
	Material (Stck. 45,- €)	225	450	900
	Aufbreitung & Analytik	250	500	1000
		3875	6350	11200

¹ Kosten aus LUA NRW (2005): Leistungsbuch Altlasten und Flächenentwicklung

² Kosten abgeleitet aus: <http://www.umweltwirtschaft-uw.de/incore>

³ Kosten nach GFV/Phrealog-Messungen Wülknitz

Die Kosten für die Fluxmeter-Passivsammler resultieren aus den bisher am untersuchten Standort gemachten Erfahrungen. Hier ist anzumerken, dass die Kosten für die Probenaufbereitung noch relativ hoch sind. Daher bedürfen diese Kosten einer weiteren Präzisierung nach weiteren Anwendungen und Erfahrungen, die dann mit Modifikationen des Systems als auch der Probenaufbereitung einhergehen können.

7.9 Allgemeine Empfehlungen für den Einsatz der getesteten passiven Sammelsysteme zur Gewässerbeobachtung und zur Immissionsquantifizierung

Aufbauend auf den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit können für den Einsatz der beiden getesteten Systeme folgende verallgemeinerbare Einsatzempfehlungen abgegeben werden:

Keramikdosimeter: Aufgrund der bisher bekannten Feldstabilität der Dosimeter von mehr als 6 Wochen eignen sie sich insbesondere zum Einsatz als Detektor von Fahnenrandbewegungen („Polizei“-Funktion). Sie könnten somit quasi als „Dauerbeobachter“ sehr lange Zeit im Feld (Wochen bis Monate) verbleiben. Damit kommt ein Einsatz im Rahmen der Langzeitüberwachung eines MNA-Konzeptes z.B. am Fahnenrand oder in einer abstromigen, unkontaminierten Messstelle infrage. Über einen echten Langzeit-Feldtest und die Gefahr biologischer Bewüchse (und damit ggf. einer Hemmung der Membran) ist derzeit nichts bekannt. Dazu wären Langzeitstabilitätsversuche in einer Grundwassermessstelle erforderlich. Als Gleichgewichtspassivsammler entfällt bei diesem System die Bestimmung des Stoffstromes, d.h. der Frachten, da im Expositionszeitraum nicht die gesamte gelöste verfügbare Stoffmenge gesammelt wird. Außerdem sind die äußeren Abmessungen zu klein, um eine laminare Durchströmung und Bestimmung eines Filterwiderstandskoeffizienten zu ermöglichen.

Fluxmeter-PSE: Mit einem solchem System ist es prinzipiell möglich, eine In-situ-Quantifizierung der Immission von PAK an Kontrollebenen im Grundwasser und eine Abschätzung der Frachtreduktion durch natürliche Schadstoffminderungsprozesse vorzunehmen. Damit könnte ein solches, ggf. auch modifiziertes System im Rahmen der Untersuchungs- und Entscheidungsphase bzw. der Erstellung des MNA-Konzeptes zum Einsatz kommen. Ein Einsatz in relativer Quellnähe zur unmittelbaren Quantifizierung der Emission sekundärer NAPL-Grundwasserschadensherde erscheint möglich. Mit dem im Rahmen dieser Arbeit getesteten System ist eine Langzeitstabilität von mehr als acht Wochen allerdings nicht gegeben. Bei einer Erhöhung der Standzeiten durch gegenüber der Mikrobiologie wachstumshemmende Faktoren in der Papiermatrix könnte das System auch in größerem Abstand von den Quellen über mehrere Monate zum Einsatz kommen. Dann wäre sowohl die Möglichkeit der „Polizeifunktion“ am vermuteten Fahnenrand als auch der Frachtbestimmung gegeben.

Beim Einsatz aller Sammelsysteme ist auf die jahreszeitliche Abhängigkeit der Ergebnisse zu achten. Ein Einsatz in Oberflächengewässern und in Festgesteinsaquiferen ist ebenfalls prinzipiell möglich.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Teerölkontaminierte Standorte sind wie andere Altlasten das „Langzeitgedächtnis“ eines unsachgemäßen Umgangs mit Teeröl als Abfall aus der Stadtgasproduktion oder bei der Imprägnierung von Hölzern, z.B. Bahnschwellen. Ein besonderes Problem bei teerölkontaminierten Standorten stellt kontaminiertes Grundwasser dar, besonders dann, wenn Teeröle als Produktphase in den Grundwasserleiter eingedrungen sind. Sanierungsmaßnahmen verursachen dann enorme Kosten und haben teilweise gravierende negative Umweltauswirkungen. Daher ist die Frage nach kostensparenden und die Ressourcen schonenden Alternativen des Umgangs mit Teerölgrundwasserkontaminationen zu stellen. Bei solchen Alternativen, die nicht auf aktive Sanierungsmaßnahmen, also z.B. durch Entnahme und Behandlung des Grundwassers fokussieren, muss eine sichere Gefahrenbewertung und Prognose des zukünftigen Verlaufes der Kontamination erfolgen, um nachteilige Auswirkungen auf die Umwelt rechtzeitig erkennen zu können. Natürliche Rückhalte- und Abbauprozesse können einen signifikanten Beitrag zur Reduzierung von Grundwassersanierungskosten leisten. Unter der Voraussetzung eines Gleichgewichts zwischen der Stoffnachlieferung aus noch vorhandenen Quellen und der Reduktion oder eines Überwiegens der Reduktion im Grundwasserabstrom kann auf aktive Sanierungsmaßnahmen sogar verzichtet werden. Der Nachweis der nachhaltigen Wirkung solcher Prozesse im Feld kann, ergänzend zu laborativen Prozessuntersuchungen, durch eine Bilanzbetrachtung von Schadstofffrachten in Grundwasserströmungsrichtung erfolgen. Durch eine solche Bilanzbetrachtung liegt dann eine Quantifizierung der Immission dieser Stoffe, z.B. polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, in das Grundwasser vor. Die Kenntnis der realen Strömungsverhältnisse sowie der Einsatz geeigneter Monitoringinstrumente bilden dabei die Grundlage zur Quantifizierung der Immissionen und damit zu integralen Aussagen über natürliche Rückhalte- und Abbauprozesse von Schadstoffen im Grundwasser. Für die Akzeptanz längerfristiger Monitoringkonzepte, z.B. an Grundwasserkontaminationen mit Teerölen, müssen diese vor allem kostengünstig und zuverlässig sein. Die Gewinnung von Stoffkonzentrationen im Grundwasser durch aktive Probennahme mittels Unterwassermotorpumpe ist hinsichtlich der zeitlichen Repräsentanz mit Unsicherheiten behaftet. Eine Ergänzung der aktiven Grundwasserprobennahme mittels Unterwassermotorpumpe kann daher in einer Probennahme mit einem passiven System bestehen.

Ein passives Probennahmesystem ist generell dann besonders vorteilhaft, wenn es zeitintegrierend einen Mittelwert der Konzentration über einen bestimmten Untersuchungszeitraum liefert. In diesem Fall kann ein solches System zielgerichtet, kostensparend und gegenüber der aktiven Probennahme, die nur an festzulegenden Stichtagen erfolgen kann, qualitätssichernd eingesetzt werden.

Passive Probennahmesysteme unterscheiden sich je nach Aufgabenstellung des zu lösenden Problems in signifikanter Weise. Während bei Gleichgewichtspassivsammlern relativ schnell ein Konzentrationsausgleich zwischen der Sammelphase und dem Grundwasser erreicht wird und damit eine Aussage zu einem nicht näher bestimmbar Zeitpunkt des maximalen Konzentrationsdurchgangs an der Messstelle gemacht werden kann, zeichnen sich Nichtgleichgewichtspassivsammler durch eine praktisch „unendliche“

Senke für die zu sammelnden Stoffe im Untersuchungszeitraum aus. Damit arbeiten letztere Systeme zeitlich integrierend, d.h. die gesammelte und ggf. vollständig extrahierbare Schadstoffmenge entspricht der mittleren Konzentration im Untersuchungszeitraum, wenn sie durch den Volumenstrom geteilt wird, der die Sammeleinheit im Untersuchungszeitraum passiert. Durch die Akkumulation der Substanzen in einem zeitintegrierenden Passivsammler werden auch in sehr geringen Konzentrationen vorliegende Schadstoffe für standardisierte analytische Labormethoden erfassbar.

Kern der vorgestellten Arbeit bildete die Entwicklung einer Fluxmeter-Passivsammlereinheit für hydrophobe organische Substanzen im Grundwasser kontaminierter Standorte sowie deren Testung im Feld. Ferner kamen Gleichgewichtspassivsammler (Keramik-Dosimeter) unter identischen Feldbedingungen zum Einsatz. Die Ergebnisse der beiden passiven Sammelsysteme wurden mit herkömmlicher Grundwasserprobennahmetechnik mithilfe von Unterwassermotorpumpen verglichen und bewertet.

Grundlage für den Einsatz der Passivsammlereinheit als „mass flux meter“ bildete die Kenntnis über den Volumenstrom im Bohrloch und den reduzierten Volumenstrom in der Passivsammlereinheit und andererseits über die räumliche Verteilung der hydraulischen Durchlässigkeit und der daraus resultierenden heterogenen Geschwindigkeitsverteilung bzw. der Volumenströme über so genannte Kontrollebenen bzw. Teilbilanzräume. Anhand numerischer Modelluntersuchungen konnten der Filterwiderstand der Passivsammlereinheit und die Strömungsverteilung in Modellkontrollebenen und im Feld näherungsweise bestimmt werden.

Die Bestimmung des Volumenstromes des untersuchten Standortes wurde zum einen mithilfe von numerischen Modelluntersuchungen an stochastisch generierten quasi-3-dimensionalen Modellen mit hydrodynamischen Randbedingungen und k_F -Wertverteilungen aus dem Feld und zum anderen mithilfe von Einbohrlochverfahren durchgeführt. Als Einbohrlochverfahren kamen zum einen ein optisches Kolloid-Logging (Grundwasserfluss-Visualisierungssystem) und zum anderen ein modifiziertes Fluidlogging-Verfahren mit Hilfe eines Salztracers zum Einsatz.

Die Ergebnisse der Fließrichtungs- und Geschwindigkeitsuntersuchungen am Untersuchungsstandort präzisieren die bisherigen Annahmen zu Grundwasserfließrichtung und -geschwindigkeit in erheblichem Maße. Die Grundwasserabstandsgeschwindigkeiten bewegen sich am Untersuchungsstandort hydrologisch-saisonal bedingt und örtlich differenziert zwischen 120 und 300 m/a. Aus den mithilfe des optischen Verfahrens ermittelten Fließrichtungen des mittleren und unteren Grundwasserleiterbereiches, als auch aus den Strombahnen, die von Hydroisohypsenplänen abgeleitet werden können, lässt sich die Existenz einer Wasserscheide im unmittelbar abstromigen Untersuchungsgebiet erkennen. Eine besondere Rolle spielt dabei die im Rahmen dieser Untersuchungen neu errichtete Grundwassermessstellengruppe 24/05, in der sich die Fließrichtung sich je nach saisonal bedingter Verlagerung der Wasserscheide ändert. Die Wasserscheide liegt zudem im Bereich der vermuteten Kontaminationsachse. Der Kontrollebenenansatz musste daher differenziert und hydrodynamisch auf der Basis der Richtungsmessungen und der Hydroisohypsenpläne abgeleitet werden. Die ursprünglich als planar verlaufenden Kontrollebenen mussten in der Form modifiziert werden, dass den Hydroisohypsen und der durch den

Standort verlaufenden Wasserscheide angepasste Teilflächen entstanden. Die Massenbilanzierung erfolgte dann anhand ausgewählter Teilflächen eines Bilanzraumes. Der gesamte Abstrom des Untersuchungsstandortes konnte nicht durch Kontrollebenen abgedeckt werden.

Die Repräsentativität der Strömungsbedingungen und des daraus resultierenden Volumenstroms für die Passivsammlereinheiten war nicht für alle Messstellengruppen gegeben und saisonal beeinflusst. Für eine weitere Anwendung sollten weiterhin mindestens zwei Einbohrlochverfahren parallel eingesetzt werden. Die Bestimmung der Abstandsgeschwindigkeiten im Aquifer aus Bohrlochmessungen bleibt mit Unsicherheiten bei den eingesetzten Verfahren verbunden. Einerseits sind dies bei den GFV/Phrealog-Messungen Umlaufeffekte und Richtungsschwankungen bei geringen Fließgeschwindigkeiten, andererseits sind dies bei den modifizierten Fluidloggings Verdünnungseffekte der laufenden Messungen durch eine aufstehende Wassersäule und Vertikalströmungen. Damit verbunden waren auch Schwierigkeiten bei der Wahl des Auswertintervalls der Verdünnungsgeschwindigkeiten. Daher wurde ein messstellenspezifisches Auswertintervall herangezogen.

Der nordwestliche Abstrom konnte aufgrund fehlender bzw. nicht mehr funktionstüchtiger Messstellen nicht erfasst werden. Hier wird die Regenerierung bzw. der Ersatzneubau der vorhandenen Messstellengruppe 12/98 sowie die Errichtung einer weiteren Messstellengruppe empfohlen.

Bei den Messungen mit der Fluxmeter-Passivsammlereinheit wurden gute Ergebnisse hinsichtlich repräsentativer, zeitlich integrierender Messungen erreicht. Die Methode wird als ebenfalls geeignet eingeschätzt, die Massenstromdifferenz zwischen Kontrollebenen in situ zu quantifizieren und damit die „NA-Kapazität“ an einem Standort zu bestimmen. Als kritisch muss gewertet werden, dass die Passivsammlereinheit Vertikalströmungen durch ab- oder aufwärts gerichtete Druckgradienten nicht widerspiegeln kann. Hierfür wäre in Zukunft der Einsatz von Minipackern in Kombination mit der Passivsammlereinheit zu empfehlen.

Die erarbeiteten Grundlagen dienen als wichtiger Beitrag zur Bestimmung des Massenstromes gelöster Wasserinhaltsstoffe (Fracht; Grundwasserimmission) und zu einer durch natürliche Rückhalte- und Abbauprozesse verursachten Massenstromdifferenz zwischen hydrodynamisch abgeleiteten Kontrollebenen.

Im Vergleich zur bisherigen Herangehensweise bei Teerölgrundwasserkontaminationen bieten die hier beschriebene Methodik und das entwickelte und erprobte passive Sammelsystem folgende entscheidende Vorteile:

- Die Möglichkeit der Einschätzung, inwiefern natürliche Rückhalte- und Abbauprozesse an einem teerölkontaminierten Standort zu einer Reduktion der Grundwasserimmission (Frachtreduktion) von PAK führen, kann durch die gezeigte Methodik und das gewählte Sammelsystem erheblich erleichtert werden.
- Passive Sammelsysteme bedeuten eine sinnvolle Erweiterung des Methodenspektrums gegenüber der konventionellen Grundwasserprobennahme mittels Unterwassermotorpumpe. Durch die zeitliche und teilweise räumliche Integration der Messwerte sind Frachtbetrachtungen als Bestandteil der Entwicklung eines MNA-Konzeptes auf kostengünstige Weise möglich.

Die Einsatzmöglichkeiten passiver Sammelsysteme können in Bezug auf die beiden verwendeten Systeme folgendermaßen zusammengefasst werden:

- Keramikdosimeter können als langzeitstabile „Dauerbeobachter“ an gering kontaminierten Fahnenrändern oder noch nicht kontaminierten Bereichen eingesetzt werden („Polizei“-funktion). Dabei erfassen diese vorwiegend die Information, ob ein Stoff den Bereich der Messstelle passiert hat.
- Fluxmeter-Passivsammeleinheiten in der beschriebenen oder in modifizierter Form können zur Quellemissions- und Immissionsquantifizierung sekundärer NAPL-Teerölphasen, von Residualbereiche bzw. deren gelösten Bestandteilen in situ eingesetzt werden. In biologisch aktiven Bereichen des Aquifers können die Standzeiten des Systems durch Maßnahmen zur Inhibierung biologischer Aktivität in der Papiermatrix (z.B. Imprägnierung des Papiers mithilfe von Metalllösungen) verlängert werden.

Weiterführende Arbeiten zu der im Rahmen dieser Arbeit behandelten Thematik könnten vor allem in Folgendem bestehen:

- Praxisnahe Tests weiterer Adsorbermaterialien (z.B. Polymerharze) mit dem beschriebenen Fluxmeterdesign unter Feldbedingungen,
- Test der Fluxmeter-Passivsammlereinheiten an weiteren Standorten,
- Test der Fluxmeter-PSE mit erweitertem bzw. anderem Stoffspektrum anderer hydrophober organischer Wasserinhaltsstoffe (z.B. NSO-Heterozyklen, sprengstofftypische Verbindungen).

Prinzipiell ist auch der Einsatz in Oberflächengewässern sowie in Festgesteinsgrundwasserleitern mit stark schwankender bzw. unklarer Grundwasserführung möglich.

Literatur

- ANDERSEN, A. SPELSBERG, G. (HRSG.) (1990): Das blaue Wunder. Zur Geschichte der synthetischen Farben, Volksblatt Verlag Köln.
- BERGMANN, H. (1970): Über die Grundwasserbewegung am Filterrohr. In: GSF-Bericht R24, München.
- BEYER, W. (1964): Zur Bestimmung der Wasserdurchlässigkeit von Kiesen und Sanden aus der Kornverteilungskurve. Wasserwirtschaft-Wassertechnik 14, 165-168.
- BOPP, S. (2004A): Development of a passive sampling device for combined chemical and toxicological long-term monitoring of groundwater, Dissertation, Universität Rostock
- BOPP, S., WEIß, H.-J., SCHIRMER, M., GRATHWOHL, P., SCHIRMER, K. (2004B): "Passive Probennahme in Grund- und Oberflächenwasser—Ein Überblick." Grundwasser 9.2: 109-118.
- BLUM, P., MARTUS, P., MELZER, R., OLK, C., SCHNELL, K. (2005): Comparison of various methods for the quantification of NA processes at a creosote contaminated site. Proceedings of the 2nd European Conference on Natural Attenuation, Soil and Groundwater Risk Management, May, 18-20.2005 DECHEMA-House, Frankfurt am Main/Germany.
- BUSCH, K.-F., LUCKNER L., TIEMER K. (1993): Geohydraulik, Band 3 d. Reihe Lehrbuch der Hydrogeologie. Gebrüder Bornträger Stuttgart, 3. Auflage
- BRIGHAM, E. O. (1974): The Fast Fourier Transform. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, second edition.
- CHIANG, W.H., KINZELBACH, W. (2001): 3D-Groundwater Modeling with PMWIN, w. CD-ROM, Springer Berlin, Heidelberg, New York
- COLLIN, G., HÖKE, H. (2002): Tar and Pitch, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Vol. A26, 91-127 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- DEUTSCH, C. V., JOURNAL, A. G. (1992): GSLIB Geostatistical Software Library and User's Guide, Oxford University Press
- DROST, W., KLOTZ, D., KOCH, A., MOSER, H., NEUMAIER, F., RAUERT, W. (1968): Point dilution method measuring groundwater flow by means of radioisotopes. Water Resources Research 4: 125-146
- DROST, W., MOSER, H. (1980): Einbohrlochmethoden, in: Moser, H., Rauert, W.: (1980): Isotopenmethoden in der Hydrologie, Lehrbuch der Hydrogeologie, Band 8, Gebrüder Bornträger Berlin Stuttgart
- Englert A. (2003): Measurement, Estimation and Modelling of Groundwater Flow Velocity at Krauthausen Test Site, Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen
- FRENZEL, H. (1995): A field generator based on Mejia's algorithm. Institut für Umweltphysik, University of Heidelberg, Germany
- GÓRECKI, T.; NAMIÉŚNIK, J. (2002): Passive sampling, Trends in Analytical Chemistry 21 (4): 276–291.
- GRAMS, S. (2000): Einsatz geostatistischer Verfahren zur Charakterisierung der Grundwasserbeschaffenheit im Bereich der Rieselfelder südlich Berlins, Dissertation an der Technischen Universität Berlin 2000;
- GRATHWOHL, P. (1999): Dosimeter.- Patentschrift [DE 198 30 413 A1]
- GRATHWOHL, P., MARTIN, H., PIEPENBRINK, M. (2001): "Entwicklung von Passivsammlern zum zeitlich integrierenden Grundwasser-/Oberflächengewässer und

- Depositionsmonitoring: Keramikdosimeter und Depositionssammler." Karlsruhe: Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, 2001.
- GRATHWOHL, P.; SCHIEDEK, T. (1997): Passivsammler zum Langzeitmonitoring der Deposition hydrophober organischer Schadstoffe.- In: LFU Baden-Württemberg und UBA Berlin (Hrsg.): Ermittlung atmosphärischer Stoffeinträge in den Boden – Fachgespräch.- Schriften der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Stuttgart, S. 79-90.
- GUSTAVSON, K.E.; HARKIN, J.M. (2000): Comparison of sampling techniques and evaluation of semipermeable membrane devices (SPMDs) for monitoring polynuclear aromatic hydrocarbons in groundwater.- *Environmental Science and Technology* 34: 4445–4451.
- GUTJAHR, A., BULLARD, B., HATCH, S., HUGHSON, L. (1994): Joint conditional simulations and the spectral method approach for flow modeling. *Stochastic Hydrology and Hydraulics* 8: 79–108
- HAAS, R., OESTE, F. D. (2001): Passivsammler zur Wasseruntersuchung. *UWSF Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie*, 13: 1-3
- HATFIELD, K., ANNABLE, M.D., KUHN, S., RAO, P.S.C., CAMPBELL, T. (2002): A New Method for Quantifying Contaminant Flux at Hazardous Waste Sites. *Groundwater Quality*, IAHS Publication 275, Red Book, Sheffield United Kingdom, 25-32.
- HERFORT, M., PTAK, T., LIEDL, R. TEUTSCH, G. (2000): A new approach for the investigation of natural attenuation at field scale. *Land contamination and reclamation*, 8(3) 209-215
- JOHNSON, G.D. (1991): Hexane-filled dialysis bags for monitoring organic contaminants in water, *Environmental Science and Technology* 25: 1897–1903.
- KLOTZ (1971): Untersuchungen von Grundwasserströmungen durch Modellversuche im Maßstab 1:1. *Geologica Bavarica* 64: 75-119
- KOT, A., ZABIEGALA, B., NAMIESNIK, J. (2000): Passive sampling for long-term monitoring of organic pollutants in water.- *Trends in Analytical Chemistry* 19: 446–459.
- KOZINTSEV, B. (1999): Computations with Gaussian Random Fields, Ph.D. Thesis, Department of Mathematics, University of Maryland
- KUCHLING, T. BORN, M., GARTNER, B. (2001): Thermische Entsorgung von teerhaltigen Ablagerungen aus wissenschaftlicher Sicht, Sanierung und Entwicklung teerkontaminierter Standorte, Resümee und Beiträge zur Fachtagung am 20.21.März 2001 an der Technischen Universität Dresden, S. 117-123, Herausgeber: Dechema e.V., Frankfurt am Main
- KRÄTZSCHMAR, H. (1966). Beitrag zur Bestimmung der Grundwasserfließgeschwindigkeit und -richtung. Dissertation an der TU Dresden. Nationalkomitee für Geodäsie und Geophysik der DDR bei der Dt. Akad. der Wiss. zu Berlin.
- KRIGE (1951): A Statistical Approach to some basic Mine Valuation Problems on the Witwatersrand." *J. Chem. Metall. Min. Soc. S. Africa* 52.6: 119-139.
- LABO (2005): Positionspapier: „Berücksichtigung natürlicher Schadstoffminderungsprozesse bei der Altlastenbearbeitung“, Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz, Ständiger Ausschuss Altlastenausschuss – ALA, Ad-hoc Unterausschuss „Natural Attenuation“
- LANDMEYER, CHAPPELLE, PETKEWICH, BRADLEY (1989): Assessment of natural attenuation of aromatic hydrocarbons in groundwater near a former manufactured-gas plant, South Carolina, USA. *Environmental Geology*, 34(4), 279-292

- LFU BADEN-WÜRTTEMBERG (1990): Materialien zur Altlastenbearbeitung: Erkundung ehemaliger Gaswerksstandorte: Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (<http://www.xfaweb.baden-wuerttemberg.de>)
- LFU BADEN-WÜRTTEMBERG (1996): Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle, Materialien zur Altlastenbearbeitung Band 19: Leitfaden Erkundungsstrategie Grundwasser (<http://www.xfaweb.baden-wuerttemberg.de>)
- LFU BADEN-WÜRTTEMBERG (1998): Verwaltungsvorschrift über Orientierungswerte für die Bearbeitung von Altlasten und Schadensfällen, einschließlich Erläuterungen, Erlass des Sozialministeriums und des Umweltministeriums Baden-Württemberg vom 16. September 1993, in der Fassung vom 1.3.1998
- LFUG SACHSEN (1994): Branchenbezogene Merkblätter Nr. 5: Holzimprägnierstandorte, Freistaat Sachsen; Landesamt für Umwelt und Geologie (<http://www.umwelt.sachsen.de/lfug>)
- LFUG SACHSEN (2001): Materialien zur Altlastenbehandlung Nr. 1/2001 Simulation von Schadstoffreaktionen in Altlasten (ohne Berücksichtigung der Grundwasserströmung außerhalb der Altlast) Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie 2001 (<http://www.umwelt.sachsen.de/lfug>)
- LUA NORDRHEIN-WESTFALEN (2003): Materialien zur Altlastensanierung und zum Bodenschutz (MALBO), Band 16: Mobilität und Mobilisierbarkeit von eisenkomplexierten Cyaniden <http://www.lua.nrw.de/>
- LUX, K.-N., STUMP, U. (1999). Bestimmung von Fließgeschwindigkeit und Fließrichtung mit umweltverträglichem Lebensmittelfarbstoff . bbr Wasser und Rohrbau, 50. Jg.(4).
- MATHERON (1971): La théorie des variables régionalisées et ses applications. 1971 Fasc. 5 Ecole Nat. Sup des Mines, Paris
- MATHERON (1973): Intrinsic random functions and their applications. Advances in Applied Probability, 5, 423–468.
- MARTIN, H.(2000): "Entwicklung von Passivsammlern zum zeitlich integrierenden Depositions- und Grundwassermonitoring: Adsorptionskartuschen und Keramikdosimeter." Dissertation, Erberhard-Karls-Universität, Lehrstuhl für Angewandte Geologie Tübingen (<http://w210.ub.uni-tuebingen.de/dbt/volltexte/2005/1763/pdf/56.pdf>)
- MARTIN, H., PIEPENBRINK, M., GRATHWOHL, P. (2001): "Ceramic dosimeters for time-integrated contaminant monitoring." Journal of Process Analytical Chemistry 6.2: 68-73.
- MARTIN, H.; PATTERSON, B.M.; DAVIS, G.B.; GRATHWOHL, P. (2003): Field trial of contaminant groundwater monitoring: comparing time-integrating ceramic dosimeters and conventional water sampling, Environmental Science and Technology 37: 1360–1364
- MEYER, S. (1999): Mikrobieller Abbau typischer Teeröl-PAK und Hetero-PAK (N,S,O) in einem Modellbodenhorizont Wechselwirkungen, Metabolitenbildung und Ansätze zur ökotoxikologischen Metabolitenbewertung, Dissertation an der Universität Hamburg
- MORGENSTERN, A. (2005): Entwicklung einer Einbohrloch-Messsonde zur Bestimmung der horizontalen Fließparameter ohne Störung des Strömungsfeldes, Dissertation an der Technischen Universität Cottbus
- OSWER (1999): Use of Monitored Natural Attenuation at Superfund, RCRA Corrective Action, and Underground Storage Tank Sites. Directive Nr. 9200.4-17P, US-EPA, Office of Solid Waste and Emergency Response

- PETERS, C.A., LUTHY, R.G. (1993): Coal tar dissolution in water-miscible solvents: Experimental evaluation, *Environmental Science and Technology* **27**, 2831-2843.
- ROBIN, M. J. L.; GUTJAHR, A. L.; SUDICKY, E. A.; WILSON, J. L.: (1993): Cross-correlated random field generation with the direct Fourier transform method. *Water Resources Research*, 29(7): 2385-2398
- RÜGNER, H., HOLDER, TH., RONECKER, U., SCHIFFLER, G., GRATHWOHL, P., TEUTSCH, G. (2004): Natural Attenuation-Untersuchungen „Teerölproduktfabrik / ehemaliges Gaswerk Kehl“, *Grundwasser* 9 (1) pp 43-53
- SCHAFMEISTER, M.-TH. (1999): *Geostatistik für die hydrogeologische Praxis.*- Springer Verlag Berlin – Heidelberg
- SCHAFMEISTER, M.-TH., BÖRKE, P., PEKDEGER, A. (2000): Modeling of hydro-geochemical processes within landfills – A stochastic approach. - (submitted to 31st International Geological Congress at Rio de Janeiro, Brasil, 2000)
- SCHÖN, J. H. (1996). Bohrlochgeophysikalische Messverfahren zur Untersuchung horizontaler Wasserbewegung in Brunnen und Bohrungen. In: Sonderdruck aus Beiträge zur Hydrogeologie, Bd. Bd. 47, S. 73–82, Graz. Johanneum Research.
- SCHÖNEKERL, S., LORBEER, H., HÜSERS, N., WERNER, P., LEIBENATH, C. (2005): Bewertung und Prognose des Abbau- und Rückhaltepotentials mittels prozessbezogener Analytik am Beispiel des teerölkontaminierten Standortes Wülknitz. In: KORA-Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau bei der Sanierung kontaminierter Böden und Grundwässer, Tagungsband des Statusseminars 22./23.11. 2005, DEHEMA-Haus, Frankfurt am Main,
- SCHÖTTLER, M. (1997): Messbarkeit der Grundwasserbewegung durch Visualisierung der Strömung in Bohrbrunnen, Dissertation, Universität Köln, 1997, Shaker Verlag Aachen
- SCHÖTTLER, M. (2005): Informationen zum GFV-Messsystem, Firmenpräsentations-CD-Rom. Phrealog, 2005.
- SCHWARZ, R., PTAK, T., HOLDER, T., TEUTSCH, G. (1998): Groundwater risk assessment at contaminated sites: a new investigation approach, *Groundwater Quality: Remediation and Protection*, IAHS Publication No. 250, GQ '98, Tuebingen, Germany
- SCHWARZ, R. (2002): Grundwassergefährdungsabschätzung durch Emissions- und Immissionsmessungen an Deponien und Altlasten, Dissertation Universität Tübingen , Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten C66
- SENSEMANN, S.A., LAVY, T. L., MATTICE, J. D., MYERS, B. M., SKULMAN, B. W. (1993): Stability of Various Pesticides on Membranous Solid-Phase Extraction Media.- *Environ. Sci. Technol.*, 27 (3): 516 - 519; Washington, USA
- SINKE, A., LEHECHO, I. (1999): Monitored Natural Attenuation: Review of Existing Guidelines and Protocols. TNO-Nicole Report, TNO-MEP R99 /313 Apeldoorn, Niederlande
- SÖDERGREN, A. (1990): Monitoring of persistent, lipophilic pollutants in water and sediment by solvent-filled dialysis membranes.- *Ecotoxicol. Environ. Safety* 19: 143–149.
- TEICHMANN, K. (2005): Anforderungen an die Genehmigung von MNA, *TerraTech* 7-8, 2005, TT19-TT21
- UBV, GEO-DATA (2001): Abschlußbericht Abschließende Gefährdungsbewertung / Detailuntersuchung des Grundwassers im Raum Wülknitz, Auftraggeber: DB Anlagen und Haus Service GmbH und Imprägnierwerk Wülknitz GmbH, unveröffentlicht

- Umweltwirtschaft (2000): INCORE: Integrated Concept for Groundwater Remediation, WP 3: Kostenvergleich und Effizienz der INCORE-Strategie, UW Umweltwirtschaft GmbH, Stuttgart, <http://www.umweltwirtschaft-uw.de/incore>
- U.S. EPA (1989): GEO-EAS 1.2.1 Geostatistical Environmental Assessment Software, User's Guide: Environmental Monitoring Systems Laboratory Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency. Las Vegas, Nevada <http://www.epa.gov/ada/csmos/models/geoeas.html>
- U.S. EPA (1995): OSWER Directive 9610.17: Use of Risk-Based Decision-Making in UST Corrective Action Programs, U.S. Environmental Protection Agency
- VRANA, B.; SCHÜRMANN, G. (2002): Calibrating the uptake kinetics of semipermeable membrane devices in water: Impact of hydrodynamics. *Environmental Science and Technology* 36: 290–296.
- WANG, W.-K.; HUANG, S.-D (1989): Rapid Determination of Seven Herbicides in Water or Isooctane Using C18 and Florisil Sep-Pak Cartridges and Gaschromatography with Electron Capture Detection.- *J. Chromatography.*, 483: 121 - 129; Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Netherlands
- WDNR (2003): Guidance on Natural Attenuation for Petroleum Releases (Pub-RR-614): Wisconsin Department of Natural Resources, Bureau for Remediation and Redevelopment (<http://www.dnr.state.wi.us>)
- WERNER, P. (2001): Abbauverhalten mobiler Schadstoffe an teerkontaminierten Standorten, in: „Sanierung und Entwicklung teerkontaminierter Standorte“, Resümee und Beiträge zur Fachtagung am 20./21. März 2001 an der Technischen Universität Dresden, DECHEMA-Fachgespräche Umweltschutz, DECHEMA, Frankfurt (Main)
- WERNER, P., LEIBENATH, C., BÖRKE, P., LORBEER, H, SCHÖNEKERL, S., HÜSERS, N. (2005): Einbindung des NA-Potenzials bei der Bearbeitung von teerölkontaminierten Standorten am Beispiel Wülknitz, Tagungsband zum XVI. Sächsischen Altlastenkolloquium am 03./04.11.2005
- Worch, E. (2004): Modelling the solute transport under non-equilibrium conditions on the basis of mass transfer equations. *J. Contam. Hydrol.* 68 (2004) 97-120
- ZHENG, C., WANG, P. P. (1999): MT3DMS, A modular three-dimensional multi-species transport model for simulation of advection, dispersion and chemical reactions of contaminants in groundwater systems; documentation and user's guide, U.S. Army Engineer Research and Development Center Contract Report SERDP-99-1, Vicksburg, MS
- ZOßEDER, K: (1999): Numerische Modellierung des geplanten "funnel-and-gate"-System im Abstrom des ehemaligen Gaswerksgeländes München Moosach, Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München

Anhänge

Anhang 1: Ausbauezeichnungen der neu errichteten Bohrungen am Untersuchungsstandort

Anhang 2: Ergebnisse der GFV-Messungen Wülknitz 04.-07.07.2005 und 05.-21.12.2005, Grundwasserstände und Endtiefen

Anhang 3: Errechnete Korrekturfaktoren GFV-Messungen Imprägnierwerk Wülknitz

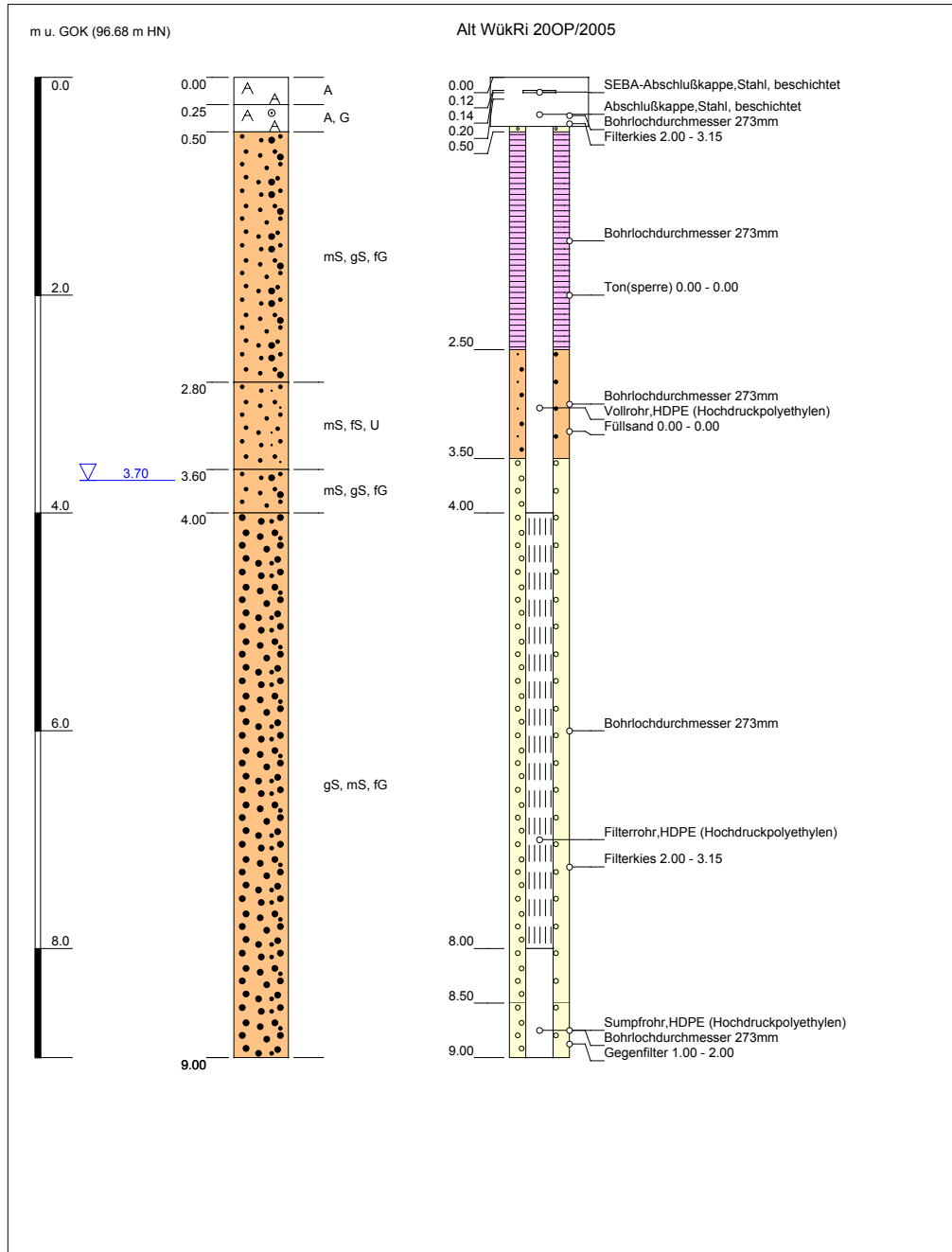
Anhang 4: Ergebnisse GFV-Messungen Imprägnierwerk Wülknitz

Anhang 5: Konzentrationen der Keramikdosimeter

Anhang 6: Berechnungsformeln Substanzkonzentrationen und Substanzmassen

Anhang 7: Extrahierte Massen der Fluxmeter-Passivsammlereinheiten

Anhang 1: Ausbauezeichnungen der neu errichteten Bohrungen am Untersuchungsstandort

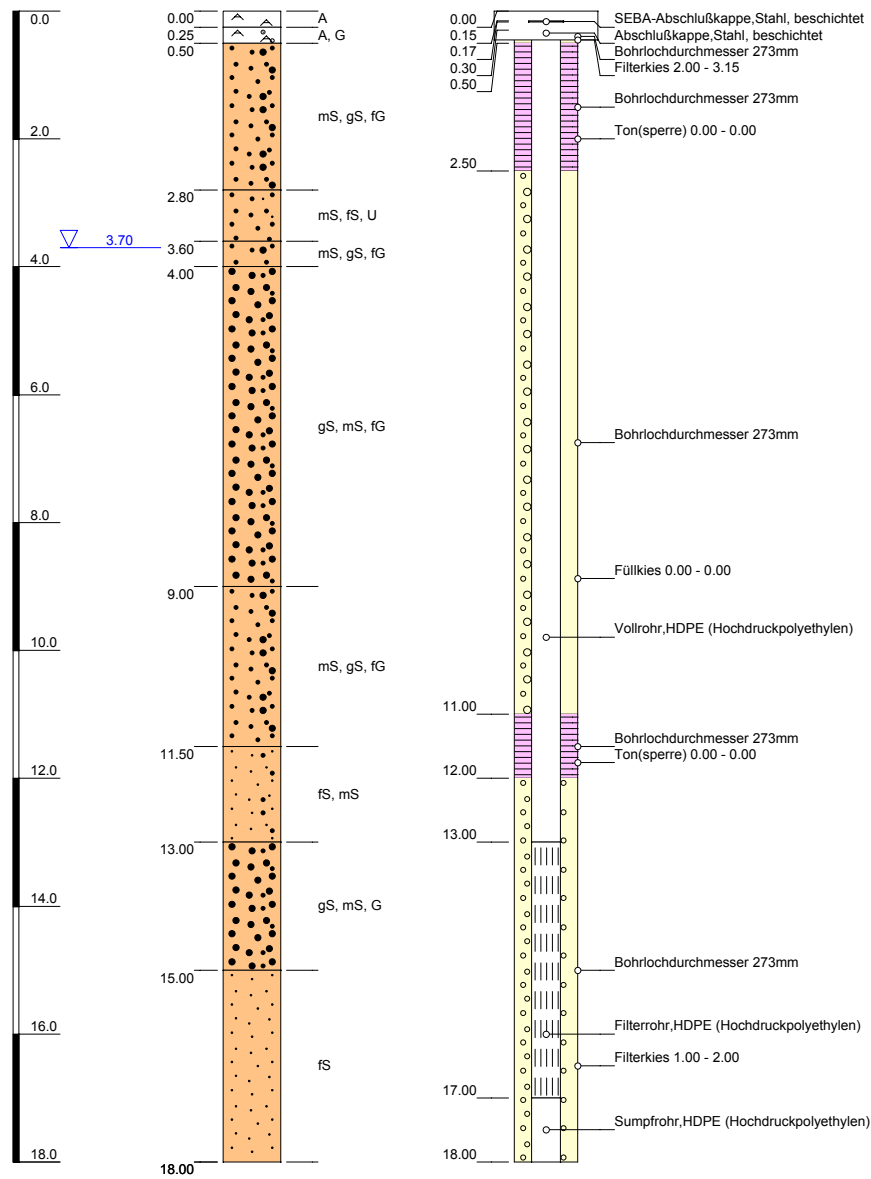


Projekt: Alllastenmonitoring Imprägnierwerk Wülknitz	
Bohrung: Ausbauezeichnung Alt WükRi 200P/2005	
Auftraggeber: BMBF	Rechtswert: 4597016.40
Bohrfirma: BLZ Geotechnik NL Torgau	Hochwert: 5693770.05
Bearbeiter: Dr. C. Leibenath	Ansatzhöhe: 96.68 mHN
Datum: 01.07.2005	Endteufe: 9.00



m u. GOK (96.69 m HN)

Alt WükRi 20MP/2005



Projekt: Alllastenmonitoring Imprägnierwerk Wülknitz

Bohrung: Ausbauezeichnung Alt WükRi 20MP/2005

Auftraggeber: BMBF

Rechtswert: 4597015.92

Bohrfirma: BLZ Geotechnik NL Torgau

Hochwert: 5693768.53

Bearbeiter: Dr. C. Leibenath

Ansatzhöhe: 96.69 mHN

Datum: 01.07.2005

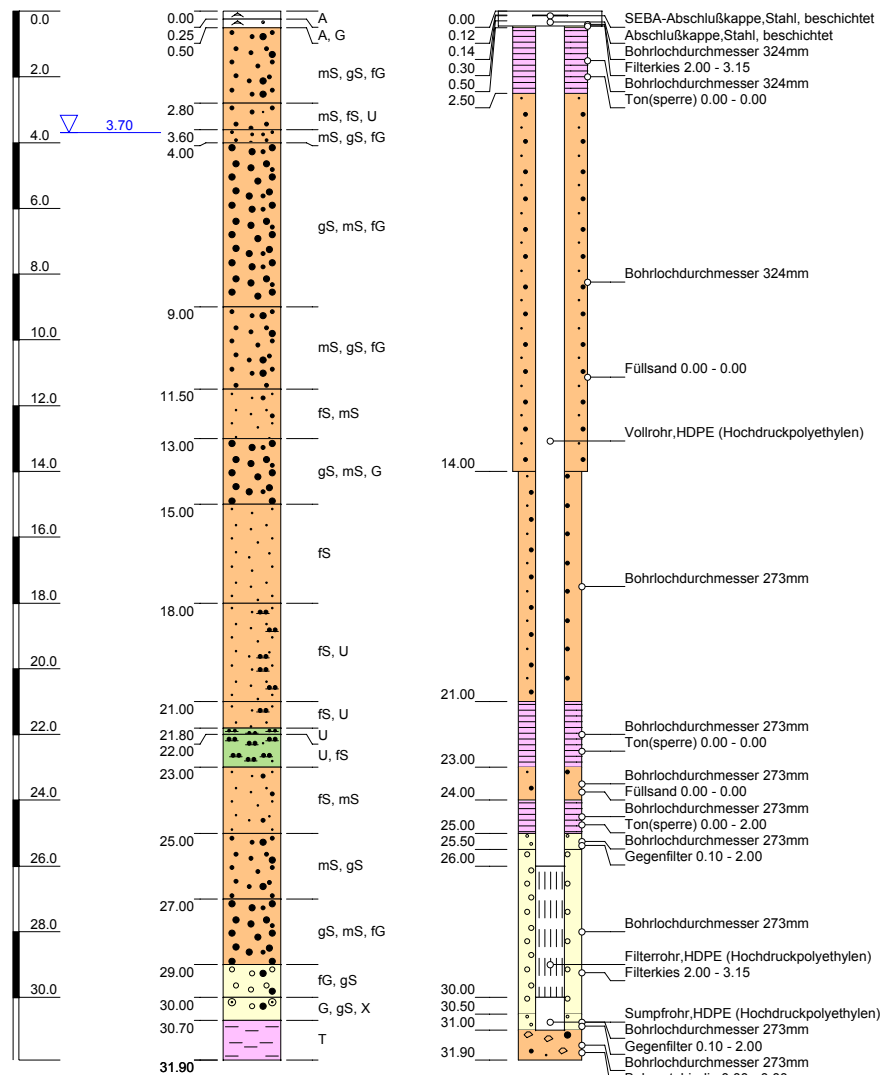
Endteufe: 18.00



UBV

m u. GOK (96.70 m HN)

Alt WükRi 20/2005 UP



Projekt: Alllastenmonitoring Imprägnierwerk Wülknitz

Bohrung: Ausbauezeichnung Alt WükRi 20/2005 UP

Auftraggeber: BMBF

Rechtswert: 4597015.74

Bohrfirma: BLZ Geotechnik NL Torgau

Hochwert: 5693767.11

Bearbeiter: Dr. C. Leibenath

Ansatzhöhe: 96.70 mHN

Datum: 01.07.2005

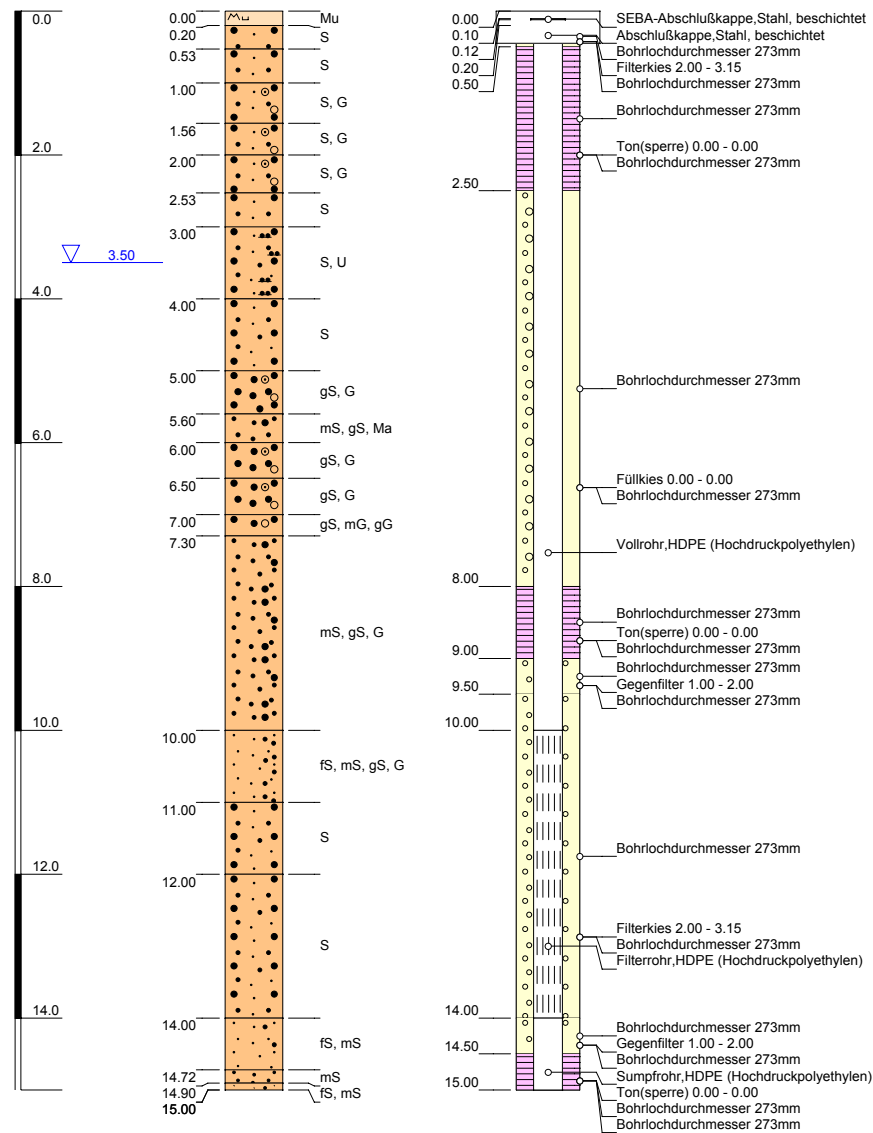
Endteufe: 31.90



UBV

m u. GOK (9999.00 m HN)

Alt WükRi 21/2005



Projekt: Alllastenmonitoring Imprägnierwerk Wülknitz

Bohrung: Ausbauezeichnung Alt WükRi 21/2005

Auftraggeber: BMBF

Rechtswert: 4597043.81

Bohrfirma: BLZ Geotechnik NL Torgau

Hochwert: 5693741.01

Bearbeiter: Dr. C. Leibenath

Ansatzhöhe: 9999.00 mHN

Datum: 01.07.2005

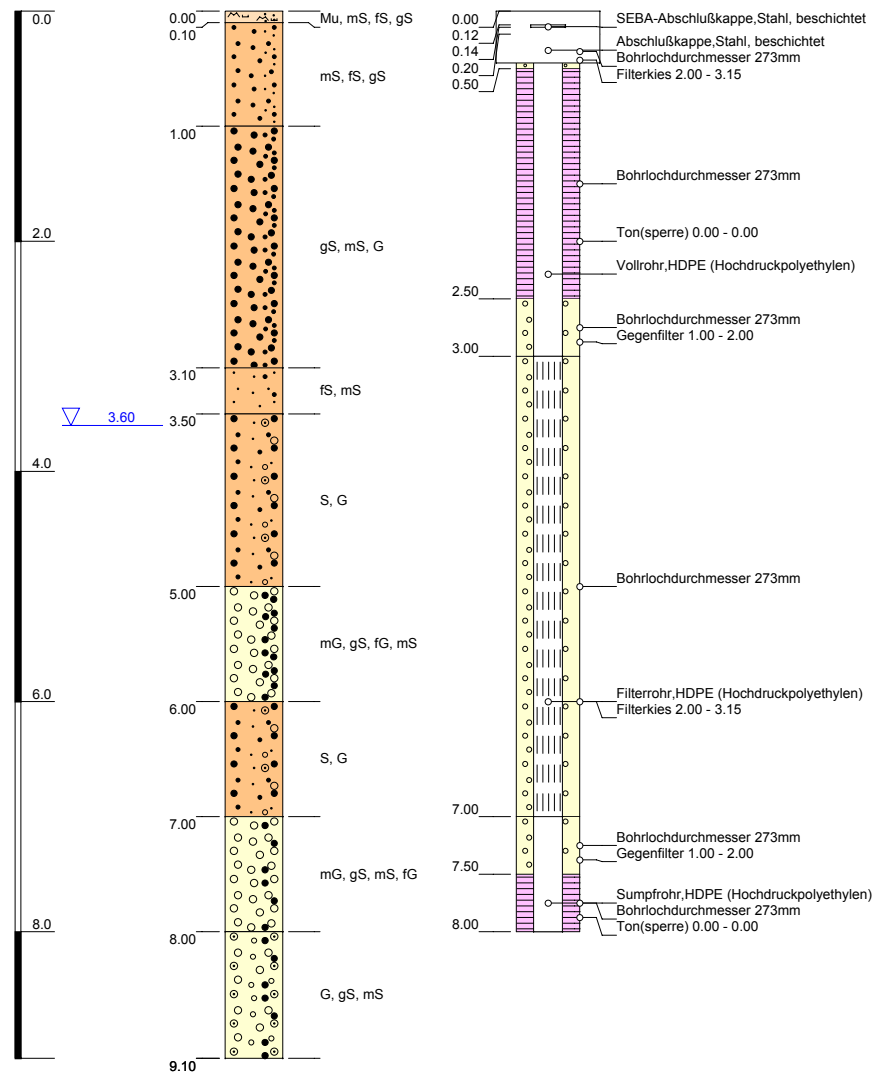
Endteufe: 15.00




UBV

m u. GOK (96.82 m HN)

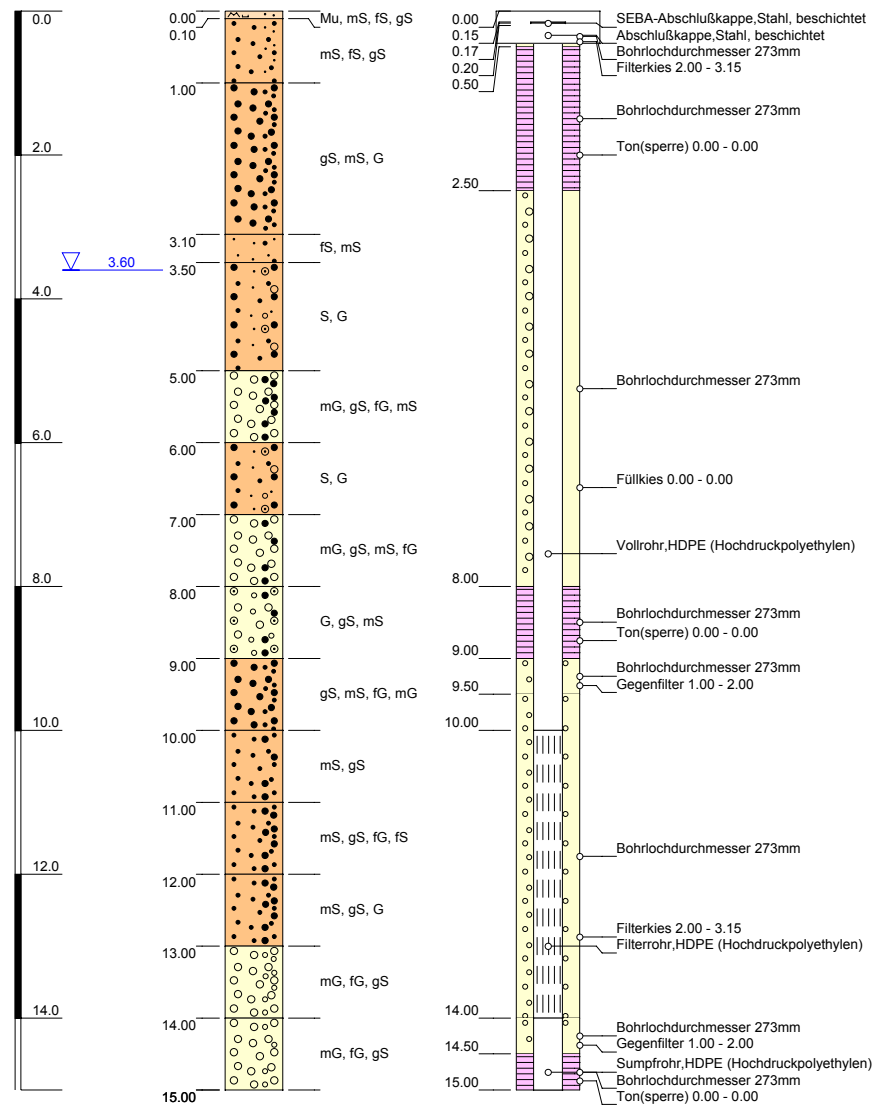
Alt WükRi 22OP/2005



Projekt: Alllastenmonitoring Imprägnierwerk Wülknitz		
Bohrung: Ausbauezeichnung Alt WükRi 22OP/2005		
Auftraggeber: BMBF	Rechtswert: 4596996.48	
Bohrfirma: BLZ Geotechnik NL Torgau	Hochwert: 5693702.63	
Bearbeiter: Dr. C. Leibenath	Ansatzhöhe: 96.82 mHN	
Datum: 01.06.2005	Endteufe: 8.00	

m u. GOK (96.83 m HN)

Alt WükRi 22MP/2005



Projekt: Alllastenmonitoring Imprägnierwerk Wülknitz

Bohrung: Ausbauezeichnung Alt WükRi 22MP/2005

Auftraggeber: BMBF

Rechtswert: 4596997.21

Bohrfirma: BLZ Geotechnik NL Torgau

Hochwert: 5693701.82

Bearbeiter: Dr. C. Leibenath

Ansatzhöhe: 96.83 mHN

Datum: 01.06.2005

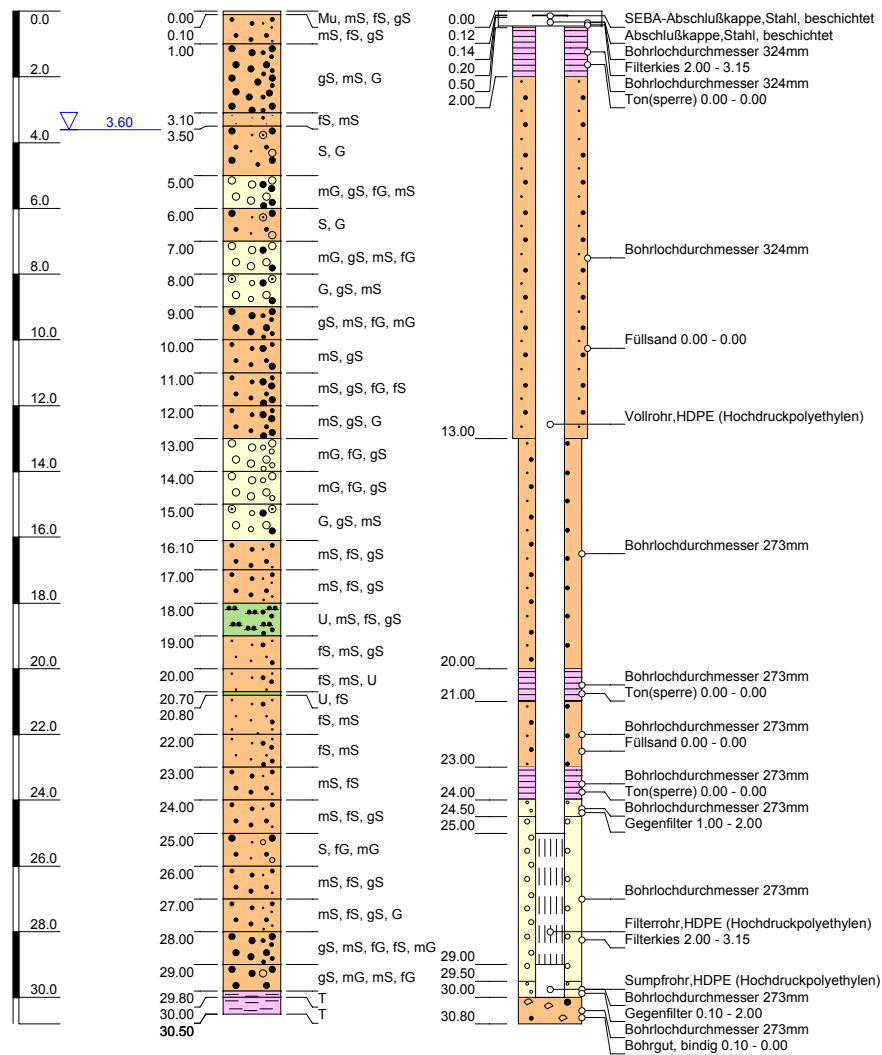
Endteufe: 15.00



UBV

m u. GOK (96.80 m HN)

Alt WükRi 22/2005 UP



Projekt: Alllastenmonitoring Imprägnierwerk Wülknitz

Bohrung: Ausbauezeichnung Alt WükRi 22/2005 UP

Auftraggeber: BMBF

Rechtswert: 4596997.94

Bohrfirma: BLZ Geotechnik NL Torgau

Hochwert: 5693701.00

Bearbeiter: Dr. C. Leibenath

Ansatzhöhe: 96.80 mHN

Datum: 01.06.2005

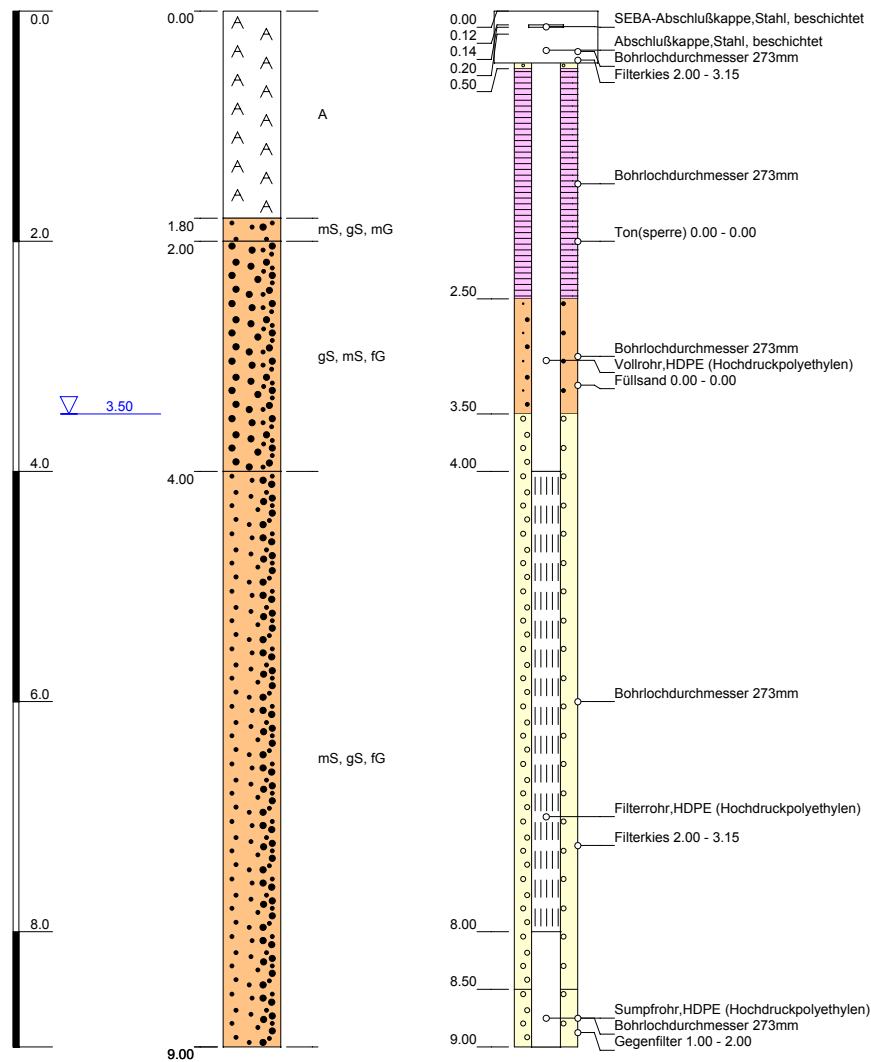
Endteufe: 30.50




UBV

m u. GOK (96.31 m HN)

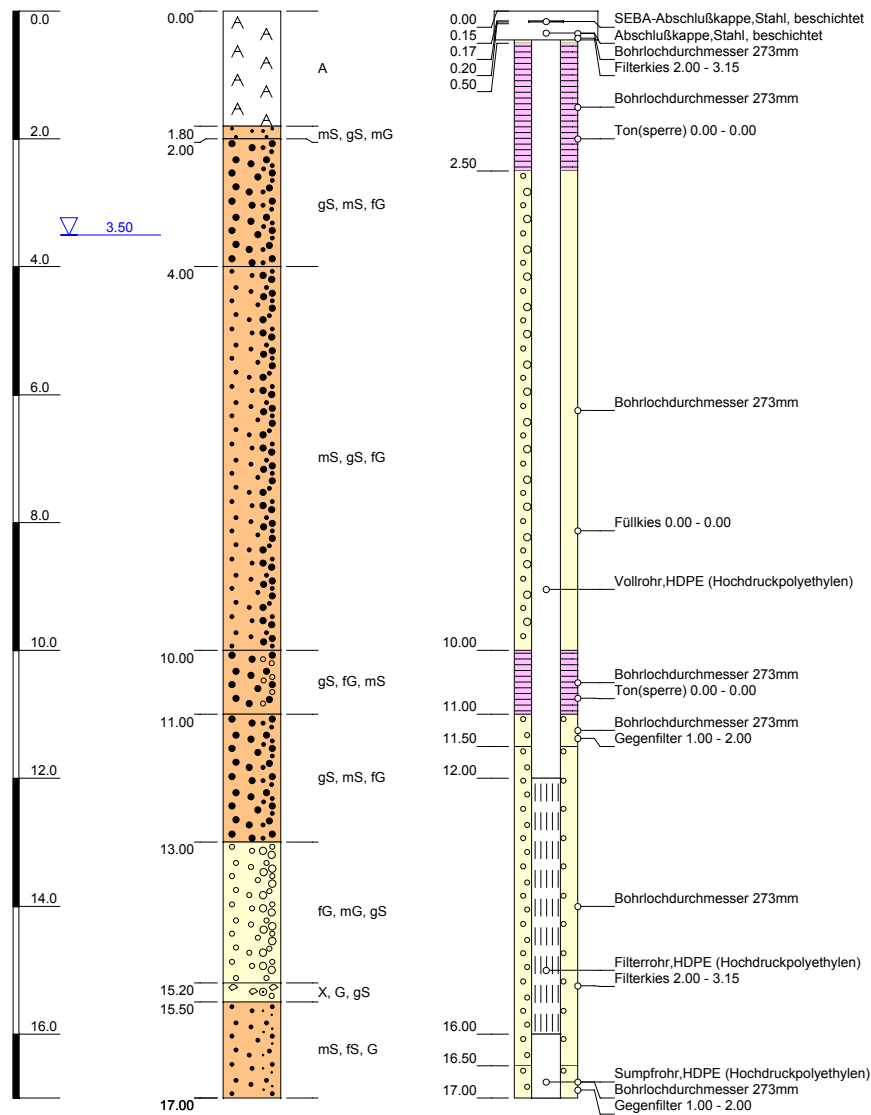
Alt WükRi 24OP/2005



Projekt: Alllastenmonitoring Imprägnierwerk Wülknitz		 UBV
Bohrung: Ausbauezeichnung Alt WükRi 24OP/2005		
Auftraggeber: BMBF	Rechtswert: 4596989.54	
Bohrfirma: BLZ Geotechnik NL Torgau	Hochwert: 5693790.44	
Bearbeiter: Dr. C. Leibenath	Ansatzhöhe: 96.31 mHN	
Datum: 01.07.2005	Endteufe: 9.00	

m u. GOK (96.32 m HN)

Alt WükRi 24MP/2005



Projekt: Alllastenmonitoring Imprägnierwerk Wülknitz

Bohrung: Ausbauezeichnung Alt WükRi 24MP/2005

Auftraggeber: BMBF

Rechtswert: 4596988.56

Bohrfirma: BLZ Geotechnik NL Torgau

Hochwert: 5693789.29

Bearbeiter: Dr. C. Leibenath

Ansatzhöhe: 96.32 mHN

Datum: 01.07.2005

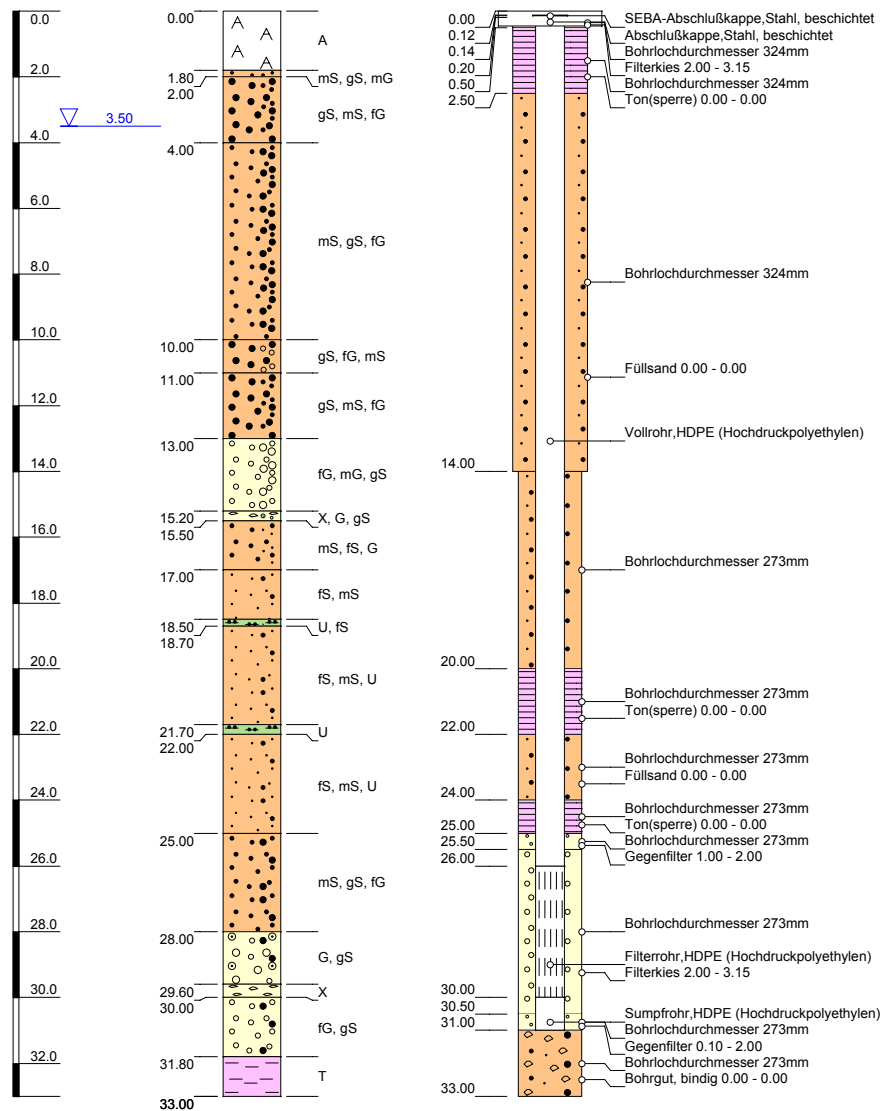
Endteufe: 17.00




UBV

m u. GOK (96.33 m HN)

Alt WükRi 24/2005 UP



Projekt: Alllastenmonitoring Imprägnierwerk Wülknitz		 UBV
Bohrung: Ausbauezeichnung Alt WükRi 24/2005 UP		
Auftraggeber: BMBF	Rechtswert: 4596987.49	
Bohrfirma: BLZ Geotechnik NL Torgau	Hochwert: 5693788.59	
Bearbeiter: Dr. C. Leibenath	Ansatzhöhe: 96.33 mHN	
Datum: 01.07.2005	Endteufe: 33.00	

Anhang 2: Ergebnisse der GFV-Messungen Wülknitz 04.-07.07.2005 und 05.-21.12.2005, Grundwasserstände und Endtiefen

Mess-stelle	Datum	GWS [m u.POK]	OK Filter-rohr [m u. POK]	Endtiefe [m u. POK]	Zustand [m u. POK]
6/98-MP	06.07.2005	2,97	19,8	22,10	Keine Auffälligkeiten im GWS-Bereich. Nur 2m Filter, nur oben und unten ca. 10cm freie Schlitze ansonsten zu ca. 85% zugesetzt. Hoher Schlammabsatz, Ausbau DN 125
6/98-UP	06.07.2005	2,96	29,0	30,00	Keine Auffälligkeiten im GWS-Bereich. Filter ca. 90% zugesetzt. Nur 1m Filterrohr, Schlammabsatz, Ausbau DN 125
12/98-OP	07.12.2005	--	20,2	ca.22,5	Filter zu ca. 90% zugesetzt. Ab 22,2m Flockenabsatz, Endtiefe mit hohem Schlammabsatz, Ausbau DN 125
12/98-UP	07.12.2005	4,04	28,5	30,25	Filter zu ca. 90% zugesetzt. Flockenabsatz, Schlammabsatz, Ausbau DN 125
13/01-OP	07.12.2005	Daten-logger aus- und eingebaut	3,1	7,35	Filter sauber, jedoch hohe Wassertrübung, Ausbau DN 100
13/01-MP	05.07.2005	2,90	13,1	15,23	Keine Auffälligkeiten im GWS-Bereich. Filter sehr sauber, Ausbau DN 100
	07.12.2005	--			Keine Veränderungen gegenüber Voruntersuchung
13/01-UP	05.07.2005	3,35	25,6	29,70	Keine Auffälligkeiten im GWS-Bereich. Filter sehr sauber, Sonde klemmt leicht bei 2-3m u. 15-17m, Ausbau DN 100
	06.12.2005	--			Keine Veränderungen gegenüber Voruntersuchung
14/01-OP	08.12.2005	Daten-logger aus- und eingebaut	3,8	8,27	Hohe Wassertrübung, Filterschlitze stellenweise mit feinkörnigem Material belegt, Ausbau DN 100
14/01-MP	06.07.2005	3,89	16,1	20,28	Keine Auffälligkeiten im GWS-Bereich. Filter sauber, Schlitze stellenweise mit feinkörnigem Material belegt, Ausbau DN 100
	08.12.2005	4,15			Keine Veränderungen gegenüber Voruntersuchung
14/01-UP	06.07.2005	4,00	26,9	31,22	Keine Auffälligkeiten im GWS-Bereich. Filter sauber, Schlitze stellenweise mit feinkörnigem Material belegt, besonders im unteren Bereich, Sumpfrohr, Ausbau DN 100
	08.12.2005	4,14			Keine Veränderungen gegenüber Voruntersuchung
20/05-MP	05.07.2005	3,09	13,0	17,75	Auf GWS Phase aufschwimmend (Schlieren), Filter bis 16,3m sehr sauber, ab 16,3 bis Endtiefe Teeröltropfen auf Wandung und in Schlitzen, Ausbau DN 125
	09.12.2005	3,08			Keine Veränderungen gegenüber Voruntersuchung
20/05-UP	05.07.2005	3,46	26,0	30,76	Keine Auffälligkeiten im GWS-Bereich. Filter sauber bis 28,8m, ab 29m geringfügig zugesetzt (Quellton?), Sumpfrohr, Ausbau DN 125
	09.12.2005	3,59			Keine Veränderungen gegenüber Voruntersuchung
21/05-MP	05.07.2005	3,31	10,0	14,73	Keine Auffälligkeiten im GWS-Bereich. Filter sehr sauber, Sumpfrohr, Ausbau DN 125
	18.12.2005	3,32			Keine Veränderungen gegenüber Voruntersuchung

Anhang2 (Forts.): Ergebnisse der GFV-Messungen Wülknitz 04.-07.07.2005 und 05.-21.12.2005: Grundwasserstände und Endtiefen

Mess-stelle	Datum	GWS [m u.POK]	OK Filter-rohr [m u. POK]	Endtiefe [m u. POK]	Zustand [m u. POK]
22/05-OP	07.07.2005	3,18	3,0	7,87	Auf GWS dünne Phase aufschwimmend (Schlieren), Filter sehr sauber, Sumpfrohr, Ausbau DN 125
	21.12.2005	--			Keine Veränderungen gegenüber Voruntersuchung
22/05-MP	06.07.2005	3,16	10,0	14,75	Keine Auffälligkeiten im GWS-Bereich. Filter sehr sauber, Sumpfrohr, Ausbau DN 125
	20.12.2005	3,19			Keine Veränderungen gegenüber Voruntersuchung
22/05-UP	07.07.2005	3,57	24,9	29,75	Keine Auffälligkeiten im GWS-Bereich. Filter sehr sauber, Sumpfrohr, Ausbau DN 125
	21.12.2005	3,72			Keine Veränderungen gegenüber Voruntersuchung
24/05-OP	04.07.2005	2,71	4,0	8,76	Keine Auffälligkeiten im GWS-Bereich. Filter sehr sauber, Sumpfrohr, Ausbau DN 125
	05.12.2005	2,75			Keine Veränderungen gegenüber Voruntersuchung
24/05-MP	04.07.2005	2,73	12,0	16,76	Keine Auffälligkeiten im GWS-Bereich. Filter sehr sauber, Sumpfrohr, Ausbau DN 125
	05.12.2005	2,79			Keine Veränderungen gegenüber Voruntersuchung
24/05-UP	04.07.2005	3,09	25,9	30,73	Keine Auffälligkeiten im GWS-Bereich. Filter sehr sauber, Sumpfrohr, Ausbau DN 125
	06.12.2005	3,24			Keine Veränderungen gegenüber Voruntersuchung

Anhang 3: Errechnete Korrekturfaktoren GFV-Messungen Imprägnierwerk Wülknitz

Messstelle	Filterrohr [Zoll]	Schlitzweite [mm]*	Filterkies [mm]*	Bohrdurchmesser [mm]	Lithologie	mittlerer kf-Wert [m/s]**	Errechneter α -Faktor	γ -Faktor	Korrekturfaktor ges.
12/98-OP	5	0,75	2-3,15	273	mS,fs,gs',u'	1,0E-04	2,50	4,5	11,23
12/98-UP	5	0,75	2-3,15	273	fS,ms,u	5,0E-05	2,50	4,5	11,25
13/01-OP	4	0,75	2-3,15	273	G,gs,ms	1,0E-03	2,60	4,5	11,70
					gS,ms	1,0E-03	2,42	4,5	10,89
					S,fg,mg	3,0E-04	2,48	4,5	11,15
13/01-MP	4	0,75	2-3,15	273	G,gs	1,0E-03	2,60	4,5	11,70
13/01-UP	4	0,75	2-3,15	273	G-gS,ms	1,0E-03	2,60	4,5	11,70
					mS,fs	2,0E-04	2,67	4,5	12,03
14/01-OP	4	0,75	2-3,15	273	G,s	1,0E-03	2,60	4,5	11,70
14/01-MP	4	0,75	2-3,15	273	gS,fg,ms	1,0E-03	2,60	4,5	11,70
14/01-UP	4	0,75	2-3,15	273	S,g-G,s	1,0E-03	2,60	4,5	11,70
20/05-MP	5	0,5	1-2	273	gS,ms	1,0E-03	2,66	4,5	11,96
					fS,ms	5,0E-05	2,87	4,5	12,93
20/05-UP	5	0,75	2-3,15	273	mS,gs	8,0E-04	2,44	4,5	10,96
					gS,ms-fG	1,0E-03	2,42	4,5	10,89
21/05-MP	5	0,75	2-3,15	273	fS,ms	5,0E-05	2,50	4,5	11,25
					S	1,0E-03	2,42	4,5	10,89
22/05-OP	5	0,75	2-3,15	273	S,g	1,0E-03	2,42	4,5	10,89
					mG,gs,fg	2,0E-03	2,34	4,5	10,54
22/05-MP	5	0,75	2-3,15	273	mS,gs	8,0E-04	2,44	4,5	10,96
					mG,fg	5,0E-03	2,13	4,5	9,61
22/05-UP	5	0,75	2-3,15	273	S,fg,mg	3,0E-04	2,48	4,5	11,15
					mS,fs,gs	1,0E-04	2,50	4,5	11,23
					gS, ms,fg	1,0E-03	2,42	4,5	10,89
24/05-OP	5	0,75	2-3,15	273	mS,gs	8,0E-04	2,44	4,5	10,96
24/05-MP	5	0,75	2-3,15	273	gS,ms,fg	1,0E-03	2,42	4,5	10,89
					fG,mg,gs	6,0E-03	2,07	4,5	9,33
					mS,fs,g	2,0E-04	2,49	4,5	11,19
24/05-UP	5	0,75	2-3,15	273	mS,gs,fg	5,0E-04	2,46	4,5	11,07
					G,gs	1,0E-03	2,42	4,5	10,89

* teilweise geschätzt ** in Angleich an Siebanalysen Umweltbüro Vogtland GmbH

Anhang 4: Ergebnisse GFV-Messungen Imprägnierwerk Wülknitz

Tabelle 1: Messung vom 04.-07.07.2005

Grundwasser-mess-stelle	Mess-tiefe [m u.POK]	Mess-dauer [min.]	mittlere Fließ-richt.[°]	Betrag vH (m/s)*	Güte-wich-tung**	Lithologie	kf ***	Kor-rektur-faktor**	mittlere vf (m/s)	vf [m/a]	va [m/a]
13/01-MP	14,05	572	231	2,80E-05	1	G,gs	1,0E-03	11,70	2,4E-06		
		572	231°					mittel:	2,4E-06	75,5	377,5
13/01-UP	26,6	60	222	7,60E-06	0,25	gS,ms,fg	1,0E-03	11,70	6,5E-07		
	27,2	80	252	8,60E-06	0,5	G,ms,fg	1,0E-03	11,70	7,3E-07		
	27,7	60	217	5,80E-05	1	G,gs,ms	1,0E-03	11,70	5,0E-06		
	28,3	80	357	1,30E-05	0,5	mS,fs	2,0E-04	12,03	1,1E-06		
		140	223°					mittel:	1,9E-06	58,5	292,6
14/01-MP	17	70	4	8,20E-05	0,25	gS,fg,ms	1,0E-03	11,70	7,0E-06		
	17,6	72	176	2,7439E-05	0,5	gS,fg,ms	1,0E-03	11,70	2,3E-06		
	18,1	70	208	1,20E-05	0,75	gS,fg,ms	1,0E-03	11,70	1,0E-06		
	18,7	72	11	2,2146E-06	0,5	gS,fg,ms	1,0E-03	11,70	1,9E-07		
		142	266°					mittel:	2,6E-06	83,3	416,5
14/01-UP	27,3	45	268	2,10E-05	1	S,g	1,0E-03	11,70	1,8E-06		
	28,4	45	252	3,50E-05	1	S,g	1,0E-03	11,70	3,0E-06		
	28,8	90	169	2,10E-05	0,5	S,g	1,0E-03	11,70	1,8E-06		
	29,9	90	244	2,10E-05	0,75	G,gs	1,0E-03	11,70	1,8E-06		
		135	246°					mittel:	2,1E-06	66,0	330,1
20/05-MP	13,5	43	132	6,70E-05	1	gS,ms	1,0E-03	11,96	5,6E-06		
	14,6	43	103	4,10E-05	1	gS,ms	1,0E-03	11,96	3,4E-06		
	15,3	98	134	4,70E-05	1	fS,ms	5,0E-05	12,93	3,6E-06		
	16,4	98	101	3,80E-05	1	fS,ms	5,0E-05	12,93	2,9E-06		
		141	120°					mittel:	3,9E-06	123,0	615,2
20/05-UP	26,4	60	148	7,90E-06	1	mS,gs	8,0E-04	10,96	7,2E-07		
	27,5	60	198	7,10E-06	0,5	gS,ms	1,0E-03	10,89	6,5E-07		
	28,3	63	165	8,00E-06	1	gS,ms	1,0E-03	10,89	7,3E-07		
	29,4	63	44	4,80E-06	0,25	fG,gs	1,0E-03	10,89	4,4E-07		
		123	160°					mittel:	6,4E-07	20,1	100,4
21/05-MP	10,4	92	218	7,10E-06	0,75	fS,ms	5,0E-05	11,25	6,3E-07		
	11,5	92	44	5,70E-06	0,75	S	1,0E-03	10,89	5,2E-07		
	12,4	96	175	5,50E-05	1	S	1,0E-03	10,89	5,1E-06		
	13,5	96	177	2,40E-05	1	S	1,0E-03	10,89	2,2E-06		
		188	175°					mittel:	2,1E-06	66,3	331,5
22/05-OP	3,7	108	128	1,60E-06	0,25	S,g	1,0E-03	10,89	1,5E-07		
	4,8	108	353	3,00E-06	0,25	S,g	1,0E-03	10,89	2,8E-07		
	5,6	120	221	5,60E-07	0,25	mG,gs,fg	2,0E-03	10,54	5,3E-08		
	6,7	120	311	1,60E-06	0,25	S,g	1,0E-03	10,89	1,5E-07		
		228	345°					mittel:	1,6E-07	4,9	24,5
22/05-MP	10,6	424	125	8,80E-06	1	mS,gs	8,0E-04	10,96	8,0E-07		
	11,7	424	137	1,30E-05	1	mS,gs	8,0E-04	10,96	1,2E-06		
	12,5	95	285	7,90E-06	0,25	mS,gs	8,0E-04	10,96	7,2E-07		
	13,6	95	96	2,40E-05	0,75	mG,fg	5,0E-03	9,61	2,5E-06		
		519	116°					mittel:	1,3E-06	41,1	205,3
22/05-UP	25,4	72	267	1,20E-05	1	S,fg,mg	3,0E-04	11,15	1,1E-06		
	26,5	72	197	1,10E-05	1	mS,fs,gs	1,0E-04	11,23	9,8E-07		
	27,5	74	167	6,80E-06	1	mS,fs,gs	1,0E-04	11,23	6,1E-07		
	28,6	74	162	3,40E-06	1	gS, ms,fg	1,0E-03	10,89	3,1E-07		
		146	210°					mittel:	7,4E-07	23,4	117,2
24/05-OP	4,6	45	200	6,50E-05	0,5	mS,gs	8,0E-04	10,96	5,9E-06		
	5,7	45	147	1,00E-04	0,5	mS,gs	8,0E-04	10,96	9,1E-06		
	6,4	--	--	--	--						
	7,5	70	146	8,00E-06	0,75	mS,gs	8,0E-04	10,96	7,3E-07		
		115	166°					mittel:	5,3E-06	165,9	829,4
24/05-MP	12,6	94	227	1,50E-06	0,5	gS,ms,fg	1,0E-03	10,89	1,4E-07		
	13,7	94	278	7,50E-07	0,25	fG,mg,gs	6,0E-03	9,33	8,0E-08		
	14,5	337	25	2,40E-06	0,25	fG,mg,gs	6,0E-03	9,33	2,6E-07		
	15,6	337	107	8,40E-07	0,25	mS,fs,g	2,0E-04	11,19	7,5E-08		
		431	269°					mittel:	1,4E-07	4,3	21,7
24/05-UP	26,2	45	188	7,70E-06	1	mS,gs,fg	5,0E-04	11,07	7,0E-07		
	27,3	45	169	1,70E-05	1	mS,gs,fg	5,0E-04	11,07	1,5E-06		
	28,1	96	191	7,60E-06	1	G,gs	1,0E-03	10,89	7,0E-07		
	29,2	96	58	4,00E-06	0,25	G,gs	1,0E-03	10,89	3,7E-07		
		141 min.	177°					mittel:	8,2E-07	26,0	129,9

*ungewichtet **Güte der Fließrichtung (siehe Anlage Datenauswertung)
 *** in Angleich an Siebanalysen Umweltbüro Vogtland GmbH **** vergleiche Tabelle 3

Tabelle 2: Messung vom 05.-21.12.2005

Grundwasser-mess-stelle	Mess-tiefe [m u.POK]	Mess-dauer [min.]	mittlere Fließ-richtung [°]	Betrag vH (m/s)*	Güte-wichtung **	Lithologie	kf ***	Kor- rektur- faktor****	mittlere vf (m/s)	vf [m/a]	va [m/a]
12/98-OP	20,4	135	353	3,9E-06	0,5	mS,fs,gs'	1,0E-04	11,23	3,5E-07		
		135	353°					mittel:	3,5E-07	11,0	54,8
12/98-UP	28,9	753	142	4,0E-07	0,25	fS,ms,u	5,0E-05	11,25	3,6E-08		
		753	142°					mittel:	3,6E-08	1,1	5,6
13/01-OP	3,8	118	150	6,9E-06	0,25	G,gs,ms	1,0E-03	11,70	5,9E-07		
	4,4	152	166	3,9E-06	0,25	gS,ms	1,0E-03	10,89	3,6E-07		
	4,9	188	80	3,4E-06	0,25	gS,ms	1,0E-03	10,89	3,1E-07		
	5,5	152	126	2,7E-06	0,25	S,fg,mg	3,0E-04	11,15	2,4E-07		
		270	137°					mittel:	3,8E-07	11,9	59,3
13/01-MP	14,05	646	252	1,6E-05	1	G,gs	1,0E-03	11,70	1,4E-06		
		646	252°					mittel:	1,4E-06	43,1	215,7
13/01-UP	26,6	126	239	3,8E-06	0,25	gS,ms,fg	1,0E-03	11,70	3,2E-07		
	27,2	110	35	1,3E-06	0,25	G,ms,fg	1,0E-03	11,70	1,1E-07		
	27,7	126	260	1,3E-05	1	G,gs,ms	1,0E-03	11,70	1,1E-06		
	28,3	110	228	4,5E-06	0,5	mS,fs	2,0E-04	12,03	3,7E-07		
		236	255°					mittel:	4,8E-07	15,1	75,7
14/01-OP	5,5	65	306	1,7E-05	0,75	G,s	1,0E-03	11,70	1,5E-06		
	6,0	720	244	2,5E-06	0,75	G,s	1,0E-03	11,70	2,1E-07		
	6,6	65	206	1,9E-05	0,5	G,s	1,0E-03	11,70	1,6E-06		
	7,1	720	190	1,9E-06	0,5	G,s	1,0E-03	11,70	1,6E-07		
		785	260°					mittel:	8,6E-07	27,2	136,1
14/01-MP	17,0	127	277	3,3E-05	0,75	gS,fg,ms	1,0E-03	11,70	2,8E-06		
	17,6	123	177	3,8E-06	0,25	gS,fg,ms	1,0E-03	11,70	3,2E-07		
	18,1	127	5	1,5E-06	0,5	gS,fg,ms	1,0E-03	11,70	1,3E-07		
	18,7	123	217	4,5E-06	0,75	gS,fg,ms	1,0E-03	11,70	3,8E-07		
		250	270°					mittel:	9,1E-07	28,8	144,2
14/01-UP	27,3	101	170	4,9E-06	1	S,g	1,0E-03	11,70	4,2E-07		
	28,4	101	191	7,0E-06	1	S,g	1,0E-03	11,70	6,0E-07		
	28,8	130	138	8,0E-07	0,25	S,g	1,0E-03	11,70	6,8E-08		
	29,9	130	325	1,3E-06	0,25	G,gs	1,0E-03	11,70	1,1E-07		
		231	182°					mittel:	3,0E-07	9,4	47,2
20/05-MP	13,5	782	291	1,0E-05	0,25	gS,ms	1,0E-03	11,96	8,4E-07		
	14,6	782	202	1,2E-05	0,5	gS,ms	1,0E-03	11,96	1,0E-06		
	15,3	137	129	1,2E-05	0,75	fS,ms	5,0E-05	12,93	9,3E-07		
	16,4	137	82	2,9E-05	1	fS,ms	5,0E-05	12,93	2,2E-06		
		919	101°					mittel:	1,3E-06	39,5	197,5
20/05-UP	26,4	110	298	1,3E-05	1	mS,gs	8,0E-04	10,96	1,2E-06		
	27,5	110	271	8,1E-06	1	gS,ms	1,0E-03	10,89	7,4E-07		
	28,3	96	117	7,3E-06	1	gS,ms	1,0E-03	10,89	6,7E-07		
	29,4	96	154	7,9E-06	0,5	fG,gs	1,0E-03	10,89	7,3E-07		
		206	266°					mittel:	8,3E-07	26,2	131,1
21/05-MP	10,4	151	108	2,7E-06	1	fS,ms	5,0E-05	11,25	2,4E-07		
	11,5	151	246	5,3E-06	0,5	S	1,0E-03	10,89	4,9E-07		
	12,4	700	296	4,4E-06	1	S	1,0E-03	10,89	4,0E-07		
	13,5	700	274	5,7E-06	1	S	1,0E-03	10,89	5,2E-07		
		851	272°					mittel:	4,1E-07	13,0	65,2
22/05-OP	3,7	124	175	2,2E-05	0,5	S,g	1,0E-03	10,89	2,0E-06		
	4,8	124	40	8,7E-06	0,25	S,g	1,0E-03	10,89	8,0E-07		
	5,6	120	276	5,7E-06	0,5	mG,gs,fg	2,0E-03	10,54	5,4E-07		
	6,7	120	63	9,2E-07	0,5	S,g	1,0E-03	10,89	8,4E-08		
		244	180°					mittel:	8,6E-07	27,2	135,8
22/05-MP	10,6	732	340	1,2E-05	1	mS,gs	8,0E-04	10,96	1,1E-06		
	11,7	732	284	3,1E-05	1	mS,gs	8,0E-04	10,96	2,8E-06		
	12,5	95	338	2,7E-05	1	mS,gs	8,0E-04	10,96	2,5E-06		
	13,6	95	312	3,7E-06	0,25	mG,fg	5,0E-03	9,61	3,9E-07		
		827	314°					mittel:	1,7E-06	53,4	266,9
22/05-UP	25,4	92	91	5,9E-06	1	S,fg,mg	3,0E-04	11,15	5,3E-07		
	26,5	92	36	4,1E-06	0,75	mS,fs,gs	1,0E-04	11,23	3,7E-07		
	27,5	79	54	5,2E-06	0,75	mS,fs,gs	1,0E-04	11,23	4,6E-07		
	28,6	79	64	5,9E-06	1	gS, ms,fg	1,0E-03	10,89	5,4E-07		
		171	65°					mittel:	4,7E-07	15,0	74,9
24/05-OP	4,6	90	77	1,0E-05	0,5	mS,gs	8,0E-04	10,96	9,1E-07		
	5,7	90	22	3,7E-06	0,25	mS,gs	8,0E-04	10,96	3,4E-07		
	6,4	107	220	3,3E-05	0,5	mS,gs	8,0E-04	11,96	2,8E-06		
	7,5	107	219	7,9E-06	0,75	mS,gs	8,0E-04	10,96	7,2E-07		
		197	210°					mittel:	1,6E-06	49,7	248,5

Tabelle 2 (Forts.): Messung vom 05.-21.12.2005

24/05-MP	12,6	140	12	1,3E-05	1	gS,ms,fg	1,0E-03	10,89	1,2E-06		
	13,7	140	308	6,5E-06	0,25	fG,mg,gs	6,0E-03	9,33	7,0E-07		
	14,5	740	29	3,5E-06	0,75	fG,mg,gs	6,0E-03	9,33	3,8E-07		
	15,6	740	258	5,7E-06	0,75	mS,fs,g	2,0E-04	11,19	5,1E-07		
	880	354°						mittel:	6,9E-07	21,9	109,4
24/05-UP	26,2	70	314	7,2E-06	1	mS,gs,fg	5,0E-04	11,07	6,5E-07		
	27,3	70	263	1,1E-05	1	mS,gs,fg	5,0E-04	11,07	9,9E-07		
	28,1	113	356	6,6E-06	0,5	G,gs	1,0E-03	10,89	6,1E-07		
	29,2	113	298	6,2E-06	0,75	G,gs	1,0E-03	10,89	5,7E-07		
	183	294°						mittel:	7,0E-07	22,2	111,1

*ungewichtet **Güte der Fließrichtung (siehe Anlage Datenauswertung)

*** in Angleich an Siebanalysen Umweltbüro Vogtland GmbH **** vergleiche Tabelle 3

Anhang 5: Konzentrationen der Keramikdosimeter

Analysenergebnisse Keramikdosimeter; Hydrogeochemisches Labor Prof. Dr. Grathwohl, Tübingen

Datum: 21.12.2005

Grundwasseruntersuchungen Holzimprägnierstandort Wülknitz in Sachsen

Probe / Messstelle	Nap	2-MNap	1-MNap	Any	Ace	Fln	Phe	Ant	Fth	Py	BaA	Chr	Bbf- BkF	BaP	Indeno	DahA	BghiP	Summe
	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
13/01-MP	32,01	< 0,25	54,06	1,92	150,83	21,44	8,58	< 0,15	< 0,15	< 0,15	0,47	< 0,15	< 0,35	< 0,20	< 0,30	< 0,45	< 0,30	269,32
13/01-MP	26,68	< 0,25	45,86	1,88	130,72	18,36	7,77	< 0,15	< 0,15	< 0,15	0,53	< 0,15	< 0,35	< 0,20	< 0,30	< 0,45	< 0,30	231,81
13/01-MP	15,55	< 0,25	27,76	0,97	83,81	11,46	5,21	< 0,15	< 0,15	< 0,15	0,47	< 0,15	< 0,35	< 0,20	< 0,30	< 0,45	< 0,30	145,22
13/01-UP	54,60	< 0,25	< 0,25	< 0,15	< 0,25	< 0,20	0,41	< 0,15	< 0,15	< 0,15	0,51	< 0,15	0,36	< 0,20	< 0,30	< 0,45	< 0,30	55,88
13/01-UP	55,46	< 0,25	< 0,25	< 0,15	< 0,25	< 0,20	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	0,45	< 0,15	< 0,35	< 0,20	< 0,30	< 0,45	< 0,30	55,91
13/01-UP	49,01	< 0,25	< 0,25	< 0,15	< 0,25	< 0,20	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	0,43	< 0,15	< 0,35	< 0,20	< 0,30	< 0,45	< 0,30	49,44
14/01-MP	< 0,15	< 0,25	< 0,25	< 0,15	< 0,25	< 0,20	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	0,41	< 0,15	< 0,35	< 0,20	< 0,30	< 0,45	< 0,30	0,41
14/01-MP	< 0,15	< 0,25	< 0,25	< 0,15	< 0,25	< 0,20	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	0,38	< 0,15	< 0,35	< 0,20	< 0,30	< 0,45	< 0,30	0,38
14/01-MP	< 0,15	< 0,25	< 0,25	< 0,15	< 0,25	< 0,20	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	0,42	< 0,15	< 0,35	< 0,20	< 0,30	< 0,45	< 0,30	0,42
14/01-UP	< 0,15	< 0,25	0,42	< 0,15	< 0,25	< 0,20	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	0,39	< 0,15	< 0,35	< 0,20	< 0,30	< 0,45	< 0,30	0,81
14/01-UP	< 0,15	< 0,25	0,43	< 0,15	< 0,25	< 0,20	0,37	< 0,15	< 0,15	< 0,15	0,48	< 0,15	< 0,35	< 0,20	< 0,30	< 0,45	< 0,30	1,28
14/01-UP	< 0,15	< 0,25	0,32	< 0,15	< 0,25	< 0,20	0,19	< 0,15	< 0,15	< 0,15	0,42	< 0,15	< 0,35	< 0,20	< 0,30	< 0,45	< 0,30	0,93
24/05-OP	146,88	3,92	25,91	0,77	19,26	5,06	3,18	0,68	0,58	0,58	1,49	1,61	7,05	0,74	3,52	2,22	3,71	227,14
24/05-OP	126,27	3,04	21,52	0,62	16,03	4,21	2,02	0,46	0,26	0,26	0,84	0,64	3,24	0,39	1,53	1,32	1,88	184,55
24/05-OP	139,35	3,23	22,97	0,37	15,55	4,15	0,98	0,19	< 0,15	< 0,15	0,44	< 0,15	< 0,35	< 0,20	< 0,30	< 0,45	< 0,30	187,25
20/05-MP	1169,14	58,11	268,01	2,69	165,38	15,25	33,47	5,39	5,32	2,69	1,31	< 0,15	5,49	0,51	2,50	1,51	2,99	1739,76
20/05-MP	1418,60	71,58	339,68	3,05	206,38	16,82	33,26	5,59	5,11	2,35	0,47	< 0,15	< 0,35	< 0,20	< 0,30	< 0,45	< 0,30	2102,91
20/05-MP	875,46	41,16	189,03	1,60	111,54	9,11	18,34	3,34	2,68	1,27	0,43	< 0,15	< 0,35	< 0,20	< 0,30	< 0,45	< 0,30	1253,95
20/05-UP	218,17	43,54	26,94	0,33	18,90	7,26	4,68	0,63	0,42	0,21	0,48	< 0,15	< 0,35	< 0,20	< 0,30	< 0,45	< 0,30	321,55
20/05-UP	268,03	51,93	31,68	0,40	22,52	8,30	5,32	0,74	0,42	< 0,15	0,46	< 0,15	< 0,35	< 0,20	< 0,30	< 0,45	< 0,30	389,82
20/05-UP	220,44	43,25	25,92	0,58	18,76	7,36	5,31	0,80	0,66	0,51	1,13	< 0,15	4,57	0,52	1,90	1,16	1,85	334,72
21/05-MP	220,97	< 0,25	16,70	0,98	101,83	6,64	2,60	< 0,15	< 0,15	< 0,15	0,40	< 0,15	< 0,35	< 0,20	< 0,30	< 0,45	< 0,30	350,13
21/05-MP	225,85	< 0,25	16,96	1,00	105,05	6,95	2,86	< 0,15	< 0,15	< 0,15	0,38	< 0,15	< 0,35	< 0,20	< 0,30	< 0,45	< 0,30	359,05
21/05-MP	223,67	< 0,25	17,36	1,25	101,85	7,05	3,79	0,32	0,29	0,32	0,97	0,75	3,56	0,39	1,68	1,00	1,79	366,04

Analysenergebnisse Keramikdosimeter; Hydrogeochemisches Labor Prof. Dr. Grathwohl, Tübingen

Datum: 21.12.2005

Grundwasseruntersuchungen Holzimprägnierstandort Wülknitz in Sachsen

Probe / Messstelle	Nap	2-MNap	1-MNap	Any	Ace	Fln	Phe	Ant	Fth	Py	BaA	Chr	Bbf- BkF	BaP	Indeno	DahA	BghiP	Summe
	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
22/05-OP	< 0,15	< 0,25	< 0,25	< 0,15	< 0,25	< 0,20	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	0,41	< 0,15	< 0,35	< 0,20	< 0,30	< 0,45	< 0,30	0,41
22/05-OP	< 0,15	< 0,25	< 0,25	< 0,15	< 0,25	< 0,20	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	0,41	< 0,15	< 0,35	< 0,20	< 0,30	< 0,45	< 0,30	0,41
22/05-OP	< 0,15	< 0,25	< 0,25	< 0,15	< 0,25	< 0,20	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	0,39	< 0,15	< 0,35	< 0,20	< 0,30	< 0,45	< 0,30	0,39
22/05-MP	5,66	< 0,25	11,45	0,63	64,39	0,42	0,40	< 0,15	< 0,15	< 0,15	0,40	< 0,15	< 0,35	< 0,20	< 0,30	< 0,45	< 0,30	83,36
22/05-MP	4,45	< 0,25	8,55	0,62	50,42	0,33	0,28	< 0,15	< 0,15	< 0,15	0,41	< 0,15	< 0,35	< 0,20	< 0,30	< 0,45	< 0,30	65,05
22/05-MP	4,37	< 0,25	8,84	0,56	51,96	0,28	0,32	< 0,15	< 0,15	< 0,15	0,39	< 0,15	< 0,35	< 0,20	< 0,30	< 0,45	< 0,30	66,71
24/05-MP	114,27	7,91	256,63	4,31	283,73	85,24	49,08	3,01	0,45	< 0,15	0,46	< 0,15	< 0,35	< 0,20	< 0,30	< 0,45	< 0,30	805,08
24/05-MP	134,23	7,97	312,04	5,31	363,22	103,62	64,55	3,02	0,63	0,22	0,47	< 0,15	< 0,35	< 0,20	< 0,30	< 0,45	< 0,30	995,28
24/05-MP	137,37	8,92	315,39	5,28	360,07	105,07	63,80	3,10	0,63	0,21	0,50	< 0,15	< 0,35	< 0,20	< 0,30	< 0,45	< 0,30	1000,34
24/05-UP	118,71	39,14	27,98	0,24	28,47	14,13	11,71	1,51	0,59	0,25	0,45	< 0,15	< 0,35	< 0,20	< 0,30	< 0,45	< 0,30	243,18
24/05-UP	123,39	41,15	28,57	0,63	28,41	14,09	12,87	1,72	0,88	0,58	1,00	0,79	3,33	0,51	1,61	1,35	1,93	262,80
24/05-UP	76,26	25,21	17,16	0,83	17,26	8,84	10,36	1,57	1,11	0,88	1,93	2,14	9,94	1,11	5,53	3,73	6,06	189,92

Anhang 6: Berechnungsformeln Substanzkonzentrationen und Substanzmassen

1) Berechnung der Substanzkonzentrationen während der einzelnen Extraktionen:

$$C_{i,w} = 500 \left(\left[\frac{C_{i,HPLC}}{C_{B,norm}} \right] - \left[\frac{C_{BW}}{C_{B,BW}} \right] \right)$$

mit

$C_{i,w}$	Konzentration der Einzelsubstanz in der aufkonzentrierten Acetonitrillösung [$\mu\text{g/l}$]
$C_{i,HPLC}$	in der im HPLC-Vial befindlichen Acetonitrillösung gemessene Konzentration [$\mu\text{g/l}$]
C_{BW}	Konzentration im Blindwert [$\mu\text{g/l}$]
$C_{B,norm}$	gemessener Binaphthylstandard auf $500\mu\text{g/l}$ normiert [$\mu\text{g/l}$]
$C_{B,BW}$	Binaphthylkonzentration in der Blindwertlösung [$\mu\text{g/l}$]

2) Berechnung der auf dem Passivsammler sorbierten PAK Masse:

$$m_i = \left(\frac{\sum C_{i,w} * V_{HPLC}}{1000 * m_{AP}} \right) - BW_{AP}$$

mit

m_i	relative sorbierte Masse der Einzelsubstanz [$\mu\text{g/g}$]
$m_{AP\text{-Stück}}$	Einwaage des extrahierten Passivsammlerstückes [g]
$V_{HPLC\text{-Vial}}$	Volumen der Acetonitrillösung im HPLC-Vial [ml]
BW_{AP}	relativer Blindwert des Passivsammlers [$\mu\text{g/g}$]

	Messstelle	13/01 UP					14/01 MP					14/01 UP			
	Messteufe [m u POK]	27,7		28,3			17		17,6			28,4		29,9	
	Probenreihe														
	Nr. d. Bestimmung	1	2	1	2		1	2	1	2		1	2	1	2
	Einwaage [g]	2,39	2,39	2,34	2,34		0,93	0,93	0,93	0,93		2,49	2,49	2,66	2,66
Extrahierte Masse [µg]	NAP	8753,04	8628,47	2522,47	2198,96		0,13	0,54	0,00	0,00		22,38	15,86	19,31	13,13
	ACN	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00
	1-MNAP	7,40	9,48	2,96	2,54		0,00	0,30	0,00	0,00		92,78	77,39	76,53	70,33
	2-MNAP	8,50	13,16	2,75	2,91		0,00	0,39	0,00	0,00		0,00	2,98	0,00	0,00
	ACE	16,73	18,38	3,66	4,09		0,00	0,02	0,00	0,00		1,37	1,41	2,00	1,63
	FLN	0,07	0,16	0,00	0,17		0,00	0,01	0,00	0,00		0,17	0,17	0,16	0,21
	PHE	0,00	0,00	0,00	0,02		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,01
	ANT	0,00	0,00	0,00	0,13		0,00	0,02	0,03	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00
	FTH	0,00	0,00	0,00	0,52		0,12	0,00	0,06	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00
	PY	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00
	BaA	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00
	CHR	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00
	BbF	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00
BkF	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00	

	Messstelle	21/05 MP								22/05 MP				
	Messteufe [m u POK]	10,4				13,5				11,7		13,6		
	Probenreihe	I		II		I		II		III		III		
	Nr. d Bestimmung	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	
	Einwaage [g]	3,036	3,036	3,016	3,016	3,162	3,162	3,047	3,047		1,539	1,539	3,064	3,064
Extrahierte Masse [µg]	NAP	4949,35	4605,83	3994,47	3437,62	4666,30	4425,94	4555,16	5129,09		159,19	172,23	177,53	156,66
	ACN	357,98	362,15	303,39	290,00	306,36	302,37	188,76	350,38		894,49	1062,78	256,25	786,17
	1-MNAP	424,94	374,10	538,52	514,41	336,35	321,45	390,18	511,03		619,48	694,02	414,81	386,09
	2-MNAP	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00
	ACE	3851,21	3709,31	3323,97	3158,63	2854,33	2679,07	2668,92	3687,88		4731,88	4656,80	2414,96	2385,36
	FLN	293,48	285,35	235,87	227,88	216,64	205,36	195,34	283,19		27,67	34,74	9,70	8,40
	PHE	130,57	114,07	118,33	109,95	95,22	86,98	71,14	122,41		66,19	46,97	23,73	19,62
	ANT	7,39	5,79	5,62	4,68	4,23	4,22	2,53	5,63		4,37	4,31	0,32	0,63
	FTH	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		1,03	1,15	0,00	0,00
	PY	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00
	BaA	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00
	CHR	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00
	BbF	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00
BkF	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00	

