

Bilanzierung und Modellierung des BTEX-Austrags aus dem Grundwasser eines Gaswerksgeländes

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
an der Fakultät für Bio- und Geowissenschaften
der
Universität Karlsruhe
genehmigte
DISSERTATION

von
Dipl.-Chem. Karolin Christiane Weber
aus Bochum

Karlsruhe 2002

Tag der mündlichen Prüfung: 06.02.2002
Referent: Prof. Dr. H. Hötzl
Korreferenten: Prof. Dr. B. Reichert

KURZFASSUNG

Für die Abschätzung des von einer Untergrundkontamination langfristig ausgehenden Gefährdungspotentials sind neben den schadstoffspezifischen Eigenschaften alle maßgeblichen Transport- und Transformationsprozesse zu berücksichtigen. Während das Verhalten vieler anorganischer und organischer Schadstoffe innerhalb der gesättigten und ungesättigten Zone weitestgehend geklärt ist, sind die naturwissenschaftlichen Grundlagen für den gasförmigen Übergang leichtflüchtiger Substanzen vom Grundwasser über den Kapillarsaum in die ungesättigte Zone noch unvollständig erfaßt.

An einem sich selbst überlassenen Altlastenstandort mit gaswerksspezifischen Untergrundkontaminationen wurde anhand der Konzentrationsverteilung von Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol (BTEX) im Grundwasser der Hauptschadensherd lokalisiert und die ausgedehnte Kontaminationsfahne räumlich eingegrenzt. Trotz der relativ hohen Volatilität von BTEX und eines angenommenen Mindestalters der Kontamination von 50 Jahren wurden in der Bodenluft im Vergleich zum Grundwasser nur um den Faktor 10^6 geringe Schadstoffkonzentrationen gemessen.

Zur Ergründung der Ursache für die im Gelände beobachtete, geringe Volatilisationsrate wurden zunächst Massentransferversuche unter kontrollierten Bedingungen im Labor durchgeführt. Die Experimente ermöglichten eine Charakterisierung der einzelnen Phasenübergänge im System Boden/Bodenluft/Haft-/Grundwasser inklusive ihrer kausalen Abhängigkeiten von unterschiedlichsten Steuerparametern. Ferner zeigte sich, daß, abgesehen von den Transporteigenschaften der betrachteten volatilen Substanz, der luftgefüllte Porenraum, der Wassergehalt sowie die vertikale Wassergehaltsverteilung des Untergrunds den Prozess der Volatilisation am stärksten beeinflussen.

Um das im Labor gewonnene Verständnis der maßgeblichen Einzelprozesse auf den Altlastenstandort übertragen zu können, wurde das bereits bestehende, im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelte Computer-Modell YACPIM verwendet. Die Validierung des weiterentwickelten Computer-Modells erfolgte mit Hilfe der im Rahmen der Massentransferversuche gewonnenen Labordaten. Das Computer-Modell eignet sich zur Simulation des durch Advektion und molekularer Diffusion verursachten, horizontalen und vertikalen Transports leichtflüchtiger Substanzen in einem aus beliebig vielen, sich in ihren Transporteigenschaften unterscheidenden horizontalen Schichten aufgebauten Untergrund. Besondere Berücksichtigung gilt dabei dem Stoffübergang von der gesättigten zur ungesättigten Zone.

Die Simulation des Schadstofftransports im Untergrund des Altlastenstandorts ergab, daß der Beitrag der Volatilisation an der Schadstoffabnahme in der sich selbst überlassenen Kontaminationsfahne auf einer Strecke von 50 m unter quasistationären Verhältnissen nur 0,01 % beträgt. Die geringe Volatilisationsrate steht im Einklang mit den in der Bodenluft des Altlastenstandorts gemessenen, niedrigen Schadstoffkonzentrationen und ist dem Modell zufolge auf die geologische Struktur und der daraus resultierenden Wassergehaltsverteilung des Untergrundes zurückzuführen. Im Bereich des Altlastenstandorts schließt sich im Hangenden des Grundwasserleiters eine bis zu 5,7 m mächtige, sandig-schluffige Auelehmschicht an, wodurch es zur Ausbildung eines teilweise über 2 m mächtigen Kapillarsaums kommt. Der mächtige Kapillarsaum erschwert den diffusiven Stofftransport und verringert somit den Stoffaustrag in die Atmosphärenluft.

Der Prozess der Volatilisation ist allerdings bei der Betrachtung des Stofftransports im Untergrund nicht in jedem Fall vernachlässigbar. Besonders für sandig/kiesige, durch leichtflüchtige Schadstoffe verunreinigte Untergründe stellt die Volatilisation einen nicht zu unterschätzenden Dekontaminationspfad da. Simulationen mit dem Computer-Modell YACPIM zeigten, daß der Beitrag der Volatilisation auf einer Strecke von nur $55 \cdot 10^{-2}$ m unter quasistationären Verhältnissen je nach Untergrundaufbau für o-Xylol, einem semivolatilen Schadstoff, deutlich über 1 % liegen kann.

VORWORT

Die vorliegende Dissertation entstand am Lehrstuhl für Angewandte Geologie der Universität Karlsruhe im Rahmen des von der Deutschen Forschungsgemeinschaft geförderten Schwerpunktprogramms "Geochemische Prozesse mit Langzeitfolgen im anthropogen beeinflussten Sickerwasser und Grundwasser" mit dem Teilschwerpunkt "Phasenübergänge beim Transport und Abbau leichtflüchtiger organischer Substanzen". Ohne die Hilfe und Unterstützung meiner Arbeitskollegen, der Projektpartner und zahlreicher Freunde hätte diese Arbeit nie erfolgreich abgeschlossen werden können. Ich möchte mich deshalb an dieser Stelle bei allen für das mir entgegengebrachte Wohlwollen und Vertrauen herzlich bedanken.

Meinem Doktorvater Prof. Dr. Heinz Hötzl danke ich für die Vergabe dieser Arbeit, die zahlreichen wertvollen Diskussionen und Anregungen sowie die mir gewährte Freiheit bei der wissenschaftlichen Bearbeitung und Terminierung.

Frau Prof. Dr. Barbara Reichert, Geologisches Institut der Universität Bonn, gilt mein besonderer Dank für ihre stete Diskussionsbereitschaft, die fachliche Unterstützung während der Bearbeitung des Themas und die Bereitschaft das Korreferat zu übernehmen.

Viele der durchgeführten Untersuchungen fanden in enger Kooperation mit befreundeten Instituten statt. In diesem Zusammenhang möchte ich mich bedanken bei Herrn Dipl.-Phys. Kai Daumiller (Institut für Kernphysik, Forschungszentrum Karlsruhe Technik und Umwelt), Frau Dr. Kathleen McCarthy (U.S. Geological Survey, Portland, OR), Frau Dipl.-Ing. Meike Bücken (Institut für Hydromechanik, Universität Karlsruhe), Herrn Dr. Ulf Mohrlok (Institut für Hydromechanik, Universität Karlsruhe), Herrn Dipl.-Math. Stefan Schläger (Institut für Boden- und Felsmechanik, Universität Karlsruhe), Herrn Dr. Christoph Hübner (Institut für Meteorologie und Klimaforschung, Forschungszentrum Karlsruhe Technik und Umwelt), Herrn Dr. Martin Blumenstock (Institut für Ökologische Chemie und Umweltanalytik, Universität München), Herrn Dr. Martin Herfort (Institut für Geowissenschaften, Universität Jena) und Herrn Dr. Wolfgang Schröder (Institut für Elektrotechnik, Technische Universität Hamburg Harburg)

Allen Kolleginnen und Kollegen am Lehrstuhl für Angewandte Geologie gebührt ein herzlicher Dank für die jahrelange Unterstützung und das stets sehr gute Arbeitsklima. Hervorheben möchte ich hierbei Frau Daniela Meyer, die im Laufe der hervorragenden Zusammenarbeit zu einer guten Freundin

geworden ist und Herrn Dr. Matthias Eiswirth, der mir zahlreiche Impulse und Denkanstöße gegeben hat.

Zur Klärung von Detailfragen wurden im Rahmen der hier vorgestellten Untersuchungen Diplomarbeiten vergeben. Für die zum größten Teil sehr guten Ergebnisse möchte ich mich bedanken bei Herrn Dipl. Geol. Thomas Schneider, Frau Dipl. Geol. Gudrun Jahnel, Herrn Dipl. Geol. Björn Schäfle, Herrn Dipl. Geol. Norbert Brandsch und Herrn Dipl. Geol. Claus Heske.

Bedanken möchte ich mich auch bei Frau Gabriele Gregolec und Herrn Dipl. Geol. Claus Heske für die kritische Durchsicht des Manuskriptes.

Allen studentischen Hilfskräften, die bei der Durchführung der Gelände- und Laboruntersuchungen mithalfen, sei herzlich gedankt.

Ohne den Rückhalt und die Unterstützung meiner Eltern Christel und Helmut Weber sowie meines Freundes Jürgen Schefcsik hätte ich es wohl nicht geschafft, diese Arbeit fertigzustellen. Deshalb gebührt ihnen an dieser Stelle mein ganz besonderer Dank.

INHALTSVERZEICHNIS

KURZFASSUNG.....	I
VORWORT	III
INHALTSVERZEICHNIS	V
ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....	VII
TABELLENVERZEICHNIS.....	XI
SYMBOL- UND ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....	XII
1 EINFÜHRUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
1.1 Einleitung.....	1
1.2 Zielsetzung.....	2
2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN DER TRANSPORT- UND ABBAUPROZESSE VON BTEX.....	3
2.1 Transportmechanismen	3
2.1.1 Molekulare Diffusion	4
2.1.2 Advektion.....	9
2.1.3 Dispersion	10
2.1.4 Phasenübergänge.....	14
2.2 Biotische Umwandlungen	30
3 STANDORTBESCHREIBUNG	36
3.1 Geographische Lage und historischer Überblick	36
3.2 Geologie	38
3.3 Hydrogeologie.....	41
4 METHODIK.....	44
4.1 Geländeuntersuchungen	44
4.1.1 Grundwasser.....	44
4.1.2 Bodenluft.....	46
4.1.3 Bodentemperatur.....	48
4.1.4 Bodenfeuchte.....	49
4.2 Laboruntersuchungen.....	50
4.2.1 Versuchsrinne.....	51
4.2.2 Aufbau der Rinnenversuche	52
4.2.3 Rinnenversuch mit Mittelsand.....	53
4.2.4 Rinnenversuch mit Mittelsand und Lößlehmauflage.....	59
4.3 Numerische Modellierung.....	64
4.3.1 Modellbeschreibung	64
4.3.2 Modellrechnungen.....	71
5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	83
5.1 Geländeuntersuchungen	83

5.1.1	Grundwasser	83
5.1.2	Bodenluft	90
5.1.3	Bodentemperatur.....	95
5.1.4	Bodenfeuchte	96
5.2	Laboruntersuchungen	99
5.2.1	Rinnenversuch mit Mittelsand	99
5.2.2	Rinnenversuch mit Mittelsand und Lößlehmauflage	108
5.3	Numerische Modellierung	114
5.3.1	Simulation des Stofftransports im Mittelsand.....	114
5.3.2	Simulation des Stofftransports im Mittelsand mit Lößlehmauflage	119
5.3.3	Simulation des Stofftransports im Untersuchungsgebiet	120
6	ZUSAMMENFASSUNG.....	123
7	LITERATUR.....	127

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abb. 2.1:	Übersicht über die für die BTEX-Ausbreitung im Untergrund relevanten Prozesse.	3
Abb. 2.2:	Vergleich zwischen gemessenen und berechneten effektiven Diffusionskoeffizienten (JIN & JURY, 1996).....	8
Abb. 2.3:	Einfluß der Abstandsgeschwindigkeit auf den dominierenden Transportprozess (PERKINS & JOHNSON 1963).....	13
Abb. 2.4:	Sequenz der durch Mikroorganismen katalysierten Redoxprozesse in aquatischen Systemen bei pH 7 wobei {CH ₂ O} die abbaubare organische Verbindung symbolisiert. Der Pfeilanfang gibt den Bereich des Redoxpotentials an, ab dem die Reaktion auftritt, die Pfeillänge ist ein Maß für die bei der jeweiligen Reaktion freigesetzte Energie (nach STUMM & MORGAN 1981).	32
Abb. 2.5:	Idealisierte Verteilung der terminalen Elektronenakzeptor-Prozesse in geringmächtigen, mit organischen Schadstoffen kontaminierten Grundwasserleitern (nach LOVLEY et al. 1994b).....	33
Abb. 2.6:	Schematische Übersicht des aeroben Abbaus verschiedener Aromaten (AKW, PAK, Phenol) zu Kohlendioxid und Biomasse (nach SCHLEGEL 1985, GOTTSCHALK 1986).	35
Abb. 3.1:	Skizze des Untersuchungsgebietes mit Meßstellennetz.	37
Abb. 3.2:	Geologisches Profil im nördlichen Bereich des Untersuchungsgebietes (HESKE 1998), zur Lage der einzelnen Bohrungen vgl. Abb. 3.1.	39
Abb. 3.3:	Grundwassergleichenplan des Neckarkies-Grundwasserleiters, September 1997 (modifiziert nach SCHÄFLE 1997).	42
Abb. 4.1:	Schematische Zeichnung der Bodenluft-Probenahme mit dem mobilen Gaschromatographen (HESKE 1998).	47
Abb. 4.2:	Schematische Zeichnung des Rinnenversuchsaufbaus.....	53
Abb. 4.3:	Schematische Zeichnung der mit Mittelsand gefüllten Versuchsrinne.	55
Abb. 4.4:	Fotografische Ansicht des Rinnenversuchsstandes mit TDR-Meßeinrichtung.....	58
Abb. 4.5:	Körnungslinie des Auelehms aus dem Untersuchungsgebiet und des in die Rinne eingebauten Lößlehms aus dem Pfinztal.....	60

Abb. 4.6:	Schematische Zeichnung der Versuchsrinne mit Mittelsand und Lößlehmauflage.....	61
Abb. 4.7:	Simulierter Bereich mit den verwendeten Bezeichnungen (Tab. 4.3.).....	68
Abb. 4.8:	Anpassung der resultierenden Wassergehaltsverteilung nach Van Genuchten an die TDR-Meßwerte zur Ermittlung der Parameter n_r , α und n	73
Abb. 4.9:	Anpassung der nach Van Genuchten berechneten Wassergehaltsverteilung an die gravimetrisch bestimmten Wassergehalte zur Ermittlung der Van Genuchten Parameter.....	78
Abb. 4.10:	Vergleich der in der Simulation verwendeten und der bei B50 am 28.08.1997 gemessenen Wassergehaltsverteilung.....	82
Abb. 5.1:	BTEX Konzentrationen und Redoxpotentiale des Grundwassers im Untersuchungsgebiet, Stichtagsmessung August 1997 (REICHERT et al. 1998).....	84
Abb. 5.2:	Konzentration an gelöstem Eisen und Sulfat im Grundwasser des Untersuchungsgebietes, Stichtagsmessung August 1997 (REICHERT et al. 1998).....	85
Abb. 5.3:	Konzentrationsverteilung ausgewählter Grundwasserinhaltsstoffe entlang der Transekte B50-B41, Stichtagsmessung August 1997.....	87
Abb. 5.4:	Zonierung des Grundwassers entlang der Transekte B50 – B41 1 m unterhalb des Wasserspiegels, Stichtagsmessung August 1997.....	88
Abb. 5.5:	Kornsummenverteilung des Grundwasserleiters im Bereich der Grundwassermeßstelle B56 (nach unveröffentl. Datenmaterial von HERFORT).....	89
Abb. 5.6:	Stabilitätsfeld der festen und gelösten Eisenspezies als eine Funktion von E_H und pH (WEBER et al. 2000). Die eingezeichneten Bereichsgrenzen wurden mit PHREEQE (PARKHURST et al. 1990) auf Basis der Grundwasserzusammensetzung im Zustrom des Schadensherdes (B58) berechnet.....	90
Abb. 5.7:	CO ₂ - und O ₂ - Konzentrationen in der Bodenluft des Untersuchungsgebietes 1 m unterhalb der Geländeoberkante (Stichtagsmessung August 1997).....	91
Abb. 5.8:	Konzentrationsverteilung von Benzol, Ethylbenzol, o-, m- und p-Xylol entlang der Transekte B50-B53 (Stichtagsbeprobung September 1999).....	93

Abb. 5.9:	Tiefenabhängiger Konzentrationsverlauf von Benzol, Ethylbenzol, o-, m- und p-Xylol in der Bodenluft bzw. im Grundwasser der Meßstelle B59 (Stichtagsbeprobung September 1999).	94
Abb. 5.10:	Saisonale Variation der tiefenabhängigen Temperaturverteilung in der ungesättigten Zone der Meßstelle B50 (nach HESKE 1998).	96
Abb. 5.11:	Tiefenabhängige Bodenfeuchteverteilung in der ungesättigten Zone der Meßstelle B50 (nach HESKE 1998).	97
Abb. 5.12:	Vergleich der gravimetrisch und mittels TDR-Band bestimmten Wassergehaltsverteilung in der mit Mittelsand gefüllten Versuchsrinne (modifiziert nach SCHLAGER 2001, SCHLAGER et al. 2001).	103
Abb. 5.13:	Verteilung der Gesamtkonzentration von o-Xylol in der mit Mittelsand gefüllten Rinne am 68. Tag nach Versuchsbeginn.	104
Abb. 5.14:	Einfluß der täglichen Beregnung auf die Wassergehaltsverteilung in der Versuchsrinne.	106
Abb. 5.15:	Einstellung einer quasistationären Wassergehaltsverteilung in der Versuchsrinne nach zweiwöchiger Beregnung.	107
Abb. 5.16:	Einfluß der stündlichen Beregnung auf die Wassergehaltsverteilung in der Versuchsrinne.	108
Abb. 5.17:	Batchversuch mit Lößlehm.	112
Abb. 5.18:	Verteilung der Gesamtkonzentration von o-Xylol in der mit Mittelsand und Lößlehm gefüllten Rinne am 70. Tag nach Versuchsbeginn.	113
Abb. 5.19:	Vergleich zwischen der simulierten und der meßtechnisch bestimmten, vertikalen Schadstoffverteilung am 68. Tag nach Beginn der o-Xylol-Einleitung.	114
Abb. 5.20:	Einfluß des Van Genuchten Parameters α auf den sigmoidalen Verlauf des Wassergehaltes.	116
Abb. 5.21:	Abhängigkeit des effektiven Diffusionskoeffizienten vom Van Genuchten Parameter α .	117
Abb. 5.22:	Einfluß der Wassergehaltsverteilung auf die stationäre vertikale Verteilung der normierten Simulationsergebnisse.	117
Abb. 5.23:	Einfluß des K_d -Wertes auf die vertikale Verteilung der normierten Simulationsergebnisse am 68. Tag nach Beginn der o-Xylol-Einleitung.	118
Abb. 5.24:	Vergleich zwischen der simulierten und der meßtechnisch bestimmten, vertikalen Schadstoffverteilung am 70. Tag nach Beginn der o-Xylol-Einleitung (WEBER et al. 1999).	120

Abb. 5.25: Bilanzierung des Gasaustrags entlang der betrachteten
Tranekte im Untersuchungsgebiet 275 Jahre nach Beginn
der Kontamination.....122

TABELLENVERZEICHNIS

Tab. 2.1:	Berechnete, freie Diffusionskoeffizienten von BTEX bei 20 °C (Gleichung 2.3 bzw. Gleichung 2.4).....	6
Tab. 2.2:	Wasserlöslichkeit (S_w) und Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient (K_{ow}) von BTEX bei 20 °C.....	15
Tab. 2.3:	Organischer Kohlenstoff/Wasser-Verteilungskoeffizient (K_{oc}) von o-Xylol bei 20 °C für unterschiedliche Untergrundkompartimente im Untersuchungsgebiet (in Anlehnung an HOWARD 1990 und KOPINKE et al. 1995).....	22
Tab. 2.4:	Für BTEX berechnete Henry-Koeffizienten (H) sowie analytisch bestimmte Dampfdrücke (p^o) bei 20 °C.....	27
Tab. 4.1:	Sedimentologische und mineralogische Charakteristik des Einbaumaterials.....	54
Tab. 4.2:	Sedimentologische Charakteristik des Lößlehms und des Auelehms.....	60
Tab. 4.3:	Liste der in der Eingabedatei berücksichtigten Parameter.....	66
Tab. 4.4:	Eingabeparameter für die Simulation des Rinnenversuchs mit Mittelsand (S1-1).....	74
Tab. 4.5:	Variationen von Eingabedateien zur numerische Modellierung des Stofftransports in einem homogenen System.....	76
Tab. 4.6:	Eingabeparameter für die Simulation des Rinnenversuchs mit Mittelsand und Lößlehmauflage (S2).....	77
Tab. 4.7:	Eingabeparameter für die Simulation des Stofftransportes im Untersuchungsgebiet.....	80
Tab. 5.1:	O-Xylol Verteilung in der mit Mittelsand gefüllten Rinne bei stationärer Wassergehaltsverteilung.....	100
Tab. 5.2:	Trockendichte ρ , totale Porosität n_t sowie wasser- und luftgefüllte Porosität n_w bzw. n_g des in die Rinne eingebauten Mittelsandes.....	102
Tab. 5.3:	O-Xylol Verteilung in der mit Mittelsand gefüllten Rinne bei instationärer Wassergehaltsverteilung.....	105
Tab. 5.4:	O-Xylol Verteilung in der mit Mittelsand und Lößlehm gefüllten Rinne.....	109
Tab. 5.5:	Trockendichte ρ , totale Porosität n_t sowie wasser- und luftgefüllte Porosität n_w bzw. n_g des in die Rinne eingebauten Lößlehms bzw. Mittelsandes.....	110
Tab. 5.6:	Mineralbestand des Lößlehms.....	111

SYMBOL- UND ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

a	schadstoffspezifische Konstante (> 0) [$\text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$]
α	Van Genuchten Parameter zur Beschreibung des sigmoidalen Verlaufs der Wassergehaltsverteilung [m^{-1}]
α_L	dynamische Dispersivität in Fließrichtung [m]
α_T	transversale dynamische Dispersivität [m]
b	schadstoffspezifische Konstante (≥ 0) [-]
C	Stoffkonzentration [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]
c	schadstoffspezifische Konstante (> 0) [$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$].
dC/dx	Konzentrationsgradient [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-4}$]
C_g	Konzentration in der Gasphase [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]
C_{ges}	Gesamtkonzentration [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]
C_i	Sättigungskonzentration der i -ten Komponente im Wasser bei Anwesenheit strukturell ähnlicher Organika [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$]
C_{ol}	Konzentration einer Substanz in n -Octanol [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]
C_s	Konzentration in der Bodenmatrix [$\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$]
C_{sal}	Salzgehalt des Wassers [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$]
C_t	Gesamtkonzentration [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]
C_w	Konzentration in der wäßrigen Phase [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]
C_w^{sat}	Sättigungskonzentration in reinem Wasser [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$]
$C_{w,co}^{sat}$	Sättigungskonzentration bei Anwesenheit eines Kosolventen [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$]
$C_{w,sal}^{sat}$	Sättigungskonzentration in mineralisiertem Wasser [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$]
d	mittlerer Korndurchmesser [m]
δ	Konstriktivität [-]
D^*	effektiver Diffusionskoeffizient [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
D_g^*	effektiver Diffusionskoeffizient in der Bodenluft [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
D_w^*	effektiver Diffusionskoeffizient in der wäßrigen Phase [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
D^f	freier Diffusionskoeffizient [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
D_g^f	freier Diffusionskoeffizient in Luft [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
D_w^f	freier aquatischer Diffusionskoeffizient [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
D_{m-L}	Koeffizient für longitudinale mechanische Dispersion [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
D_L	longitudinaler hydrodynamischer Dispersionskoeffizient [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
D_T	transversaler hydrodynamischer Dispersionskoeffizient [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
E_H	Redox-Spannung [V]
ε_d	diffusionswirksame Porosität [-]
F	Massenfluß pro Einheitsfläche und Zeiteinheit [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]
f_{co}	volumetrischer Anteil des Kosolventen im Wasser [$\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$]

f_{oc}	organisch gebundener Kohlenstoffgehalt bezogen auf das Gesamtgewicht der Feststoffmasse [$\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$]
h	Höhe über dem freien Wasserspiegel, $h > 0$ [m]
H	Henry-Koeffizient [-]
H'	Henry-Konstante [$\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$]
ΔH_e^s	Exzess-Lösungsenthalpie [$\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{mol}^{-1}$]
H_T	Henry-Koeffizient bei Temperatur T [-]
$\Delta H_{verd,m}$	molare Verdampfungsenthalpie [$\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{mol}^{-1}$]
η_w	dynamische Viskosität des Wassers [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$]
K_d	Verteilungskoeffizient Boden/Wasser [$\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$]
K_{oc}	organischer Kohlenstoff/Wasser-Verteilungskoeffizient [$\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$]
K_{oc}^{sal}	organischer Kohlenstoff/Wasser-Verteilungskoeffizient in salzhaltigem Wasser [$\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$]
K_{ow}	Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient [-]
K^s	„salting-out“- bzw. Setschenow-Konstante [$\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$]
K_{sg}	Verteilungskoeffizient Boden/Gasphase [$\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$]
L	lineare Fließstrecke [m]
M	Molmasse [$\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$]
m	Van Genuchten Parameter zur Beschreibung der sigmoidalen Wassergehalt - Kapillarspannungskurve [-]
M_g	Molekulargewicht der Luft ($\approx 28,97\cdot 10^{-3}\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)
M_m	Molekulargewicht der diffundierenden Substanz [$\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$]
n	Van Genuchten Parameter zur Beschreibung des sigmoidalen Verlaufs der Wassergehaltsverteilung [-]
n_e	effektive Porosität [-]
n_g	luftgefüllte Porosität [-]
n_r	residualer wassergefüllter Porenanteil [-]
n_t	totale Porosität [-]
n_w	wassergefüllte Porosität [-]
p	Druck [$\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$]
Pe	Pecletzahl [-]
p_i	Partialdampfdruck der i -ten Komponente der flüssigen Mischphase [$\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$]
p_o	Sättigungsdampfdruck [$\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$]
$p_{o,T1}$	Sättigungsdampfdruck bei der Temperatur T1 [$\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$]
$p_{o,T2}$	Sättigungsdampfdruck bei der Temperatur T2 [$\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$]
R	allgemeine Gaskonstante [$= 8,317\text{ kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$]
R_t	Retardierungsfaktor [-]
S^*	relative Erhöhung der Wasserlöslichkeit einer Substanz durch Anwesenheit eines Kosolventen [-]

S_i	Wasserlöslichkeit der i-ten Komponente in ihrer puren Form [mol·l ⁻¹]
S_w	Wasserlöslichkeit [kg·m ⁻³]
$S_{w,T}$	Wasserlöslichkeit bei Temperatur T [kg·m ⁻³]
T	Temperatur [K]
ρ	Trockendichte des Feststoffs [kg·m ⁻³]
dt	Zeit [s]
$T1, T2$	Temperatur [K]
σ	Solubilisierungskonstante [-]
v	Abstandsgeschwindigkeit [m·s ⁻¹]
V_g	Molvolumen der Luft ($\approx 20,1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
V_m	Molvolumen der gelösten diffundierenden Substanz [m ³ ·mol ⁻¹]
τ	Tortuosität [-]
dx	horizontaler Abstand [m]
x_i	Molenbruch der iten Komponente der flüssigen Mischphase [-]
$(x_i)_{org}$	Molenbruch der iten Komponente in der organischen Phase [-]
x_w^{sat}	Sättigungsmolenbruch einer flüssigen organischen Verbindung in der wäßrigen Phase [-]
ω	Formationsfaktor [-]
γ_i	Aktivitätskoeffizient der iten Komponente innerhalb der flüssigen Mischphase [-]
$(\gamma)_{aq}$	Aktivitätskoeffizient der iten Komponente in der wäßrigen Phase in Anwesenheit hydrophilerer organischer Substanzen [-]
$(\gamma^p)_{aq}$	Aktivitätskoeffizient der iten Komponente in der wäßrigen Phase ohne Anwesenheit weiterer Substanzen [-]
$(\gamma)_{org}$	Aktivitätskoeffizient der iten Komponente in der organischen Phase in Anwesenheit hydrophilerer organischer Substanzen [-]
∂z	vertikaler Abstand [m]

1 EINFÜHRUNG UND PROBLEMSTELLUNG

1.1 Einleitung

In der Bundesrepublik Deutschland gibt es derzeit rund 304.000 erfaßte Altlastenverdachtsflächen (BEHLING 2001). Hierzu zählen allein in Baden-Württemberg über 100 ehemalige Gaswerksstandorte (LFU 1990). In diesen ehemaligen Gaswerken wurde hauptsächlich durch Entgasung von Steinkohle Stadtgas gewonnen. Die dabei anfallenden Nebenprodukte Gaswerksteer, verbrauchte Gasreinigermasse, Ammoniakwasser, Kondensate und Waschlüssigkeiten wurden häufig unsachgemäß gelagert und entsorgt, wodurch es zu Kontaminationen des Untergrundes kam. Das Schadstoffspektrum der Kontaminationen umfaßt dabei sowohl anorganische als auch organische umweltrelevante Substanzen. Zu ersteren zählen Schwefel, Sulfide, Thiocyanate, Cyanide, Schwermetalle und Ammoniak. Unter den organischen Verbindungen stellen die leichtflüchtigen aromatischen Kohlenwasserstoffe Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol (BTEX) die größte Fraktion dar. In deutlich geringeren Konzentrationen treten polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), Phenole und heterocyclische aromatische Kohlenwasserstoffe auf.

BTEX zeichnen sich bedingt durch ihre relativ hohe Wasserlöslichkeit gekoppelt mit ihrem verhältnismäßig hohen Dampfdruck durch eine große Mobilität im Untergrund aus. Aufgrund ihrer Mobilität und des mit zwei der Substanzen verbundenen, bekannten Gesundheitsrisikos - Benzol ist ein bewiesenes Cancerogen und Toluol besitzt eine neurotoxische Wirkung (SITTIG 1985) – geht von in den Untergrund eingetragenen BTEX ein erhebliches Gefährdungspotential für die Umwelt und den Menschen aus. Diesem erheblichen Gefährdungspotential trägt auch das Bundes-Bodenschutzgesetz (BBodSchG) Rechnung. Nach BBodSchG Anhang 2 Abs. 3 beträgt der Prüfwert zur Beurteilung des Wirkungspfadefes Boden-Grundwasser für die Summe leichtflüchtiger aromatischer Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, Xylole, Ethylbenzol, Styrol, Cumol) $20 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, für die Einzelsubstanz Benzol wurde der Prüfwert auf $1 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ festgelegt. Werden diese Prüfwerte im Sickerwasser überschritten, ist nach §8 Abs.1 Satz 2 Nr.1 des Bundes-Bodenschutzgesetzes unter Berücksichtigung der Bodennutzung eine einzelfallbezogene Prüfung durchzuführen und festzustellen ob eine schädliche Bodenveränderung oder Altlast vorliegt. In diesem Regelwerk sind allerdings für leichtflüchtige aromatische Kohlenwasserstoffe bzw. für deren Einzelsubstanzen keine expliziten Konzentrationsangaben enthalten, bei deren Überschreitung entsprechende Maßnahmen ergriffen werden müssen.

1.2 Zielsetzung

Vor dem Hintergrund des von Untergrundkontaminationen potentiell für die Umwelt und den Menschen ausgehenden Gefährdungspotentials und dem großen Defizit in dem für Langzeitprognosen erforderlichem Verständnis der entscheidenden Transport- und Transformationsprozesse wurde 1995 von der Deutschen Forschungsgemeinschaft ein Schwerpunktprogramm "Geochemische Prozesse mit Langzeitfolgen im anthropogen beeinflussten Sicker- und Grundwasser" ausgeschrieben.

Ziel des von der Deutschen Forschungsgemeinschaft von 1996 bis 1999 geförderten Teilschwerpunktes "Phasenübergänge beim Transport und Abbau leichtflüchtiger organischer Substanzen" war es, die naturwissenschaftlichen Grundlagen für das Verhalten leichtflüchtiger organischer Schadstoffe im Untergrund weiter zu vervollständigen. Im Vordergrund des Interesses stand die Charakterisierung der dominierenden vertikalen Transportmechanismen des Schadstoffübergangs vom Grundwasser über den Kapillarsaum in die ungesättigte Zone und die Umsetzung dieses Prozessverständnisses in ein Computer-Modell.

Zur Verfolgung dieser Zielsetzung sollten Untersuchungen sowohl im Gelände als auch im Labor durchgeführt werden. Als Untersuchungsgebiet wurde gemeinsam mit anderen Antragstellern ein ehemaliger Gaswerksstandort in Stuttgart mit einer ausgedehnten BTEX-Abstromfahne gewählt. Die Geländeuntersuchungen sollten Auskunft über die konkrete Belastungssituation geben und der quantitativen Bestimmung der für den BTEX-Transport in und zwischen den Kompartimenten Boden, Bodenluft, Haft- und Grundwasser entscheidenden Parameter dienen.

Parallel zu den Geländeuntersuchungen sollten Massentransferversuche unter kontrollierten Randbedingungen im Labor realisiert werden. Ziel der Laborversuche war es, ein umfassendes Verständnis der einzelnen Transportprozesse im System Boden/Bodenluft/Haft-/Grundwasser inklusive ihrer kausalen Abhängigkeiten von unterschiedlichsten Steuerparametern zu gewinnen. Auf dem Verständnis der Einzelprozesse aufbauend sollte eine Modellvorstellung für das Gesamtsystem entwickelt und in ein Computer-Modell umgesetzt werden.

Schließlich sollte mit Hilfe des entwickelten Computer-Modells die zeitliche und räumliche Entwicklung der sich selbst überlassenen BTEX-Abstromfahne im Untersuchungsgebiet simuliert und der durch Volatilisation bedingte Schadstoffaustrag entlang der Fahne quantifiziert werden.

2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN DER TRANSPORT- UND ABBAUPROZESSE VON BTEX

2.1 Transportmechanismen

Unterschiedlichste physikochemische Prozesse sind für den Transport von BTEX im Untergrund verantwortlich (Abb. 2.1). Die einzelnen Prozesse werden nachfolgend erläutert.

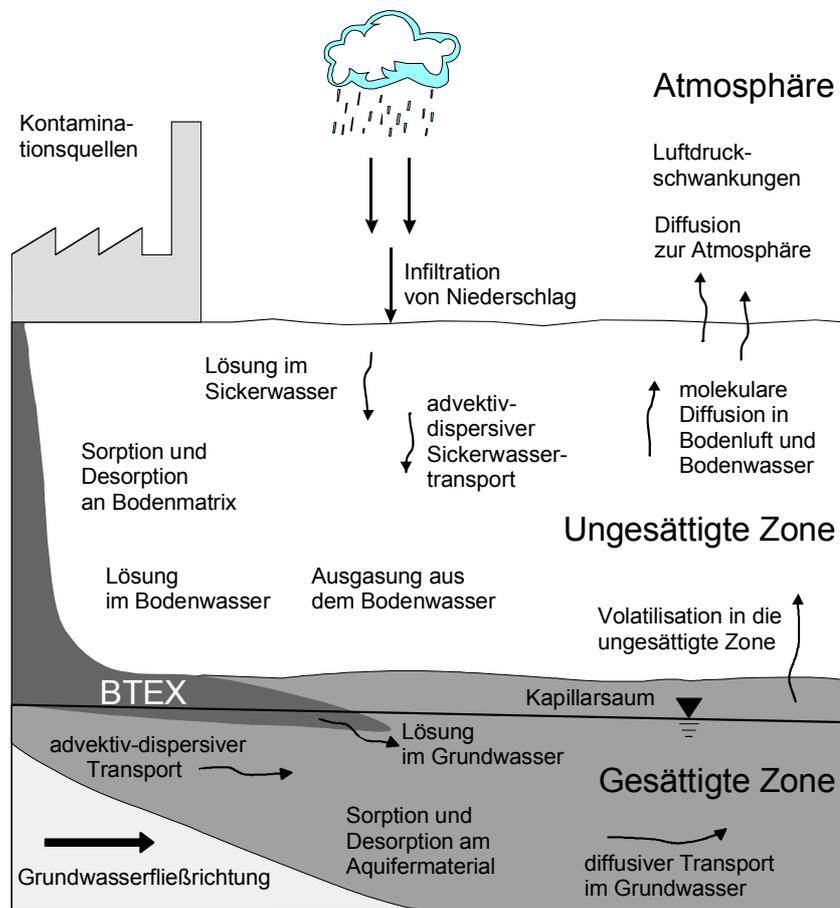


Abb. 2.1: Übersicht über die für die BTEX-Ausbreitung im Untergrund relevanten Prozesse.

2.1 Transportmechanismen

2.1.1 Molekulare Diffusion

Die molekulare Diffusion beschreibt den Massentransport durch thermische Eigenbewegung der Atome oder Moleküle (BROWN'sche Molekularbewegung) und führt zu einem Konzentrationsausgleich innerhalb eines Fluids. Mathematisch wird der diffusive Massenfluß durch das erste FICK'sche Gesetz beschrieben. Die eindimensionale Variante des ersten FICK'schen Gesetzes zur Beschreibung von Diffusionsprozessen in Einphasen-Systemen lautet (FICK 1855):

$$F = -D^f \cdot (dC / dx) \quad (2.1)$$

mit

F	Massenfluß pro Einheitsfläche und Zeiteinheit [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$],
D^f	freier Diffusionskoeffizient [$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$],
C	Stoffkonzentration [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$],
dC/dx	Konzentrationsgradient [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-4}$].

Für Systeme mit instationärer Konzentrationsverteilung gilt das zweite FICK'sche Gesetz. In seiner eindimensionalen Form stellt es sich wie folgt dar (FICK 1855):

$$\partial C / \partial t = D^f \cdot \partial^2 C / \partial x^2 \quad (2.2)$$

mit

∂	Zeit [s].
------------	-----------

Der freie Diffusionskoeffizient D^f , hängt von den physikochemischen Eigenschaften der diffundierenden Substanz (z.B. Molekulargewicht, Molvolumen) sowie des Mediums in dem die Diffusion stattfindet (z.B. dynamische Viskosität) ab. Der Wert des Diffusionskoeffizienten steigt mit sinkendem Druck, sinkender Dichte und zunehmender Temperatur des betrachteten Systems. So verdoppelt er sich etwa durch eine Temperaturerhöhung von 5 °C auf 25 °C (ROBINSON & STOKES 1965).

Es gibt verschiedenste empirische Methoden zur Ermittlung der freien Diffusionskoeffizienten (LYMAN et al. 1990). Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird für die Berechnung des freien aquatischen Diffusionskoeffizienten D^f_w , die empirische Gleichung nach HAYDUK & LAUDIE (1974) verwendet:

$$D_w^f = \frac{13,26}{(\eta_w \cdot 10^3)^{1,14} \cdot (V_m \cdot 10^6)^{0,589} \cdot 10^9} \quad (2.3)$$

mit

- D_w^f freier aquatischer Diffusionskoeffizient [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$],
 V_m Molvolumen der gelösten diffundierenden Substanz [$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$],
 η_w dynamische Viskosität des Wassers [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$].

Besonders geeignet für die Berechnung des freien Diffusionskoeffizienten von Aromaten in Luft D_g^f , ist die empirische Gleichung nach FULLER et al. (1966):

$$D_g^f = \frac{1,01325 \cdot 10^{-5} \cdot T^{1,75} \cdot \sqrt{\frac{(M_m + M_g)}{M_m \cdot M_g}} \cdot 10^{-3}}{p \cdot \left(100 \cdot V_m^{1/3} + 100 \cdot V_g^{1/3}\right)^2} \quad (2.4)$$

mit

- D_g^f freier Diffusionskoeffizient in Luft [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$],
 T Temperatur [K],
 M_m Molekulargewicht der diffundierenden Substanz [$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$],
 M_g Molekulargewicht der Luft ($\approx 28,97 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$),
 p Druck [$\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$],
 V_m Molvolumen der diffundierenden Substanz [$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$],
 V_g Molvolumen der Luft ($\approx 20,1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

In Tab. 2.1 sind die für BTEX nach den oben erläuterten Verfahren berechneten, freien Diffusionskoeffizienten in Wasser und in Luft bei 20 °C und unter Atmosphärendruck aufgeführt. Da die beiden Abschätzmethoden nicht isomeren-spezifisch sind, gilt der für Xylol angegebene Wert für alle drei Isomere. Wie anhand der Tab. 2.1 ersichtlich wird, ist der freie Diffusionskoeffizient in Luft um den Faktor 10.000 höher als der im Wasser.

2.1 Transportmechanismen

Tab. 2.1: Berechnete, freie Diffusionskoeffizienten von BTEX bei 20 °C (Gleichung 2.3 bzw. Gleichung 2.4).

Substanz	D_w^f [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]	D_g^f [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
Benzol	$8,99 \cdot 10^{-10}$	$8,68 \cdot 10^{-6}$
Toluol	$7,95 \cdot 10^{-10}$	$7,80 \cdot 10^{-6}$
Ethylbenzol	$7,19 \cdot 10^{-10}$	$7,14 \cdot 10^{-6}$
Xylol	$7,19 \cdot 10^{-10}$	$7,14 \cdot 10^{-6}$

In natürlichen porösen Mehrphasen-Systemen wird der Diffusionsprozeß darüberhinaus durch die Geometrieigenschaften des Porenraums beeinflusst. Aus diesem Grund muß zur Berechnung des diffusiven Stofftransports in porösen Mehrphasen-Systemen der freier Diffusionskoeffizient in Gleichung (2.1) und (2.2) durch den effektiven Diffusionskoeffizienten ersetzt werden. Der effektive Diffusionskoeffizient entspricht dem Produkt aus Formationsfaktor und freiem Diffusionskoeffizienten (BEAR 1972, FRICK 1993):

$$D_w^* = D_w^f \cdot \omega = D_w^f \cdot \frac{\delta \cdot \varepsilon_d}{\tau^2}$$

bzw.

$$D_g^* = D_g^f \cdot \omega = D_g^f \cdot \frac{\delta \cdot \varepsilon_d}{\tau^2} \quad (2.5)$$

mit

- D_w^* effektiver Diffusionskoeffizient in der wäßrigen Phase [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$],
- D_w^f freier aquatischer Diffusionskoeffizient [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$],
- D_g^* effektiver Diffusionskoeffizient in der Bodenluft [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$],
- D_g^f freier Diffusionskoeffizient in Luft [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$],
- ω Formationsfaktor [-],
- δ Konstriktivität [-],
- τ Tortuosität [-],
- ε_d diffusionswirksame Porosität [-].

Der Formationsfaktor ist immer kleiner als eins und hängt von der Struktur des porösen Mediums ab. Über die Konstriktivität und Tortuosität berücksichtigt er die Porengeometrie, über die diffusionswirksame Porosität trägt er den dead-end-Poren (LEVER et al. 1985) Rechnung. In Dreiphasensystemen wie der ungesättigten Zone wird die durchflußwirksame Porosität durch das Vorhandensein einer zweiten fluiden Phase beeinflusst. Aus diesem Grund muß sie für beide fluiden Phasen getrennt betrachtet werden.

2 Theoretische Grundlagen der Transport- und Abbauprozesse von BTEX

Da Konstruktivität, Tortuosität und diffusionswirksame Porosität als Einzelparameter nicht direkt zu bestimmen sind, werden sie zum dimensionslosen Formationsfaktor zusammengefaßt. Für die Berechnung des Formationsfaktors wurden verschiedene empirische Gleichungen aufgestellt (Abb. 2.2). Die Formel von MILLINGTON & QUIRK (1960) für den Formationsfaktor in der Gasphase lautet:

$$\omega = \frac{n_g^{10/3}}{n_t^2} \quad (2.6)$$

mit

ω Formationsfaktor [-],
 n_g luftgefüllte Porosität [-],
 n_t totale Porosität [-].

Unter Verwendung dieser Formel wird der effektive Diffusionskoeffizient in der Bodenluft, D_g^* , allerdings meist unterschätzt (Abb. 2.2). Im Gegensatz hierzu liefert die Gleichung nach PENMAN (1940) (Gleichung (2.7)) in einem weiten Porositätsbereich zu hohe Werte für D_g^* (Abb. 2.2):

$$\omega = 0,66 \cdot n_g. \quad (2.7)$$

Nach JIN & JURY (1996) ergibt die ebenfalls von MILLINGTON & QUIRK (1960) entwickelte, zweite Gleichung (Gleichung (2.8)) für den Formationsfaktor die beste Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten effektiven Diffusionskoeffizienten (Abb. 2.2):

$$\omega = \frac{n_g^2}{n_t^{2/3}}. \quad (2.8)$$

Der Formationsfaktor für die wäßrige Phase berechnet sich analog (COLLIN & RASMUSON 1988). Unter Verwendung der zweiten Gleichung von MILLINGTON & QUIRK (1960) gilt für den effektiven Diffusionskoeffizienten in der wäßrigen Phase:

2.1 Transportmechanismen

$$D_w^* = D_w^f \cdot \frac{n_w^2}{n_t^{2/3}} \quad (2.9)$$

mit

D_w^* effektiver Diffusionskoeffizient in der wäßrigen Phase [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$],

D_w^f freier aquatischer Diffusionskoeffizient [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$],

n_w wassergefüllte Porosität [-].

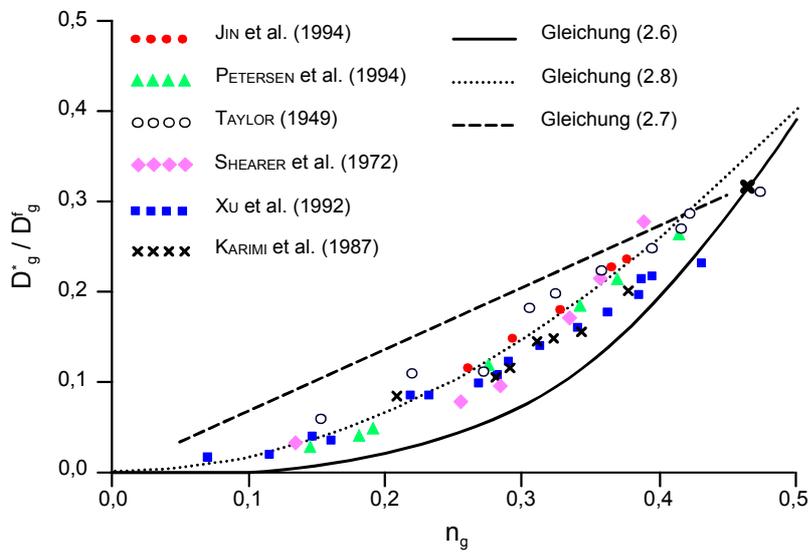


Abb. 2.2: Vergleich zwischen gemessenen und berechneten effektiven Diffusionskoeffizienten (JIN & JURY, 1996).

Die wassergefüllte Porosität homogener Böden läßt sich nach VAN GENUCHTEN (1980) in Abhängigkeit von der Höhe über dem freien Wasserspiegel berechnen:

$$n_w = n_r + \frac{n_t - n_r}{\left[1 + (\alpha \cdot h)^n\right]^m} \quad (2.10)$$

mit

$$m = 1 - \left(\frac{1}{n}\right) \quad (2.11)$$

mit	
n_w	wassergefüllte Porosität [-],
n_r	residualer wassergefüllter Porenanteil [-],
n_t	totale Porosität [-],
α	Van Genuchten Parameter zur Beschreibung der sigmoidalen Wassergehalt - Kapillarspannungskurve [m^{-1}],
h	Höhe über dem freien Wasserspiegel, $h > 0$ [m],
n	Van Genuchten Parameter zur Beschreibung der sigmoidalen Wassergehalt - Kapillarspannungskurve [-],
m	Van Genuchten Parameter zur Beschreibung der sigmoidalen Wassergehalt - Kapillarspannungskurve [-].

Die luftgefüllte Porosität ergibt sich aus der Differenz zwischen der totalen und der wassergefüllten Porosität.

Der diffusive Transportprozess in der ungesättigten Zone setzt sich aus der Diffusion in der Bodenluft und der im Bodenwasser zusammen. Die eindimensionale Transportgleichung für die molekulare Diffusion in der ungesättigten Zone lautet:

$$\frac{\partial C_{ges}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[D_w^* \cdot \frac{\partial C_w}{\partial z} + D_g^* \cdot \frac{\partial C_g}{\partial z} \right] \quad (2.12)$$

mit	
C_{ges}	Gesamtkonzentration [$kg \cdot m^{-3}$],
∂	Zeit [s],
∂z	vertikaler Abstand [m],
D_w^*	effektiver Diffusionskoeffizient in der wäßrigen Phase [$m^2 \cdot s^{-1}$],
C_w	Konzentration in der wäßrigen Phase [$kg \cdot m^{-3}$],
D_g^*	effektiver Diffusionskoeffizient in der Bodenluft [$m^2 \cdot s^{-1}$],
C_g	Konzentration in der Gasphase [$kg \cdot m^{-3}$].

2.1.2 Advektion

Advektion beschreibt die Verlagerung von Stoffen mit einem strömenden Fluid. Konvektion wird häufig als Synonym für Advektion verwendet, wobei Konvektion wärmegeleitete Fluidbewegungen mit einbezieht. Advektiv werden die Stoffe mit der Abstandsgeschwindigkeit des Fluids in Richtung des Strömungsvektors transportiert. Die Strömung resultiert aus dem Ausgleich von Druck-, Dichte- sowie Temperaturunterschieden und umfaßt u.a. Bodenluftströmung aufgrund atmosphärischer Luftdruckschwankungen, gra-

2.1 Transportmechanismen

vimetrisch bedingten Sickerwassertransport sowie Grundwasserströmung aufgrund von Potentialunterschieden.

Der eindimensionale advective Massenfluß läßt sich wie folgt berechnen (FETTER 1999):

$$F = v \cdot n_e \cdot C \quad (2.13)$$

mit

F	Massenfluß pro Einheitsfläche und Zeiteinheit [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$],
v	Abstandsgeschwindigkeit [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$],
n_e	effektive Porosität [-],
C	Konzentration [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$].

Für die zeitliche eindimensionale Änderung der Stoffkonzentration aufgrund von Advektion gilt (FETTER 1999):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.14)$$

mit

t	Zeit [s],
dx	horizontaler Abstand (Abstand in Fließrichtung) [m].

2.1.3 Dispersion

Im Gegensatz zur Diffusion findet die Dispersion nur bei einer Fluidbewegung (Advektion) statt. Anders als bei der Betrachtung der Advektion fließt das Fluid nicht auf geraden Bahnen mit einer bestimmten Abstandsgeschwindigkeit, sondern umströmt auf seinem Weg die Körner des porösen Mediums. Es kommt zu einer Aufweitung des Strömungsprofils, da einige Fluidpartikel für die gleiche Distanz längere Pfade zurück legen als andere. Hinzukommt, daß die Strömungsgeschwindigkeit in der Mitte des Porenkanals am größten ist und zur Kornoberfläche hin bis auf Null abnimmt. Außerdem variiert die Strömungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Geometrie der Poren (BEAR 1972). Die aus der unterschiedlichen Geschwindigkeit und Richtung des Fluidstroms resultierende Vermischung wird als mechanische Dispersion bezeichnet. Tritt sie in Fließrichtung auf, wird sie longitudinale Dispersion genannt, senkrecht zur Fließrichtung handelt es sich um die transversale Dispersion.

2 Theoretische Grundlagen der Transport- und Abbauprozesse von BTEX

Analog dem ersten FICK'schen Gesetz läßt sich der longitudinale mechanisch-dispersive Massenfluß in einem homogenen porösen Medium wie folgt berechnen (KLOTZ 1973, BERTSCH 1978):

$$F = -D_{m-L} \cdot n_e \cdot (dC/dx) \text{ und } D_{m-L} = \alpha_L \cdot v \quad (2.15)$$

mit

D_{m-L} Koeffizient für longitudinale mechanische Dispersion [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$],
 α_L dynamische longitudinale Dispersivität [m].

Die dynamische Dispersivität oder einfach Dispersivität ist eine Materialeigenschaft des porösen Mediums. Sie hängt von dessen Korngröße, Porosität und Struktur ab.

Der Prozeß der molekularen Diffusion und mechanischen Dispersion wird zumeist gemeinsam unter dem Begriff der hydrodynamischen Dispersion betrachtet. Für den longitudinalen bzw. transversalen hydrodynamischen Dispersionskoeffizient gilt:

$$\begin{aligned} D_L &= \alpha_L \cdot v + D^* \\ D_T &= \alpha_T \cdot v + D^* \end{aligned} \quad (2.16)$$

mit

D_L longitudinaler hydrodynamischer Dispersionskoeffizient [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$],
 D_T transversaler hydrodynamischer Dispersionskoeffizient [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$],
 α_T transversale dynamische Dispersivität [m],
 v Abstandsgeschwindigkeit [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$],
 D^* effektiver Diffusionskoeffizient [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$].

Die mittlere Abstandsgeschwindigkeit sowie der mittlere Korndurchmesser des porösen Mediums bzw. die lineare Fließstrecke bestimmen den Beitrag der einzelnen Transportprozesse zur resultierenden Stoffverfrachtung innerhalb des Systems. Zur zahlenmäßigen Erfassung dieses Sachverhaltes wurde die dimensionslose Pecletzahl eingeführt. Sie berechnet sich wie folgt (FETTER 1999):

2.1 Transportmechanismen

$$Pe = \frac{v \cdot d}{D^f} \text{ bzw. } Pe = \frac{v \cdot L}{D_L} \quad (2.17)$$

mit

Pe	Pecletzahl [-],
d	mittlerer Korndurchmesser [m],
D^f	freier Diffusionskoeffizient [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$],
L	lineare Fließstrecke [m].

Der dimensionslose Dispersionskoeffizient, der Quotient aus D_L und D^f bzw. D_T und D^f , kann als Maß für den jeweiligen Anteil der Advektion, mechanischen Dispersion sowie molekularen Diffusion am gesamten Transportprozess verwendet werden. Der funktionelle Zusammenhang zwischen der Pecletzahl und dem dimensionslosen Dispersionskoeffizienten wurde von PERKINS & JOHNSON (1963) untersucht. Deren Tracerversuche im gesättigten, gleichförmigen Sand ergaben für sehr kleine mittlere Abstandsgeschwindigkeiten von der Pecletzahl unabhängige dimensionslose Dispersionskoeffizienten von 0,7 (Abb. 2.3). Dieser Wert entspricht dem Formationsfaktor ω von gesättigtem, gleichförmigem Sand (McCarthy & Johnson 1995). Der Beitrag der mechanischen Dispersion am resultierendem Stofftransport ist demnach bei sehr kleinen mittleren Abstandsgeschwindigkeiten vernachlässigbar gering (Gleichung 2.16 bzw. 1.5) während der Prozess der molekularen Diffusion dominiert. Die Dominanz der molekularen Diffusion herrscht bei der Betrachtung der longitudinalen hydrodynamischen Dispersion bei Pecletzahlen kleiner 0,02. Gegenüber der transversalen hydrodynamischen Dispersion dominiert die molekulare Diffusion bis Pecletzahlen von 1. In gleichförmigem gesättigtem Sand sind bei Pecletzahlen zwischen 0,4 und 6 die Prozesse der molekularen Diffusion und der longitudinalen mechanischen Dispersion mehr oder weniger gleichwertig. Für die transversale mechanische Dispersion und molekulare Diffusion gilt dies bei Pecletzahlen zwischen 6 und 100. Für jeweils höhere Pecletzahlen kann die molekulare Diffusion vernachlässigt werden, Advektion und Dispersion sind die transportrelevanten Prozesse (Abb. 2.3).

2 Theoretische Grundlagen der Transport- und Abbauprozesse von BTEX

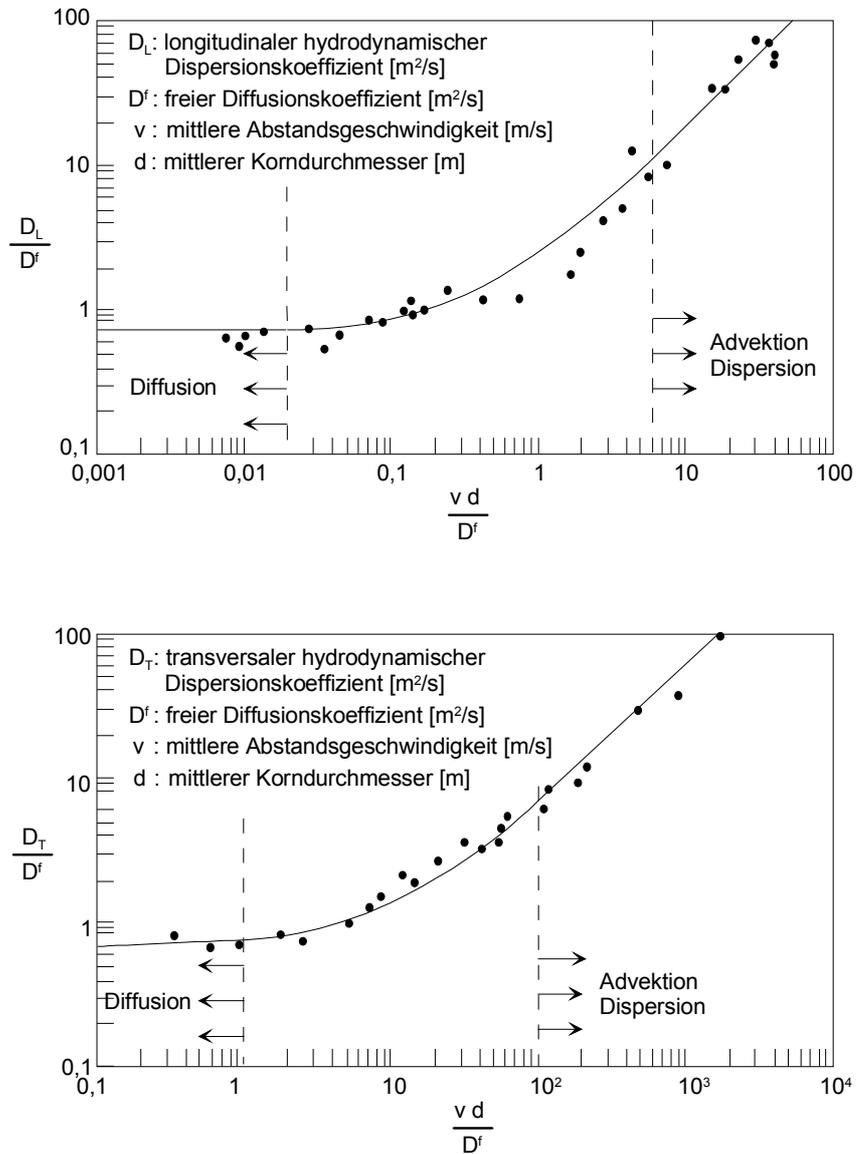


Abb. 2.3: Einfluß der Abstandsgeschwindigkeit auf den dominierenden Transportprozess (PERKINS & JOHNSON 1963).

2.1.4 Phasenübergänge

Im Untergrund befindliche BTEX können sowohl als flüssige Phase vorliegen als auch an der Feststoffmatrix sorbiert, im Boden- bzw. Grundwasser gelöst oder gasförmig in der Bodenluft verteilt sein (vgl. Abb. 2.1). Ein Wechsel des Schadstoffs von einer Phase in eine andere wird als Phasenübergang bezeichnet. Die wichtigsten Prozesse, die zu einem Phasenübergang von BTEX im Untergrund führen und somit das Transportverhalten dieser Schadstoffe entscheidend beeinflussen, werden nachfolgend näher erläutert.

2.1.4.1 Lösung

Die Sättigungskonzentration unpolarer organischer Verbindungen in reinem Wasser ist eine Funktion des Grades zu dem sie von polaren Wassermolekülen angezogen werden (FETTER 1999), wobei die Anziehung mit zunehmender Polarität bzw. abnehmender Lipophilie des organischen Moleküls steigt. Die Lipophilie einer Substanz läßt sich über ihren Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{ow}) quantifizieren:

$$K_{ow} = \frac{C_{ol}}{C_w} \quad (2.18)$$

mit

- K_{ow} Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient [-],
- C_{ol} Konzentration einer Substanz in n-Octanol [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$],
- C_w Konzentration in der wäßrigen Phase [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$].

Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol gehören als nichtionische, organische Schadstoffe zu den unpolaren, nur mäßig wasserlöslichen Verbindungen. Die Wasserlöslichkeit sowie der Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient von BTEX bei 20 °C sind in Tab. 2.2 aufgeführt.

Die **Wasserlöslichkeit organischer Moleküle** nimmt mit ihrer Molekülgröße ab, da mit zunehmender unpolare Oberfläche des zu lösenden Moleküls die Exzess-Lösungsenthalpie, ΔH_e^E zu- und die Exzess-Lösungsentropie ΔS_e^S abnimmt (SCHWARZENBACH et al. 1993).

Tab. 2.2: Wasserlöslichkeit (S_w) und Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient (K_{ow}) von BTEX bei 20 °C.

Organische Verbindung	S_w [kg · m ⁻³]	K_{ow} [-]
Benzol	1,76 ^a	135 ^b
Toluol	0,55 ^a	490 ^c
Ethylbenzol	0,19 ^d	1413 ^c
o-Xylol	0,175 ^c	1445 ^c
m-Xylol	0,16 ^b	1585 ^b
p-Xylol	0,20 ^c	1413 ^c

^a KEELEY et al. (1988), ^b ABDUL et al. (1987), ^c VERSCHUEREN (1997),

^d OWENS et al. (1986), ^e HODSON & WILLIAMS (1988).

Darüberhinaus ist die Wasserlöslichkeit temperaturabhängig (SCHWARZENBACH et al. 1993):

$$\frac{d \ln x_w^{sat}}{dT} = \frac{\Delta H_s^e}{R \cdot T^2} \quad (2.19)$$

mit

x_w^{sat} Sättigungsmolenbruch einer flüssigen organischen Verbindung in der wäßrigen Phase [-],

T Temperatur [K],

ΔH_s^e Exzess-Lösungsenthalpie [kg·m²·s⁻²·mol⁻¹],

R allgemeine Gaskonstante (8,317 kg·m²·s⁻²·mol⁻¹·K⁻¹).

Die Stärke und Tendenz des Temperatureffektes ist substanzspezifisch und variiert vielfach mit dem betrachteten Temperaturbereich. So steigt die Wasserlöslichkeit von Benzol oberhalb 20 °C mit zunehmender Temperatur, nimmt jedoch unterhalb von 15 °C mit steigender Temperatur ab, da sich auch die Exzess-Lösungsenthalpie mit der Temperatur ändert.

Zumeist sind neben der betrachteten organischen Verbindung weitere organische und anorganische Substanzen im Wasser enthalten und wirken sich je nach Art und Konzentration unterschiedlich auf die Wasserlöslichkeit des Schadstoffs aus.

Das **Löslichkeitsverhalten von Mischungen** strukturell ähnlicher organischer Substanzen in wäßrigen Lösungen ist näherungsweise als ideal zu bezeichnen (BANERJEE 1984):

2.1 Transportmechanismen

$$\frac{C_i}{S_i} = (x_i)_{org} \quad (2.20)$$

mit

- C_i Sättigungskonzentration der i-ten Komponente im Wasser bei Anwesenheit strukturell ähnlicher Organika [$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$],
 S_i Wasserlöslichkeit der i-ten Komponente in ihrer reinen Form [$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$],
 $(x_i)_{org}$ Molenbruch der i-ten Komponente in der organischen Phase [-].

Die maximale Konzentration einer organischen Substanz in einer wäßrigen, mit strukturell ähnlichen organischen Stoffen gesättigten Lösung ist somit geringer als in reinem Wasser und abhängig von ihrem Anteil in der organischen Phase.

Bei der Berechnung des Löslichkeitsverhaltens von Mischungen unterschiedlich polarer organischer Substanzen in wäßrigen Lösungen sind die Aktivitätskoeffizienten in der organischen und wäßrigen Phase vielfach nicht mehr vernachlässigbar (BANERJEE 1984):

$$\frac{C_i}{S_i} = \frac{(x_i)_{org} \cdot (\gamma_i)_{org} \cdot (\gamma_i^p)_{aq}}{(\gamma_i)_{aq}} \quad (2.21)$$

mit

- C_i Sättigungskonzentration der i-ten Komponente im Wasser bei Anwesenheit strukturell ähnlicher Organika [$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$],
 S_i Wasserlöslichkeit der i-ten Komponente in ihrer reinen Form [$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$],
 $(x_i)_{org}$ Molenbruch der i-ten Komponente in der organischen Phase [-],
 $(\gamma)_{org}$ Aktivitätskoeffizient der i-ten Komponente in der organischen Phase in Anwesenheit hydrophilerer organischer Substanzen [-],
 $(\gamma_i^p)_{aq}$ Aktivitätskoeffizient der i-ten Komponente in der wäßrigen Phase ohne Anwesenheit weiterer Substanzen [-],
 $(\gamma)_{aq}$ Aktivitätskoeffizient der i-ten Komponente in der wäßrigen Phase in Anwesenheit hydrophilerer organischer Substanzen [-].

Durch die Anwesenheit hydrophilerer Organika steigt der Wassergehalt in der organischen Phase, was wiederum einen Anstieg des Aktivitätskoeffizienten in der organischen Phase, $(\gamma)_{org}$ zur Folge hat. Dieser Effekt wirkt sich auf die hydrophobste organische Komponente in der Mischung am stärksten aus

(BANERJEE 1984). Desweiteren führen vermehrte intermolekulare Wechselwirkungen in der wäßrigen Phase in Gegenwart hydrophilerer organischer Substanzen zu einer Absenkung des Aktivitätskoeffizienten in der wäßrigen Phase ($(\gamma)_{aq} < (\gamma^p)_{aq}$). Diese Absenkung ist um so größer je unpolarer die hydrophilere organische Substanz ist. Ein Anstieg von $(\gamma)_{org}$ bzw. Abfall von $(\gamma)_{aq}$ führt zu einer erhöhten Wasserlöslichkeit der entsprechenden organischen Komponente. Man spricht hier von einem Kosolvent-Effekt, die hydrophilere organische Substanz wird als Kosolvent bezeichnet. Die relative Erhöhung der Wasserlöslichkeit durch Anwesenheit eines Kosolventen, S^* läßt sich nach YALKOWSKY & ROSEMAN (1981) berechnen:

$$S^* = \frac{C_{w,co}^{sat}}{S_i} = \exp(\sigma \cdot f_{co}) \quad (2.22)$$

mit

- S^* relative Erhöhung der Wasserlöslichkeit einer Substanz durch Anwesenheit eines Kosolventen [-],
- $C_{w,co}^{sat}$ Sättigungskonzentration bei Anwesenheit eines Kosolventen [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$],
- S_i Wasserlöslichkeit der i-ten Komponente in ihrer puren Form [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$],
- f_{co} volumetrischer Anteil des Kosolventen im Wasser [$\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$],
- σ Solubilisierungskonstante [-].

S^* steigt mit zunehmendem Volumenanteil des Kosolventen im Wasser, wobei für manche Kosolventen oberhalb eines f_{co} -Wertes von 0,5 Abweichungen vom exponentiellen Verhalten aufgrund verstärkter gegenseitiger Lösungsercheinungen beobachtet worden sind (PINAL et al. 1990).

Im Wasser **gelöste anorganische Salze** erhöhen den Aktivitätskoeffizienten unpolarer organischer Verbindungen in der wäßrigen Phase, $(\gamma)_{aq}$ und setzen somit ihre Sättigungskonzentration im Wasser herab. Dieser Effekt wird als „Aussalzen“ bezeichnet und läßt sich mit Hilfe der von SETSCHENOW (1889) entwickelten empirischen Formel quantifizieren:

2.1 Transportmechanismen

$$\log \frac{C_w^{sat}}{C_{w,sal}^{sat}} = K^s \cdot C_{sal} \quad (2.23)$$

mit

- C_w^{sat} Sättigungskonzentration in reinem Wasser [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$],
 $C_{w,sal}^{sat}$ Sättigungskonzentration in mineralisiertem Wasser [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$],
 K^s „salting-out“- bzw. Setschenow-Konstante [$\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$],
 C_{sal} Salzgehalt des Wassers [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$].

Die Setschenow-Konstante, K^s ist ein Maß für die Effektivität eines bestimmten Salzes oder einer Kombination von Salzen eine gegebene organische Substanz auszusalzen und nimmt Werte zwischen $1\cdot 10^{-4}$ und $1\cdot 10^{-3} \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ (MCDEVIT & LONG 1952) an.

Sowohl das Sorptions- als auch das Ausgasungsverhalten einer organischen Substanz ist abhängig von ihrer Wasserlöslichkeit. Somit stellt die Wasserlöslichkeit einen entscheidenden Parameter für das Transportverhalten organischer Schadstoffe im Untergrund dar.

2.1.4.2 Sorption

Unter dem Begriff der Sorption werden Festlegungsprozesse von Stoffen an Feststoffpartikeln zusammengefaßt. Prinzipiell kann zwischen zwei Arten von Sorptionsprozessen differenziert werden: der Adsorption und der Absorption. Die Adsorption beschränkt sich auf Wechselwirkungen zwischen dem adsorbierten Teilchen und der Feststoffoberfläche, während die Absorption Prozesse beschreibt, bei denen das Sorptiv das Sorbens intrapartikulär diffundiert (KARICKHOFF 1984) und an der inneren Oberfläche des Sorbens sorptiv festgelegt wird (WOOD et al. 1990). Aufgrund des komplexen Aufbaus des Untergrundes können dort beide Sorptionsprozesse gleichermaßen nebeneinander ablaufen. Da die Adsorption und Absorption im Untergrund experimentell nicht getrennt voneinander quantifizierbar sind, werden sie im weiteren Verlauf dieser Arbeit unter dem Oberbegriff der Sorption gemeinsam betrachtet.

Generell können physikalische, chemische und elektrostatische Wechselwirkungen zur Sorption von organischen Schadstoffen im Untergrund führen (GRATHWOHL 1989). Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol gehören zu den unpolaren organischen Schadstoffen und verfügen zudem über keine chemisch aktive funktionelle Gruppe. Aus diesem Grunde spielen für BTEX chemische und starke elektrostatische Kräfte, wie sie beim Ionenaustausch, der Chelatbildung sowie der Wasserstoffbrückenbildung auftreten, keine Rolle. Hier sind hauptsächlich schwache physikalische Bindungskräfte für die

Fixierung im Untergrund verantwortlich. Diese Art der Sorption, auch Physisorption genannt, beruht auf Van-der-Waals-Wechselwirkungen (d.h. Dispersions- oder Dipolwechselwirkungen) zwischen Sorbat und Sorbens. Van-der-Waals-Wechselwirkungen sind schwach, wirken aber über große Entfernungen. Typische Werte für die Enthalpie der Physisorption liegen um 20 kJ mol^{-1} (ATKINS 1990). Neben dem energetischen Effekt spielt für die Sorption von im Wasser gelösten, unpolaren organischen Verbindungen an Feststoffpartikel der Entropiegewinn eine große Rolle (GRATHWOHL 1998). Die Assoziation von Wassermolekülen an gelöste unpolare Moleküle (HORVATH 1982) führt zu einer Nahordnung des Wasser (FRANK & EVANS 1945) und somit zu einer Entropieabnahme des Systems. Durch die Sorption hydrophober Verbindungen an Feststoffpartikel wird diese Nahordnung aufgehoben, es kommt zu einer thermodynamisch bevorzugten Entropiezunahme (VOICE & WEBER 1983).

Die für BTEX relevanten Sorptionsprozesse laufen im Vergleich zu den herkömmlichen advektiven Fluidströmen im Untergrund relativ schnell ab (PIGNATELLO 1989) und sind reversibel (KHORSANI et al. 1988), so daß sich ein Sorptions/Desorptions-Gleichgewicht einstellt.

Liegt die Konzentration des Sorbtivs im Wasser deutlich unter dessen Löslichkeit bzw. in der Luft deutlich unter dessen Sättigungsdampfdruck, so ist das Sorptionsgleichgewicht zwischen Boden/Wasser bzw. Boden/Gasphase häufig konzentrationsunabhängig. Dies gilt vor allem für unpolare organische Verbindungen, die vom organischen Material des Bodens bzw. des Aquifers sorbiert werden (CHIOU et al. 1983, 1988, BARRETT et al. 1994). Die mathematische Beschreibung dieses konzentrationsunabhängigen Sorptionsgleichgewichtes entspricht dem **Sorptionsmodell nach HENRY** (1922):

$$K_d = \frac{C_s}{C_w} \text{ bzw. } K_{sg} = \frac{C_s}{C_g} \quad (2.24)$$

mit

K_d	Verteilungskoeffizient Boden/Wasser [$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$],
K_{sg}	Verteilungskoeffizient Boden/Gasphase [$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$],
C_s	Konzentration in der Bodenmatrix [$\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$],
C_w	Konzentration in der wäßrigen Phase [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$],
C_g	Konzentration in der Gasphase [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$].

Unter Berücksichtigung der Sorption nach HENRY (1922) lautet die eindimensionale Advektions-Dispersion Gleichung für die gesättigte Zone wie folgt (MILLER & WEBER 1984):

2.1 Transportmechanismen

$$\frac{\partial C_w}{\partial t} = D_L \cdot \frac{\partial^2 C_w}{\partial x^2} - v \cdot \frac{\partial C_w}{\partial x} - \frac{\rho}{n_t} \cdot \frac{\partial (K_d \cdot C_w)}{\partial t} \quad (2.25)$$

mit

C_w	Konzentration in der wäßrigen Phase [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$],
t	Zeit [s],
D_L	longitudinaler hydrodynamischer Dispersionskoeffizient [$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$],
x	horizontaler Abstand (Abstand in Fließrichtung) [m],
v	Abstandgeschwindigkeit [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$],
ρ	Trockendichte des Feststoffs [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$],
n_t	totale Porosität [-],
K_d	Verteilungskoeffizient Boden/Wasser [$\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$].

Die meisten natürlichen Mineralien besitzen aufgrund ihrer nach außen gerichteten Hydroxy- und Oxy-Gruppen polare Oberflächen. Diese polaren Oberflächen bevorzugen Wechselwirkungen, die ihnen die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen z.B. mit Wassermolekülen erlauben. Da unpolare organische Verbindungen zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen nicht oder nur in sehr geringem Umfang fähig sind, ist der Ersatz von Wassermolekülen an mineralischen Oberflächen durch unpolare organische Verbindungen energetisch ungünstig, sorptionsbegünstigend wirkt sich einzig der Aktivitätskoeffizient der gelösten organischen Schadstoffe im Wasser aus. Aus diesem Grund sorbieren unpolare organische Verbindungen nur zu einem kleinen Ausmaß auf rein mineralischen Oberflächen (CICCIOLI et al. 1980, ROGERS et al. 1980, GRIFFIN & CHIAN 1980). Darüber hinaus sind Schichtsilikate in der Lage, neutrale organische Verbindungen im Schichtzwischenraum einzulagern (JASMUND & LAGALY 1993) und besitzen dementsprechend im Vergleich zu vielen anderen Mineralen ein gegenüber organischen Substanzen höheres Sorptionsvermögen.

Die im Untergrund befindlichen Huminstoffe bestehen zu 40-50 Gew.-% aus Kohlenstoff (SCHWARZENBACH et al. 1993). Über die Carboxy-, Phenoxy-, Hydroxy- und Carbonyl-Gruppen sind Huminstoffmoleküle lokal zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen in der Lage, während die hauptsächlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff aufgebauten Molekülreste eine relativ unpolare Oberfläche aufweisen, an die hydrophobe Verbindungen ohne übermäßige Konkurrenz mit Wassermolekülen sorbiert werden können. Werden daher einer unpolaren, im Wasser gelösten organischen Verbindung sowohl mineralische als auch organische Oberflächen zur Sorption angeboten, erfolgt die Sorption bei ausreichendem Organikgehalt fast ausschließlich auf

dem organischen Material (KARICKHOFF et al. 1979; SCHWARZENBACH & WESTALL 1981; DZOMBACK & LUTHY 1984). Für Sorbentien mit einem ausreichendem **Gehalt an organischem Material** läßt sich deshalb der K_d -Wert hydrophober organischer Verbindungen näherungsweise über den organisch gebundenen Kohlenstoffgehalt, f_{oc} des Sorbens berechnen (Karickhoff et al. 1979):

$$K_d = K_{oc} \cdot f_{oc} \quad (2.26)$$

mit

K_d Verteilungskoeffizient Boden/Wasser [$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$],
 K_{oc} organischer Kohlenstoff/Wasser-Verteilungskoeffizient [$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$],
 f_{oc} organisch gebundener Kohlenstoffgehalt bezogen auf das Gesamtgewicht der Feststoffmasse [$\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$].

Nach CURTIS et al. (1986) und BARRETT et al. (1994) ist ein f_{oc} -Wert von mindestens 0,001 als ausreichend für die Anwendbarkeit des Näherungsverfahrens zu bezeichnen. Bei kleineren f_{oc} -Werten kann die Sorption unpolarer organischer Schadstoffe auf mineralischen Oberflächen zum Teil nicht vernachlässigt werden. Dies ist vor allem bei Sorbentien mit großen mineralischen Oberflächen und organischen Substanzen mit niedrigen K_{ow} -Werten der Fall.

Der K_{oc} -Wert nimmt mit steigender **Hydrophobizität bzw.** abnehmender **Wasserlöslichkeit der organischen Verbindung** zu (FETTER 1999):

$$\log K_{oc} = -a \cdot \log C_w^{sat} + b \quad (2.27)$$

mit

K_{oc} organischer Kohlenstoff/Wasser-Verteilungskoeffizient [$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$],
 a schadstoffspezifische Konstante (> 0) [$\text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$],
 C_w^{sat} Sättigungskonzentration in reinem Wasser [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$],
 b schadstoffspezifische Konstante (≥ 0) [-].

Ferner hängt der K_{oc} -Wert vom **Verwitterungsgrad des organischen Materials** des Sorbens ab. Bei der Verwitterung organischer Anteile des Bodens kommt es zu Oxidations- und Hydrolysevorgängen, die organischen Verbindungen lagern in zunehmendem Maße hydrophile Gruppen an. Gleichzeitig werden höhere Kohlenwasserstoffe unter Beteiligung biologisch katalytischer Prozesse abgebaut (GRATHWOHL 1989). Im Zuge des Verwitterungsprozesses kommt es somit zu einer Erhöhung der Polarität des organischen Materials, wodurch die Sorptionsaffinität und demzufolge der K_{oc} -Wert des organischen

2.1 Transportmechanismen

Materials abnehmen. Im Gegensatz zum Verwitterungsprozess unterliegt das organische Material bei der Diagenese der Inkohlung, also einer kontinuierlichen Erhöhung des Kohlenstoffgehalts des organischen Materials auf Kosten des Sauerstoff- und Wasserstoffgehalts (GRATHWOHL 1989). Das organische Material wird somit zunehmend unpolarer, der K_{oc} -Wert steigt. Da organisches Material eines Untergrundkompartimentes, etwa organisches Material in Grundwasserleitern, vergleichbaren Umwandlungsprozessen unterworfen ist, liegen die K_{oc} -Werte eines Kompartimentes für den jeweiligen organischen Schadstoff in der gleichen Größenordnung und sind demzufolge als Näherungswerte der Literatur entnehmbar (Tab. 2.3).

Tab. 2.3: Organischer Kohlenstoff/Wasser-Verteilungskoeffizient (K_{oc}) von o-Xylol bei 20 °C für unterschiedliche Untergrundkompartimente im Untersuchungsgebiet (in Anlehnung an HOWARD 1990 und KOPINKE et al. 1995).

Untergrundkompartiment	durchschnittlicher K_{oc} -Wert [$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$]
Böden / anthropoge Auffüllung	$68 \cdot 10^{-3}^a$
Sediment / Auelehm	$210 \cdot 10^{-3}^b$
Grundwasserleiter / Neckarkies	$129 \cdot 10^{-3}^a$

^a HOWARD (1990), ^b KOPINKE et al. (1995).

Neben der Polarität des betrachteten Schadstoffs sowie des organischen Materials hängt der K_{oc} -Wert von der **Temperatur** des Systems ab. Da die Sorptions-Enthalpie näherungsweise dem mit -1 multipliziertem Wert der Exzess-Lösungsenthalpie entspricht, läßt sich die Temperaturabhängigkeit des K_{oc} -Wertes wie folgt beschreiben (SCHWARZENBACH et al. 1993):

$$\frac{K_{oc}(T_1)}{K_{oc}(T_2)} \approx \exp \left[\frac{\Delta H_s^e}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right] \quad (2.28)$$

mit

K_{oc} organischer Kohlenstoff/Wasser-Verteilungskoeffizient [$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$],

ΔH_s^e Exzess-Lösungsenthalpie [$\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$],

R allgemeine Gaskonstante ($8,317 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),

T Temperatur [K].

Das Sorptionsverhalten eines organischen Schadstoffs kann sich durch die **Anwesenheit weiterer organischer Substanzen** deutlich verändern. Zum einen kann die Gegenwart weiterer, im Wasser gelöster organischer Substanzen die Löslichkeit des betrachteten organischen Schadstoffes beeinflussen (s.

Kapitel 2.1.4.1), zum anderen kann durch Sorption der weiteren organischen Substanzen am Untergrundmaterial die Natur des Sorbens signifikant verändert werden (BARRETT et al. 1994). Ob das Sorptionsverhalten des betrachteten Schadstoffs durch die Anwesenheit weiterer organischer Substanzen positiv oder negativ beeinflusst wird ist sowohl abhängig von seiner Polarität im Vergleich zu den anderen organischen Substanzen als auch vom Organikgehalt des Untergrundmaterials. So kommt es beispielsweise in Gegenwart von chlorierten Kohlenwasserstoffen in Grundwasserleitern mit geringem organischen Kohlenstoffgehalt aufgrund einer sorptionsbedingten Erhöhung des f_{oc} -Wertes des Sorbens zu einer verstärkten Sorption von BTEX, während die Anwesenheit von chlorierten Kohlenwasserstoffen in Grundwasserleitern mit durchschnittlichem organischen Kohlenstoffgehalt zu einer verringerten Sorption von BTEX führt (BARRETT et al. 1994).

Neben organischen Substanzen wirken sich auch **solvatisierte anorganische Ionen** auf das Sorptionsverhalten eines organischen Schadstoffs auf. Mit zunehmendem Salzgehalt des Wassers nimmt der Aktivitätskoeffizient des Schadstoffes in der wäßrigen Phase (γ_{aq}) zu (Kapitel 2.1.4.1), wodurch der Sorptionsprozess energetisch begünstigt wird. Der quantitative Zusammenhang zwischen dem organischen Kohlenstoff/Wasser-Verteilungskoeffizient in salzhaltigem Wasser und der Salzkonzentration berechnet sich wie folgt (SCHWARZENBACH et al. 1993):

$$\log K_{oc}^{sal} = \log K_{oc} + c \cdot K^s \cdot C_{sal} \quad (2.29)$$

mit
 K_{oc}^{sal} organischer Kohlenstoff/Wasser-Verteilungskoeffizient in salzhaltigem Wasser [$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$],
 K_{oc} organischer Kohlenstoff/Wasser-Verteilungskoeffizient [$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$],
 c schadstoffspezifische Konstante (> 0) [$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$],
 K^s „salting-out“- bzw. Setschenow-Konstante [$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$],
 C_{sal} Salzgehalt des Wassers [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$].

Die Sorption gasförmiger organischer Verbindungen ist außerdem stark von der **relativen Luftfeuchtigkeit** abhängig. CHIOU & SHOUP (1985) zeigten, daß die Sorption von Benzol an Mineraloberflächen mit zunehmender Luftfeuchtigkeit durch eine konkurrierende Anlagerung von Wassermolekülen kontinuierlich abnimmt, bis bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 90 % etwa die Sorption in aquatischen Systemen erreicht wird. Da in unseren Breitengraden die Bodenluft in der Regel Feuchtigkeiten > 90 % aufweist, spielen für die Sorption gasförmiger organischer Verbindungen an Untergrundmate-

2.1 Transportmechanismen

rial Schwankungen der relativen Bodenluftfeuchtigkeit nur eine untergeordnete Rolle. Zudem sind in unseren Breitengraden die Bodenteilchen in der Regel von einem Haftwasserfilm umgeben. Dieser Haftwasserfilm muß bei der Sorption aus der Gasphase zunächst überwunden werden, wodurch ein Prozess resultiert, der der Sorption in aquatischen Systemen entspricht.

2.1.4.3 Volatilisation

Der Übergang einer Substanz von der flüssigen in die gasförmige Phase wird als Volatilisation bezeichnet. Die wichtigste substanzspezifische Größe, die die Tendenz einer Substanz zum Übertritt in die Gasphase anzeigt, ist der Sättigungsdampfdruck (p_o). Der Sättigungsdampfdruck ist ein Maß für die maximale Aufnahmekapazität der Gasphase bei molekularer Verteilung der entsprechenden Substanz unter Annahme eines Gleichgewichtszustandes zwischen der Gasphase und der Flüssigphase der reinen Substanz.

Der Sättigungsdampfdruck einer Substanz hängt unter Atmosphärendruck neben den Substanzeigenschaften wie beispielsweise Molekülgröße und Siedepunkt ausschließlich von der herrschenden Temperatur ab (EUCKEN & WICKE 1959). Der quantitative Zusammenhang zwischen Temperatur und Sättigungsdampfdruck ergibt sich, vorausgesetzt daß sich die Verdampfungsenthalpie im betrachteten Temperaturbereich nicht ändert, durch Umformung der Clausius - Clapeyronschen Gleichung (ATKINS 1990):

$$p_{o,T_1} = p_{o,T_2} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{Verd,m}}{R} \cdot \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]\right) \quad (2.30)$$

mit

$p_{o,T1}$	Sättigungsdampfdruck bei der Temperatur $T1$ [$N \cdot m^{-2}$],
$p_{o,T2}$	Sättigungsdampfdruck bei der Temperatur $T2$ [$N \cdot m^{-2}$],
$\Delta H_{Verd,m}$	molare Verdampfungsenthalpie [$kg \cdot m^2 \cdot s^{-2} \cdot mol^{-1}$],
R	allgemeine Gaskonstante [$= 8,317 \text{ kg} \cdot m^2 \cdot s^{-2} \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$],
T_1, T_2	Temperatur [K].

Liegt die betrachtete Substanz in einer flüssigen Mischung bzw. Lösung vor, bezeichnet man den Druck dieser Substanz über der flüssigen Mischphase als Partialdruck. Dieser hängt nicht nur von der Temperatur, sondern auch vom Molenbruch sowie vom Aktivitätskoeffizienten der Substanz in der Mischung ab (SCHWARZENBACH et al. 1993):

$$p_i = x_i \cdot p_o \cdot \gamma_i \quad (2.31)$$

mit

p_i	Partialdampfdruck der i-ten Komponente der flüssigen Mischphase [$\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$],
x_i	Molenbruch der i-ten Komponente der flüssigen Mischphase [-],
γ_i	Aktivitätskoeffizient der i-ten Komponente innerhalb der flüssigen Mischphase [-],
p_o	Sättigungsdampfdruck [$\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$].

Für Mischungen aus chemisch ähnlichen Flüssigkeiten, beispielsweise aus Benzol und Toluol, nehmen die jeweiligen Aktivitätskoeffizienten näherungsweise den Wert von eins an und können somit vernachlässigt werden.

Es gilt das Raoult'sche Gesetz (SCHWARZENBACH et al. 1993):

$$p_i = x_i \cdot p_o \quad (2.32)$$

Mischungen, die das Raoult'sche Gesetz befolgen, werden als ideale Lösungen bezeichnet. Bei Untergrundverunreinigungen treten solche idealen Lösungen häufig in Form von Mischungen organischer Schadstoffe in Phase, den sogenannten NAPLs (nonaqueous phase liquids), auf (SCHWARZENBACH et al. 1993).

In Mischungen bzw. Lösungen chemisch unterschiedlicher Flüssigkeiten nehmen die jeweiligen Aktivitätskoeffizienten aufgrund verstärkter intermolekularer Wechselwirkungen zwischen den unterschiedlich polaren Molekülen von eins stark abweichende Werte an. Für ideal verdünnte Lösungen chemisch unterschiedlicher Flüssigkeiten läßt sich der meßtechnisch nur schwer erfaßbare Aktivitätskoeffizient der betreffenden Substanz in der kondensierten Mischphase und ihr Sättigungsdampfdruck zur substanzspezifischen Henry-Konstante zusammenfassen (HENRY 1803):

$$p_i = x_i \cdot H' \quad (2.33)$$

mit

H'	Henry-Konstante [$\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$].
------	---

Die Gültigkeit dieses als Henry'sches Gesetz bezeichneten Zusammenhangs beschränkt sich auf stark verdünnte Lösungen, die im Gleichgewicht zu ihrer Gasphase stehen. Zudem muß das Lösungsmittel einen vernachlässigbaren Dampfdruck aufweisen und gegenüber der betrachteten Verbindung chemisch

2.1 Transportmechanismen

indifferent sein. Diese Bedingungen sind in Abstromfahnen von Untergrundkontaminationen aus leichtflüchtigen unpolaren organischen Schadstoffen weitgehend erfüllt.

Zur Beschreibung der Gleichgewichtslage zwischen der Schadstoffverteilung im Grund-, Kapillar- bzw. Haftwasser und der Bodenluft läßt sich in der allgemeingültigeren Formulierung des Henry'schen Gesetzes (Gleichung 2.33) der Partialdruck und Molenbruch der Substanz durch ihre Konzentration in der Gasphase bzw. in der wäßrigen Phase ersetzen (RIPPEN 1996):

$$H = \frac{C_g}{C_w} \quad (2.34)$$

mit

H Henry-Koeffizient [-],
 C_g Konzentration in der Gasphase [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$],
 C_w Konzentration im Wasser [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$].

Unter Verwendung des „Idealen Gasgesetzes“ läßt sich der dimensionslose Henry-Koeffizient einer Substanz näherungsweise anhand deren Wasserlöslichkeit und Sättigungsdampfdruck abschätzen (RIPPEN 1996):

$$H \approx \frac{p_o \cdot M}{S_w \cdot R \cdot T} \quad (2.35)$$

mit

p_o Sättigungsdampfdruck [$\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$],
 M Molmasse [$\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$],
 S_w Wasserlöslichkeit [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$],
 R allgemeine Gaskonstante [= $8,317 \text{ kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$],
 T Temperatur [K].

Diese Abschätzung ist für Verbindungen zulässig, die eine relativ geringe Wasserlöslichkeit aufweisen. Dies ist für die meisten nichtionischen organischen Verbindungen der Fall.

Anhand des dimensionslosen Henry-Koeffizienten lassen sich Chemikalien in drei Flüchtigkeitsgruppen unterteilen (RIPPEN 1996): Als schwerflüchtig werden Verbindungen bezeichnet, die einen Henry-Koeffizienten kleiner $4\cdot 10^{-6}$ aufweisen. Verbindungen mittlerer Flüchtigkeit besitzen Henry-Koeffizienten zwischen $4\cdot 10^{-6}$ und $4\cdot 10^{-2}$. Verbindungen mit Henry-Koeffizienten größer $4\cdot 10^{-2}$ werden als leichtflüchtig charakterisiert.

2 Theoretische Grundlagen der Transport- und Abbauprozesse von BTEX

Benzol, Toluol, Ethylbenzol, m-, o- und p-Xylol gehören zur Gruppe der leichtflüchtigen organischen Verbindungen. Ihre berechneten Henry-Koeffizienten sowie ihre analytisch bestimmten Dampfdrücke sind für eine Temperatur von 20 °C in der Tab. 2.4 aufgeführt.

Tab. 2.4: Für BTEX berechnete Henry-Koeffizienten (H) sowie analytisch bestimmte Dampfdrücke (p^o) bei 20 °C.

Substanz	H [-]	p^o [N·m ⁻²]
Benzol	0,18 ^b	10100 ^a
Toluol	0,23 ^b	2890 ^b
Ethylbenzol	0,24 ^b	940 ^b
o-Xylol	0,167 ^b	670 ^b
m-Xylol	0,22 ^b	800 ^b
p-Xylol	0,21 ^b	870 ^c

^a DFG (1996), ^b RIPPEN (1996), ^c INDUSTRIEVERBAND AGRAR E.V. (1990).

Der Henry-Koeffizient ist temperaturabhängig, er steigt mit zunehmender Temperatur. Der Einfluß der Temperatur geht in erster Linie auf die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks zurück (Gleichung 2.30), während die Wasserlöslichkeit organischer Verbindungen durch die üblicherweise im Untergrund auftretenden Temperaturschwankungen nur verhältnismäßig wenig beeinflusst wird (Gleichung 2.19).

Durch Kombination der Gleichungen (2.19), (2.24) und (2.35) ergibt sich für eine Temperaturänderung von T_1 nach T_2 folgende relative Zu- bzw. Abnahme des Henry-Koeffizienten:

$$\frac{H_{T_2}}{H_{T_1}} = \frac{p_{o,T_2}}{p_{o,T_1}} \cdot \frac{S_{w,T_1}}{S_{w,T_2}} = \exp \left[\frac{\Delta H_{verd,m} - \Delta H_S^e}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right] \quad (2.36)$$

mit

- H_T Henry-Koeffizient bei Temperatur T [-],
- $p_{o,T}$ Sättigungsdampfdruck bei Temperatur T [N·m⁻²],
- $S_{w,T}$ Wasserlöslichkeit bei Temperatur T [kg·m⁻³],
- $\Delta H_{verd,m}$ molare Verdampfungsenthalpie [kg·m²·s⁻²·mol⁻¹],
- ΔH_S^e Exzess-Lösungsenthalpie [kg·m²·s⁻²·mol⁻¹],
- R allgemeine Gaskonstante [= 8,317 kg·m²·s⁻²·K⁻¹·mol⁻¹],
- T Temperatur [K].

2.1 Transportmechanismen

Neben Temperaturänderungen können zusätzliche organische und anorganische Wasserinhaltsstoffe eine Verschiebung des Henry-Koeffizienten bewirken. Im Wasser gelöste natürliche oder anthropogene organische Verbindungen können über eine Erhöhung der Wasserlöslichkeit der betrachteten organischen Substanz - „Kosolvent-Effekt“ (Gleichung 2.22) - zu einer Verringerung des Henry-Koeffizienten führen. Große Mengen an gelösten Salzen wirken sich gegenteilig auf den Henry-Koeffizienten aus, da sie über den „Aussalz-Effekt“ (Gleichung 2.23) eine verringerte Wasserlöslichkeit der betrachteten organischen Substanz zur Folge haben.

Unter Berücksichtigung der Volatilisation nach HENRY (1803), der Diffusion in der wäßrigen und gasförmigen Phase, der horizontalen Grundwasseradvektion sowie der Sorption nach HENRY (1922) lautet die zweidimensionale Transportgleichung für den Schadstoffsastrag aus dem Untergrund (MCCARTHY 1992):

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{ges}}{\partial t} = & \frac{\partial^2}{\partial x^2} (D^* \cdot C_{ges} \cdot R_t) - \frac{\partial}{\partial x} \left[C_{ges} \cdot R_t \left(\frac{\partial D^*}{\partial x} \right) \right] \\ & - \frac{\partial}{\partial x} (v \cdot n_w \cdot C_{ges} \cdot R_t) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} (D^* \cdot C_{ges} \cdot R_t) \\ & - \frac{\partial}{\partial z} \left[C_{ges} \cdot R_t \left(\frac{\partial D^*}{\partial z} \right) \right] \end{aligned} \quad (2.37)$$

mit

$$C_{ges} = C_w \cdot n_w + C_g \cdot n_g + C_s \cdot \rho \quad (2.38)$$

mit

$$D^* = D_w^* + D_g^* \cdot H \quad (2.39)$$

mit

$$R_t = \frac{1}{n_w + n_g \cdot H + K_d \cdot \rho} \quad (2.40)$$

2 Theoretische Grundlagen der Transport- und Abbauprozesse von BTEX

mit	
C_{ges}	Gesamtkonzentration [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$],
\hat{t}	Zeit [s],
\hat{x}	horizontaler Abstand [m],
D^*	effektiver Diffusionskoeffizient [$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$],
R_t	Retardierungsfaktor [-],
v	Abstandgeschwindigkeit [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$],
n_w	wassergefüllte Porosität [-],
\hat{z}	vertikaler Abstand [m],
C_w	Konzentration im Wasser [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$],
C_g	Konzentration in der Bodenluft [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$],
n_g	luftgefüllte Porosität [-],
C_s	Konzentration in der Bodenmatrix [$\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$],
ρ	Trockendichte des Feststoffs [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$],
D_w^*	effektiver Diffusionskoeffizient in der wäßrigen Phase [$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$],
D_g^*	effektiver Diffusionskoeffizient in der Bodenluft [$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$],
H	Henry-Koeffizient [-],
K_d	Verteilungskoeffizient Boden/Wasser [$\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$].

2.2 Biotische Umwandlungen

Im Untergrund vorhandene organische Substanzen können durch Organismen umgewandelt werden. Bei diesen enzymatisch katalysierten Reaktionen ist prinzipiell zwischen der Mineralisierung sowie dem Cometabolismus zu unterscheiden (KORTE 1992).

Im ersten Fall wird die organische Substanz zu anorganischen Produkten wie CO_2 , H_2O , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} oder zu niedermolekularen organischen Fragmenten abgebaut, die in den natürlichen Kohlenstoffkreislauf eingehen. Die an der Mineralisierung beteiligten Organismen erhalten durch diesen Umwandlungsprozess Kohlenstoff sowie Energie für Biosynthesen. Der biotische Abbau anthropogener organischer Substanzen erfolgt in der Regel durch Enzyme, die im Naturstoffmetabolismus eine Funktion haben. Daher werden niedermolekulare Xenobiotika, die eine den Naturstoffen ähnliche Molekülstruktur aufweisen, relativ rasch abgebaut, soweit ihnen Substituenten in bestimmten Positionen nicht eine hohe Stabilität verleihen.

Verbindungen, die keine strukturellen Beziehungen zu Nährstoffen haben, sind schwer abbaubar, sie können jedoch durch Cometabolismus transformiert werden. Unter Cometabolismus versteht man die Transformation einer nicht zum Wachstum verwertbaren Verbindung in Gegenwart eines zum Wachstum nutzbaren Substrates, dem sogenannten Cosubstrat. Auf diese Weise werden Xenobiotika, die nicht zum Wachstum verwertet werden können, in Gegenwart eines Naturstoffes umgewandelt. Im wesentlichen handelt es sich bei den cometabolischen Umwandlungsprozessen um Oxidationen, Reduktionen und Hydrolysen (BROOKS 1972), von untergeordneter Relevanz sind Festlegungsprozesse, die zur Bildung „nicht extrahierbarer Rückstände“ (KORTE 1992) führen. Ziel des Cometabolismus ist in der Regel die Bildung von Metaboliten, die der Mineralisierung zugänglich sind. Die Mineralisierung sowie der Cometabolismus spielen somit eine große Rolle für die Eliminierung organischer Fremdstoffe aus dem Untergrund.

Der zeitliche Verlauf des mikrobiologischen Abbaus organischer Fremdstoffe im Untergrund entspricht häufig einer sigmoiden Kurve (SCHEUNERT et al. 1990): Einem Zeitabschnitt sehr geringen Abbaus („lag-Phase“), die der Adaptation der Organismen an den Fremdstoff zugeordnet wird, folgt eine Phase schnellen Abbaus, der in etwa einer Kinetik 1. Ordnung folgt. Danach folgt eine Phase wesentlich langsameren Abbaus, in der die Substratkonzentration nicht mehr ausreicht, um die metabolisierende Mikroorganismen-Population aufrecht zu erhalten.

Die Geschwindigkeit der Adaptation der Mikroorganismen sowie ihr Wachstum und damit auch die Geschwindigkeit des Abbaus der anthropogenen organischen Substanz hängt von den abiotischen Milieufaktoren ab. Die wichtigsten Steuergrößen sind Temperatur, pH-Wert, Sauerstoff- und Mineralsalzgehalt (ISAAC & JENNINGS 1996).

Die Temperatur- und pH-Ansprüche und -Toleranzen einzelner Mikroorganismenarten schwanken in bestimmten Grenzen. Die Temperaturbereiche, in denen beispielsweise verschiedene *Hyphomicrobium*-Stämme, eine Gattung Dichlormethan abbauender Grundwassermikroorganismen, am schnellsten wachsen, bewegen sich zwischen +20 °C und +30 °C (KÄSTNER 1989). Die obere Temperaturgrenze für das Wachstum liegt dagegen ziemlich einheitlich im Bereich von +37 °C. Am schnellsten wird Dichlormethan durch die oben genannten *Hyphomicrobium*-Stämme im neutralen bis schwach alkalischen Bereich bei pH 7 – 7,5 abgebaut. Ein Ansteigen des pH-Wertes wirkt sich nicht so schnell nachteilig auf die Abbaugeschwindigkeit aus wie ein Absinken, bei einem pH-Wert < 5 kommt der Abbau zum Erliegen (KÄSTNER 1989).

Die Aktivität und das Artenspektrum der im Untergrund befindlichen Mikroorganismen wird zudem über das Sauerstoff- und Mineralsalzangebot gesteuert (ISAAC & JENNINGS 1996). Die reduzierbaren Wasserinhaltsstoffe O_2 , NO_3^- und SO_4^{2-} sowie die festen Phasen MnO_2 und $FeOOH$ stellen die Elektronen- bzw. Wasserstoff-Akzeptoren für die mikrobiell medierte Oxidation der abzubauenen organischen Verbindungen dar (Abb. 2.4). Sie sind folglich als essentiell für den mikrobiellen Abbau organischer Substanzen zu bezeichnen. Zu hohe Mineralsalzgehalte, beispielsweise an Sulfat oder Nitrat, können sich allerdings hemmend auf das Mikroorganismenwachstum auswirken (ISAAC & JENNINGS 1996).

Neben den angesprochenen Oxidationsmitteln können auch Abbauprodukte von organischen Stoffen und CO_2 als Elektronenakzeptoren wirken. In diesem Fall spricht man von einer chemischen Disproportionierung oder mikrobiellen Gärung (Abb. 2.4).

Der bei den Redoxprozessen frei werdende Energiebetrag nimmt für die Oxidation des gleichen organischen Substrats, vereinfachend als $\{CH_2O\}$ geschrieben, in der Reihe der Elektronenakzeptoren $O_2 > NO_3^- > Mn(IV) > Fe(III) > SO_4^{2-} > CO_2$ ab (Abb. 2.4). In dieser Reihenfolge vermindert sich auch das Reduktionspotential E_H , bei der die einzelnen Reaktionen ablaufen (STUMM & MORGAN 1981).

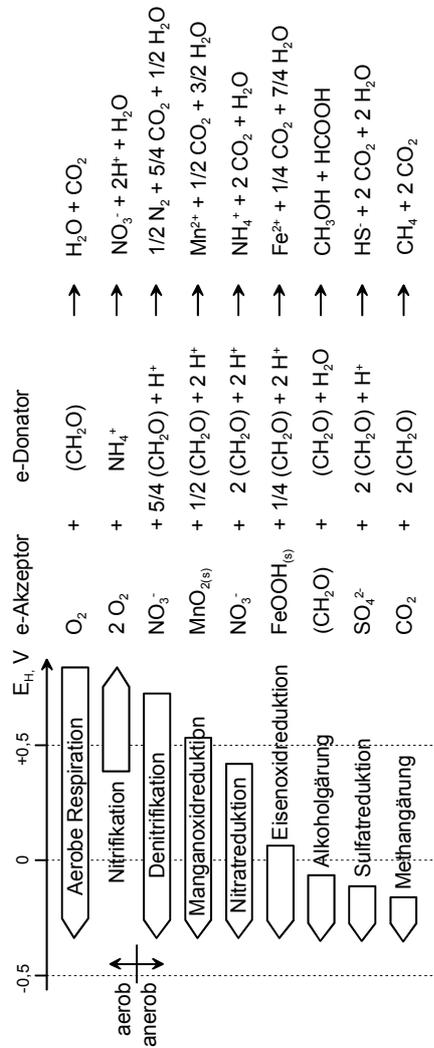


Abb. 2.4: Sequenz der durch Mikroorganismen katalysierten Redoxprozesse in aquatischen Systemen bei pH 7 wobei $\{CH_2O\}$ die abbaubare organische Verbindung symbolisiert. Der Pfeilanzfang gibt den Bereich des Redoxpotentials an, ab dem die Reaktion auftritt, die Pfeillänge ist ein Maß für die bei der jeweiligen Reaktion freigesetzte Energie (nach STUMM & MORGAN 1981).

Qualitativ kann die Abfolge der Redoxprozesse als eine Titration der im Aquifer reaktiven Elektronenakzeptoren mit den Elektronendonatoren, primär den abbaubaren organischen Stoffen, im Infiltrat verstanden werden (Abb. 2.5).

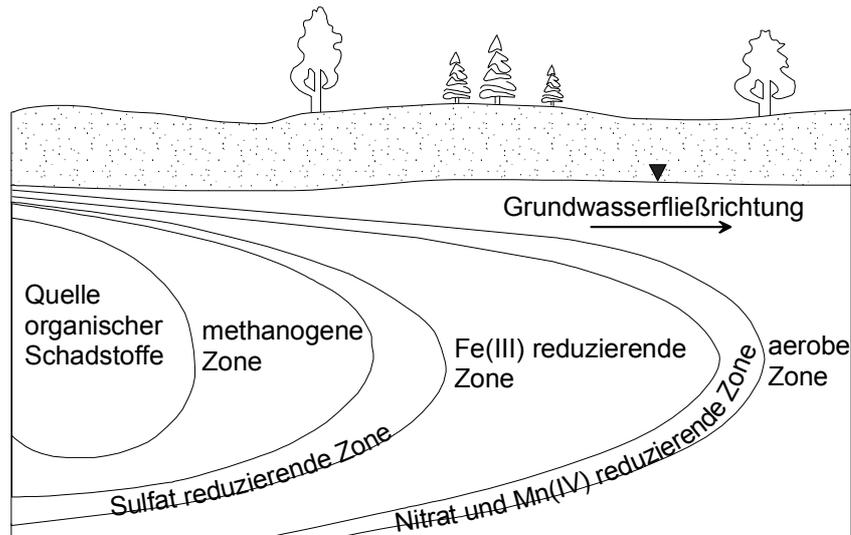


Abb. 2.5: Idealisierte Verteilung der terminalen Elektronenakzeptorprozesse in geringmächtigen, mit organischen Schadstoffen kontaminierten Grundwasserleitern (nach LOVLEY et al. 1994b).

Aus der im Grundwasserleiter befindlichen Quelle organischer Schadstoffe werden die Schadstoffe entsprechend ihrer Wasserlöslichkeit gelöst und advektiv in Grundwasserfließrichtung transportiert. In Folge der hohen Substratkonzentration in der Nähe der Schadstoffquelle sind dort mit Ausnahme des als Produkt des mikrobiellen Abbaus entstandenen Kohlendioxids sämtliche Oxidationsmittel aufgebraucht, so daß dort der Schadstoffabbau als Methangärung abläuft (Abb. 2.5). Durch Dispersion, Sorption, Volatilisation und mikrobiellem Abbau kommt es im Verlauf der Abstromfahne zu einer Abnahme der Schadstoffkonzentration im Grundwasser. Die Schadstoffabnahme hat einen Wiederanstieg der Konzentration des jeweils energetisch günstigeren Elektronenakzeptors zur Folge (Abb. 2.5). Bei hinreichend geringer Schadstoffkonzentration verläuft der mikrobielle Abbau schließlich einzig unter Nutzung des im Wasser gelösten Sauerstoffs. Dieser Vorgang wird als aerobe Respiration bezeichnet und bringt den Mikroorganismen im Vergleich

2.2 Biotische Umwandlungen

zu den anderen Abbauprozessen den größten Energiegewinn (STUMM & MORGAN 1981).

Die BTEX-Aromaten werden als gut biotisch abbaubar eingestuft. Ihre relative Abbaubarkeit ist nach HUDDLESTON et al. (1986) besser als die der Cycloalkane und schlechter als die der verzweigten Alkane. Innerhalb der BTX-Aromaten nimmt die Abbaubarkeit mit zunehmender Zahl von Alkylsubstituenten ab (LFU 1991). In der Gruppe der Xylole ist das o-Xylol am schlechtesten biotisch abbaubar. Es wird nur in Mischkulturen angegriffen, wenn gleichzeitig Cosubstrate als Nährstoffe vorhanden sind. Ethylbenzol gilt im Vergleich zu den Xylole als besser biotisch abbaubar. Es kann von Organismen, denen die Fähigkeit zum Abbau des aromatischen Systems fehlt, an der Seitenkette angegriffen werden.

Der biotische Abbau monocyclischer Aromaten unter aeroben Milieubedingungen weist das gleiche Grundmuster auf wie das der Phenole und der Carbonsäuren sowie des letzten verbleibenden Ringes beim Abbau polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (Abb. 2.6). Zu Beginn des biotischen Abbaus wird der Benzolring unter Verbrauch von Sauerstoff zu Brenzkatechin umgewandelt (SCHLEGEL 1985, GOTTSCHALK 1986). Im Anschluß daran wird der Ring des Brenzkatechins wiederum unter Verbrauch von Sauerstoff gespalten. Die Ringspaltung kann entweder zwischen den beiden Hydroxylgruppen (ortho-Spaltung) oder zwischen einer Hydroxylgruppe und einer Alkenylgruppe (meta-Spaltung) erfolgen. Schließlich werden die nun offenkettigen Verbindungen in kleinere Moleküle aufgespalten, die unter Energie- und Biomassegewinn verstoffwechselt werden können.

Aufgrund der Beteiligung von molekularem Sauerstoff an den einleitenden Schritten des Abbaus des aromatischen Ringsystems galt es als erwiesen, daß Benzol und seine Homologe unter anaeroben Bedingungen nicht abbaubar sind. Neuere Studien zeigten jedoch, daß die BTEX-Aromaten anaerob abbaubar sind, wenn anaerobe Atmung ermöglichende H-Akzeptoren wie Nitrat (HUTCHINS et al. 1991, BREGNARD et al. 1996), dreiwertiges Eisen (LOVLEY et al. 1994a), Sulfat (EDWARDS & GRBIC-GALIC 1992, EDWARDS et al. 1992) oder Kohlendioxid (WILSON et al. 1986) zur Verfügung stehen. Zweifelsfreie enzymatische Studien über die Abbauewege und beteiligten Enzyme liegen aber nur vereinzelt oder überhaupt nicht vor.

2 Theoretische Grundlagen der Transport- und Abbauprozesse von BTEX

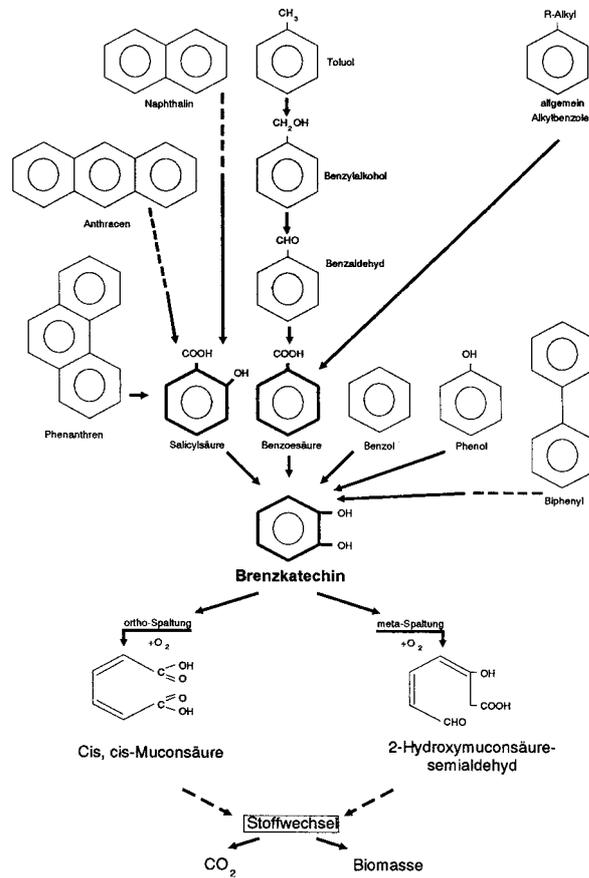


Abb. 2.6: Schematische Übersicht des aeroben Abbaus verschiedener Aromaten (AKW, PAK, Phenol) zu Kohlendioxid und Biomasse (nach SCHLEGEL 1985, GOTTSCHALK 1986).

3 STANDORTBESCHREIBUNG

3.1 Geographische Lage und historischer Überblick

Das Untersuchungsgebiet, ein ehemaliges Gaswerksgelände, befindet sich im Neckartal in Stuttgart, Deutschland. Es weist eine Nord-Süd-Erstreckung von ca. 600 m, eine maximale Breite von ca. 400 m und eine Fläche von 182.000 m² auf. Begrenzt wird das Untersuchungsgebiet westlich durch den Talrand und östlich durch den Neckar (Abb. 3.1). Die nördlichen und südlichen Grenzen des Untersuchungsgebietes sind nicht morphologisch begründet, sondern ergaben sich aus konzeptionellen Überlegungen.

Im Zuge einer behördlich vorgeschriebenen Altlastenerkundung sowie des DFG Projektes „Gekoppelter Transport organischer Komponenten in heterogenen Medien: Erkundung effektiver Transportparameter und stochastische Modellierung“ wurde ein Netz von Grundwassermeßstellen auf dem Untersuchungsgebiet errichtet. Ferner wurden im Rahmen von Diplomarbeiten am Lehrstuhl für Angewandte Geologie der Universität (TH) Karlsruhe Bodenluft-, Bodenfeuchte- und Bodentemperaturmeßstellen (JAHNEL 1997, HESKE 1998, BRANDSCH 1998) gesetzt (Abb. 3.1).

Die historische Erkundung des Untersuchungsgebietes wurde von JUNGBAUER & PARTNER (1994) im Rahmen eines Altlastengutachtens durchgeführt. Demzufolge ging das Gaswerk 1875 mit der Produktion von Stadtgas durch Steinkohleentgasung in Betrieb. Bei Fliegerangriffen im Zweiten Weltkrieg wurde das Gaswerk mehrfach schwer beschädigt. Ab 1956 erfolgte die Gasgewinnung aus Schweröl, ab 1964 auf der Basis leichter Mineralölprodukte. Von 1969 bis 1974 wurde sukzessiv von der Stadtgas erzeugung auf die Verteilung von Erdgas umgestellt.

Der aus heutiger Sicht unsachgemäße Umgang mit den verwendeten und produktionsbedingt entstandenen Chemikalien führte während der gesamten Betriebszeit des Gaswerks zu umfangreicher Kontamination des Untergrundes. Die schwerwiegenden Beschädigungen während der Kriegsjahre und größere Umbauarbeiten der Produktionsanlagen trugen ebenfalls zu einem erheblichen Eintrag und zu einer großflächigen Verbreitung von Schadstoffen bei.

Obwohl es seit 1974 zu keinem zusätzlichen Schadstoffeintrag in den Untergrund gekommen sein dürfte, sind nach wie vor Schadstoffe im Untergrund vorhanden. Das Schadstoffspektrum umfaßt die gaswerkstypischen Substanzen BTEX, PAK, Phenole und Cyanide (GLA 1998).

3 Standortbeschreibung

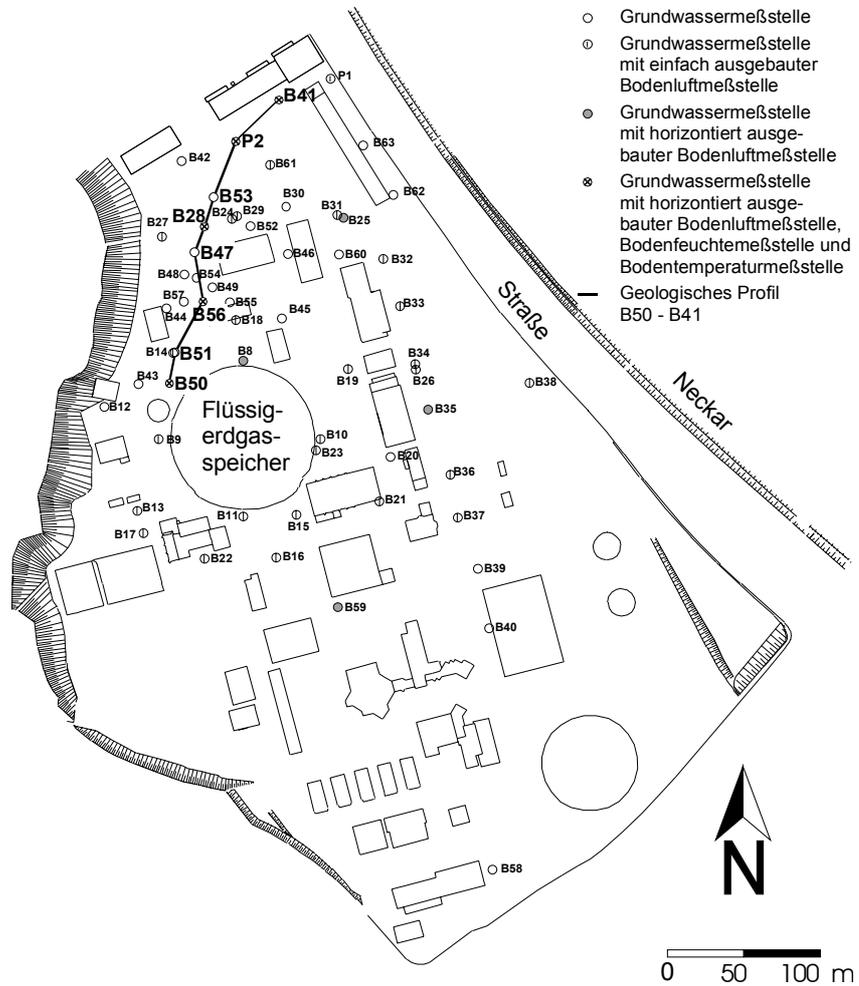


Abb. 3.1: Skizze des Untersuchungsgebietes mit Meßstellennetz.

3.2 Geologie

Das Untersuchungsgebiet liegt innerhalb der Süddeutschen Großscholle. Sie wird unterteilt in einen variszischen kristallinen Grundgebirgssockel und ein diskordant überlagerndes Deckgebirge, welches überwiegend aus triassischen, jurasischen und tertiären Sedimentgesteinen besteht (GEYER & GWINNER 1991).

Das Deckgebirge zeigt eine ausgeprägte Schichtstufenlandschaft. Ihre landschaftliche Gliederung erfährt sie infolge der einseitigen Schiefstellung der Großscholle um maximal 2-5° nach Südosten sowie einer Schichtenfolge, die aus einem Wechsel von mehr oder weniger der Abtragung widerstehenden Gesteinen besteht. Die heutige süddeutsche Schichtstufenlandschaft umfaßt vier morphologische Hauptstufen. In einem Schnitt von Karlsruhe über Pforzheim nach Stuttgart bildet die erste Stufe der Buntsandstein über den Abtragungsflächen des Grundgebirges im Schwarzwald. Die zweite Stufe bilden die Sedimente des Muschelkalks, insbesondere des oberen Muschelkalkes, westlich des Enztales. Darüber folgt wiederum die Keupersandstein-Stufe der Stuttgarter Berge. Die Weißjurakalke der Schwäbischen Alb östlich von Stuttgart bilden die vierte Hauptschichtstufe (GEYER & GWINNER 1991).

Das Untersuchungsgebiet liegt im Bereich der Keuper-Schichtstufe. Die Basis der Keuperschichten wird im Untersuchungsgebiet durch eine ca. 200 m mächtige Abfolge von Kalksteinen und Evaporiten des mitteltriassischen Muschelkalkes gebildet (HERFORT 2000).

Im Hangenden der Kalke schließt sich mit einer Mächtigkeit von ca. 20 m der obertriassische Lettenkeuper an. Er setzt sich aus Wechsellagerungen von Dolomit, Sandstein und Mergel zusammen.

Überlagert wird der Lettenkeuper vom Gipskeuper mit den Grundgipsschichten und hell- bis dunkelroten Mergel. Der Gipskeuper wird aus oberflächlich stark verwitterten Tonsteinen gebildet (UFRECHT 1998, 1999) und besitzt im Untersuchungsgebiet eine Restmächtigkeit von ca. 5 bis 17 m (HERFORT 2000). Der primär vorkommende Gips wurde oberflächennah gelöst und weggeführt, zurück blieben feinsandige Residualschluffe. In den Tonsteinen sind lokal geringmächtige Dolomitsteinbänke eingelagert.

Über dem Keuper folgt im Neckartal eine 1,0 bis 8,6 m mächtige Schicht aus quartären Neckarkiesen (Abb. 3.2). Die mittlere Mächtigkeit beträgt 4,4 m (HERFORT et al. 1998). Die Variabilität der Schichtmächtigkeit ist durch die Sedimentationsbedingungen, die Lage des Untersuchungsgebietes am Talrand (Auskeilen der Schichten, Eintiefen am Prallhang), lokale Einsenkungen im Festgesteinsuntergrund (Dolinen durch Sulfatlaugung und/oder Störungen)

sowie durch anthropogene Einflüsse bedingt.

Die Neckarkiese bestehen meist aus schwach bis gut gerundeten Weißjura-Kalksteingeröllen. Bei der Kornfraktion dominiert mit 6 bis 20 mm Durchmesser der Mittelkies (40-70 Gew. %). Der Sandanteil erreicht maximal 25 Gew. %, meist liegt er zwischen 10 und 15 Gew. %. Der Schluff- und Tonanteil variiert zwischen 1 und 10 Gew. % (GLA 1990). An der Basis kommen häufig kantengerundete Stubensandsteinbrocken mit Kantenlängen bis zu 50 cm vor. Im Übergang zum hangenden Auelehm treten sandige sowie einzelne schluffführende Lagen und Linsen auf (HESKE 1998).

Der quartäre sandig-schluffige Auelehm weist eine Mächtigkeit von bis zu 5,7 m auf. Im Zuge von Baumaßnahmen wurde der Auelehm im Norden und Zentrum des Untersuchungsgebietes stellenweise durch Auffüllungen ersetzt (Abb. 3.2). Örtlich sind im Auelehm tonige Schlicklagen eingeschaltet, welche mit organischem Material angereichert sind. Der mittlere Gehalt an organischem Kohlenstoff liegt nach WEIGAND et al. (1998) allerdings nur um 0,6 Gew. %.

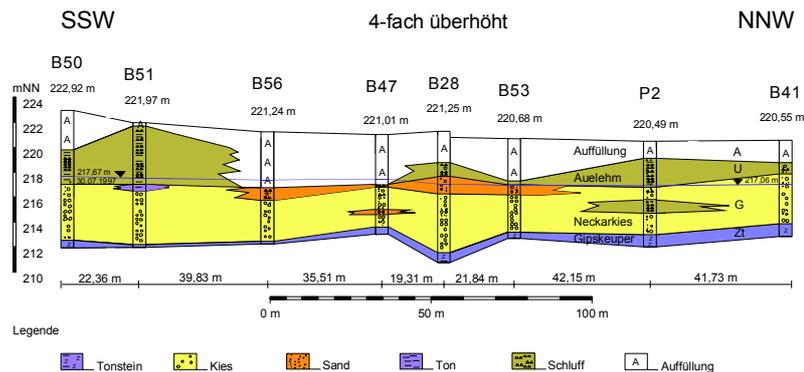


Abb. 3.2: Geologisches Profil im nördlichen Bereich des Untersuchungsgebietes (HESKE 1998), zur Lage der einzelnen Bohrungen vgl. Abb. 3.1.

Das Untersuchungsgebiet ist mit einer fast durchgängigen, teilweise bis zu 5,5 m mächtigen anthropogenen Schicht bedeckt. Die Zusammensetzung der anthropogenen Auffüllung variiert stark und besteht aus umgelagertem Auelehm, verwittertem Gipskeupermaterial sowie wechselnden Anteilen an beigemischttem Bauschutt und Produktionsrückständen, wie Kohlepartikel, Teerschlacke und Gasreinigermasse. Nach WEIGAND et al. (1998) weist die anthropogene Auffüllung einen durchschnittlichen Gehalt an organischem

3.2 Geologie

Kohlenstoff von ca. 2 Gew. % auf, was zum Großteil auf die Produktionsrückstände zurückgeführt werden kann.

3.3 Hydrogeologie

Die hydrogeologischen Verhältnisse sind im Untersuchungsgebiet durch eine ausgeprägte Stockwerksgliederung gekennzeichnet.

Unterhalb der ungesättigten Zone bildet der Neckarkies als Porengrundwasserleiter das erste Grundwasserstockwerk. Das Grundwasser ist bereichsweise gespannt, ungespannte Verhältnisse treten in Zonen auf, in denen der Grundwasserstauer (Auelehm) vollständig durch anthropogene Auffüllungen ersetzt wurde (Abb. 3.3).

Mit einem mittleren Durchlässigkeitsbeiwert von $1,4 \times 10^{-3}$ m/s und einer mittleren Transmissivität von $4,7 \times 10^{-3}$ m²/s (GLA 1990, 1992, 1993) ist der Neckarkies-Grundwasserleiter als gut durchlässig anzusprechen. Die Abstandsgeschwindigkeit liegt zwischen 2,0 und 2,5 m/d. Die longitudinale Dispersivität variiert zwischen 1,4 und 8,8 m, die transversale Dispersivität zwischen 0,1 und 0,5 m.

Die Grundwasserstände wurden über einen Zeitraum von 3 Jahren (1996 – 1998) gemessen. Bedingt durch den Einfluß der Neckarstauhaltung wurden in diesem Zeitraum Variationen in den Potentialhöhen von nur 0,05 m bis 0,20 m beobachtet. Die Grundwasserfließrichtung änderte sich im Beobachtungszeitraum ebenfalls nur minimal. Der in Abb. 3.3 dargestellte Grundwassergleichenplan kann als repräsentativ für das stationäre Fließverhalten im Untersuchungsgebiet angesehen werden.

Das Grundwasserfließfeld wird im Nordwesten des Untersuchungsgebietes durch einen bisher nicht quantifizierten Zufluß von Hangwasser beeinflusst (Abb. 3.3). Dies wird auch durch die um den Faktor 10 erhöhten Nitratgehalte im Grundwasser des Nordwesten des Untersuchungsgebietes bestätigt (SCHÄFLE 1997).

Der in den Untergrund eingelassene Flüssigerdgasspeicher (Abb. 3.3) reduziert lokal die Aquifermächtigkeit und ist für eine Temperaturniedrigung des Grundwassers östlich des Speichers von über 5 °C verantwortlich (SCHÄFLE 1997). Eine Vereisung des Aquifers in der Nähe des Speichers konnte jedoch entgegen früherer Annahmen nicht bestätigt werden (HERFORT et al. 1999).

3.3 Hydrogeologie

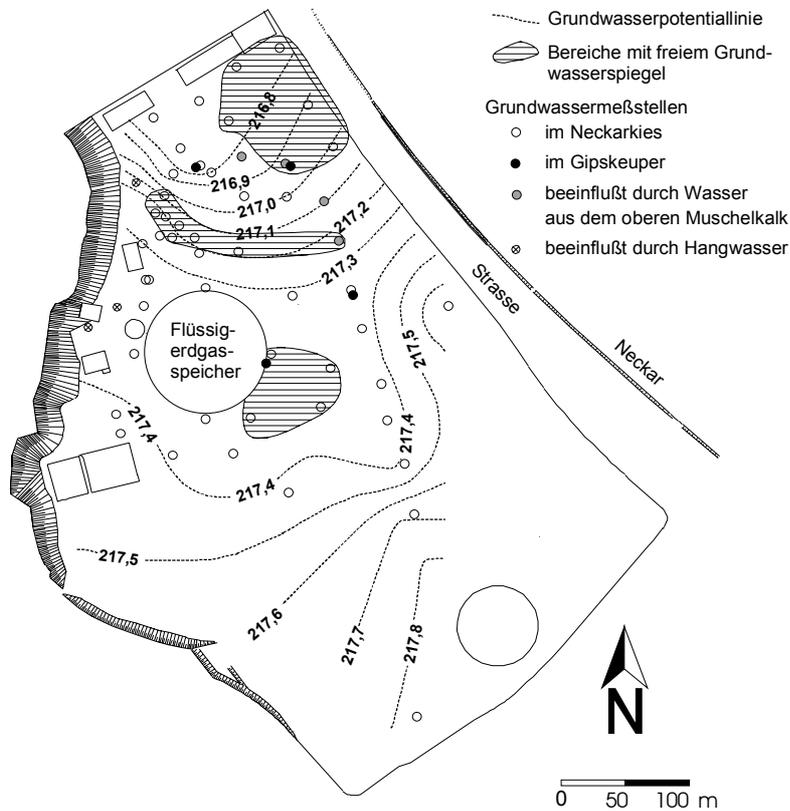


Abb. 3.3: Grundwassergleichenplan des Neckarkies-Grundwasserleiters, September 1997 (modifiziert nach SCHÄFLE 1997).

Die sich im Liegenden anschließenden oberflächlich stark verwitterten Tonsteine des Gipskeupers stellen den Stauer des Neckarkies-Grundwassers dar.

Der geklüftete Gipskeuper bildet das zweite Grundwasserstockwerk (GEYER & GWINNER 1991). Das Wasser des Kluftgrundwasserleiters ist gespannt, die Druckwasserspiegelhöhe liegt wenige Zentimeter über der des Neckarkies-Grundwasserleiters. Das Grundwasser fließt in nördlicher Richtung und ist im Untersuchungsgebiet in vier Meßstellen erschlossen (Abb. 3.3).

Die dolomitischen Bereiche des Lettenkeupers stellen das dritte, in sich selbst noch mehrfach gegliederte Grundwasserstockwerk dar.

Die Sandstein und Mergel führenden Schichten des Lettenkeupers bilden die hydraulische Barriere für den sich im Liegenden befindenden, ebenfalls als Kluftgrundwasserleiter ausgebildeten Oberen Muschelkalk. Er stellt das vierte Grundwasserstockwerk dar. Sein Druckwasserspiegel liegt mit ca. 228 bis 230 m ü. NN etwa 8 m über GOK (JUNGBAUER & PARTNER 1994). Das hoch mineralisierte Wasser fließt in Richtung Nord-Nordwest und tritt ca. 500 m nördlich vom Untersuchungsgebiet artesisch gespannt aus (UFRECHT 1998). Auf dem Untersuchungsgebiet selbst steigt Wasser aus dem Oberen Muschelkalk in nicht genau lokalisierten, tektonisch bedingten Schwächezonen in höhere Grundwasserstockwerke auf. Hydrochemische Untersuchungen von SCHÄFLE (1997) belegen den Aufstieg des Muschelkalk-Wassers im Bereich von vier ausschließlich im Neckarkies verfilterten Grundwassermeßstellen im Nordosten des Untersuchungsgebietes (Abb. 3.3). Das Grundwasser dieser Meßstellen weist die gleiche hydrochemische Zusammensetzung wie das weiter nördlich aufsteigende Mineralwasser auf.

4 METHODIK

4.1 Geländeuntersuchungen

Zur Aufnahme des Ist-Zustandes und zur Erfassung räumlicher und zeitlicher Variationen in der chemischen Zusammensetzung des Grundwassers und der Bodenluft wurden von Februar 1996 bis September 1999 Grundwasser- und Bodenluftmessungen im Untersuchungsgebiet durchgeführt (BRANDSCH 1998; JAHNEL 1997; HESKE 1998; SCHÄFLE 1997; SCHNEIDER 1996; WEBER et al. 2000). Die Meßkampagnen fanden im ersten Jahr monatlich dann vierteljährlich und im Jahr 1999 schließlich halbjährlich statt. Darüber hinaus wurden im Zeitraum von Juli bis Oktober 1997 die für den Bodenlufthaushalt sowie für das Transport- und Abbauverhalten der Schadstoffe wichtigen Parameter Bodenfeuchte und -temperatur entlang der Transekte B50 bis B41 (Abb. 3.1) in einem vierzehntägigen Turnus bestimmt.

Einzelheiten zu den Meßinhalten, zur Vorgehensweise und den verwendeten Materialien werden nachfolgend erläutert.

4.1.1 Grundwasser

Im Untersuchungsgebiet ist der quartäre Grundwasserleiter durch insgesamt 54 Grundwassermeßstellen erschlossen (Abb. 3.3). Vier weitere Meßstellen sind im Gipskeuper verfiltert und erlauben die Beobachtung möglicher hydraulischer und hydrogeochemischer Interaktionen zwischen quartärem Grundwasserleiter und tieferen Stockwerken.

Die im Zuge der Altlastenerkundung errichteten 33 älteren Grundwassermeßstellen sind mit PVC-Rohren einer Nennweite von 125 mm ausgebaut. Im Rahmen des DFG Projektes „Gekoppelter Transport organischer Komponenten in heterogenen Medien: Erkundung effektiver Transportparameter und stochastische Modellierung“ wurden 25 weitere Meßstellen im Untersuchungsgebiet errichtet. Für diese neueren Meßstellen wurden, wegen der höheren Beständigkeit gegenüber organischen Schadstoffe, HDPE-Rohre verwendet. Die Nennweite der Rohre beträgt 150 mm. 16 der neuen Meßstellen wurden für eine horizontierte Grundwasserprobenahme ausgebaut. Zur Vermeidung einer vertikalen Durchmischung des Grundwassers im Filterkies wurden in den Ringraum dieser Meßstellen Tonringe (PTAK 1993) eingebaut. Zusätzlich wurden diese Meßstellen mit einem modularen Multilevel-Packer-System (TEUTSCH & PTAK 1989) ausgerüstet, welches eine Vermischung des tiefenzonierten Grundwassers in der Meßstelle verhindert und eine Probenahme ohne längeres Vorpumpen erlaubt.

Versuchstechnisch bedingt (HERFORT 2000) konnten die mit einem Multilevel-Packer-System ausgestatteten Grundwassermeßstellen in vier bis acht verschiedenen Horizonten beprobt werden, wobei eine Peristaltik-Saugpumpe zum Einsatz kam (BRANDSCH 1998, WEBER et al. 2000). Die integrale Beprobung der übrigen Meßstellen erfolgte 1 m unter dem Grundwasserspiegel unter Verwendung von Kleinsttauchmotorpumpen (Campingpumpen).

Der Gehalt an gelöstem Sauerstoff, die spezifische elektrische Leitfähigkeit, der pH-Wert und das Redoxpotential des Grundwassers wurden in situ elektrochemisch nach DVWK (1992) bestimmt. Die gemessenen Redoxpotentiale wurden auf die Wasserstoff-Bezugselektrode umgerechnet (DIN 38 404-6 1984) und als Redox-Spannungen (E_H) angegeben.

Ferner wurde die Temperatur des Wassers im Förderstrom gemessen (DVWK 1992).

Die Ermittlung der Säure- und Basekapazität erfolgte ebenfalls vor Ort durch Titration mit 0,1 N Salzsäure bzw. 0,025 N Natronlauge auf pH 4,2 bzw. pH 8,3 (DIN 38 409-7 1979). Über die Säure- und Basekapazität des Grundwassers wurde der Gehalt an Hydrogenkarbonat und freiem Kohlendioxid berechnet.

Zur Bestimmung der BTEX-Konzentrationen im Grundwasser wurden 20 ml Glas-Vials mit 10 ml Grundwasser gefüllt und mit Teflon beschichteten Septen gasdicht verschlossen. Die Analysen erfolgten mit einem Gaschromatographen (Typ HP 5890, Hewlett-Packard GmbH) mit Flammenionisationsdetektor und HP 19395 A Head-Space Sampler. Zur Auftrennung der Analyte wurde eine mit 95 % Dimethyl- 5 % Diphenyl-Polysiloxan beschichtete Fused Silica Kapillarsäule (RTX[®]-5, 60 m Länge, 0,32 mm Innendurchmesser, 1,5 µm Filmdicke, Restek Inc.) und Helium als Trägergas verwendet. M- und p-Xylol konnten mit dieser Säulenbeschichtung nicht getrennt werden und wurden deshalb unter Annahme gleicher Response Faktoren als Summe quantifiziert.

Für die Bestimmung der gelösten Bestandteile des Grundwassers im Labor wurden die Wasserproben im Gelände durch einen Cellulose-Acetat-Filter der Porenweite 0,45 µm filtriert. Die Gehalte an Ammonium, Nitrit, Nitrat, Sulfat, Chlorid, Phosphat und Kieselsäure wurden photometrisch (Photometer MPM 3000, Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH) analysiert. Die Messung der Natrium-, Kalium-, Calcium-, Magnesium-, Eisen- und Mangan-Konzentrationen erfolgte an im Gelände mit Salpetersäure auf pH 1 angesäuerten Grundwasserproben mittels Flammen Atomabsorptions-spektrometrie (Flammen Atomabsorptionsspektrometer 3030 B, PerkinElmer Inc.).

4.1 Geländeuntersuchungen

4.1.2 Bodenluft

Im Rahmen von Diplomarbeiten am Lehrstuhl für Angewandte Geologie der Universität Karlsruhe wurden insgesamt 34 Bodenluftmeßstellen im unmittelbaren Umfeld ausgewählter Grundwassermeßstellen errichtet (JAHNEL 1997, HESKE 1998, BRANDSCH 1998).

25 der Bodenluftmeßstellen sind ausgelegt für eine integrale Entnahme von Bodenluft von 0,1 m u. GOK über die gesamte Ausbautiefe der Meßstelle. Diese einfachen Bodenluftmeßstellen bestehen aus handelsüblichen PVC-Rohren mit 40 mm Außendurchmesser. Die Ausbautiefe der Rohre liegt zwischen 1,4 m u. GOK und 1,7 m u. GOK, die Rohre sind ab 0,1 m u. GOK durchgängig geschlitzt.

Die restlichen Bodenluftmeßstellen ermöglichen eine horizontierte Bodenluftprobenahme. Diese horizontiert ausgebauten Bodenluftmeßstellen besitzen Ausbautiefen zwischen 3,40 m und 5,00 m u. GOK und bestehen aus handelsüblichen PVC-Rohren. Der Rohre haben einen Außendurchmesser von 40 mm (HESKE 1998) bzw. 50 mm (JAHNEL 1997) und sind im Abstand von 0,35 m bzw. 0,40 m geschlitzt, die Schlitzlänge beträgt 0,05 m (HESKE 1998) bzw. 0,10 m (JAHNEL 1997).

Die Bezeichnung der einzelnen Bodenluftmeßstellen erfolgte in Analogie zu der im näheren Umfeld befindlichen Grundwassermeßstelle. Die Lage der einfach bzw. horizontiert ausgebauten Bodenluftmeßstellen geht aus Abb. 3.1 hervor.

Die aktive Bodenluftprobenahme erfolgte durch Kombination des tragbaren airTOX Gas-Meßsystems (Fresenius Umwelttechnik GmbH) mit dem Probenahmegegestänge aus Edelstahl der BLPS 304 META-Sonde (Meßtechnische Systeme GmbH) (EISWIRTH 1995). Die Temperatur sowie die volumetrischen Gehalte an Sauerstoff, Kohlendioxid, Methan und Schwefelwasserstoff der so entnommene Bodenluft wurden direkt im airTOX Gas-Meßsystem bestimmt. Laut Herstellerangaben (Fresenius Umwelttechnik GmbH) weist das airTOX Gas-Meßsystem folgende substanzspezifischen Meßbereiche auf: Sauerstoff 0,1 bis 21 Vol. %, Kohlendioxid 0,05 bis 50 Vol. %, Methan 0,1 bis 70 Vol. %, und Schwefelwasserstoff 1 bis 200 ppm.

Ferner wurde die Bodenluft der Meßstellen B59, B56 und B50 (Abb. 3.1) im Hinblick auf BTEX analysiert (WEBER et al. 2001). Dies geschah zum einen on-site mit einem mobilen Gaschromatographen (Typ 3 HE -PID-, Meßtechnische Systeme GmbH), wobei die Bodenluftprobenahme mit dem Probenahmegegestänge der BLPS 304 META-Sonde erfolgte und das airTOX Gas-Meßsystem in der Funktion einer Vakuumpumpe dem mobile Gaschromatographen nachgeschaltet wurde (Abb. 4.1). Der verwendete Gaschroma-

tograph ist mit einem Photoionisationsdetektor ausgestattet und besitzt laut Herstellerangaben (Meßtechnische Systeme GmbH) für BTEX eine Nachweisgrenze von $0,5 \text{ mg/m}^3$.

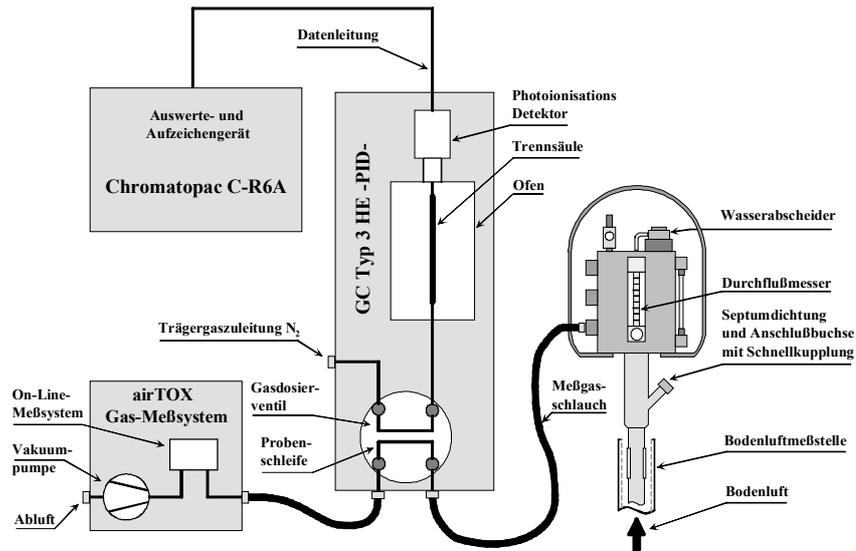


Abb. 4.1: Schematische Zeichnung der Bodenluft-Probenahme mit dem mobilen Gaschromatographen (HESKE 1998).

Neben den on-site Bodenluftuntersuchungen fanden Laboranalysen der zuvor auf Sorptionsröhrchen angereicherten Bodenluftinhaltsstoffe statt. Als Sorbentien wurden Aktivkohle (Drägerwerk AG), Tenax[®] TA (Scientific Instrument Services) und Carboxen[™]-569 (Supelco Inc.) verwendet.

Für die Beladung der Aktivkohleröhrchen (Dräger-Sammelröhrchen 81 01 821, Aktivkohle Typ B/G) wurden diese über einen Adapter mit der Anschlußbuchse des Probenahmegeästanges der BLPS 304 META-Sonde verbunden. Mittels einer Handpumpe (Typ 31, Drägerwerk AG) wurden anschließend 10 l Bodenluft über die Aktivkohle gesaugt. Die Desorption der auf der Aktivkohle sorbierten Substanzen erfolgte durch Elution mit 10 ml Schwefelkohlenstoff, die Standzeit betrug vier Stunden. Das Eluat wurde unter Verwendung eines Gaschromatographen (Typ HP 5890 Series II, Hewlett-Packard GmbH) mit Flammenionisationsdetektor analysiert (NIOSH Methode 1501, NIOSH 1994).

4.1 Geländeuntersuchungen

Zur Anreicherung der bodenluftbürtigen Schadstoffe auf den Sorbentien Tenax[®] TA und Carboxen[™]-569 wurden die mit dem jeweiligen Sorbensmaterial gefüllten Quartzkartuschen (Supelco Inc.) über einen Adapter mit dem Eingang des Meßgasschlauches am Probenahmegerüst der BLPS 304 META-Sonde verbunden. Mit einer nachgeschalteten Membranpumpe (Typ miniport N72 KN.18, KNF Neuberger GmbH) wurden 1 l bzw. 15 l Bodenluft über die Sorbentien Tenax[®] TA bzw. Carboxen[™]-569 gesaugt, der Volumenstrom betrug hierbei 0,15 l/min. Die angereicherten Schadstoffe wurden anschließend im Labor thermisch desorbiert (Typ ATD 400, PerkinElmer Inc.) und mit einem hochauflösenden Gaschromatographen (Typ HRGC 3400, Varian Inc.) mit hochauflösendem Massenspektrometer (Typ MAT 95, Thermo Finnigan MAT GmbH) quantifiziert (BLUMENSTOCK et al. 1999).

Zur Bestimmung der Wiederfindungsrate wurden die Sorptionsröhrchen kurz vor der Belegung mit Bodenluftinhaltsstoffen mit je 10 ng ¹³C₆ Benzol, ²H₈ Toluol und ²H₁₀ Ethylbenzol dotiert. Direkt vor der Analyse erfolgte eine weitere Dotierung der Röhrchen mit je 10 ng ¹³C₆ Naphthalin. Die Wiederfindungsrate berechnet sich aus dem Verhältnis von dotiertem ¹³C₆ Naphthalin zu ¹³C₆ Benzol, ²H₈ Toluol und ²H₁₀ Ethylbenzol (BLUMENSTOCK et al. 1999).

4.1.3 Bodentemperatur

Ergänzend wurden entlang der Transekte B50 bis B41 fünf Bodentemperaturmeßstellen errichtet (HESKE 1998). Die Meßstellen bestehen aus handelsüblichen PVC-Rohren mit 22 mm Außendurchmesser und 1 mm Wandstärke, das untere Rohrende ist mit einer Rammspitze und Einkomponenten Silikon-Dichtungsmasse wasserdicht verschlossen. Die Einbautiefen betragen 3,50 m u. GOK (B41), 4,00 m u. GOK (P2, B50 und B56) bzw. 4,50 m u. GOK (B28) (Abb. 3.1). Die Rohre sind mit Wasser verfüllt und mit einer abnehmbaren Kappe verschlossen.

Die Messungen der Bodentemperatur (MORS 1992) erfolgten mittels einer Temperaturmeßkette (GTC Kappelmeyer GmbH) in Tiefenabständen von 0,5 m über die gesamte Ausbautiefe der jeweiligen Meßstelle (HESKE 1998). Die hierbei verwendete Temperaturmeßkette besteht aus einer Kabeltrommel mit einem 25 m langen Kabel, an dessen Ende zehn temperaturabhängige Widerstände (PT100) im Abstand von einem Meter angebracht sind. Die PT100-Widerstandssensoren weisen laut Hersteller (GTC Kappelmeyer GmbH) einen positiven linearen Temperaturkoeffizienten von 0,385 Ω/°C und 100 Ω ±0,1 Ω bei 0°C auf. Zur horizontierten Bodentemperaturmessung wurden die temperaturabhängigen Widerstände am Kabel langsam in die wassergefüllte Bodentemperaturmeßstelle eingeführt. Nach 20 bis 30 Minuten

konnten die Temperaturen in den entsprechenden Tiefen nacheinander abgelesen werden. Um eine vertikale Auflösung im Abstand von 0,5 m zu erhalten, wurde das Kabel vorsichtig versetzt und die Temperaturen ebenfalls nach 20 bis 30 Minuten abgelesen (HESKE 1998).

4.1.4 Bodenfeuchte

Zur Erfassung der Bodenfeuchte entlang der Transekte B50 bis B41 erfolgte ein weiterer projektspezifischer Meßstellenausbau im Untersuchungsgebiet (HESKE 1998). Hierzu wurden im direkten Umkreis der fünf Grundwasser- bzw. Bodenluftmeßstellen bis zu 5 m lange Edelstahlrohre in den Untergrund eingebracht. Die Rohre weisen bei einer Wandstärke von 2 mm einen Außendurchmesser von 44,45 mm auf. Das untere Ende der Rohre ist mit einer Rammspitze und Einkomponenten Silikon-Dichtungsmasse wasserdicht verschlossen.

In den Bodenfeuchtemeßstellen wurde die Veränderung der Bodenfeuchte mit der Tiefe im Abstand von 0,1 m mittels einer Neutronensonde (Typ Wallingford IH II, Wallingford Institute of Hydrology) untersucht (HESKE 1998). Der Meßbereich dieser Sonde liegt zwischen 3 und 100 Vol. % Wasser (MORGENSCHWEIS & LUFT 1983).

4.2 Laboruntersuchungen

Zur Identifizierung der dominierenden vertikalen Transportmechanismen des Schadstoffübergangs vom Grundwasser über den Kapillarsaum in die ungesättigte Zone wurden Rinnenversuche unter kontrollierten Bedingungen im Labor durchgeführt (WEBER et al. 1999, WEBER et al. 2001).

Die Rinnenversuche wurden dabei als vereinfachende Abstraktion der im Untergrund des Untersuchungsgebietes ablaufenden Transportprozesse konzipiert. So wurde anstelle des im Untersuchungsgebiet vorhandenen, mit einem Schadstoffcocktail belasteten Grundwassers im Rahmen der Rinnenversuche o-Xylol gesättigtes, demineralisiertes Wasser verwendet. Diese Vereinfachung ist zulässig, da die Schadstoffgruppe BTEX im Bezug auf ihre Konzentration im Grundwasser des Untersuchungsgebietes dominiert und sich die Einzelsubstanzen der Gruppe in ihren Transporteigenschaften nicht stark unterscheiden (Abschnitt 2.1). Auf die Verwendung des aus dem Untersuchungsgebiet stammenden Grundwassers wurde verzichtet, um das hydrochemische Milieu überschaubar zu gestalten. Zudem befinden sich im Grundwasser des Untersuchungsgebietes an den vorhandenen Schadstoffcocktail adaptierte Mikroorganismen, so daß es bei Verwendung des untersuchungsgebietbürtigen Grundwassers zu einer Schadstoffabnahme entlang der Fließstrecke der Versuchsrinne aufgrund mikrobiellen Abbaus kommen würde. Um den mikrobiellen Abbau nicht berücksichtigen zu müssen, wurde deshalb steriles, demineralisiertes Wasser (Abschnitt 2.2) und der von allen BTEX am schlechtesten mikrobiell abbaubare Einzelschadstoff o-Xylol (Abschnitt 2.2) eingesetzt.

Ferner wurde das kontaminierte Untergrundmaterial des Untersuchungsgebietes in einem ersten Rinnenversuch durch Mittelsand und in einem zweiten Rinnenversuch durch Mittelsand mit einer Lößlehmauflage ersetzt. Diese Substitution geschah ebenfalls um eine Abwesenheit von auf den BTEX-Abbau spezialisierten Mikroorganismen sicher zu stellen. Zudem konnten durch die Verwendung von unkontaminiertem, homogenem Einbaumaterial definierte Versuchsbedingungen gewährleistet werden.

Der Einfluß von vertikalen Heterogenitäten im Untergrundmaterial auf den Schadstoffübergang von der gesättigten in die ungesättigte Zone wurde im Rahmen des zweiten Rinnenversuchs unter Verwendung von Mittelsand mit einer Lößlehmauflage als Einbaumaterial studiert.

Die Wirkung von Sickerwasser auf die Schadstoffverteilung im Untergrund wurde zum Ende des ersten Rinnenversuchs untersucht, nachdem sich eine stationäre o-Xylol-Konzentrationsverteilung in der Rinne eingestellt hatte,

indem die Oberfläche des Einbaumaterials mehrfach beregnet und die sich durch die Beregnung verändernden o-Xylol-Konzentrationen gemessen wurden.

Weitere Angaben zu den verwendeten Materialien, zur Vorgehensweise und dem Meßprogramm werden nachfolgend bei der Beschreibung der einzelnen Versuche gemacht.

4.2.1 Versuchsrinne

Für die Rinnenversuche wurde eine Edelstahlrinne der Wandstärke $3 \cdot 10^{-3}$ m mit einer Länge von 0,70 m, einer Höhe von 0,75 m und einer Tiefe von 0,20 m angefertigt (Abb. 4.3).

Der Rinnenzu- bzw. -ablauf befindet sich jeweils gegenüberliegend in der Mitte der Rinnenquerseite, 0,07 m oberhalb des Rinnenbodens und besteht aus einem Edelstahlrohr mit einem Außendurchmesser von $10 \cdot 10^{-3}$ m. Das Zulaufrohr ist rinnenseitig mit einem 0,13 m langen, senkrecht zum Zulaufrohr verlaufenden Edelstahlrohr verschweißt. Dieses Edelstahlrohr weist einen Außendurchmesser von $14 \cdot 10^{-3}$ m auf, die Rohrenden sind mit Edelstahlplatten wasserdicht zugeschweißt. Über die Längsachse des Rohres verteilt befinden sich sieben Bohrungen mit einem Durchmesser von $1 \cdot 10^{-3}$ m. Sie dienen einer gleichmäßigeren Durchflutung der Rinne während des Versuchs.

Die Rinne besitzt an einer der beiden Längsseiten im Abstand von 0,15 m drei vertikal verlaufende Reihen mit je acht Probenahmestellen (Abb. 4.3). Die unteren vier Probenahmestellen jeder Reihe weisen einen senkrechten Abstand von 0,05 m auf, während der senkrechte Abstand der übrigen 0,1 m beträgt. Die Probenahmestellen bestehen aus mit der Rinne verschweißten Außengewinden in die Viton-Dichtscheiben (Klaus Ziemer GmbH) mit einem Außendurchmesser von 9 mm und einer Dicke von 3 mm mit einer Überwurfmutter gasdicht eingeschraubt sind. Die Beprobung der Meßstellen erfolgte über vom Rinnenäußeren durch die Dichtscheiben gestochene Edelstahlkanülen (Walter Graf u. Co. GmbH & Co.). Die Edelstahlkanülen besitzen eine Länge von 12,5 cm und einen Innendurchmesser von 1 mm. Die Spitze der Kanülen ist verschlossen, dafür befinden sich versetzt im Abstand von 18 mm und 20 mm von der Spitze je drei Bohrungen mit 0,5 mm Durchmesser. Diese Kanülenkonstruktion wurde gewählt, um ein Verstopfen der Kanüle durch den Einbau ins Untersuchungsmaterial und durch die Probenahme zu vermeiden. Die Kanülen blieben während des gesamten Versuchszeit-

raums im Untersuchungsmaterial und wurden mit Luer-Durchflußhähnen (Mallinckrodt Baker Inc.) aus Edelstahl verschlossen.

4.2.2 Aufbau der Rinnenversuche

Für die Rinnenversuche stand eine Peristaltikpumpe (Minipuls 2, ABIMED Analysen-Technik GmbH) mit einer im Bereich von $0,5 \text{ ml}\cdot\text{h}^{-1}$ bis $6000 \text{ ml}\cdot\text{h}^{-1}$ regelbaren Pumpenleistung zur Verfügung. Da eine Peristaltikpumpe das Arbeiten mit quetschfähigen, in der Regel nicht gegen organische Lösungsmittel resistenten Schläuchen (Tygon® R 3603, Norton Performance Plastics Corporation) bedingt, wurde die o-Xylol gesättigte, wässrige Lösung in einem der Pumpe nachgeschalteten, für diesen Zweck eigens angefertigten Mischgefäß aus Glas in-situ hergestellt. Ein über die Peristaltikpumpe einstellbarer Volumenstrom demineralisierten Wassers wurde aus einem Vorratsbehälter in das bis zur Hälfte mit demineralisiertem Wasser und o-Xylol in Phase gefüllte Mischgefäß getropft (Abb. 4.2). Durch Rühren wurde unter der o-Xylol-Phase eine homogene o-Xylol Konzentration des demineralisierten Wassers in der Nähe der Sättigungskonzentration erreicht. Da das Mischgefäß gasdicht ist, baut sich durch das zutropfende Wasser ein Druck auf. Dieser Druck wird ausgeglichen, indem die wässrige o-Xylol Lösung durch den Auslaß in der Nähe des Mischgefäßbodens entsprechend dem zugetropfenden Volumenstrom zur Rinne gedrückt wird. Für die dem Mischgefäß nachgeschalteten Schläuche wurde gegen wässrige o-Xylol Lösungen resistentes Teflon verwendet. Zwischen Mischgefäß und Versuchsrinne wurde ein Dreiwegehahn (neoLab Migge Laborbedarf-Vertriebs GmbH) mit Absperr- und Probenahmemöglichkeit integriert. Die Höhe des Wasserspiegels in der Versuchsrinne wurde über die Höhe des dem Rinnenablauf nachgeschalteten Überlaufs eingestellt und an einem vertikal verlaufenden, nach oben hin offenen Schlauch am Rinnenzulauf abgelesen (Abb. 4.2). Das aus der Rinne austretende Wasser kann über einen Dreiwegehahn (neoLab Migge Laborbedarf-Vertriebs GmbH) beprobt bzw. aufgestaut werden und wurde in einem Abfallgefäß gesammelt (Abb. 4.2).

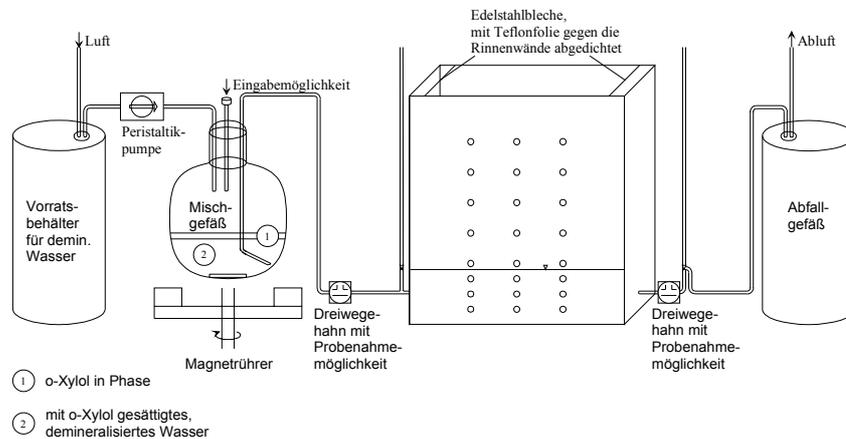


Abb. 4.2: Schematische Zeichnung des Rinnenversuchsaufbaus.

4.2.3 Rinnenversuch mit Mittelsand

In einem ersten Versuch wurde der von SCHNELL (2001) sedimentologisch und mineralogisch gut charakterisierte Mittelsand (Heinz Weisenburger GmbH) als Untersuchungsmaterial gewählt (Tab. 4.1). Als Filtermaterial kam bei allen Rinnenversuchen ein Grobsand (Heinz Weisenburger GmbH) zum Einsatz (Tab. 4.1).

Der Einbau des Untersuchungsmaterials in die Rinne erfolgte in erdfeuchtem Zustand. Das Filtermaterial wurde trocken in Form einer 0,07 m starken Schicht am Rinnenzu- und -ablauf in die Rinne eingebracht (Abb. 4.3). Im oberen Teil der Versuchsrinne wurde das Filtermaterial durch je ein mit Teflonfolie gegen die Rinnenwände abgedichtetes, 0,56 m langes Edelstahlblech vom Untersuchungsmaterial abgetrennt (Abb. 4.2), um eine spätere Diffusion von o-Xylol aus dem Filtermaterial in das Untersuchungsmaterial zu vermeiden.

Tab. 4.1: Sedimentologische und mineralogische Charakteristik des Einbaumaterials.

	Untersuchungsmaterial	Filtermaterial
Körnungsspektrum	0,1 - 4,0 mm	1,0 - 2,0 mm
Bodenart	mS, gs, fs	gS, fg
Ungleichförmigkeit	4,8	1,5
Krümmungszahl	1,3	1,0
k_f^3 [m/s]	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$
d10 [mm] DIN 18 123 (1996)	0,111	1,202
d30 [mm] DIN 18 123 (1996)	0,274	1,489
d60 [mm] DIN 18 123 (1996)	0,536	1,824
SiO ₂ [Gew. %]	91,0 ¹	90,0 ²
Al ₂ O ₃ [Gew. %]	3,0 ¹	3,7 ²
Fe ₂ O ₃ [Gew. %]	1,2 ¹	0,8 ²
CaO + MgO [Gew. %]	1,4 ¹	1,2 ²
Na ₂ O [Gew. %]	0,2 ¹	0,6 ²
K ₂ O [Gew. %]	1,9 ¹	2,6 ²
Glühverlust [Gew. %] DIN 18 128	0,2 ¹	0,7 ²

¹ SCHNELL (2001)

² Angaben laut Heinz Weisenburger GmbH

³ Durchlässigkeitsbeiwert, berechnet nach HAZEN (1893)

Zur Bestimmung des volumetrischen Wassergehaltes des Untersuchungsmaterials während des Versuchs wurde ein $71,7 \cdot 10^{-2}$ m langes, $5,7 \cdot 10^{-2}$ m breites TDR-Band (SCHLAGER et al. 2001) verwendet. Dieses Band wurde zwischen dem ablaufseitigen Probenahmestrang und der ebenfalls ablaufseitigen Schicht aus Filtermaterial in den Mittelsand ab $2 \cdot 10^{-2}$ m über dem Rinnenboden senkrecht eingebaut (Abb. 4.3). Um eventuelle hydraulische Beeinträchtigungen zu vermeiden, erfolgte der Einbau des TDR-Bandes parallel zur späteren Fließrichtung der die Rinne durchströmenden wässrigen Lösung.

Die Konsolidierung des Einbaumaterials erfolgte durch langsames Anheben des Wasserspiegels in der Rinne bis knapp unterhalb der Rinnenoberkante. Auf diese Weise wurde ein Großteil der Luft im Porenraum des Sandes durch Wasser verdrängt, ein anschließendes Absenken des Wasserspiegels führte zu einer Setzung des Einbaumaterials. Nachdem die Rinne mit zusätzlichem

Untersuchungs- und Filtermaterial bis zur Oberkante aufgefüllt worden war, wurde der Wasserspiegel abermals angehoben und abgesenkt. Diesmal war keine erneute Setzung des Einbaumaterials erkennbar.

Die Höhe des Wasserspiegels in der Versuchsrinne wurde auf 0,08 m über dem Rinnenboden eingestellt (Abb. 4.3). Um eine stationäre Feuchteverteilung während des ersten Teils des Rinnenversuchs zu gewährleisten, wurde zunächst reines, demineralisiertes Wasser durch die Rinne gepumpt, bis anhand der TDR-Messungen keine Änderungen in der vertikalen Feuchteverteilung mehr erkennbar waren. Anschließend wurde der Rinnenzu- und -ablauf über die beiden Dreiwegehähne abgesperrt, die Pumpe abgestellt und 50 ml o-Xylol in das Mischgefäß gegeben. Nachdem sich eine zeitunabhängige o-Xylol Konzentration am Auslaß des Mischgefäßes eingestellt hatte, wurde mit der Einleitung der wässrigen o-Xylol Lösung in die Rinne begonnen. Der Durchfluß durch die Rinne betrug dabei 2,4 Liter pro Tag.

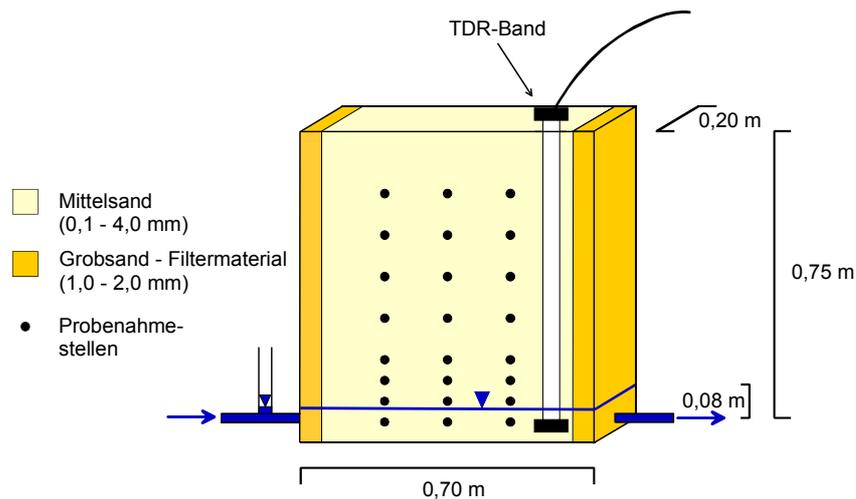


Abb. 4.3: Schematische Zeichnung der mit Mittelsand gefüllten Versuchsrinne.

Ab dem 5. Tag nach Beginn der Einleitung der wässrigen o-Xylol Lösung wurde die o-Xylol Konzentration in der Versuchsrinne sowie am Rinnenzu- und -ablauf wöchentlich analysiert. Zur Bestimmung der o-Xylol Konzentration im gasgefüllten Porenanteil des Untersuchungsmaterials wurde aus den Probenahmestellen der ungesättigten Zone jeweils ein Gasvolumen von 500 μl mit einer gasdichten, verschließbaren Spritze (2,5 ml Sample Lock Spritze, Hamilton Deutschland GmbH) entnommen und in den Injektor des

mobilen Gaschromatographen (Typ 3 HE -PID-, Meßtechnische Systeme GmbH) mit Photoionisationsdetektor (Abschnitt 4.1.2) injiziert. Die Beprobung der wässrigen Phase erfolgte an den 0,05 m über dem Rinnenboden befindlichen drei Probenahmestellen sowie am Rinnenzu- und -ablauf. Die Probenahmestellen 0,10 m über dem Rinnenboden wurden nicht beprobt, um einen Eintrag demineralisierten Wassers hoher o-Xylol Konzentration in den Kapillarsaum zu vermeiden. Für die Probenahme wurde eine gasdichte, verschließbare Spritze (5 ml Sample Lock Spritze, Hamilton Deutschland GmbH) verwendet, das Probenvolumen betrug jeweils 3 ml. Die Analysen der wässrigen Proben wurden mit einem Gaschromatographen (Typ HP 5890, Hewlett-Packard GmbH) mit Flammenionisationsdetektor und HP 19395 A Head-Space Sampler (Abschnitt 4.1.1) durchgeführt.

Während des Rinnenversuches konnte die **o-Xylol-Konzentration im Haftwasser und in der Bodenmatrix** aus Mangel an geeigneten analytischen Möglichkeiten meßtechnisch nicht erfaßt werden. Sie wurde deshalb unter der Annahme von Gleichgewichtsbedingungen zwischen der flüssigen, gasförmigen und festen Phase und unter Berücksichtigung der in der Porenluft bzw. im Porenwasser gemessenen o-Xylol-Konzentration berechnet. Auf diese Weise wurden für jeden Beprobungshorizont Angaben zur o-Xylol-Konzentration in allen drei Phasen erhalten. Mit Hilfe dieser Angaben und unter Berücksichtigung des Volumenanteils der einzelnen Phase wurde ferner die **Gesamtkonzentration von o-Xylol** im entsprechenden Beprobungshorizont nach folgender Gleichung errechnet (KERFOOT 1991):

$$C_t = C_w \cdot n_w + C_g \cdot n_g + C_s \cdot \rho \quad (4.1)$$

mit

C_t	Gesamtkonzentration [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$],
C_w	Konzentration in der wäßrigen Phase [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$],
n_w	wassergefüllte Porosität [-],
C_g	Konzentration in der Gasphase [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$],
n_g	luftgefüllte Porosität [-],
C_s	Konzentration in der Bodenmatrix [$\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$],
ρ	Trockendichte des Feststoffs [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$].

Ab dem 74. und bis zum 109. Tag nach Versuchsbeginn wurde die Oberfläche des Untersuchungsmaterials täglich gleichmäßig mit einem Liter demineralisierten Wassers beregnet, am 110. Tag wurde von 9:00 Uhr bis 21:00 Uhr stündlich mit jeweils 250 ml beregnet. Die Beregnung erfolgte manuell mit einem handelsüblichen Wäschebefeuchter. Unter Beregnungsbedingungen

wurde die o-Xylol Verteilung in der Versuchsrinne am 75., 82., 89., 96. und 110. Tag bestimmt.

Um eine numerische Simulation der o-Xylol Ausbreitung in der Versuchsrinne unter möglichst praxisnahen Bedingungen vornehmen zu können und auf diese Weise in der Lage zu sein, die Ergebnisse des Rinnenversuches quantitativ zu interpretieren, wurden entscheidende transportsensitive Parameter des Einbaumaterials in zusätzlichen Untersuchungen bestimmt.

Der Gehalt des Mittelsandes an **unspezifisch und organisch gebundenem Kohlenstoff** wurde unter Verwendung eines HighTOC-Analysators (Elementar Analysensystem GmbH) ermittelt, die Quantifizierung des anorganisch gebundenen Kohlenstoffs erfolgte durch Subtraktion des organisch gebundenen Kohlenstoffgehaltes vom Gesamtkohlenstoffgehalt. Anhand des organisch gebundenen Kohlenstoffgehaltes wurde der K_d -Wert des Mittelsandes abgeschätzt (Abschnitt 2.1.4.2).

Zur Ermittlung der **effektiven Porosität** des Einbaumaterials sowie der **Abstandsgeschwindigkeit** des durch die Rinne fließenden demineralisierten Wassers, wurde ein Uranin-Tracerversuch im Vorfeld der Einleitung der wässrigen o-Xylol Lösung in der teilgesättigten Rinne durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden 10 mg Uranin in 10 ml demineralisiertem Wasser gelöst und über den der Rinne vorgeschalteten Dreiwegehahn (Abb. 4.2) mit einer handelsüblichen Einwegspritze aus PVC dem System zugegeben. Zur Bestimmung der Uranin Durchgangskurven wurden den 0,05 m und 0,10 m über dem Rinnenboden befindlichen sechs Probenahmestellen sowie dem Rinnenzu- und -ablauf mehrfach Wasserproben entnommen. Für die Beprobung wurde für jede Probenahmestelle eine eigene 1 ml Einwegspritze aus PVC verwendet, das Probenvolumen betrug jeweils 1 ml. Die Analyse der Uranin Konzentrationen in den Proben erfolgte unter Verwendung eines Luminescence Spectrometers (Typ LS50B, PerkinElmer Inc.).

Während des gesamten Rinnenversuchs wurde die **volumetrische vertikale Wassergehaltsverteilung** des Untersuchungsmaterials in unregelmäßigen Abständen gemessen. Für diese Messungen wurde ein sogenanntes TDR-Band in die Rinne eingebracht. Bei diesem TDR-Band handelt es sich um ein Dreifachleiter-Flachbandkabel mit einer dielektrischen Beschichtung aus Polyethylen. Das untere und obere Ende des Bandes war mit jeweils einem zwei Meter langen Koaxialkabel verbunden, die feuchteempfindlichen Anschlußstellen waren zur Vermeidung von Störungen in Epoxidharz eingegossen. Über die abgeschirmten und verlustarmen Koaxialkabel wurde das untere bzw. obere Ende des TDR-Bandes an einen Kabeltester (Typ 1502 B, Tektromix GmbH) angeschlossen (Abb. 4.4).

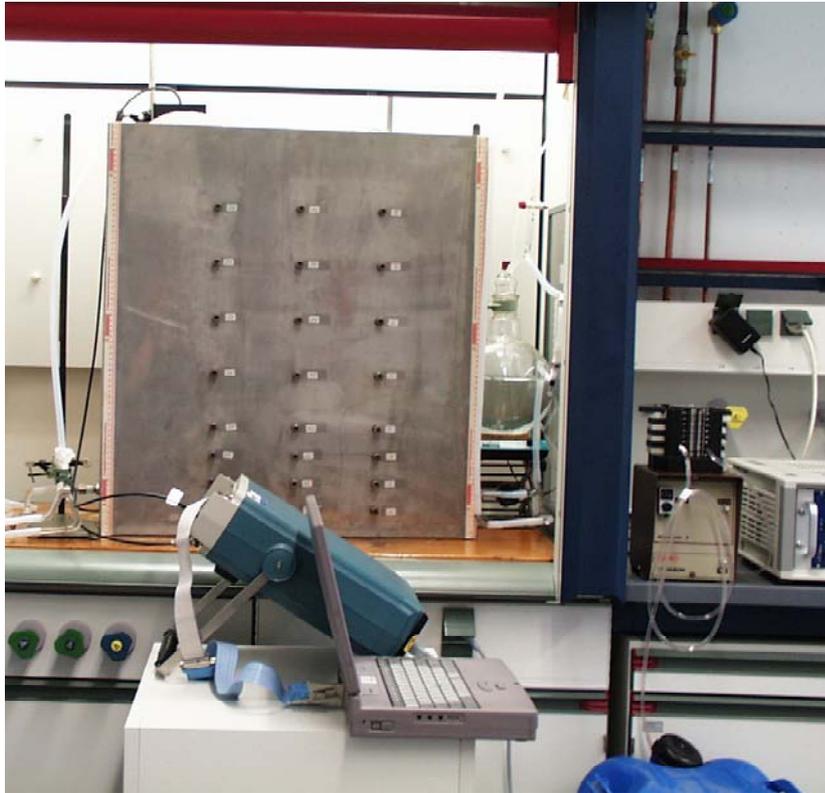


Abb. 4.4: Fotografische Ansicht des Rinnenversuchsstandes mit TDR-Meßeinrichtung.

Der Kabeltester stellt eine Kombination aus Pulsgenerator und Sampling-Oszilloskop dar. Der Pulsgenerator erzeugt periodische Rechteckspannungsimpulse mit einer Anstiegszeit von ca. $2 \cdot 10^{-10}$ s und einer Frequenz von 20 kHz. Diese Impulse werden über das Koaxialkabel in das TDR-Band gespeist. Das Sampling-Oszilloskop mißt die Überlagerung der ausgesandten und reflektierten Impulse und erzeugt für das Summensignal ein Spannungs-Zeit-Diagramm (HÜBNER 1999). Diese Daten enthalten in Kombination mit dem Referenzsignal genügend Informationen, um die dielektrischen Eigenschaften des das Kabel umgebenden Materials rekonstruieren zu können und lassen sich mit einem Computer ausgelesen (Abb. 4.4). Um von der zeitabhängigen Spannungsverteilung zu einer räumlichen Verteilung der Dielektrizität zu gelangen, wurde eine numerische Optimierung mit Hilfe der kleinsten

Quadratmethode durchgeführt (SCHLAGER et al. 2001). Unter Anwendung der von TOPP et al. (1980) aufgestellten, empirischen Beziehung zwischen der Dielektrizität und dem volumetrischen Wassergehalt wurde anschließend aus der räumlichen Verteilung der Dielektrizität das Feuchteprofil im Untersuchungsmaterial berechnet.

Zur Überprüfung der mit Hilfe des TDR-Bandes bestimmten volumetrischen Wassergehalte und zur Bestimmung der **Trockendichte** ρ des Untersuchungsmaterials wurden nach Beendigung des Rinnenversuchs in 0,73, 0,66, 0,55, 0,50 m, 0,43 m, 0,36 m, 0,30 m, 0,24 m und 0,18 m über dem Rinnenboden jeweils zwei Stechzylinderproben entnommen. Unterhalb von 0,18 m über dem Rinnenboden erfolgte keine Beprobung, da ab dieser Tiefe das gestörte Untersuchungsmaterial nicht mehr in der Lage war, das umgebende Wasser vollständig zu halten. Die Bestimmung des gravimetrischen bzw. volumetrischen Wassergehaltes der Stechzylinderproben erfolgte nach DIN 18 121-1 (1998). Die totale Porosität n_t des Untersuchungsmaterials wurde aus der gemessenen Trockendichte ρ der Proben und der Quarzkorndichte von $2,65 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ berechnet.

4.2.4 Rinnenversuch mit Mittelsand und Lößlehmauflage

Um den Einfluß von Heterogenitäten im Untergrundmaterial auf den vertikalen Schadstofftransport zu untersuchen, wurden im Rahmen eines weiteren Versuchs zwei horizontale Schichten mit sich in ihren Transporteigenschaften unterscheidenden Materialien in die Rinne eingebracht. Bei diesen Materialien handelte es sich zum einen um den bereits im ersten Versuch verwendeten Mittelsand (Heinz Weisenburger GmbH) und zum anderen um einen Lößlehm aus dem Pfinztal (Baden). Der unbelastete Lößlehm wurde stellvertretend für den kontaminierten Auelehm des Untersuchungsgebietes (Abschnitt 3.2) gewählt, da er im Vergleich zum letzteren eine ähnliche Kornsummenkurve (Abb. 4.5) und dementsprechend auch ähnliche sedimentologische Eigenschaften (Tab. 4.2) aufweist.

4.2 Laboruntersuchungen

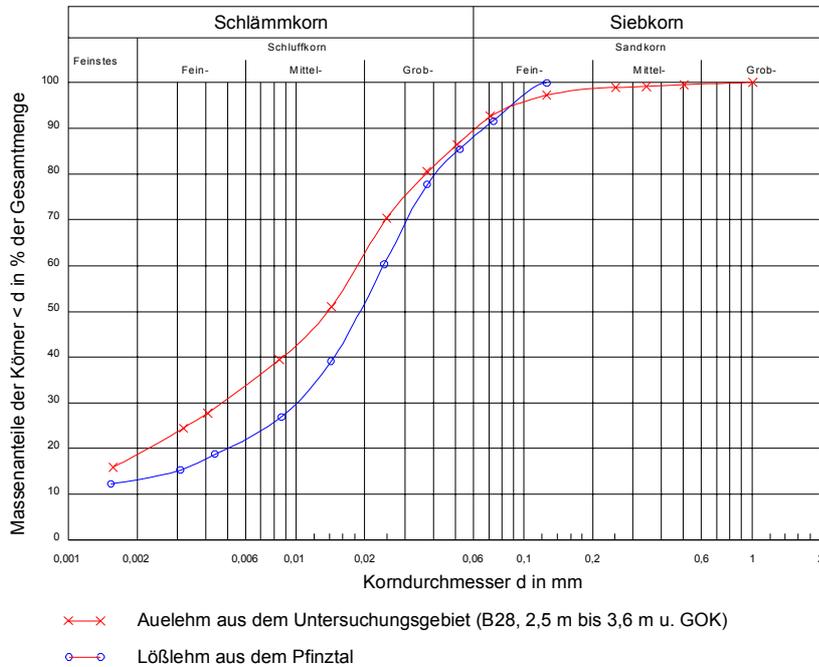


Abb. 4.5: Körnungslinie des Auelehms aus dem Untersuchungsgebiet und des in die Rinne eingebauten Lößlehms aus dem Pfnztal.

Tab. 4.2: Sedimentologische Charakteristik des Lößlehms und des Auelehms.

Parameter	Lößlehm	Auelehm
Bezeichnung (DIN 4022-1 1987)	U, t', fs'	U, t', fs'
Kornanteil Ton [Gew. %]	13	18
Kornanteil Schluff [Gew. %]	75	72
Kornanteil Sand [Gew. %]	12	10

In die Rinne wurde zunächst eine 0,59 m mächtige Mittelsandschicht eingebracht. Auf diese Mittelsandschicht wurde anschließend eine gestörte Lößlehmschicht mit einer Mächtigkeit von 0,16 m in die Rinne eingebaut (Abb. 4.6). Als Filtermaterial wurde der in Tab. 4.1 beschriebene Grobsand (Heinz Weisenburger GmbH) verwendet. Die konkrete Vorgehensweise sowohl beim

Einbau als auch bei der Konsolidierung des Materials entsprach den Ausführungen im Abschnitt 4.2.3.

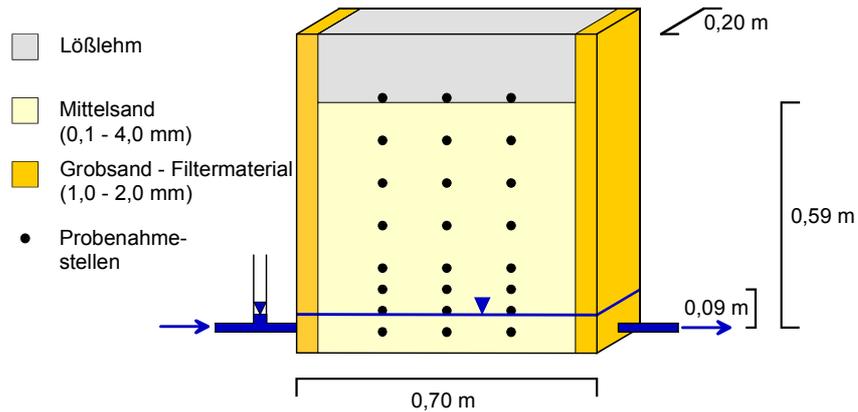


Abb. 4.6: Schematische Zeichnung der Versuchsrinne mit Mittelsand und Lößlehmauflage.

Die Versuchsdurchführung erfolgte im wesentlichen in Analogie zum ersten Rinnenversuch (Abschnitt 4.2.3). Die Höhe des Wasserspiegels in der Versuchsrinne betrug allerdings 0,09 m über dem Rinneboden (Abb. 4.6). Um eine mit dem ersten Versuch vergleichbare Abstandsgeschwindigkeit zu erzielen, wurde, unter der Annahme gleicher effektiver Porositäten bei beiden Rinnenversuchen, der Durchfluß der wässrigen o-Xylol Lösung entsprechend der größeren Mächtigkeit der gesättigten Zone auf 2,7 Liter pro Tag erhöht.

Ab dem 6. Tag nach Beginn der Einleitung der wässrigen o-Xylol Lösung in die Versuchsrinne wurden wöchentlich Gas- und Wasserproben genommen. Die Probenahme sowie die anschließende Analyse der Proben erfolgte entsprechend der im Abschnitt 4.2.3 beschriebenen Vorgehensweise. Gleiches gilt für die Berechnung der o-Xylol-Konzentration im Haftwasser und in der Bodenmatrix sowie der Gesamtkonzentration von o-Xylol.

Am Ende des 70. Tages nach Einleitung der wässrigen o-Xylol Lösung in die Rinne wurde der Versuch beendet, eine Beregnung des Untersuchungsmaterials erfolgte nicht.

Während bzw. nach dem eigentlichen Rinnenversuch wurden die für die numerische Simulation des Versuchs benötigten transportsensitiven Parameter bestimmt.

4.2 Laboruntersuchungen

Zur tiefenspezifischen Bestimmung des **wassergefüllten Porenanteils** und der **Trockendichte** ρ des Untersuchungsmaterials wurden im Zuge des Rinneausbaus in 0,70 m, 0,64 m, 0,53 m, 0,44 m, 0,37 m und 0,28 m über dem Rinnenboden jeweils drei Stechzylinderproben entnommen. Unterhalb von 0,28 m über dem Rinnenboden war aus dem im Abschnitt 4.2.3 beschriebenen Grund keine Entnahme einer ungestörten Probe des Untersuchungsmaterials möglich.

Die Bestimmung des **gravimetrischen bzw. volumetrischen Wassergehaltes** der Stechzylinderproben erfolgte nach DIN 18 121-1 (1998).

Die **totale Porosität** n_t des Untersuchungsmaterials wurde aus der gemessenen Trockendichte ρ der Proben und der von ALDENKORTT (1997) ermittelten Korndichte des Lößlehms von $2,71 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ berechnet.

Die **mineralogische Zusammensetzung** des Lößlehms wurde mit Hilfe eines Röntgendiffraktometers (Siemens D-500) mit Cu-K α -Röhre (40 kV, 30 mA, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) untersucht. Um einen Überblick über den Mineralbestand zu erhalten, wurde Lößlehm über Nacht bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet und anschließend durch schonendes Mahlen in einer Achatmühle pulverisiert. Das so hergestellte Pulverpräparat wurde im Winkelbereich von 1° bis 65° geröntgt. Der Quarz- und Feldspat-Gehalt sowie das Dolomit/Calcit-Verhältnis wurde ebenfalls anhand des Pulverpräparats ermittelt. Die Bestimmung der Tonminerale Kaolinit, Illit, Chlorit und Smektit sowie deren Quantifizierung erfolgte an Texturpräparaten, die durch Aufpipettieren von Lößlehm-suspension auf Glasträger hergestellt wurden.

Der **gesamte Kohlenstoffgehalt** des Lößlehms sowie sein Gehalt an **organisch gebundenem Kohlenstoff** wurde unter Verwendung eines HighTOC-Analysators (Elementar Analysensystem GmbH) gemessen. Der Gehalt an anorganisch gebundenem Kohlenstoff wurde berechnet (Abschnitt 4.2.3).

Desweiteren wurde das **Sorptionsverhalten** des Lößlehms im Rahmen von Batchexperimenten untersucht. Hierzu wurde der Lößlehm bei $105 \text{ }^\circ\text{C}$ bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und mit einer Achatmühle auf eine Korngröße $< 0,125 \text{ mm}$ gebracht. Jeweils $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$ des so vorbehandelten Lößlehms wurden in ein 20 ml Glas-Vial eingewogen und mit $10 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ einer wässrigen o-Xylol Lösung versetzt, wobei die o-Xylol Konzentrationen der verwendeten Lösungen $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, $17,6 \cdot 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, $35,2 \cdot 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, $70,4 \cdot 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ und $105,6 \cdot 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ betragen. Anschließend wurden die Glas-Vials umgehend mit Teflon beschichteten Septen gasdicht verschlossen und bei $20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ auf einem Schütteltisch (Typ HS 501 D, Janke & Kunkel, IKA®-Labortechnik) 72 Stunden lang mit 130 Horizontalbewegungen pro

Minute geschüttelt. Nachdem von einer Gleichgewichtseinstellung zwischen dem im Wasser gelösten und dem am Lößlehm sorbierten o-Xylol ausgegangen werden konnte, wurden die Proben in einer Zentrifuge (CPR Zentrifuge, Beckman) mit 1450 Umdrehungen pro Minute für 7 Minuten zentrifugiert. Danach wurden jeweils $5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ der überstehenden wässrigen o-Xylol Lösung mit einer gasdichten, verschließbaren Spritze (5 ml Sample Lock Spritze, Hamilton Deutschland GmbH) in ein 10 ml Glas-Vial überführt und das Glas-Vial umgehend mit einem Teflon beschichteten Septum gasdicht verschlossen. Die Bestimmung der o-Xylol Konzentration in der Batchlösung erfolgte mit einem Gaschromatographen (Typ HP 5890, Hewlett-Packard GmbH) mit Flammenionisationsdetektor und HP 19395 A Head-Space Sampler.

Um die Aussagekraft der Ergebnisse zu erhöhen, wurden die Batchversuche für jede o-Xylol Konzentration in drei getrennten Ansätzen durchgeführt.

Zur Bestimmung der Wiederfindungsrate des Verfahrens wurden für jeden o-Xylol Konzentrationsbereich zusätzlich jeweils drei Ansätze ohne Zusatz von Lößlehm der Batchprozedur unterzogen.

Die Auswertung der Batchversuche erfolgte unter Verwendung der nachfolgenden Gleichung:

$$C_s = \frac{(C_0 - C_w) \cdot V}{m} \quad (4.2)$$

mit

C_s	o-Xylol Konzentration in der Bodenmatrix [$\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$],
C_0	o-Xylol Konzentration der zugesetzten Lösung [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$],
C_w	o-Xylol Konzentration der Gleichgewichtslösung nach dem Batchen [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$],
V	Volumen der zugesetzten Lösung [m^3],
m	eingewogene Trockenmasse des Lößlehms [kg].

Unter der Annahme eines konzentrationsunabhängigen Sorptionsgleichgewichts läßt sich der das Sorptionsverhalten des Lößlehms beschreibende K_d Wert durch Division der o-Xylol Konzentration in der Lößlehmmatrix (C_s) durch die o-Xylol Konzentration der Gleichgewichtslösung (C_w) berechnen (2.24).

4.3 Numerische Modellierung

Zur Quantifizierung des Beitrags der Volatilisation an der Schadstoffabnahme in der sich selbst überlassenen Kontaminationsfahne des Untersuchungsgebietes, wurde die zeitliche und räumliche Entwicklung der Schadstoffausbreitung entlang einer 50 m langen Transekte unter Verwendung der im Untersuchungsgebiet und Labor gewonnenen, transportsensitiven Daten simuliert. Die Validierung des hierfür verwendeten numerischen Modells YACPIM (BÜCKER 1999, WEBER et al. 2001) erfolgte durch Simulation der o-Xylol-Ausbreitung in der mit Mittelsandsand bzw. Mittelsand und Lößlehm gefüllten Versuchsrinne und anschließenden Vergleich der Simulations- und Laborergebnisse. Um eine quantitative Wertung der Wirksamkeit einzelner Einflußgrößen auf die Phasenübergänge - Schadstoff-Bodenluft-Boden-Bodenwasser-Grundwasser - vornehmen zu können, wurde ferner eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt.

4.3.1 Modellbeschreibung

YACPIM ist in der Programmiersprache FORTRAN unter Verwendung der Particle-Tracking Methode geschrieben. Es dient zur Simulation des durch Advektion und molekularer Diffusion verursachten horizontalen und vertikalen Transports leichtflüchtiger Schadstoffe unter besonderer Berücksichtigung des Schadstoffübergangs von der gesättigten zur ungesättigten Zone.

Die Basisversion des verwendeten numerischen Modells YACPIM wurde von R. JOHNSON, K. MCCARTHY & D. BUCHHOLZ entwickelt (MCCARTHY 1992). Eine Weiterentwicklung des Programms erfolgte durch U. MOHRLOK und M. BÜCKER (BÜCKER 1999) sowie im Rahmen des von der DFG finanzierten Projektes „Phasenübergänge beim Transport und Abbau leichtflüchtiger organischer Verbindungen“ (WEBER et al. 2001).

4.3.1.1 Eingangsparameter

Im Gegensatz zur YACPIM-Version nach BÜCKER (1999) ist die Version nach WEBER et al. (2001) in der Lage, den Stofftransport im Untergrund über beliebig viele, sich in ihren Transporteigenschaften unterscheidenden horizontale Schichten zu simulieren. In der Eingabedatei ist die Anzahl der unterschiedlichen Schichten über den Parameter *nlayer* (Tab. 4.3) frei wählbar. Die Ortskoordinaten y_{LMIN} und y_{LMAX} legen die vertikale Lage jeder einzelnen Schicht innerhalb des simulierten Bereichs fest. Die vom Material in dem der Schadstofftransport stattfindet abhängenden Parameter wie die Trockendichte, der K_d -Wert, die totale Porosität und die Wassergehaltsverteilung können für jede Schicht einzeln vorgegeben werden.

Die Wassergehaltsverteilung innerhalb einer Schicht wird über die Van Genuchten Parameter α und n sowie über den residualen wassergefüllten Porenanteil n_r und die totale Porosität n_t in der Eingabedatei festgelegt (Tab. 4.3).

Mit Hilfe des YACPIM Modells läßt sich der Stofftransport aus zwei verschiedenen Typen von Kontaminationsquellen simulieren. Der Quelltyp 1 (Tab. 4.3: $n_{source} = 1$) stellt einen konstanten Schadstofffluß dar. In jedem Zeitschritt werden n_{part} Partikel bei $x = 0$ und $y = 0$ bis y_{MAX} (Abb. 4.7) dem simulierten Bereich zugesetzt. Die zeitunabhängige vertikale Verteilung der zugesetzten Partikel wird über eine zweite Eingabedatei vorgegeben. Diese zusätzliche Eingabedatei ist im Fall des zweiten Quelltyps (Tab. 4.3: $n_{source} = 10$) nicht erforderlich. Unter Verwendung des zweiten Quelltyps wird der Stofftransport aus einer Schadstoffquelle konstanter Konzentration simuliert. Der Quellbereich enthält am Ende jedes Zeitschrittes eine vorgegebene Anzahl von Partikeln n_{part} (Tab. 4.3), die im Verlauf des nächsten Zeitschrittes den Transportgleichungen entsprechend weiterverfrachtet werden. Der Quellbereich ist rechteckig, die Ränder werden durch die x-Koordinaten $srcleft$ und $srcright$ sowie die y-Koordinaten $srctop$ und $scrbottom$ festgelegt.

Der für die Berechnung der Partikelverfrachtung aufgrund molekularer Diffusion benötigte effektiver Diffusionskoeffizient läßt sich mit YACPIM nach zwei unterschiedlichen Gleichungen - *DIFREL 1* und *DIFREL 2* - berechnen (Tab. 4.3). Nach *DIFREL 1* berechnet sich der effektive Diffusionskoeffizient wie folgt (Gleichung 2.6):

$$D^* = D_w^f \times \frac{n_w^{10/3}}{n_t^2} + D_g^f \times \frac{n_g^{10/3}}{n_t^2} \times H \quad (4.3)$$

mit

D^*	effektiver Diffusionskoeffizient [$m^2 \cdot s^{-1}$],
D_w^f	freier aquatischer Diffusionskoeffizient [$m^2 \cdot s^{-1}$],
n_w	wassergefüllte Porosität [-],
D_g^f	freier Diffusionskoeffizient in Luft [$m^2 \cdot s^{-1}$],
n_g	luftgefüllte Porosität [-],
n_t	totale Porosität [-],
H	Henry-Koeffizient [-].

Tab. 4.3: Liste der in der Eingabedatei berücksichtigten Parameter.

Parameter	Beschreibung	Einheit
<i>nsteps</i>	Anzahl der Zeitschritte	[-]
<i>treport</i>	Anzahl der Zeitschritte zwischen den Ausgaben	[-]
<i>ncycle</i>	Wiederholungsfaktor	[-]
<i>DT</i>	Zeitschrittlänge	[s]
<i>nDTtiny</i>	Unterteilung von DT	[-]
<i>yDT</i>	vertikale Ortskoordinate bei der eine kleinere Diskretisierung beginnt	[m]
<i>nsource</i>	Quellentyp	[-]
<i>npart</i>	Partikelanzahl in der Quelle	[-]
<i>nsrcstep</i>	Anzahl der Zeitschritte mit Partikelzugabe	[-]
<i>srcleft,</i> <i>srctop</i>	Randkoordinaten der Partikelquelle	[m]
<i>srcright,</i> <i>srcbottom</i>	Randkoordinaten der Partikelquelle	[m]
<i>x_{MAX}</i>	maximale horizontale Abmessung des simulierten Bereichs	[m]
<i>y_{MAX}</i>	maximale vertikale Abmessung des simulierten Bereichs	[m]
<i>BW</i>	Mächtigkeit der gesättigten Zone	[m]
<i>CF</i>	Mächtigkeit des geschlossenen Kapillarsaums	[m]
<i>BT</i>	nicht verwendet	
<i>Dx</i>	horizontale Gitterabmessung	[m]
<i>Dy</i>	vertikale Gitterabmessung	[m]
<i>v</i>	Abstandsgeschwindigkeit	[m·s ⁻¹]
<i>DIFREL</i>	Wahl der Diffusionsgleichung	[-]
<i>D_w[']</i>	Freier Diffusionskoeffizient im Wasser	[m ² ·s ⁻¹]
<i>D_g[']</i>	Freier Diffusionskoeffizient in der Luft	[m ² ·s ⁻¹]
<i>nlayer</i>	Anzahl der geologischen Schichten	[-]
<i>y_{LMIN}</i>	untere vertikale Ortskoordinate der Schicht	[m]
<i>y_{LMAX}</i>	oberere vertikale Ortskoordinate der Schicht	[m]
<i>n_t</i>	totale Porosität	[-]
<i>n_r</i>	residualer Wassergehalt	[-]
<i>α</i>	Van Genuchten Parameter α	[m ⁻¹]
<i>n</i>	Van Genuchten Parameter n	[-]
<i>ρ</i>	Trockendichte	[kg·m ⁻³]
<i>K_d</i>	Verteilungskoeffizient Boden/Wasser	[m ³ ·kg ⁻¹]
<i>1/H</i>	Kehrwert des Henry-Koeffizienten	[-]

DIFREL 2 lautet (Gleichung 2.8):

$$D^* = D_w^f \times \frac{n_w^2}{n_t^{2/3}} + D_g^f \times \frac{n_g^2}{n_t^{2/3}} \times H \quad (4.4)$$

mit

D^*	effektiver Diffusionskoeffizient [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$],
D_w^f	freier aquatischer Diffusionskoeffizient [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$],
n_w	wassergefüllte Porosität [-],
D_g^f	freier Diffusionskoeffizient in Luft [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$],
n_g	luftgefüllte Porosität [-],
n_t	totale Porosität [-],
H	Henry-Koeffizient [-].

4.3.1.2 Randbedingungen

YACPIM simuliert den Stofftransport innerhalb eines rechteckigen Bereichs mit den horizontalen bzw. vertikalen Abmessungen x_{MAX} bzw. y_{MAX} (Abb. 4.7). Die Partikel können den simulierten Bereich über den Rand bei $y = y_{MAX}$ und bei $x = x_{MAX}$ mit $y < BW - CF/2$ verlassen. An den Rändern bei $x = 0$ und bei $x = x_{MAX}$ mit $y > BW - CF/2$ sowie bei $y = 0$ werden die Partikel reflektiert (Abb. 4.7).

4.3.1.3 Diskretisierung

Um im Zuge der numerischen Modellierung eine Konzentrationsverteilung zu erhalten, wird über den simulierten Bereich ein Gitter mit den horizontalen und vertikalen Gitterabständen Dx und Dy (Abb. 4.7) gelegt. Die durch die räumliche Diskretisierung entstehenden Gitterzellen werden fortlaufend nummeriert, die Nummer der Gitterzellen innerhalb des simulierten Bereichs werden gemeinsam mit der Anzahl der sich zum jeweiligen Zeitschritt in der Zelle befindenden Partikel in einen LOG-file geschrieben. Die Partikelanzahl in den Gitterzellen außerhalb des simulierten Bereichs wird aufsummiert, die Summe wird mit der dazugehörigen Zellennummer und dem entsprechenden Zeitschritt ausgegeben.

Die Stoffkonzentration innerhalb einer Gitterzelle ergibt sich aus der Anzahl der Partikel in der besagten Zelle, der Masse eines Partikels und der Fläche der Zelle. Die Masse eines Partikels entspricht der Gesamtmasse des modellierten Stoffs dividiert durch die Anzahl der eingesetzten Partikel.

4.3 Numerische Modellierung

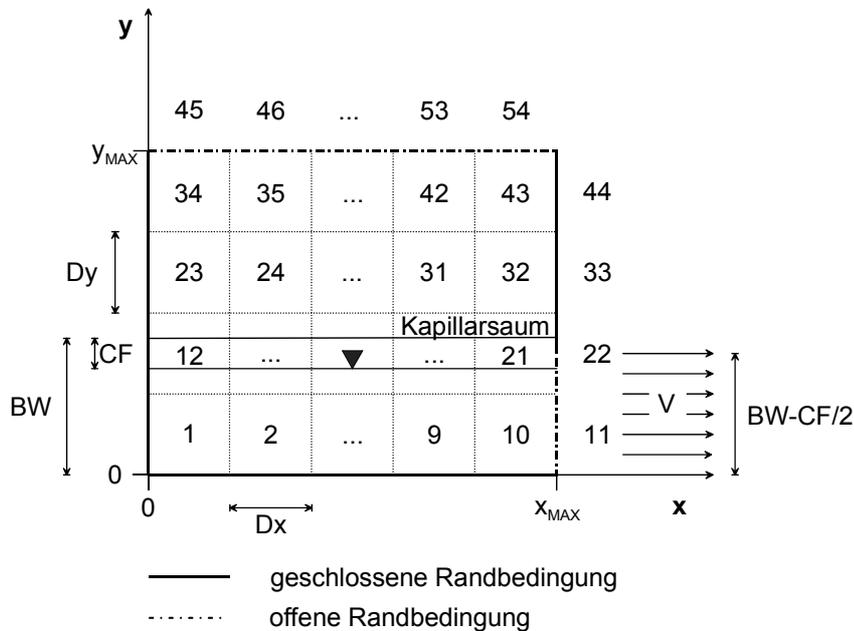


Abb. 4.7: Simulierter Bereich mit den verwendeten Bezeichnungen (Tab. 4.3.).

Beim Übergang von der gesättigten zur ungesättigten Zone steigt der Gradient des effektiven Diffusionskoeffizienten stark an, die aufgrund molekularer Diffusion zurückgelegte Schrittweite der Partikel pro Zeiteinheit nimmt zu. Aus diesem Grund wird ab einem y -Wert bei dem der Gradient des effektiven Diffusionskoeffizienten Werte größer Null annimmt ($y = yDT$) eine kleinere zeitliche Diskretisierung DT_{tiny} durchgeführt. DT_{tiny} berechnet sich aus:

$$DT_{tiny} = \frac{DT}{nDT_{tiny}} \quad (4.5)$$

mit

DT_{tiny} feinere zeitliche Diskretisierung für y -Werte $\geq yDT$ [s],

DT Zeitschritt für y -Werte $< yDT$ [s],

nDT_{tiny} Unterteilung der zeitlichen Diskretisierung DT (Tab. 4.3) [-].

Bei der Wahl der zeitlichen Diskretisierung ist zu beachten, daß der diffusive Partikelschritt die Gitterabmessungen nicht übertrifft. Bei y -Werten kleiner yDT ist dies gewährleistet für:

$$Dx > \sqrt{2 \cdot \frac{D_w^* \cdot DT}{n_t + \rho \cdot K_d}} \quad \text{bzw.} \quad Dy > \sqrt{2 \cdot \frac{D_w^* \cdot DT}{n_t + \rho \cdot K_d}} \quad (4.6)$$

mit

- Dx horizontale Gitterabmessung [m],
 Dy vertikale Gitterabmessung [m],
 D_w^* effektiver Diffusionskoeffizient in der wäßrigen Phase [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$],
 n_t totale Porosität [-],
 ρ Trockendichte des Feststoffs [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$],
 K_d Verteilungskoeffizient Boden/Wasser [$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$].

Für y-Werte größer yDT muß das folgende Kriterium erfüllt sein:

$$Dx > \sqrt{2 \cdot \frac{D^* \cdot DTTiny}{n_w + H \cdot n_g + \rho \cdot K_d}} \quad (4.7)$$

bzw.

$$Dy > \sqrt{2 \cdot \frac{D^* \cdot DTTiny}{n_w + H \cdot n_g + \rho \cdot K_d}}$$

mit

- D^* effektiver Diffusionskoeffizient [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$],
 $DTTiny$ feinere zeitliche Diskretisierung für y-Werte $\geq yDT$ [s],
 n_w wassergefüllte Porosität [-],
 H Henry-Koeffizient [-],
 n_g luftgefüllte Porosität [-].

4.3.1.4 Partikelschritte

Das Particle Tracking Modell YACPIM bedient sich des Random-Walk-Verfahrens zur Lösung der Transportgleichungen. Das Random-Walk-Verfahren unterzieht jeden Partikel einer Zufallsbewegung, deren statistische Eigenschaften den diffusiven Transportprozess widerspiegeln.

Die Berechnung der Partikelschritte erfolgt in Abhängigkeit der vertikalen Partikelposition nach unterschiedlichen Termen.

Entsprechend den verwendeten Termen zur Berechnung der Partikelschritte läßt sich der simulierte Bereich in drei Segmente unterteilen:

4.3 Numerische Modellierung

- $y < (BW - CF/2)$,
- $y < yDT$,
- $y \geq yDT$.

Partikel, die sich im Segment $y < (BW - CF/2)$ (Abb. 4.7) befinden, werden mit der Abstandsgeschwindigkeit v infolge von Advektion in x-Richtung transportiert. Der advektive Partikelschritt pro Zeitschritt berechnet sich nach:

$$x = x + v \cdot \frac{n_t}{n_t + K_d \cdot \rho} \cdot DT \quad (4.8)$$

mit

x	Ortskoordinate in x-Richtung [m],
v	Abstandsgeschwindigkeit [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$],
n_t	totale Porosität [-],
K_d	Verteilungskoeffizient Boden/Wasser [$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$],
ρ	Trockendichte des Feststoffs [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$],
DT	Zeitschritt [s].

Zusätzlich zum advektiven Transport in diesem Segment des simulierten Bereichs erfolgt die Partikelbewegung im gesamten Bereich unter Berücksichtigung der molekularen Diffusion.

Im Segment $y < yDT$ lautet die Berechnung des Partikelschritts aufgrund molekularer Diffusion in horizontaler bzw. vertikaler Richtung wie folgt:

$$x = x + \text{NORMRAND}() \cdot \sqrt{2 \cdot \frac{D_w^* \cdot DT}{n_t + K_d \cdot \rho}} \quad (4.9)$$

bzw.

$$y = y + \text{NORMRAND}() \cdot \sqrt{2 \cdot \frac{D_w^* \cdot DT}{n_t + K_d \cdot \rho}}$$

mit

y	Ortskoordinate in y-Richtung [m],
D_w^*	effektiver Diffusionskoeffizient in der wäßrigen Phase [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$],
$\text{NORMRAND}()$	Funktion, die normalverteilte Zufallszahlen mit dem Mittelwert Null und der Standardabweichung eins generiert [-].

Das Segment $y \geq yDT$ liegt in der ungesättigten Zone. Neben dem wassergefüllten Porenraum muß somit auch die luftgefüllte Porosität bei der Berech-

nung des diffusiven Partikelschritts berücksichtigt werden. Unter Berücksichtigung der feineren zeitlichen Diskretisierung DT_{tiny} errechnet sich ein Partikelschritt in horizontaler bzw. vertikaler Richtung nach:

$$x = x + NORMRAND() \cdot \sqrt{2 \cdot \frac{D^*(y) \cdot DT_{tiny}}{n_w + H \cdot n_g + K_d \cdot \rho}}$$

bzw.

$$y = y + \frac{D^*(y_2) - D^*(y_1)}{2 \cdot EPS} \cdot \frac{DT_{tiny}}{n_w + H \cdot n_g + K_d \cdot \rho} + NORMRAND() \cdot \sqrt{2 \cdot \frac{D^*(y) \cdot DT_{tiny}}{n_w + H \cdot n_g + K_d \cdot \rho}} \quad (4.10)$$

mit

x	Ortskoordinate in x-Richtung [m],
y	Ortskoordinate in y-Richtung [m],
$D^*(y)$	effektiver Diffusionskoeffizient als Funktion von y [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$],
$D^*(y_1)$	effektiver Diffusionskoeffizient bei y_1 [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$],
$D^*(y_2)$	effektiver Diffusionskoeffizient bei y_2 [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$],
DT_{tiny}	feinere zeitliche Diskretisierung für y -Werte $\geq yDT$ [s],
D_w^*	effektiver Diffusionskoeffizient in der wäßrigen Phase [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$],
n_w	wassergefüllte Porosität [-],
H	Henry-Koeffizient [-],
n_g	luftgefüllte Porosität [-],
K_d	Verteilungskoeffizient Boden/Wasser [$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$],
ρ	Trockendichte des Feststoffs [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$],
EPS	infinitesimale Strecke [m].

4.3.2 Modellrechnungen

Das numerische Modell YACPIM diente zur Simulation der o-Xylol-Ausbreitung in der mit Mittelsand (Heinz Weisenburger GmbH) bzw. Mittelsand und Lößlehm gefüllten Versuchsrinne. Ferner wurde der Schadstofftransport im Untersuchungsgebiet entlang einer 50 m langen Transekte mit YACPIM unter der Annahme simuliert, daß die physikochemischen Eigenschaften des im Untergrund des Untersuchungsgebietes vorhandenen Schadstoffcocktails mit denen des Einzelschadstoffs o-Xylol vergleichbar sind.

4.3 Numerische Modellierung

Die Simulationen erfolgten vom Schadstoffeintrag in das noch unkontaminierte System bis zum Erreichen einer stationären Schadstoffverteilung.

Da sowohl bei den Laborversuchen als auch im Untersuchungsgebiet von einer Schadstoffquelle konstanter Konzentration ausgegangen werden kann, wurde für sämtliche Simulationen der Quelltyp 10 verwendet. Die Breite der Quelle wurde jeweils kleiner als der advektive Partikelschritt gewählt, die Quelhöhe entsprach dem Wert $BW-CF/2$ (Abb. 4.7).

Der freie Diffusionskoeffizient von o-Xylol im Wasser D_w^f und in der Luft D_g^f wurde der Literatur entnommen (LYMAN et al. 1990). Da die Laborversuche in einem Temperaturbereich von 18,7 °C bis 20,5 °C (Rinnenversuch mit Mittelsand) bzw. 20,3 °C bis 24,0 °C (Rinnenversuch mit Mittelsand und Lößlehmauflage) stattfanden, wurden die Literaturwerte für eine Temperatur von 20 °C verwendet (Tab. 2.1). Um die Ergebnisse der numerischen Modellierungen besser miteinander vergleichen zu können, wurde auch für den Untergrund des Untersuchungsgebietes eine Temperatur von 20 °C angenommen. Der für die Simulationen ebenfalls benötigte Henry-Koeffizient H von o-Xylol wurde für eine Temperatur von 20 °C berechnet (Tab. 2.4).

Aufgrund der Ausführungen von JIN & JURY (1996) (Abschnitt 2.1.1) wurde der effektive Diffusionskoeffizient in der Bodenluft D_g^* bzw. in der wäßrigen Phase D_w^* in allen Simulationen nach *DIFREL 2* (Gleichung (4.4)) berechnet.

Weitere Eingabeparameter werden nachfolgend bei den einzelnen numerischen Modellrechnungen näher erläutert.

4.3.2.1 Simulation des Stofftransports im Mittelsand

Die Simulation des o-Xylol-Transports in der mit Mittelsand gefüllten Versuchsrinne erfolgte sowohl mit der YACPIM-Version nach BÜCKER (1999) als auch mit der Version nach WEBER et al. (2001). Da im vorliegenden System keine sich in ihren Transporteigenschaften unterscheidenden Schichten berücksichtigt werden müssen, sind die Eingabedateien der beiden Modellversionen praktisch identisch. In der Tab. 4.4 sind deshalb nur die Eingabeparameter für die YACPIM-Version nach WEBER et al. (2001) aufgeführt.

Die für die Simulation, nachfolgend als S1-1 bezeichnet, verwendete vertikale Abmessung des simulierten Bereichs y_{MAX} entspricht der Höhe der Versuchsrinne. Da davon ausgegangen werden kann, daß im vor- und nachgeschaltetem Filtermaterial eine konstante o-Xylol-Konzentration herrscht, wurde die horizontale Abmessung des simulierten Bereichs x_{MAX} so gewählt, daß sie der Rinnenbreite abzüglich der Stärke des Filtermaterials entspricht.

Die o-Xylol-Ausbreitung im Mittelsand wurde über einen Zeitraum von 75 Tagen simuliert. Dieser Zeitraum hatte sich im Laborversuch als ausreichend für das Einstellen stationärer Konzentrationsverhältnisse gezeigt.

Die eingesetzte Abstandsgeschwindigkeit v von $7,52E-06 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (Tab. 4.4) wurde zuvor mittels eines Tracerversuchs (Abschnitt 4.2.3) bestimmt.

Die Ermittlung der Parameter n_r , α und n erfolgte durch Anpassung der resultierenden Wassergehaltsverteilung nach Van Genuchten an die mittels der TDR-Methode bestimmten Wassergehalte (Abb. 4.8).

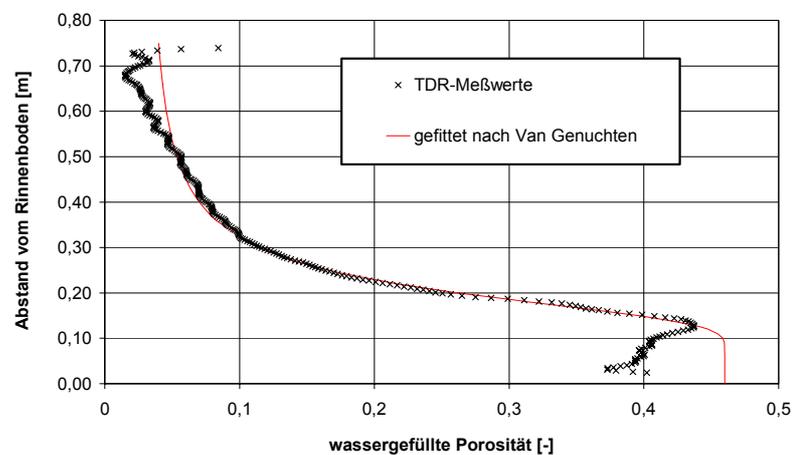


Abb. 4.8: Anpassung der resultierenden Wassergehaltsverteilung nach Van Genuchten an die TDR-Meßwerte zur Ermittlung der Parameter n_r , α und n .

Die Untersuchungen der Stechzylinderproben (Abschnitt 4.2.3) lieferten eine Trockendichte ρ des in die Versuchsrinne eingebauten Mittelsandes von $1,43E+03 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (Tab. 4.4).

Tab. 4.4: Eingabeparameter für die Simulation des Rinnenversuchs mit Mittelsand (S1-1).

Parameter	Wert	Einheit
<i>nsteps</i>	2500	[-]
<i>treport</i>	50	[-]
<i>ncycle</i>	70	[-]
<i>DT</i>	2,59E+03	[s]
<i>nDTtiny</i>	260	[-]
<i>yDT</i>	0,12	[m]
<i>nsource</i>	10	[-]
<i>npart</i>	1000	[-]
<i>nsrcstep</i>	2500	[-]
<i>srcleft,</i> <i>srctop</i>	0 0,105	[m]
<i>srcright,</i> <i>srcbottom</i>	0,0194 0	[m]
<i>xMAX</i>	0,55	[m]
<i>yMAX</i>	0,75	[m]
<i>BW</i>	0,13	[m]
<i>CF</i>	0,05	[m]
<i>BT</i>		
<i>Dx</i>	0,05	[m]
<i>Dy</i>	0,025	[m]
<i>v</i>	7,52E-06	[m·s ⁻¹]
<i>DIFREL</i>	2	[-]
<i>D_w^f</i>	7,19E-10	[m ² ·s ⁻¹]
<i>D_g^f</i>	7,14E-06	[m ² ·s ⁻¹]
<i>nlayer</i>	1	[-]
<i>yLMIN</i>	0,00	[m]
<i>yLMAX</i>	0,75	[m]
<i>n_t</i>	0,46	[-]
<i>n_r</i>	0,032	[-]
<i>α</i>	9,42	[m ⁻¹]
<i>n</i>	3,18	[-]
<i>ρ</i>	1,43E+03	[kg·m ⁻³]
<i>K_d</i>	0	[m ³ ·kg ⁻¹]
<i>l/H</i>	5,988	[-]

Unter der Annahme einer Quarzkorndichte von $2,65\text{E}+03 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ergibt sich der Wert für die totale Porosität n_t von 0,46. Die totale Porosität n_t entspricht in der gesättigten Zone der im Modell verwendeten wassergefüllten Porosität n_w (Abb. 4.8).

Die Höhe des Wasserspiegels konnte am Versuchsstand abgelesen werden, sie betrug 0,08 m. Unter Berücksichtigung der Höhe des Wasserspiegels ergibt sich aus der gemessenen Wassergehaltsverteilung eine Mächtigkeit des geschlossenen Kapillarsaums CF von 0,05 m (Tab. 4.4).

Aufgrund des geringen Anteils an organisch gebundenem Kohlenstoff im Mittelsand (Abschnitt 5.2.1) wurde ein K_d -Wert von $0 \text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$ angenommen (Tab. 4.4).

Neben der Simulation der o-Xylol-Ausbreitung in der mit Mittelsand gefüllten Versuchsrinne (S1-1) wurde in weiteren fünf Modellrechnungen die Sensitivität des Stofftransportes hinsichtlich Variationen in der Abstandsgeschwindigkeit v , in der Wassergehaltsverteilung (α) bzw. im K_d -Wert untersucht. Diese Modellrechnungen sind mit S1-2 bis S1-6 bezeichnet (Tab. 4.5).

4.3.2.2 Simulation des Stofftransports im Mittelsand mit Lößlehmauflage
Die Ermittlung der Eingabeparameter erfolgte in Analogie zur Simulation S1-1 (4.3.2.1). Ein wesentlicher Unterschied zur ersten Simulation besteht jedoch darin, daß das Material, in dem der Stofftransport simuliert wurde, aus zwei sich in ihren Transporteigenschaften unterscheidenden Schichten besteht: einer 0,59 m mächtigen Schicht aus Mittelsand und einer überlagernden Lößlehm-Schicht der Mächtigkeit von 0,16 m (Tab. 4.6).

Tab. 4.5: Variationen von Eingabedateien zur numerische Modellierung des Stofftransports in einem homogenen System.

Parameter	S1-2	S1-3	S1-4	S1-5	S1-6
<i>nsteps</i>	2500	2500	2500	2500	2500
<i>treport</i>	50	50	50	50	50
<i>ncycle</i>	70	70	70	70	70
<i>DT</i>	2,59E+03	2,59E+03	2,59E+03	2,59E+03	2,59E+03
<i>nDTtiny</i>	260	260	260	260	260
<i>yDT</i>	0,12	0,12	0,13	0,105	0,12
<i>nsource</i>	10	10	10	10	10
<i>npart</i>	1000	1000	1000	1000	1000
<i>nsrcstep</i>	2500	2500	2500	2500	2500
<i>srcleft,</i> <i>srctop</i>	0 0,105	0 0,105	0 0,105	0 0,105	0 0,105
<i>srcright,</i> <i>srcbottom</i>	0,0030 0	0,0300 0	0,0194 0	0,0194 0	0,0194 0
<i>xMAX</i>	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55
<i>yMAX</i>	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
<i>BW</i>	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13
<i>CF</i>	0,05	0,05	0,08	0,04	0,05
<i>BT</i>					
<i>Dx</i>	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
<i>Dy</i>	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025
<i>V</i>	1,16E-06	1,16E-05	7,52E-06	7,52E-06	7,52E-06
<i>DIFREL</i>	2	2	2	2	2
<i>D_w</i>	7,19E-10	7,19E-10	7,19E-10	7,19E-10	7,19E-10
<i>D_g</i>	7,14E-06	7,14E-06	7,14E-06	7,14E-06	7,14E-06
<i>nlayer</i>	1	1	1	1	1
<i>yLMIN</i>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<i>yLMAX</i>	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
<i>n_t</i>	0,46	0,46	0,46	0,46	0,46
<i>n_r</i>	0,032	0,032	0,032	0,032	0,032
<i>α</i>	9,42	9,42	5,00	10,00	9,42
<i>n</i>	3,18	3,18	3,18	3,18	3,18
<i>ρ</i>	1,43E+03	1,43E+03	1,43E+03	1,43E+03	1,43E+03
<i>K_d</i>	0	0	0	0	0,001
<i>l/H</i>	5,988	5,988	5,988	5,988	5,988

Tab. 4.6: Eingabeparameter für die Simulation des Rinenversuchs mit Mittelsand und Lößlehmauflage (S2).

Parameter	Wert	Einheit
<i>nsteps</i>	2500	[-]
<i>treport</i>	50	[-]
<i>ncycle</i>	60	[-]
<i>DT</i>	2,59E+03	[s]
<i>nDTtiny</i>	260	[-]
<i>yDT</i>	0,15	[m]
<i>nsource</i>	10	[-]
<i>npart</i>	4000	[-]
<i>nsrcstep</i>	2500	[-]
<i>srcleft,</i> <i>srctop</i>	0 0,115	[m]
<i>srcright,</i> <i>srcbottom</i>	0,0194 0	[m]
<i>xMAX</i>	0,55	[m]
<i>yMAX</i>	0,75	[m]
<i>BW</i>	0,14	[m]
<i>CF</i>	0,05	[m]
<i>BT</i>		
<i>Dx</i>	0,05	[m]
<i>Dy</i>	0,025	[m]
<i>v</i>	7,52E-06	[m·s ⁻¹]
<i>DIFREL</i>	2	[-]
<i>D_w[']</i>	7,19E-10	[m ² ·s ⁻¹]
<i>D_g[']</i>	7,14E-06	[m ² ·s ⁻¹]
<i>nlayer</i>	2	[-]
<i>yLMIN-1</i>	0,00	[m]
<i>yLMAX-1</i>	0,59	[m]
<i>n_{t-1}</i>	0,44	[-]
<i>n_{r-1}</i>	0,03	[-]
<i>α_l</i>	7,40	[m ⁻¹]
<i>n_l</i>	4,60	[-]
<i>ρ_l</i>	1,49E+03	[kg·m ⁻³]
<i>K_{d-1}</i>	0	[m ³ ·kg ⁻¹]
<i>yLMIN-2</i>	0,59	[m]
<i>yLMAX-2</i>	0,75	[m]

Fortsetzung Tab. 4.6.

Parameter	Wert	Einheit
n_{r-2}	0,47	[-]
n_{r-2}	0,09	[-]
α_2	360	[m ⁻¹]
n_2	1,27	[-]
ρ_2	1,45E+03	[kg·m ⁻³]
K_{d-2}	1,88E-04	[m ³ ·kg ⁻¹]
l/H	5,988	[-]

In Übereinstimmung mit S1-1 erfolgte die Ermittlung von n_r , α und n durch Anpassung der sich aus den Parametern berechnenden Wassergehaltsverteilung an die gemessenen Wassergehalte (Abb. 4.9). Die Stechzylinderuntersuchungen ergaben für den Mittelsand eine totale Porosität n_t von 0,44 und für den Lößlehm eine von 0,47.

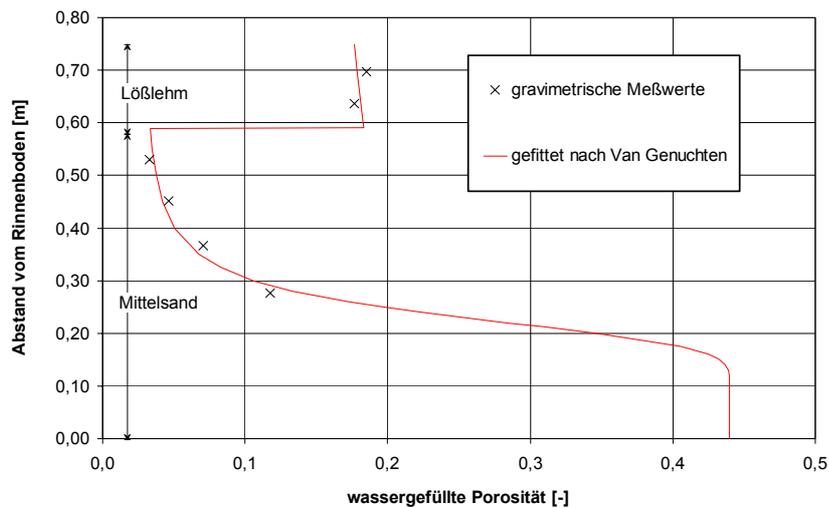


Abb. 4.9: Anpassung der nach Van Genuchten berechneten Wassergehaltsverteilung an die gravimetrisch bestimmten Wassergehalte zur Ermittlung der Van Genuchten Parameter.

Der in der Simulation (S2) verwendete K_d -Wert des Lößlehms von $1,88 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ (Tab. 4.6) wurde in Batchversuchen bestimmt (Abschnitt 4.2.4).

4.3.2.3 Simulation des Stofftransports im Untersuchungsgebiet

Der Schadstofftransport im Untergrund des Untersuchungsgebietes wurde entlang einer Transekte über einen Zeitraum von 275 Jahren (Tab. 4.7) simuliert.

Die horizontale Abmessung des simulierten Bereichs entspricht einer Transektenlänge von 50 m (Tab. 4.7), die vertikale Abmessung y_{MAX} beträgt 10 m.

In der Simulation wird der Untergrundbereich in drei sich in ihren Transporteigenschaften unterscheidende Schichten unterteilt (Tab. 4.7). Die einzelnen Schichtmächtigkeiten korrespondieren mit der im Bereich der Grundwassermeßstelle B50 aufgenommenen Geologie (Abb. 3.2).

Die Parameter n_r , α und n wurden für die aus anthropogener Auffüllung zusammengesetzten Schicht durch Anpassung der sich aus den Parametern berechnenden Wassergehaltsverteilung an die bei B50 gemessenen Bodenfeuchtegehalte ermittelt (Abb. 4.10). Die durch Niederschläge bedingte Zunahme der Wassergehalte im oberen Bereich des Untergrundes wurde durch die in der Simulation verwendete Wassergehaltsverteilung nicht nachgebildet (Abb. 4.10). Hierfür gibt es zwei Gründe: zum einen ist das Modell YACPIM zur Simulation von Sickerwassereffekten nicht in der Lage, zum anderen würde die Nachbildung einer stationären Erhöhung des Wassergehaltes mit zunehmendem Abstand vom freien Wasserspiegel nach Van Genuchten eine deutlich Zunahme der totalen Porosität n_t innerhalb der anthropogenen Auffüllung erfordern, dies wurde von WEIGAND et al. (1998) nicht beobachtet.

Die Werte für die totale Porosität n_t und Trockendichte ρ der jeweiligen Schicht entsprechen den Untersuchungsergebnissen von WEIGAND et al. (1998).

Im Bereich der Grundwassermeßstelle B50 liegen gespannte Grundwasserhältnisse vor. Aus diesem Grund wurde in der Simulation nicht der bei B50 gemessene Wasserspiegel von 5,26 m u. GOK (30.07.1997) bzw. der für die Simulation in einen vertikalen Abstand von 4,74 m umgerechnete Wert verwendet, sondern die Schichtgrenze zwischen dem Neckarkies und dem wassernichtleitenden Auelehm als Höhe des Wasserspiegels angenommen (Abb. 4.10).

Da das Modell YACPIM im Segment $y < (BW - CF/2)$ einen advektiven Stofftransport simuliert, der Auelehm jedoch als Wassernichtleiter fungiert, wurde in der Simulation eine Mächtigkeit des geschlossenen Kapillarsaums CF von 0,01 m gewählt (Tab. 4.4). Der Wert für CF wirkt sich nicht auf die simulierte Wassergehaltsverteilung aus. Über die Van Genuchten Parameter

4.3 Numerische Modellierung

wurde eine wassergesättigte Schicht oberhalb des Wasserspiegels mit einer Mächtigkeit von 2,3 m festgelegt.

Die eingesetzte Abstandsgeschwindigkeit v von $2,31E-05 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (Tab. 4.7) entspricht den Ergebnissen von Tracerversuchen im Bereich der B50 des Untersuchungsgebietes (GLA 1990).

Die K_d -Werte der einzelnen Schichten wurden nach Gleichung 2.26 berechnet. Entsprechend den Angaben von WEIGAND et al. (1998) wurde für die Berechnungen ein organisch gebundener Kohlenstoffgehalt f_{oc} des Neckarkie- ses von $1\cdot 10^{-3}$, des Auelehms von $6\cdot 10^{-3}$ und der anthropogenen Auffüllung von $2\cdot 10^{-2}$ verwendet. Der für die Berechnung der K_d -Werte ebenfalls benö- tigte und von der Art des organischen Materials abhängende K_{oc} -Wert wurde der Literatur entnommen (HOWARD 1990 und KOPINKE et al. 1995). Hierbei wurde davon ausgegangen, daß der allgemein für Sedimente bzw. für Böden bestimmte K_{oc} -Wert mit dem des Auelehms bzw. der anthropogenen Auffül- lung vergleichbar ist (Tab. 2.3).

Tab. 4.7: Eingabeparameter für die Simulation des Stofftransportes im Untersuchungsgebiet.

Parameter	Wert	Einheit
<i>nsteps</i>	100000	[-]
<i>treport</i>	1000	[-]
<i>ncycle</i>	60	[-]
<i>DT</i>	8,64E+04	[s]
<i>nDTtiny</i>	100	[-]
<i>yDT</i>	6,40	[m]
<i>nsource</i>	10	[-]
<i>npart</i>	1000	[-]
<i>nsrcstep</i>	100000	[-]
<i>srcleft,</i> <i>srctop</i>	0 4,10	[m]
<i>srcright,</i> <i>srcbottom</i>	1,99 0	[m]
<i>xMAX</i>	50	[m]
<i>yMAX</i>	10	[m]
<i>BW</i>	4,11	[m]
<i>CF</i>	0,01	[m]
<i>BT</i>		

Fortsetzung Tab. 4.7.

Parameter	Wert	Einheit
D_x	1,00	[m]
D_y	0,50	[m]
ν	2,31E-05	[m \cdot s $^{-1}$]
$DIFREL$	2	[-]
D_w^f	7,19E-10	[m 2 \cdot s $^{-1}$]
D_g^f	7,14E-06	[m 2 \cdot s $^{-1}$]
n_{layer}	3	[-]
y_{LMIN-1}	0,00	[m]
y_{LMAX-1}	4,10	[m]
n_{t-1}	0,30	[-]
n_{r-1}	0,29	[-]
α_1	0,01	[m $^{-1}$]
n_1	1,10	[-]
ρ_1	1,86E+03	[kg \cdot m $^{-3}$]
K_{d-1}	1,29E-04	[m 3 \cdot kg $^{-1}$]
y_{LMIN-2}	4,10	[m]
y_{LMAX-2}	6,40	[m]
n_{t-2}	0,35	[-]
n_{r-2}	0,34	[-]
α_2	0,01	[m $^{-1}$]
n_2	1,10	[-]
ρ_2	1,80E+03	[kg \cdot m $^{-3}$]
K_{d-2}	1,26E-03	[m 3 \cdot kg $^{-1}$]
y_{LMIN-3}	6,40	[m]
y_{LMAX-3}	10,00	[m]
n_{t-3}	0,45	[-]
n_{r-3}	0,15	[-]
α_3	0,32	[m $^{-1}$]
n_3	12,00	[-]
ρ_3	1,44E+03	[kg \cdot m $^{-3}$]
K_{d-3}	1,36E-03	[m 3 \cdot kg $^{-1}$]
l/H	5,988	[-]

4.3 Numerische Modellierung

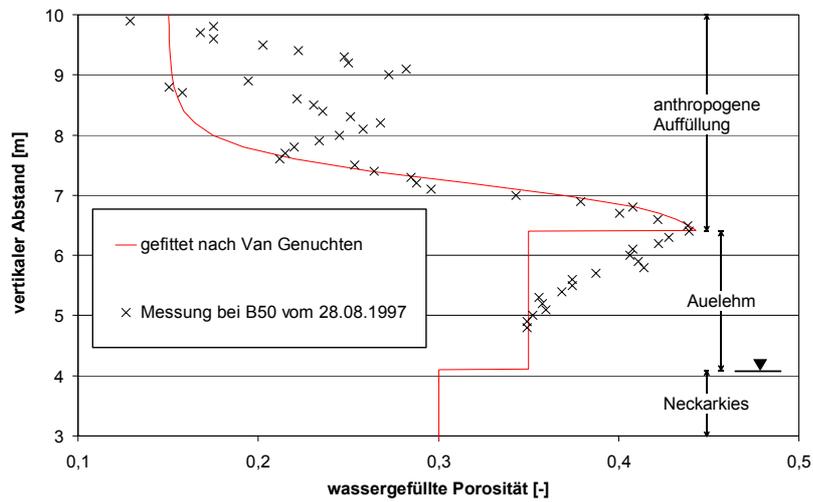


Abb. 4.10: Vergleich der in der Simulation verwendeten und der bei B50 am 28.08.1997 gemessenen Wassergehaltsverteilung.

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

5.1 Geländeuntersuchungen

5.1.1 Grundwasser

Anhand der BTEX-Konzentrationen im Grundwasser des Untersuchungsgebietes konnten mehrere Schadensherde lokalisiert und die Schadstoffahne räumlich eingegrenzt werden (Abb. 5.1). Die höchsten BTEX-Konzentrationen mit bis zu $25 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ wurden im südlichen Bereich des Untersuchungsgebietes (B59) gemessen, während im Zustrom (B58) des Schadensherdes keine BTEX im Grundwasser nachweisbar waren. Die Schadstoffahne weist eine Längserstreckung von ungefähr 300 m auf, wobei die BTEX-Konzentrationen in Grundwasserfließrichtung rasch abnehmen. Die Konzentrationsabnahme in Grundwasserfließrichtung kann auf Verdünnungseffekte, mikrobiologischen Abbau, Volatilisation und sorptive Festlegungsprozesse zurückgeführt werden (Abschnitt 2). Da im Untersuchungszeitraum von dreieinhalb Jahren keine signifikanten zeitlichen Variationen der BTEX-Konzentrationen im Grundwasser beobachtet wurden, ist von einem quasistationären Zustand der Schadstoffahne auszugehen. Der mikrobiologische BTEX-Abbau, die Volatilisation und die Sorptionsprozesse befinden sich demzufolge in einem dynamischen Gleichgewicht mit dem kontinuierlichen Zustrom aus den Schadensherden herausgelöster BTEX.

Das Redoxpotential des Grundwassers variiert im Untersuchungsgebiet in einem Bereich von +250 mV bis -150 mV (Abb. 5.1). Dies entspricht einem moderaten bis stark reduzierenden Milieu. Infolge mikrobiell medierter Elektronentransferprozesse weisen die Schadensherde die niedrigsten Redoxpotentiale auf, während mit abnehmenden BTEX-Konzentrationen die Redoxpotentiale ansteigen (Abschnitt 2.2).

Im Bereich hoher BTEX-Konzentrationen werden die im Grundwasserleiter vorkommenden, wasserunlöslichen Eisen(III)hydroxide und -oxide aufgrund mikrobiologischen BTEX-Abbaus zu Fe^{2+} reduziert (Abschnitt 2.2). Zudem findet im Schadensherd eine Sulfatreduktion zu Sulfid statt. Dies konnte durch Sulfidkonzentrationen im Grundwasser von über $10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ belegt werden (WEBER et al. 2000). Das so gebildete Sulfid reagiert mit den Eisen(II)-Ionen zu wasserunlöslichem Eisensulfid, wodurch die niedrigen Gehalte an gelöstem Eisen im Westen des Untersuchungsgebietes und der simultane Anstieg der Eisen- und Sulfat-Ionen in Abstromrichtung erklärt werden können (Abb. 5.2).

5.1 Geländeuntersuchungen

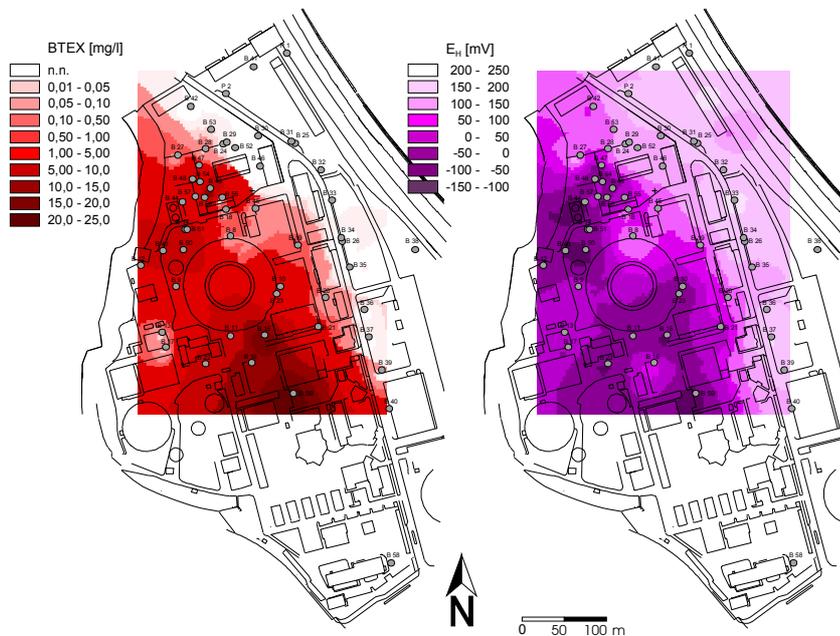


Abb. 5.1: BTEX Konzentrationen und Redoxpotentiale des Grundwassers im Untersuchungsgebiet, Stichtagsmessung August 1997 (REICHERT et al. 1998).

Die hohen Konzentrationen an gelöstem Eisen im stark kontaminierten Grundwasser im Süden des Untersuchungsgebietes (Abb. 5.2) lassen sich nach LOVELY et al. (1994a) auf eine Komplexierung organischer Säuren, den Metaboliten von BTEX, mit wasserunlöslichen Eisen(III)oxiden zurückführen.

Die Auslaugung von verwittertem Gipskeupermaterial und Bauschutt der anthropogenen Auffüllung (Abschnitt 3.2) durch Sickerwasser kann eine Ursache für die hohen Sulfatkonzentrationen des Grundwassers außerhalb des Schadenszentrums sein. Zudem ist der Aufstieg von Muschelkalk-Wasser im Nordosten des Untersuchungsgebietes für einen Sulfateintrag in den quartären Grundwasserleiter verantwortlich (Abschnitt 3.3).

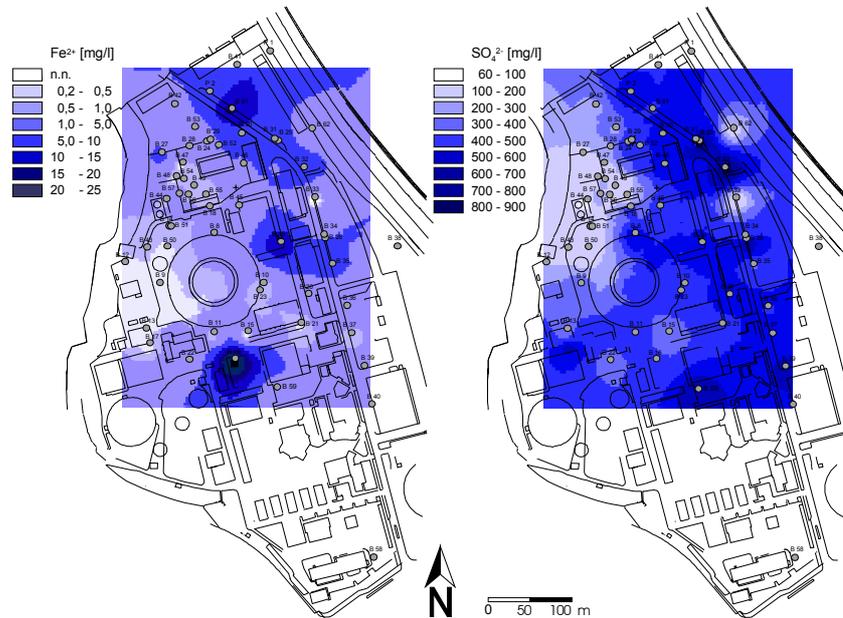


Abb. 5.2: Konzentration an gelöstem Eisen und Sulfat im Grundwasser des Untersuchungsgebietes, Stichtagsmessung August 1997 (REICHERT et al. 1998).

Die signifikante Abnahme der Nitratkonzentration im Bereich des mit BTEX belasteten Grundwassers und der Wiederanstieg der Nitratkonzentration im weiteren Abstrom (WEBER et al. 2000) lassen neben Sulfat und Eisen(III)-Verbindungen auch auf eine Nutzung von Nitrat als Elektronenakzeptor schließen. Die Nitratreduktion spielt allerdings für den mikrobiologischen BTEX-Abbau aufgrund der im Vergleich zum Sulfat und Eisenoxid geringen Nitratkonzentrationen nur eine untergeordnete Rolle.

Die beschriebenen terminalen Elektronenakzeptor-Prozesse lassen sich anhand der Variation der Grundwasserzusammensetzung entlang der in Abb. 3.1 (Abschnitt 3.1) eingezeichneten Transekte B50 – B41 bestimmten Zonen der Abstromfahne zuordnen. Die Transekte verläuft in Grundwasserfließrichtung (Abb. 3.3) und erstreckt sich von einem Bereich hoher BTEX-Konzentrationen des Grundwassers bis zu einem Bereich mit BTEX-Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze von $0,007 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (Abb. 5.3).

5.1 Geländeuntersuchungen

Innerhalb der Transekte deutet der Grundwasserchemismus im Abschnitt der Meßstellen B50 bis B47 auf Sulfat als terminalen Elektronenakzeptor hin. Hierfür spricht zum einen, daß das Grundwasser in diesem Abschnitt über den gesamten Untersuchungszeitraum Sulfidkonzentrationen oberhalb der Nachweisgrenze von $0,1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ aufwies, während im direkten Abstrom der Meßstelle B47 kein Sulfid im Grundwasser mehr nachgewiesen werden konnte. Zudem lassen die geringen Konzentrationen an gelöstem Eisen in Verbindung mit den negativen Redoxpotentialen (Abb. 5.3, Abb. 5.4) auf eine Bildung von Eisensulfiden schließen.

In einem zweiten Abschnitt, der die Meßstellen B28 und B53 umfaßt, stellt die Eisenoxidreduktion den terminalen Elektronenakzeptor-Prozeß dar. Obwohl nur noch geringe BTEX-Konzentrationen im Grundwasser dieses Abschnitts meßbar sind und die Redoxpotentiale im positiven Bereich liegen (Abb. 5.3, Abb. 5.4), kommt es weiterhin zur Reduktion von Eisen(III)-Verbindungen, während die Sulfidbildung weitestgehend zum Stillstand gekommen sein dürfte. Dies wird durch den Konzentrationsanstieg gelösten Eisens innerhalb dieses Abschnitts (Abb. 5.3) als Folge der im zunehmenden Maße ausbleibenden Fällung von Eisen(II)-Ionen durch Sulfide belegt.

Das Grundwasser des dritten und letzten Abschnitts der Transekte im Bereich der Meßstellen P2 und B41 besitzt BTEX-Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze und Redoxpotentiale im Bereich von 150 mV bis 250 mV (Abb. 5.3, Abb. 5.4). Mit Ausnahme des untersten Beprobungshorizontes nimmt die Konzentration an gelöstem Eisen in diesem Abschnitt wieder deutlich ab. Dies läßt sich mit einer Ablösung der Eisen(III)-Verbindungen durch einen energetisch günstigeren, terminalen Elektronenakzeptor interpretieren. STUMM & MORGAN (1981) zufolge handelt es sich bei den nächst energetisch günstigeren terminalen Elektronenakzeptoren um Nitrat und Mangan(IV)-Verbindungen (Abb. 2.4, 2.5). Eine durch Mikroorganismen katalysierte Reduktion von Mangan(IV)-Verbindungen in diesem Abschnitt der Transekte konnte auf der Basis der Mn^{2+} Konzentrationsverteilung im Grundwasser des Untersuchungsgebietes nicht bestätigt werden. Die im Vergleich zum unbelasteten Zustrom des Schadensherdes (B58) in den Grundwassermeßstellen P2 und B41 deutlich geringeren Nitrat Konzentrationen lassen vielmehr den Schluß zu, daß der Grundwasserchemismus des letzten Abschnitts durch Nitratreduktion dominiert wird.

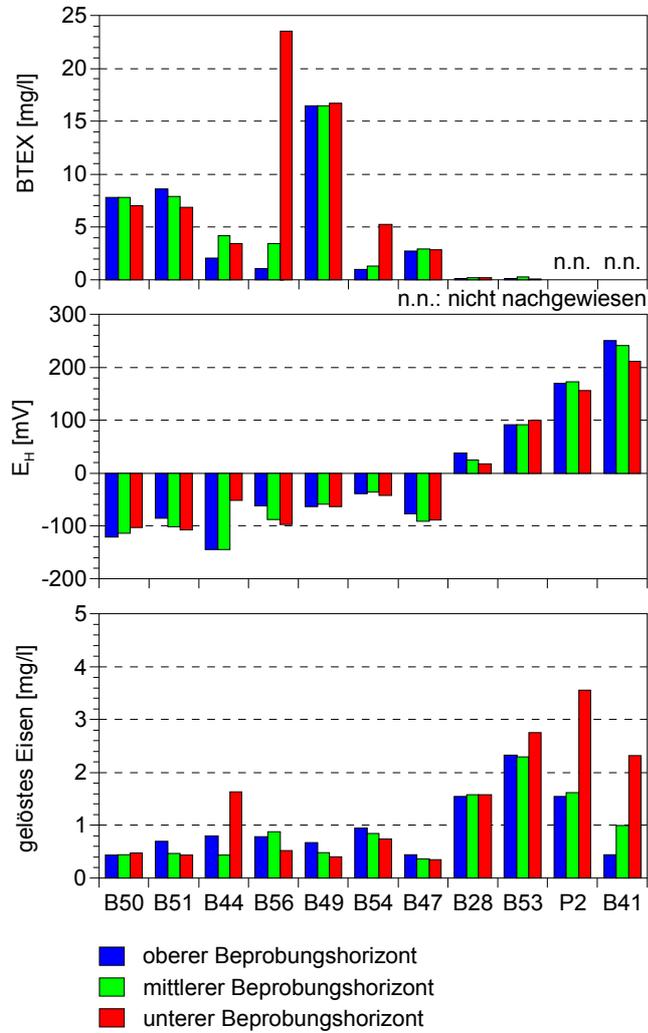


Abb. 5.3: Konzentrationsverteilung ausgewählter Grundwasserinhaltsstoffe entlang der Transekte B50-B41, Stichtagsmessung August 1997.

5.1 Geländeuntersuchungen

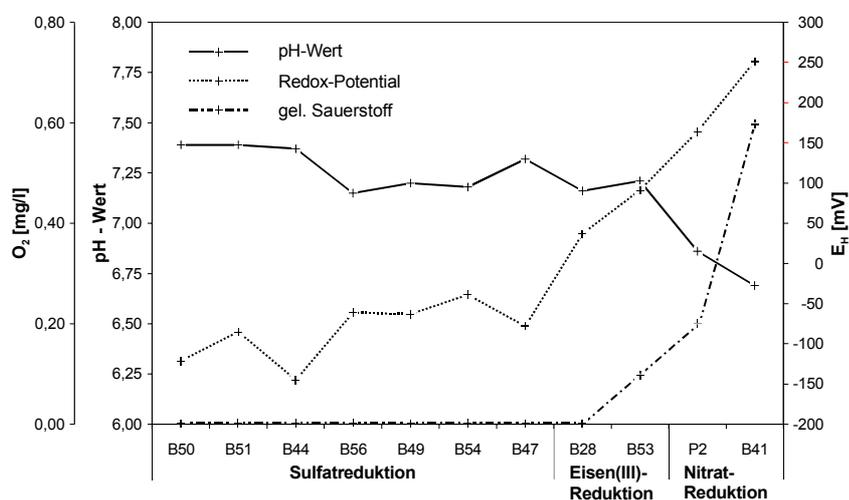


Abb. 5.4: Zonierung des Grundwassers entlang der Transekte B50 – B41 1 m unterhalb des Wasserspiegels, Stichtagsmessung August 1997.

Entlang der Transekte konnte im Bereich der Meßstellen B50 bis B28 kein im Grundwasser gelöster Sauerstoff nachgewiesen werden, während das Grundwasser der im Abstrom gelegenen Meßstellen B53 bis B41 Sauerstoffkonzentrationen von $0,1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ bis $0,6 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ aufwies (Abb. 5.4). Aufgrund der mit zunehmendem Sauerstoffgehalt des Grundwassers verstärkt stattfindenden Mineralisation organischer Wasserinhaltsstoffe (Abschnitt 2.2), kommt es simultan zur Sauerstofferhöhung zu einem drastischen Anstieg der Kohlendioxidkonzentration des Grundwassers von $90 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ im Bereich der Meßstelle B53 auf $250 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ im Bereich der Meßstelle B41, wodurch ein Abfall des pH-Wertes von 7,2 (B53) auf 6,7 (B41) resultiert (Abb. 5.4).

Neben der beschriebenen horizontalen Variabilität der Grundwasserzusammensetzung wurden auch vertikale Veränderungen beobachtet (Abb. 5.3). Diese vertikalen Veränderungen in der Grundwasserbeschaffenheit konnten hauptsächlich mit Inhomogenitäten im Grundwasserleiter in Zusammenhang gebracht werden. So wurde beispielsweise bei der Meßstelle B56 mit zunehmendem Feinanteil des Grundwasserleiterhorizontes ein Anstieg der BTEX-Konzentration von $3 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ im Grundwasserhorizont 6,70 m u. GOK auf $23 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ im Grundwasserhorizont 8,10 m u. GOK beobachtet (Abb. 5.3, Abb. 5.5).

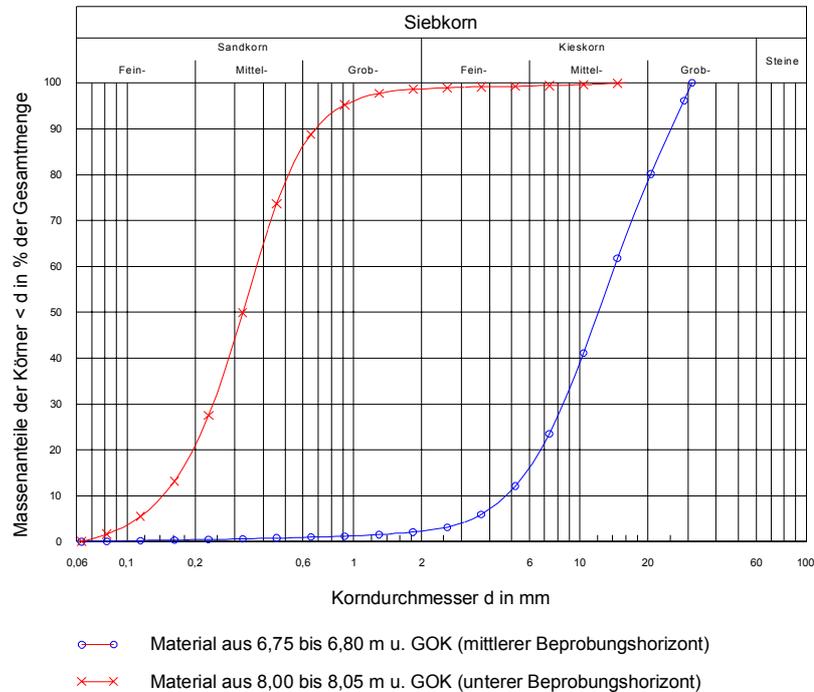


Abb. 5.5: Kornsummenverteilung des Grundwasserleiters im Bereich der Grundwassermeßstelle B56 (nach unveröffentl. Datenmaterial von HERFORT).

Die Ausführungen bezüglich der Unterteilung der Schadstofffahne in einzelne Reduktionszonen können in gewissem Umfang anhand der Lage der Grundwasser im Stabilitätsfeld der festen und gelösten Eisenspezies bestätigt werden (Abb. 5.6). So untermauert die Lage des Grundwassers der Meßstelle B41 im E_H/pH -Diagramm die Ablösung der Eisen(III)oxid bzw. -hydroxid Reduktion durch einen energetisch günstigeren Elektronenakzeptor in diesem Bereich des Untersuchungsgebietes. Die Reduktion von Sulfat zu Sulfid im Bereich der Grundwassermeßstelle B50 kann allerdings durch die Lage des Grundwassers dieser Meßstelle nicht bestätigt werden. Diese Diskrepanz kann auf einen zu hohen Meßwert für das Redoxpotential des Grundwassers zurückgeführt werden, da der multiple Elektronenübergang des Sulfat/Sulfid Systems im Vergleich zum Einelektronenübergang des Eisen(II)/(III) Systems langsamer verläuft und dementsprechend schlecht mit einer Elektrode erfassbar ist (SIGG 2000).

5.1 Geländeuntersuchungen

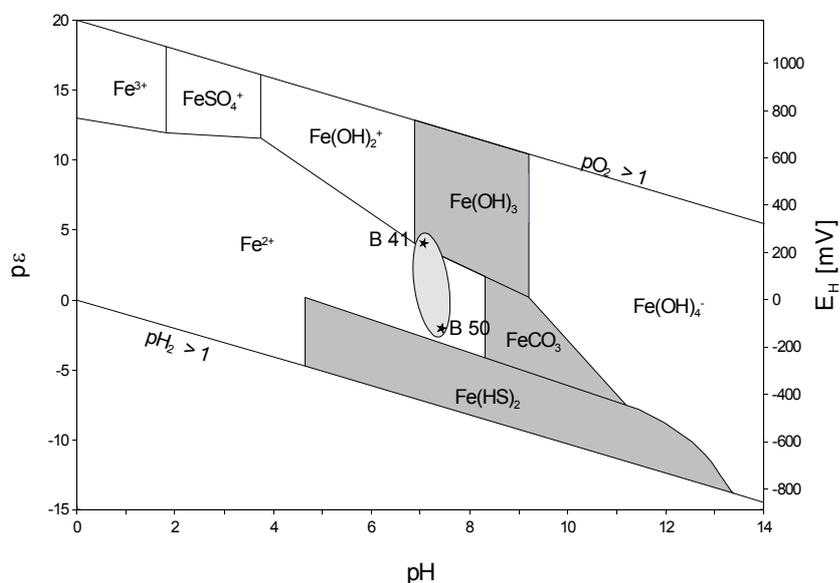


Abb. 5.6: Stabilitätsfeld der festen und gelösten Eisenspezies als eine Funktion von E_H und pH (WEBER et al. 2000). Die eingezeichneten Bereichsgrenzen wurden mit PHREEQE (PARKHURST et al. 1990) auf Basis der Grundwasserzusammensetzung im Zustrom des Schadensherdes (B58) berechnet.

5.1.2 Bodenluft

Die Bodenluftmessungen 1 m unterhalb der Geländeoberkante ergaben eine gute Übereinstimmung zwischen Bereichen mit erhöhten Kohlendioxidkonzentrationen in der Bodenluft und der räumlichen Ausdehnung der Grundwasserkontamination (vgl. Abb. 5.7 mit Abb. 5.1). Da sich im anthropogen unbeeinflussten, natürlichen Bodenlufthaushalt die Kohlendioxidproduktion infolge von Wurzelatmung und Zersetzung von organischem Material auf die geringmächtige, oberflächennahe Bodenzone beschränkt, sind erhöhte Kohlendioxidkonzentrationen in der Bodenluft in 1 m Tiefe ein Indiz für den mikrobiellen Abbau organischer Untergrundkontaminationen (EISWIRTH et al. 1998). Hierfür spricht auch der deutlich erniedrigte Sauerstoff - Anteil in der Bodenluft in Bereichen erhöhter Kohlendioxidkonzentration (Abb. 5.7).

Bei der Bodenluftmeßstelle B50 (nordwestlich des Flüssigerdgasspeichers) wurden in den ersten Monaten nach Errichtung dieser Meßstelle (Juli bis September 1997) Randumläufigkeiten beobachtet. Diese Randumläufigkeiten haben eine Verdünnung der beprobten Bodenluft durch zuströmende Atmosphärenluft zur Folge und sind somit für die bei dieser Meßstelle im August 1997 beobachtete, im Vergleich zur BTEX-Konzentration im Grundwasser (Abb. 5.1) zu geringe CO_2 -Konzentration in der Bodenluft (Abb. 5.7) verantwortlich.

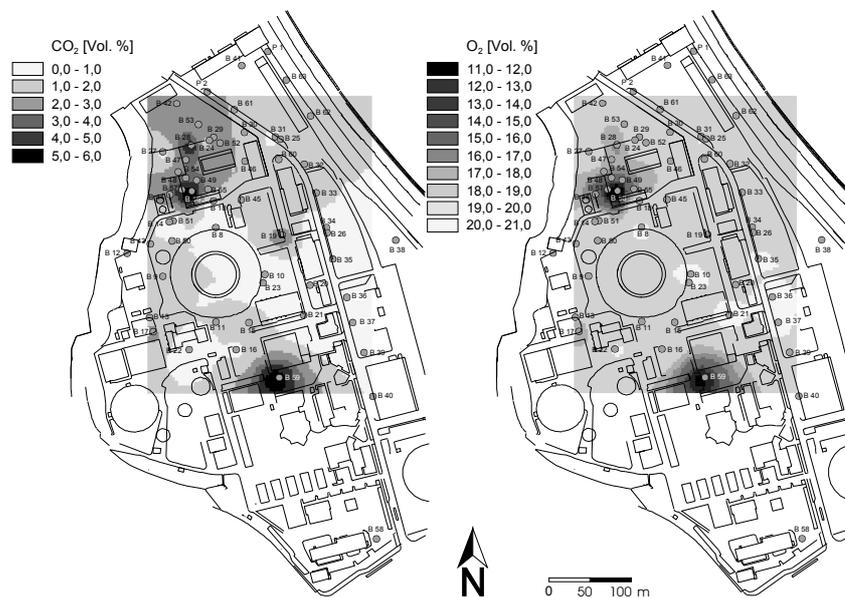


Abb. 5.7: CO_2 - und O_2 -Konzentrationen in der Bodenluft des Untersuchungsgebietes 1 m unterhalb der Geländeoberkante (Stichtagsmessung August 1997).

Die on-site Analysen der Bodenluft unter Verwendung des mobilen Gaschromatographen mit Photoionisationsdetektor (Abschnitt 4.1.2) ergaben keine nachweisbaren BTEX-Konzentrationen. Laut Herstellerangaben (Meßtechnische Systeme GmbH) liegt die Nachweisgrenze dieses Gerätes für BTEX bei $0,5 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$. Während des Einsatzes im Untersuchungsgebiet wurde jedoch eine deutlich höhere Nachweisgrenze des Gerätes für BTEX von $1 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ bestimmt. Dies ist auf eine mit zunehmender Luftfeuchtigkeit nachlassende Empfindlichkeit des Photoionisationsdetektors (MERGEMEIER et al. 1998) und eine relativ hohe Feuchtigkeit der Bodenluft zurückzuführen.

5.1 Geländeuntersuchungen

Die Anreicherungsverfahren mit Aktivkohle und Tenax[®] TA lieferten ebenfalls keine nachweisbaren BTEX-Konzentrationen in der Bodenluft (WEBER et al. 2001). Die im Labor bestimmten Nachweisgrenzen der Verfahren betragen unter Verwendung von Aktivkohle $0,1 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ bzw. im Fall von Tenax[®] TA $0,01 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$. Die Wiederfindungsrate lag bei beiden Verfahren im Bereich zwischen 20 und 30 %.

Allein die Anreicherung der bodenluftbürtigen Substanzen auf Carboxen[™]-569 erzielte BTEX-Konzentrationen oberhalb der verfahrens- und substanzspezifischen Nachweisgrenze von $0,1 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ bei einer Wiederfindungsrate zwischen 20 und 60 % (WEBER et al. 2001). Die Toluolkonzentrationen in den Bodenluftproben konnten allerdings aufgrund von Memoryeffekten im Analysensystem nicht quantifiziert werden.

Aufgrund der stark limitierten Anzahl der im Rahmen dieser Arbeit zur Verfügung stehenden Carboxen[™]-569 Sorptionsröhrchen, konnten entlang der Transekte B50-B53 (vgl. Abb. 3.1) nur zwei Bodenluftmeßstellen integral beprobt werden. Für diese Beprobung wurde die Meßstelle B50 und B56 ausgewählt (Abb. 5.8). Das Verteilungsmuster der in der Bodenluft gemessenen Benzol-, Ethylbenzol- und Xylol-Konzentrationen stimmte bei diesen beiden Meßstellen nicht mit dem im Grundwasser nicht überein. Dies kann auf BTEX-Kontaminationen in der anthropogenen Auffüllung, die nicht durch Ausgasungsprozesse bedingt sind, zurückgeführt werden. Zudem können auch die geringen BTEX-Konzentrationen in der Bodenluft im Bereich der Nachweisgrenze und die damit verbundenen größeren relativen Meßungenauigkeiten für dieses Mißverhältnis verantwortlich sein.

In der Bodenluft oberhalb des BTEX-Schadensherdes im Grundwasser (B59), im Süden des Untersuchungsgebietes, wurden Benzol-, Ethylbenzol- und Xylol-Konzentrationen in einer Größenordnung von größtenteils deutlich weniger als $1 \text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ gemessen (Abb. 5.9), während das darunter befindliche Grundwasser Konzentrationen der Einzelsubstanzen von $1\cdot 10^6 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ bis $8\cdot 10^6 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ aufwies.

Der enorme Konzentrationsunterschied zwischen der gesättigten und ungesättigten Zone kann auf eine geringe Volatilisationsrate bedingt durch den geologischen Aufbau und die daraus resultierende Wassergehaltsverteilung des Untergrundes zurückgeführt werden. Darüber hinaus kann ein verstärkter mikrobieller Abbau aus dem Kapillarsaum in die ungesättigte Zone übertretender BTEX-Moleküle (LAHVIS et al. 1999) zu einer weiteren Erniedrigung der Schadstoffkonzentrationen in der Bodenluft beitragen. Dies wird durch erhöhte Kohlendioxidkonzentrationen in der Bodenluft im Bereich kontaminierten Grundwassers bestätigt.

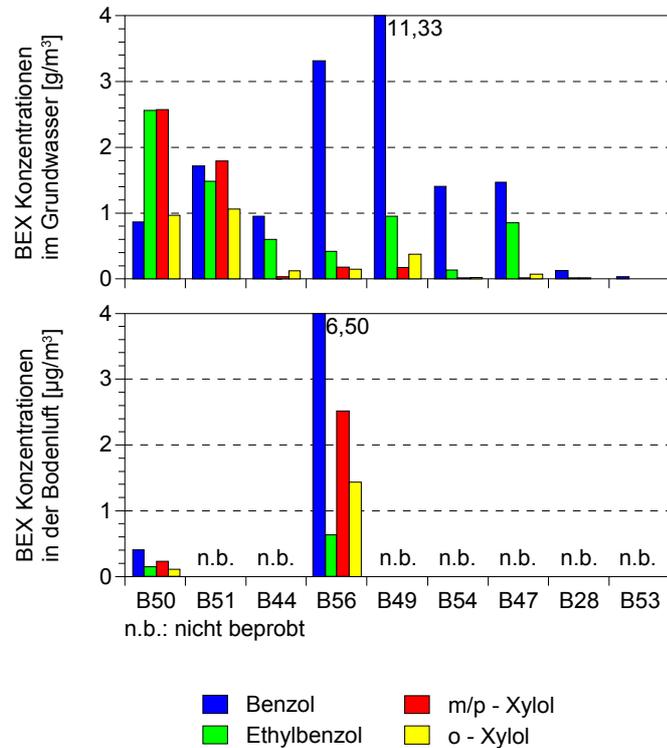


Abb. 5.8: Konzentrationsverteilung von Benzol, Ethylbenzol, o-, m- und p-Xylol entlang der Transekte B50-B53 (Stichtagsbeprobung September 1999).

Die Ursache für diesen enormen Konzentrationsunterschied zwischen der gesättigten und ungesättigten Zone konnte auf der Basis der Geländedaten nicht eindeutig geklärt werden. Zur Ergründung dieses Sachverhaltes wurden Massentransfersversuche unter kontrollierten Bedingungen im Labor durchgeführt (Abschnitt 5.2). Desweiteren wurde mit dem numerischen Modell YACPIM der durch Advektion und molekularer Diffusion verursachte, horizontale und vertikale Transport von BTEX im Untergrund des Untersuchungsgebietes simuliert (Abschnitt 5.3.3). Die wichtigsten transportsensitiven Parameter wie beispielsweise die mittlere Bodentemperatur (Abschnitt 5.1.3), die Wassergehaltsverteilung und Porosität (Abschnitt 5.1.4) sowie das Sorptionsvermögen (Abschnitt 5.3.3) wurden für die einzelnen, relevanten geologischen Schichten im Untersuchungsgebiet bestimmt und als Grundlage

5.1 Geländeuntersuchungen

für die Modellierung verwendet. Die Ergebnisse dieser Simulation und der ebenfalls durchgeführten Sensitivitätsanalyse (Abschnitt 5.3.1) dienen als Grundlage für die Beurteilung der Ursache der im Untersuchungsgebiet beobachteten geringen Volatilisationsrate.

Wie aus Abb. 5.9 hervorgeht, nehmen die Benzol-, Ethylbenzol- und Xylol-Konzentrationen innerhalb der ungesättigten Zone mit zunehmendem Abstand vom Grundwasserspiegel ab, die einzige Ausnahme bildet die o-Xylol-Konzentration in der Bodenluft des obersten Beprobungshorizontes.

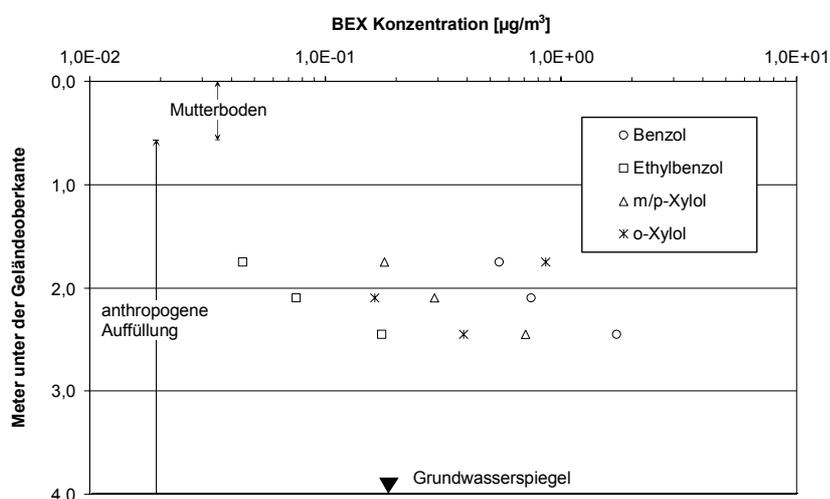


Abb. 5.9: Tiefenabhängiger Konzentrationsverlauf von Benzol, Ethylbenzol, o-, m- und p-Xylol in der Bodenluft der Meßstelle B59 (Stichtagsbeprobung September 1999).

Die Konzentrationsabnahme mit zunehmendem Abstand vom Grundwasserspiegel deutet auf einen Ursprung der BTEX Kontamination in tieferliegenden Horizonten des Untergrundes, möglicher Weise im Grundwasser und einen vertikalen, zur Geländeoberkante gerichteten, diffusionsgesteuerten Transportprozess der Schadstoffe hin. Anders als im Bereich der Meßstellen B50 und B56 vermutet, ist demnach bei der Meßstelle B59 von keiner Sekundärkontamination durch BTEX innerhalb der obersten drei Meter unter der Geländeoberkante auszugehen.

5.1.3 Bodentemperatur

Die Bodentemperaturen im Bereich der Transekte B50 bis B41 variierten im Zeitraum vom 02.07.1997 bis 24.09.1997 bei 0,50 m u. GOK zwischen 15,19 °C und 24,66 °C und bei 3,50 m u. GOK zwischen 12,20 °C und 17,87 °C. Entscheidend für die maximalen Bodentemperaturen und die Temperaturgradienten wirkten sich neben der Lufttemperatur die Standortbedingungen der Meßstellen aus. Unter dunklen Geländeoberflächen wie z.B. geteerten Straßen oder Plätzen erwärmte sich der Boden am stärksten.

Der typische Verlauf der mittleren monatlichen Lufttemperatur der Sommermonate Juli (Ø 19,4 °C), August (Ø 22,1 °C) und September (Ø 16,9 °C) spiegelte sich in allen Bodentemperaturmeßstellen wider: Zu Beginn der Meßkampagne, Anfang Juli 1997, lagen die oberflächennahen Bodentemperaturen aller Meßstellen um 20 °C (Abb. 5.10). Im weiteren zeitlichen Verlauf der Meßkampagne stiegen die Temperaturen in den obersten Meßhorizonten bis Mitte August kontinuierlich an, während sie im September wieder absanken. Desweiteren war bei allen Meßstellen im Zeitraum von Juli bis September eine Erwärmung des Bodens um durchschnittlich 3 bis 4 °C in einer Tiefe von 0,5 bis 4 m u. GOK zu beobachten. Ebenso zeigte sich an allen Meßstellen bei einer Abkühlung der Lufttemperatur im September und einer dementsprechenden Auskühlung des oberen Bereichs des Bodens eine zur Tiefe hin wandernde Wärmefront (Abb. 5.10).

Der Untergrund im Bereich der Meßstelle B50 wies ab einer Tiefe von 2 m u. GOK während des gesamten Untersuchungszeitraums zwischen 1,5 °C und 3 °C niedrigere Temperaturen als die übrigen Meßstellen auf. Dies deutet auf einen Einfluß des nur wenige Meter entfernten Flüssigerdgasspeichers (Abb. 3.1) hin. Das Erdgas wird dort bei -163 °C zwischengelagert, wodurch ein kühlender Einfluß des Speichers auf den Untergrund des näheren Umfeldes nicht auszuschließen ist. Es muß jedoch angemerkt werden, daß die über das gesamte Jahr 1997 gemittelte Temperatur des Grundwassers im Bereich der Meßstelle B50 mit 14,7 °C nur geringfügig vom Jahresmittelwert aller Meßstellen von 15,1 °C abweicht.

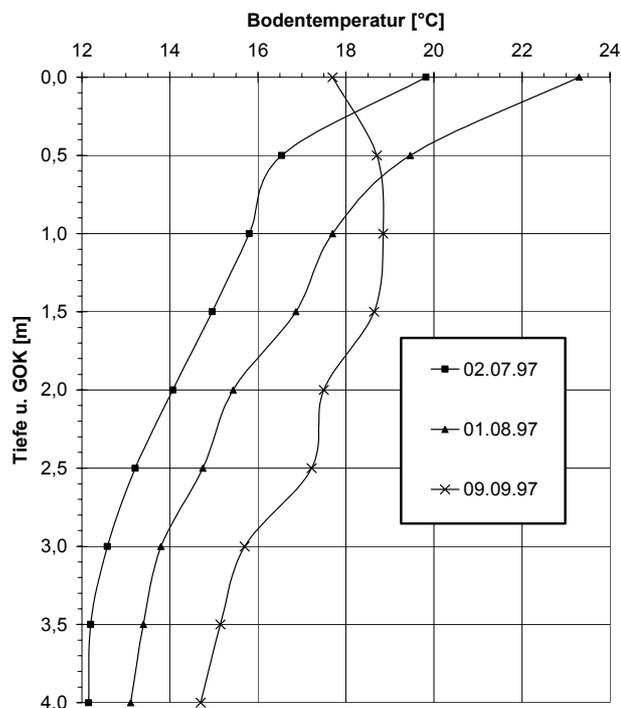


Abb. 5.10: Saisonale Variation der tiefenabhängigen Temperaturverteilung in der ungesättigten Zone der Meßstelle B50 (nach HESKE 1998).

5.1.4 Bodenfeuchte

Die Bodenfeuchtegehalte entlang der Transekte B50 bis B41 zeigten mit Ausnahme des obersten Bereiches des Untergrundes im Untersuchungszeitraum vom 16.07.1997 bis 24.09.1997 keine deutlichen zeitlichen Variationen. Die Bodenfeuchteschwankungen im obersten Bereich des Untergrundes lassen sich mit Niederschlagsereignissen bzw. Phasen längerer Trockenheit korrelieren. So betrug beispielsweise die wassergefüllte Porosität des Oberbodens im Umfeld der Meßstelle B50 am 30.07.1997 nach Niederschlägen 0,24, während sie bedingt durch nur geringfügige Niederschläge Mitte August und Anfang September am 28.08.1997 bzw. 24.09.1997 einen Wert von rund 0,13 annahm (Abb. 5.11).

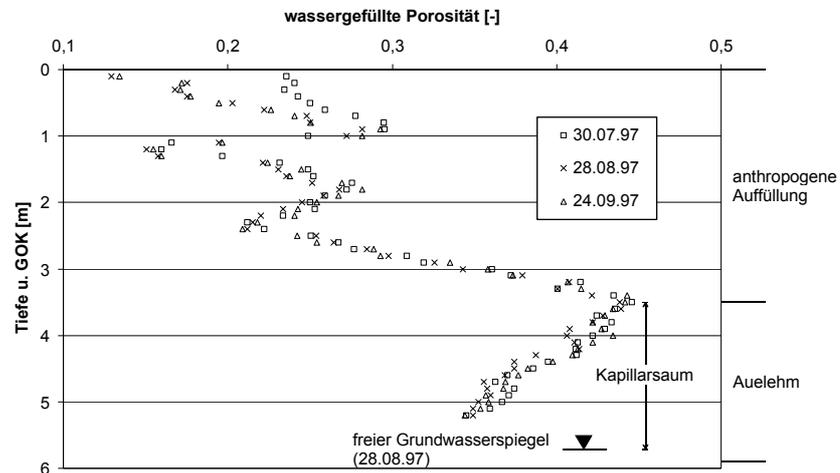


Abb. 5.11: Tiefenabhängige Bodenfeuchteverteilung in der ungesättigten Zone der Meßstelle B50 (nach HESKE 1998).

Die Mächtigkeit der Bereiche zeitlich variierender Bodenfeuchtegehalte ist abhängig von der Durchlässigkeit des Untergrundmaterials. Im Umfeld der Meßstelle B50 setzt sich der oberste Bereich des Untergrundes aus gut durchlässigem Mutterboden (0 bis 0,3 m u. GOK) bzw. Bauschutt (0,3 bis 0,7 m u. GOK) zusammen, wodurch der im Untersuchungszeitraum beobachtete, relativ mächtige Einflußbereich von Niederschlag und Evapotranspiration von bis zu rund 0,8 m u. GOK erklärt werden kann (Abb. 5.11).

Unterhalb des direkten Einflußbereiches von Niederschlag und Evapotranspiration lassen sich Abweichungen von der theoretisch zu erwartenden vertikalen Wassergehaltsverteilung für homogene Böden nach VAN GENUCHTEN (1980) auf Veränderungen in der Korngrößenzusammensetzung des Untergrundes zurückführen. So ist beispielsweise im Fall der Meßstelle B50 der hohe wassergefüllte Porenanteil von rund 0,3 in einer Tiefe von 0,9 m u. GOK und 1,8 m u. GOK (Abb. 5.11) durch schluffig-tonige Stauhorizonte innerhalb der anthropogenen Auffüllung bedingt (HESKE 1998).

Die Mächtigkeit des geschlossenen Kapillarsaum wird im Untersuchungsgebiet durch die Ausbildung des Auelehmhorizontes bestimmt. Im Umfeld der Meßstelle B50 weist der Auelehmhorizont eine Mächtigkeit von 2,3 m auf, dementsprechend ist der geschlossene Kapillarsaum mit rund 2 m relativ stark ausgebildet (Abb. 5.11). Im Gegensatz hierzu ist im Umfeld der Meßstelle

5.1 Geländeuntersuchungen

B56 der Auelehmschicht vollständig durch anthropogene Auffüllung ersetzt, die Mächtigkeit des geschlossenen Kapillarsaums beträgt hier nur rund 0,4 m.

Wie in Abb. 5.11 ersichtlich, nimmt der Betrag für die wassergefüllte Porosität innerhalb des Kapillarsaums mit zunehmender Tiefe von 0,44 bei 3,5 m u. GOK auf 0,34 bei 5,2 m u. GOK ab. Dies ist auf eine mit der Tiefe geringer werdende totale Porosität bedingt durch verstärkt auftretendes kiesiges Material aus dem sich im Liegenden des Auelehms anschließenden Neckarkies zurückzuführen.

5.2 Laboruntersuchungen

5.2.1 Rinnenversuch mit Mittelsand

Ab Beginn der Einleitung des o-xylolhaltigen, demineralisierten Wassers stiegen die in der Porenluft bzw. im Porenwasser des Mittelsandes gemessenen o-Xylol-Konzentrationen zunächst kontinuierlich an bis sie ab dem 47. Versuchstag einen ihrer jeweiligen Position innerhalb der Rinne entsprechenden Plateauwert annahmen (Tab. 5.1). Da die zeitlichen Variationen dieser Plateauwerte im Schwankungsbereich der o-Xylol-Konzentration des Rinnenzulaufs lagen, kann ab dem 47. Versuchstag von einem dynamischen Gleichgewicht zwischen Zufluß von o-Xylol über den Rinnenzulauf und Abfluß über den Rinnenablauf sowie Volatilisation aus der gesättigten Zone über die ungesättigte Zone in die Atmosphärenluft ausgegangen werden.

Neben den beschriebenen zeitlichen Variationen der o-Xylol-Konzentrationen zeigte sich auch eine Abhängigkeit der Meßwerte von der räumlichen Position innerhalb der Rinne. Erwartungsgemäß wurden in der gesättigten Zone ($y = 0,05$ m) die höchsten o-Xylol-Konzentrationen gemessen, während die Konzentrationen innerhalb der ungesättigten Zone mit zunehmender vertikaler Entfernung vom Wasserspiegel deutlich abnahmen. Im Vergleich hierzu war die Konzentrationsabnahme mit zunehmendem horizontalen Abstand vom Rinnenzulauf (mit zunehmendem x-Wert) deutlich geringer ausgeprägt (Tab. 5.1).

Die zeitlichen und räumlichen Variationen der o-Xylol-Konzentrationen sind durch die in der Rinne ablaufenden Transportprozesse bedingt: Die o-Xylol-Moleküle werden gelöst in dem die Rinne durchströmenden Wasser infolge von Advektion und hydrodynamischer Dispersion verfrachtet. Die Abnahme der o-Xylol-Konzentration entlang der Fließstrecke erfolgt aufgrund der Diffusion von o-Xylol-Molekülen in das Kapillarwasser sowie während der instationären Phase durch sorptive Festlegungsprozesse. Ein dem Henry-Koeffizienten entsprechender Anteil der im Kapillarwasser gelösten o-Xylol-Moleküle tritt in die Porenluft der ungesättigten Zone über. Innerhalb der Porenluft wird wiederum ein Teil der o-Xylol-Moleküle aufgrund von Diffusion in Richtung abnehmender o-Xylol-Konzentration transportiert, der restliche Teil der o-Xylol-Moleküle wird entweder entsprechend dem Henry-Koeffizienten im Haftwasser gelöst bzw. gemäß dem Sorptionskoeffizienten an der Oberfläche des Mittelsandes sorbiert.

5.2 Laboruntersuchungen

Tab. 5.1: O-Xylol Verteilung in der mit Mittelsand gefüllten Rinne bei stationärer Wassergehaltsverteilung.

x [m]	y [m]	5. Tag		12. Tag		19. Tag		25. Tag		33. Tag		40. Tag		47. Tag		54. Tag		61. Tag		68. Tag	
		C [mg·m ⁻³]																			
Rinnenlauf		172.205	170.264	172.139	173.388	172.948	172.762	171.866	170.446	171.195	172.140										
0,20	0,60	12	51	60	71	75	80	86	86	87											
0,20	0,50	18	56	82	103	107	115	118	118	122											
0,20	0,40	35	92	125	139	148	156	173	176	175											
0,20	0,30	25	109	179	240	255	262	258	262	260											
0,20	0,20	81	122	432	682	732	791	824	845	855											
0,20	0,05	n.b.	n.b.	n.b.	163.091	159.973	n.b.	n.b.	n.b.	145.743											
0,35	0,60	7	52	65	68	69	73	79	86	83											
0,35	0,50	14	46	85	93	110	107	110	119	122											
0,35	0,40	27	87	104	117	136	152	168	170	177											
0,35	0,30	16	88	173	202	232	236	243	244	240											
0,35	0,20	69	152	415	634	682	755	769	776	768											
0,35	0,05	n.b.	n.b.	n.b.	170.270	168.311	168.073	n.b.	169.488	168.300											
0,50	0,60	5	35	58	66	69	78	78	80	82											
0,50	0,50	10	46	79	91	87	98	107	114	116											
0,50	0,40	6	77	93	108	128	150	157	163	163											
0,50	0,30	9	99	153	192	208	224	238	236	237											
0,50	0,20	28	69	124	175	135	191	188	499	350											
0,50	0,05	n.b.	n.b.	n.b.	163.816	165.754	166.285	163.919	164.302	165.414											
Rinnenablauf		122.452	141.653	156.828	162.015	164.673	162.095	163.722	159.274	162.719											

x: horizontaler Abstand vom Rinnenlauf, y: vertikaler Abstand vom Rinnenboden, n.b.: nicht bestimmt

Die o-Xylol-Konzentrationen in der Porenluft lagen unter quasistationären Bedingungen zwischen $80 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ und $855 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ und weisen auf erhebliche Volatilisationsraten hin. Die Bestimmung des o-Xylol-Austrags aus dem Mittelsand infolge von Ausgasung erfolgte unter Verwendung des numerischen Modells Yacpim (5.3.1). Für diese Simulation wurden die entscheidenden transportsensitiver Parameter des in die Rinne eingebauten Mittelsandes bestimmt.

Für den Mittelsand wurde ein Gesamtkohlenstoffgehalt von $1,0\cdot 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{kg}^{-1}$ und ein Gehalt an anorganisch gebundenem Kohlenstoff von $0,8\cdot 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{kg}^{-1}$ gemessen. Daraus ergibt sich ein Gehalt des Mittelsandes an **organisch gebundenem Kohlenstoff** von $0,2\cdot 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Unter Berücksichtigung dieses geringen Organikgehaltes ist von einer untergeordneten Relevanz der sorptiven Festlegungsprozesse für das Ausbreitungsverhalten von o-Xylol in der Rinne auszugehen.

Das Tracerexperiment (Abschnitt 4.2.3) lieferte für einen Durchfluß von $2,8\cdot 10^{-8} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ ($\approx 2,4 \text{ l}\cdot\text{d}^{-1}$) eine mittlere Verweilzeit des Tracers in der 0,7 m langen Rinne von $9,3\cdot 10^4 \text{ s}$ ($\approx 1,1 \text{ d}$), dies entspricht einer **Abstandsgeschwindigkeit** von $7,5\cdot 10^{-6} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ($\approx 0,65 \text{ m}\cdot\text{d}^{-1}$). Für den eigentlichen Rinnenversuch mit o-xylolhaltigem, demineralisiertem Wasser wurden die während des Tracerexperimentes verwendeten hydraulischen Parameter übernommen, so daß auch während dieses Versuches analog von einer Abstandsgeschwindigkeit von $7,5\cdot 10^{-6} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ausgegangen werden kann.

Aus der bestimmten Abstandsgeschwindigkeit und der vorgegebenen Geometrie der gesättigten Zone läßt sich eine **effektive Porosität** des eingebauten Mittelsandes von 0,23 berechnen. Dieser ermittelte Wert für die effektive Porosität konnte durch zwei weitere Tracerexperimente in größer dimensionierten Versuchsrinnen unter Verwendung des gleichen Mittelsandes und einer analogen Einbautechnik bestätigt werden (SCHNELL 2001).

Anhand der während des Rinnenausbaus entnommenen Stechzylinderproben wurden **Trockendichten** ρ des eingebauten Mittelsandes zwischen $1,31\cdot 10^{-3}$ und $1,58\cdot 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ bestimmt (Tab. 5.2). Aus den gemessenen Trockendichten und einer angenommenen Quarzkorndichte von $2,65\cdot 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ berechnen sich Werte für die **totale Porosität** n_t des Einbaumaterials zwischen 0,4 und 0,5. Die an den Stechzylinderproben gravimetrisch ermittelten Werte für die **luft- und wassergefüllte Porosität** n_g bzw. n_w stimmen gut mit der mittels TDR-Band kurz vor dem Rinnenausbau gemessenen vertikalen Wassergehaltsverteilung überein (Abb. 5.12) und bestätigen somit die Anwendbar-

5.2 Laboruntersuchungen

keit der TDR-Methode zur tiefenspezifischen volumetrischen Wassergehaltsbestimmung.

Tab. 5.2: Trockendichte ρ , totale Porosität n_t sowie wasser- und luftgefüllte Porosität n_w bzw. n_g des in die Rinne eingebauten Mittelsandes.

x [m]	y [m]	ρ [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	n_t [-]	n_w [-]	n_g [-]
0,20	0,73	$1,58\cdot 10^{-3}$	0,40	0,00	0,40
0,35	0,66	$1,37\cdot 10^{-3}$	0,48	0,02	0,46
0,20	0,66	$1,39\cdot 10^{-3}$	0,48	0,02	0,45
0,20	0,60	$1,36\cdot 10^{-3}$	0,49	0,04	0,45
0,35	0,60	$1,43\cdot 10^{-3}$	0,46	0,04	0,42
0,35	0,55	$1,42\cdot 10^{-3}$	0,46	0,05	0,42
0,20	0,55	$1,31\cdot 10^{-3}$	0,50	0,04	0,46
0,20	0,50	$1,40\cdot 10^{-3}$	0,47	0,05	0,42
0,35	0,50	$1,44\cdot 10^{-3}$	0,46	0,05	0,40
0,20	0,43	$1,37\cdot 10^{-3}$	0,48	0,06	0,42
0,35	0,43	$1,40\cdot 10^{-3}$	0,47	0,06	0,41
0,20	0,36	$1,38\cdot 10^{-3}$	0,48	0,08	0,40
0,35	0,36	$1,46\cdot 10^{-3}$	0,45	0,08	0,37
0,20	0,30	$1,41\cdot 10^{-3}$	0,47	0,11	0,36
0,35	0,31	$1,45\cdot 10^{-3}$	0,45	0,11	0,34
0,20	0,24	$1,38\cdot 10^{-3}$	0,48	0,19	0,29
0,35	0,24	$1,45\cdot 10^{-3}$	0,45	0,20	0,25
0,20	0,18	$1,50\cdot 10^{-3}$	0,43	0,32	0,12
0,35	0,19	$1,57\cdot 10^{-3}$	0,41	0,34	0,06

x: horizontaler Abstand vom Rinnenzulauf,

y: vertikaler Abstand vom Rinnenboden

Den während des Rinnenversuchs wöchentlich durchgeführten TDR-Messungen zufolge wies der eingebaute Mittelsand über den gesamten Versuchszeitraum eine stationäre **vertikale Wassergehaltsverteilung** auf, die mit Ausnahme des oberen und unteren Bereichs der Rinne dem theoretischen Verlauf nach VAN GENUCHTEN (1980) entsprach (Gleichung 2.10, Abb. 4.8). Die im Vergleich zur Theorie zu niedrigen Meßwerte für die wassergefüllte Porosität im oberen Bereich der Rinne sind auf eine durch den Laborabzug bedingte verstärkte Austrocknung der Deckschicht zurückzuführen, während die Diskrepanzen in der Zone hoher Wassersättigung aus einer Abnahme der totalen Porosität resultieren. Die höhere Konsolidierung des homogen einge-

bauten Mittelsandes im unteren Bereich der Rinne kann durch eine verstärkte Setzung aufgrund der infolge des hohen Wassergehaltes herabgesetzten Reibungskräfte zwischen den Quarzkörnern bedingt sein.

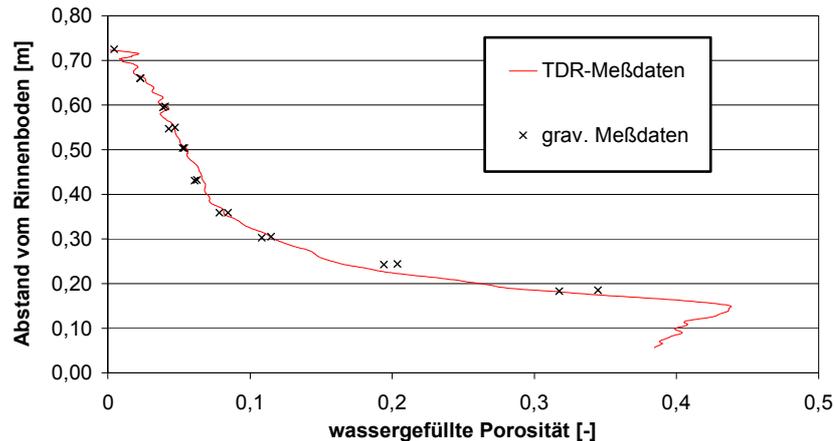


Abb. 5.12: Vergleich der gravimetrisch und mittels TDR-Band bestimmten Wassergehaltsverteilung in der mit Mittelsand gefüllten Versuchsrinne (modifiziert nach SCHLAGER 2001, SCHLAGER et al. 2001).

Auf der Basis der wasser- und luftgefüllten Porosität sowie der in der Porenluft bzw. im Porenwasser gemessenen o-Xylol-Konzentration wurde unter der Annahme von Gleichgewichtsbedingungen zwischen der flüssigen, gasförmigen und festen Phase die Gesamtkonzentration von o-Xylol in der mit Mittelsand gefüllten Rinne berechnet (Abschnitt 4.2.3, Gleichung 4.1). Hierbei wurde aufgrund des geringen Organikgehaltes des Mittelsandes für die Berechnung der o-Xylol-Konzentration in der Bodenmatrix ein K_d -Wert von Null angenommen. Die sich so ergebene Gesamtkonzentration entspricht in ihrer zeitlichen und räumlichen Variation den in der Porenluft bzw. im Porenwasser des Mittelsandes gemessenen o-Xylol-Konzentrationen. Ihre Verteilung in der Rinne während der stationären Versuchsphase ist in Abb. 5.13 zu erkennen.

5.2 Laboruntersuchungen

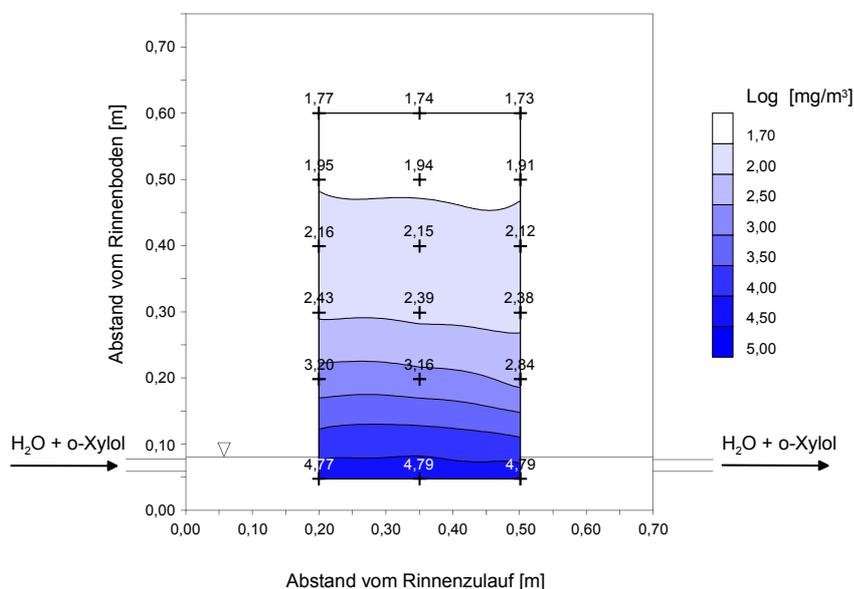


Abb. 5.13: Verteilung der Gesamtkonzentration von o-Xylol in der mit Mittelsand gefüllten Rinne am 68. Tag nach Versuchsbeginn.

Während der zweiten Versuchsphase kam es unter täglicher Beregnung der Oberfläche des Untersuchungsmaterials zu einem kontinuierlichen Abfall der zuvor stationären o-Xylol-Konzentrationsverteilung. Der Abfall betrug in der ungesättigten Zone rund 20 %, während er sich in der gesättigten Zone auf nur rund 4 % belief (Tab. 5.1, Tab. 5.3). Die Abnahme der in der Porenluft des Mittelsandes gemessenen o-Xylol-Konzentrationen ist zum einen auf eine Verdünnung des Haftwassers durch die Zugabe von unkontaminiertem Wasser und eine dadurch bedingte Verschiebung des dynamischen Phasengleichgewichts zugunsten der wässrigen Phase zurückzuführen. Zum anderen kommt es bei Überschreitung des Wasserhaltevermögens des Mittelsandes zur Bildung von Sickerwasser, das der Schwerkraft folgend in Richtung der gesättigten Zone transportiert wird und auf seinem Fließweg zu einer Auswaschung von o-Xylol-Molekülen aus der Porenluft führt. Gelangt das Sickerwasser zum Kapillarsaum bewirkt es dort und schließlich in der gesättigten Zone einen Abfall der o-Xylol-Konzentration infolge von Verdünnung.

Tab. 5.3: O-Xylol Verteilung in der mit Mittelsand gefüllten Rinne bei instationärer Wassergehaltsverteilung.

x [m]	y [m]	2. Beregnungstag		9. Beregnungstag		16. Beregnungstag		22. Beregnungstag		Tag mit stündl. Beregn. C [mg·m ⁻³]	
		C [mg·m ⁻³]									
Rinnenlauf		171.504	173.806	170.772	173.806	170.772	173.806	172.536	173.995		
0,20	0,60	84	77	69	77	69	77	71	57		
0,20	0,50	119	104	96	104	96	104	103	77		
0,20	0,40	168	133	123	133	123	133	130	117		
0,20	0,30	253	229	212	229	212	229	216	215		
0,20	0,20	825	737	697	737	697	737	631	505		
0,20	0,05	n.b.									
0,35	0,60	74	56	46	56	46	56	50	37		
0,35	0,50	110	95	83	95	83	95	86	68		
0,35	0,40	164	119	102	119	102	119	108	91		
0,35	0,30	214	149	126	149	126	149	119	100		
0,35	0,20	656	550	461	550	461	550	429	329		
0,35	0,05	166.803	165.183	165.403	165.183	165.403	165.183	164.803	153.007		
0,50	0,60	65	58	52	58	52	58	50	38		
0,50	0,50	103	80	51	80	51	80	61	45		
0,50	0,40	147	95	82	95	82	95	87	70		
0,50	0,30	203	152	117	152	117	152	115	93		
0,50	0,20	349	271	207	271	207	271	188	154		
0,50	0,05	164.224	163.011	160.206	163.011	160.206	163.011	160.120	147.025		
Rinnenablauf		161.120	158.431	157.538	158.431	157.538	158.431	156.138	117.246		

x: horizontaler Abstand vom Rinnenlauf, y: vertikaler Abstand vom Rinnenboden, n.b.: nicht bestimmt

5.2 Laboruntersuchungen

Die geringere o-Xylol-Konzentration in der gesättigten Zone und im Kapillarsaum hat wiederum eine reduzierte Volatilisation von o-Xylol-Molekülen zur Folge wodurch es ebenfalls zu einem Konzentrationsabfall in der Porenluft kommt. Zudem wird durch einen höheren wassergefüllten Porenanteil der Diffusionsprozeß behindert und somit der gesamte Ausgasungsvorgang gehemmt.

Durch die tägliche Beregnung der Oberfläche des Untersuchungsmaterials mit je einem Liter demineralisiertem Wasser konnte am zweiten Beregnungstag eine Erhöhung der wassergefüllten Porosität in den obersten 25 Zentimetern des Mittelsandes beobachtet werden, während sich die Feuchtefront am 9. Beregnungstag bis in eine Tiefe von 38 Zentimetern unterhalb der Rinnenoberkante ausgedehnt hatte (Abb. 5.14).

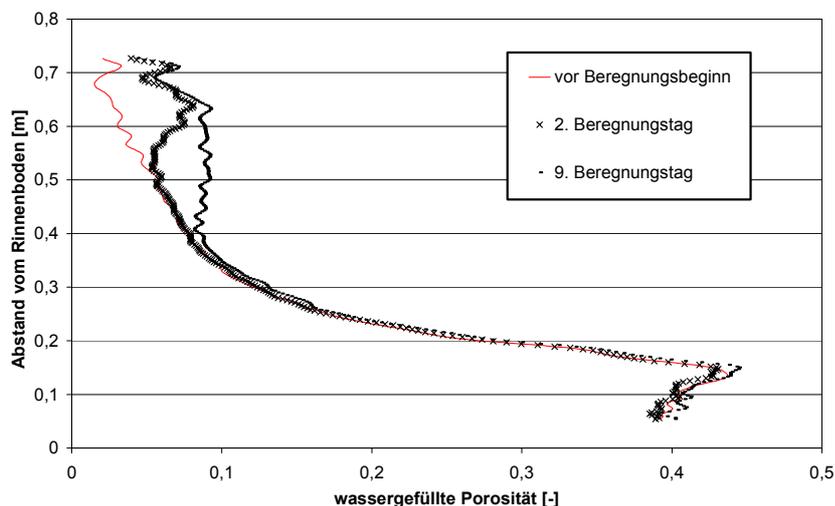


Abb. 5.14: Einfluß der täglichen Beregnung auf die Wassergehaltsverteilung in der Versuchsrinne.

Trotz fortlaufender täglicher Beregnung konnte ab dem 9. Beregnungstag keine weitere Ausbreitung der Feuchtefront in die Tiefe festgestellt werden, allerdings kam es vom 9. bis zum 16. Beregnungstag zu einer zusätzlichen leichten Erhöhung des Wassergehaltes in den obersten 38 Zentimetern des Mittelsandes (Abb. 5.15). Ab dem 16. Beregnungstag wurden während der Phase täglicher Beregnung zeitliche Variationen des Wassergehaltes im Bereich der Meßgenauigkeit beobachtet (Abb. 5.15), demzufolge kann ab diesem Zeitpunkt von einer quasistationären Wassergehaltsverteilung ausgegan-

gen werden. Die quasistationäre Wassergehaltsverteilung impliziert, daß, abgesehen von einer kleinen Menge die zum Ausgleich von Verdunstungsverlusten beiträgt, der Großteil des Beregnungswassers direkt zur gesättigten Zone durchsickert und von dort über den Rinnenablauf das betrachtete System verläßt.

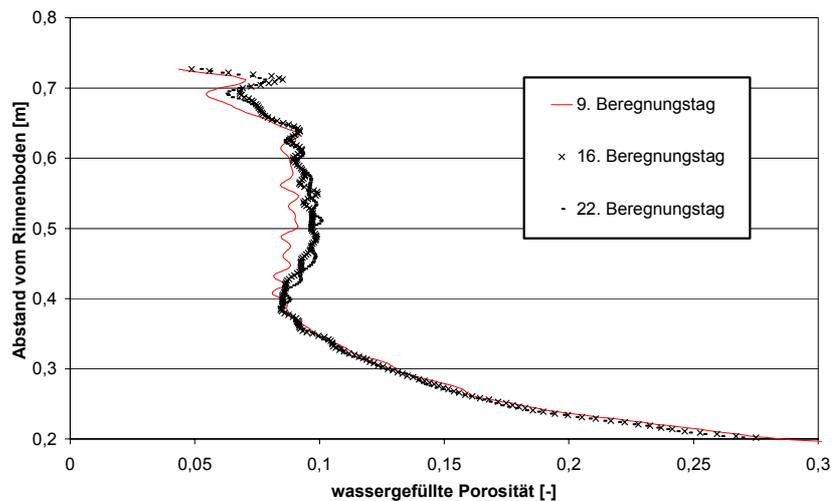


Abb. 5.15: Einstellung einer quasistationären Wassergehaltsverteilung in der Versuchsrinne nach zweiwöchiger Beregnung.

Während der dritten Versuchsphase wurde die Oberfläche des Untersuchungsmaterial von 9:00 Uhr bis 21:00 Uhr stündlich mit jeweils 250 ml demineralisiertem Wassers beregnet (Abschnitt 4.2.3). Dabei kam es in einem Bereich, der sich zunächst auf die obersten Zentimetern des eingebauten Mittelsandes beschränkte, zu einem zusätzlichen Anstieg des Wassergehaltes (Abb. 5.16). Mit zunehmender Beregnungsdauer dehnte sich dieser Bereich in Richtung der gesättigten Zone aus (Abb. 5.16) bis ab 16:00 Uhr keine signifikanten Veränderungen der Wassergehalte mehr beobachtet werden konnten. Da innerhalb von einer Stunde von einem vernachlässigbaren Feuchtigkeitsverlust über Verdunstung auszugehen ist, bedeutet die unveränderte Wassergehaltsverteilung, daß ab 16:00 Uhr stündlich nahezu 250 ml Sickerwasser zu einer Auswaschung von o-Xylol-Molekülen aus der Porenluft und einer anschließenden Verdünnung der o-Xylol-Konzentration in der gesättigten Zone beitragen. Dieser Sachverhalt äußert sich auch in der im Vergleich zu den übrigen Beregnungstagen wesentlich stärkeren Abnahme der o-Xylol-

5.2 Laboruntersuchungen

Konzentration in der Porenluft bzw. im Porenwasser des Mittelsandes (Tab. 5.3). Diese Abnahme beträgt in der ungesättigten Zone bezogen auf den 22. Beregnungstag rund 20 %. Bezieht man die am Tag mit stündlicher Beregnung in der Porenluft gemessene o-Xylol-Konzentration auf den quasistationären Zustand ohne Beregnung (68. Tag, Tab. 5.1) liegt die Abnahme bei rund 50 %. In der gesättigten Zone fällt die Konzentrationsabnahme bezogen auf den 22. Beregnungstag mit unter 10 % deutlich geringer aus.

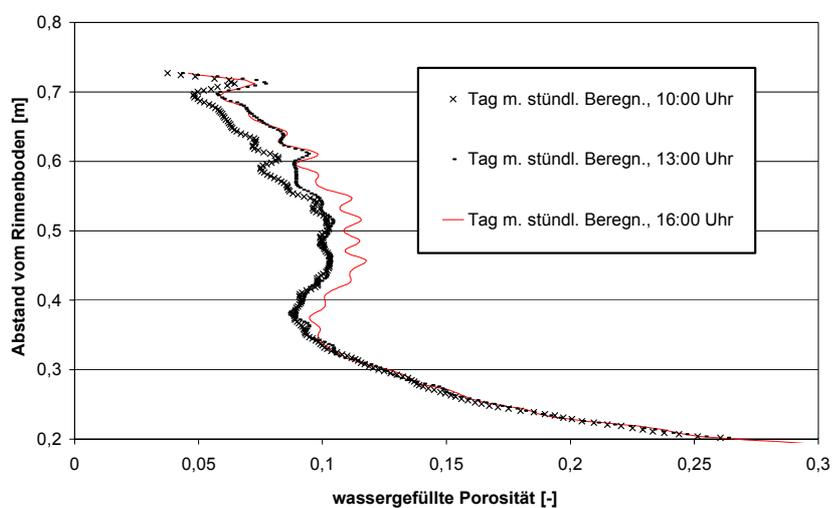


Abb. 5.16: Einfluß der stündlichen Beregnung auf die Wassergehaltsverteilung in der Versuchsrinne.

5.2.2 Rinnenversuch mit Mittelsand und Lößlehmauflage

Die während dieses Rinnenversuchs beobachteten zeitlichen und räumlichen Variationen der o-Xylol-Konzentrationen entsprachen weitestgehend den im Abschnitt 5.2.1 gemachten Ausführungen (Tab. 5.1, Tab. 5.4). Die einzigen Ausnahmen bildeten die Bodenluftproben aus den obersten, in den Lößlehm eingebauten Probenahmestellen. Sie wiesen entgegen dem Trend der Konzentrationsabnahme mit zunehmender vertikaler Entfernung vom Wasserspiegel vielfach deutlich höhere o-Xylol-Konzentrationen auf als die aus den 0,1 m tiefer gelegenen, in den Mittelsand eingebauten Probenahmestellen entnommenen Luftproben (Tab. 5.4).

Tab. 5.4: O-Xylol Verteilung in der mit Mittelsand und Lößlehm gefüllten Rinne.

x [m]	y [m]	6. Tag		13. Tag		20. Tag		27. Tag		35. Tag		42. Tag		49. Tag		56. Tag		63. Tag		70. Tag	
		C [mg·m ⁻³]																			
Rinnenlauf																					
	0,20	174.205	171.964	178.139	170.388	172.248	175.762	171.866	173.446	176.195	171.504										
	0,20	21	66	93	79	114	112	112	112	118	133										
	0,20	n.b.	13	43	57	61	82	85	78	95	96										
	0,20	n.b.	27	80	102	115	118	129	133	151	135										
	0,20	8	52	140	151	135	174	230	218	227	230										
	0,20	48	418	766	930	1.063	1.106	1.182	1.165	1.021	1.176										
	0,20	n.b.	n.b.	n.b.	163.091	159.973	n.b.	n.b.	n.b.	145.743	n.b.										
	0,35	11	35	51	48	63	63	59	50	51	54										
	0,35	2	12	40	56	64	74	83	85	83	89										
	0,35	n.b.	24	69	37	94	85	100	114	107	125										
	0,35	8	44	134	146	113	157	207	200	194	226										
	0,35	n.b.	n.b.	811	941	1.085	1.178	1.249	1.192	1.194	1.240										
	0,35	n.b.	n.b.	n.b.	170.270	168.311	168.073	n.b.	169.488	168.300	166.403										
	0,50	14	123	155	101	169	121	168	74	76	96										
	0,50	2	17	46	58	67	75	87	80	85	95										
	0,50	4	11	58	67	85	103	101	126	88	111										
	0,50	7	54	126	133	120	160	212	227	211	216										
	0,50	35	272	727	878	1.049	1.004	1.162	1.182	1.150	1.165										
	0,50	n.b.	n.b.	n.b.	163.816	165.754	166.285	163.919	164.302	165.414	164.224										
Rinnenablauf																					
		102.452	121.653	136.828	142.015	142.673	142.095	143.722	149.274	142.719	140.120										

x: horizontaler Abstand vom Rinnenlauf, y: vertikaler Abstand vom Rinnenboden, n.b.: nicht bestimmt, ■: Meßstellen im Lößlehm

5.2 Laboruntersuchungen

Dieser Sachverhalt kann auf die unterschiedlichen transportsensitiven Eigenschaften des eingebauten Mittelsandes und Lößlehms zurückgeführt werden. So besitzt beispielsweise der Lößlehm aufgrund seines höheren Tongehaltes ein im Vergleich zum Mittelsand wesentlich höheres Wasserbindevermögen, da der Anteil wasserhaltender Poren ebenso wie die wasseradsorbierende Oberfläche mit dem Tongehalt von Böden wächst (JASMUND & LAGALY 1993). Dies ist auch der Grund für die in der Lößlehmschicht gemessenen hohen Werte für die wassergefüllte Porosität n_w (Abb. 4.9, Tab. 5.5). Bedingt durch den hohen Wassergehalt weist der Lößlehm trotz der hohen totalen Porosität n_t von 0,47 im Durchschnitt um 0,1 geringere Werte für die luftgefüllte Porosität n_g auf als die 0,1 m tiefer, im Mittelsand genommenen Stechzylinderproben (Tab. 5.5).

Tab. 5.5: Trockendichte ρ , totale Porosität n_t sowie wasser- und luftgefüllte Porosität n_w bzw. n_g des in die Rinne eingebauten Lößlehms bzw. Mittelsandes.

x [m]	y [m]	ρ [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	n_t [-]	n_w [-]	n_g [-]	
0,20	0,05	$1,44\cdot 10^{-3}$	0,47	0,18	0,29	Lößlehm
0,35	0,05	$1,45\cdot 10^{-3}$	0,46	0,19	0,28	
0,50	0,06	$1,49\cdot 10^{-3}$	0,45	0,19	0,26	
0,20	0,12	$1,43\cdot 10^{-3}$	0,47	0,18	0,30	
0,35	0,12	$1,44\cdot 10^{-3}$	0,47	0,18	0,29	
0,50	0,11	$1,43\cdot 10^{-3}$	0,47	0,18	0,30	
0,20	0,22	$1,51\cdot 10^{-3}$	0,43	0,03	0,40	Mittelsand
0,35	0,22	$1,53\cdot 10^{-3}$	0,42	0,03	0,39	
0,50	0,22	$1,51\cdot 10^{-3}$	0,43	0,03	0,40	
0,20	0,30	$1,50\cdot 10^{-3}$	0,43	0,04	0,39	
0,35	0,30	$1,47\cdot 10^{-3}$	0,44	0,05	0,40	
0,50	0,30	$1,46\cdot 10^{-3}$	0,45	0,05	0,40	
0,20	0,38	$1,54\cdot 10^{-3}$	0,42	0,06	0,36	
0,35	0,38	$1,44\cdot 10^{-3}$	0,46	0,07	0,39	
0,50	0,39	$1,44\cdot 10^{-3}$	0,46	0,08	0,38	
0,20	0,47	$1,49\cdot 10^{-3}$	0,44	0,12	0,32	
0,35	0,47	$1,49\cdot 10^{-3}$	0,44	0,11	0,33	
0,50	0,48	$1,49\cdot 10^{-3}$	0,44	0,13	0,31	

Aufgrund des geringeren luftgefüllten Porenanteils ist die Diffusion von o-Xylol-Molekülen in der Lößlehmschicht im Vergleich zum Mittelsand behindert. Von der Lößlehmschicht geht somit in Bezug auf den Ausgasungsprozess ein Aufstauereffekt aus, der als Ursache für die hohen o-Xylol-Konzentrationen in der Porenluft des Lößlehms in der Nähe des Übergangsbereiches zum Mittelsand herangezogen werden kann.

Neben dem Feinkornanteil beeinflusst auch die mineralische Zusammensetzung des Einbaumaterials das Transportverhalten gegenüber o-Xylol. Der Mittelsand besteht zu rund 91 Gew. % aus im Hinblick auf o-Xylol praktisch vollständig inertem Quarz (Tab. 4.1). Der durchschnittliche Gehalt an Schichtsilikaten, die im Vergleich zu vielen anderen Mineralen hinsichtlich neutraler organischer Moleküle ein höheres Sorptionsvermögen aufweisen (Abschnitt 2.1.4.2), liegt unter 5 Gew. % (SCHNELL 2000). Demgegenüber besitzt der Lößlehm einen Schichtsilikatgehalt von rund 35 Gew. % (Tab. 5.6).

Tab. 5.6: Mineralbestand des Lößlehms.

Mineral	Massenanteil [Gew. %]
Quarz	40
Calcit	12,5
Dolomit	6,5
Feldspat	5
Kaolinit	5
Illit	15
Chlorit	10
Smektit	5

Wichtiger als die mineralische Zusammensetzung ist der Gehalt an **organisch gebundenem Kohlenstoff** für das Sorptionsverhalten von Böden gegenüber unpolaren organischen Verbindungen (Abschnitt 2.1.4.2). Der organische Kohlenstoffgehalt des Mittelsandes ist mit $0,2 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{kg}^{-1}$ vernachlässigbar gering (Abschnitt 5.2.1). Im Gegensatz hierzu wurde für den Lößlehm bei einem gemessenen Gesamtkohlenstoffgehalt von rund $26,8 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ein durchschnittlicher Gehalt an organisch gebundenen Kohlenstoff von $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{kg}^{-1}$ bestimmt. Unter Verwendung dieses f_{oc} -Wertes und des von KOPINKE et al. (1995) für Sedimente und o-Xylol bei 20 °C bestimmten K_{oc} -Wertes von $210 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ (Tab. 2.3) erhält man nach Gleichung (2.26) für o-Xylol einen K_d -Wert des Lößlehms von $2,10 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. Obwohl dieser K_d -Wert einzig auf der Grundlage des Organikgehaltes des Lößlehms und ohne Einbeziehung eines potentiellen Sorptionsvermögens von Tonmineralen

5.2 Laboruntersuchungen

näherungsweise berechnet worden ist, zeigt er eine sehr gute Übereinstimmung zum anhand der Steigung der mittels Batchexperimenten ermittelten Sorptionsisotherme bestimmtem K_d -Wert von $1,88 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ (Abb. 5.17).

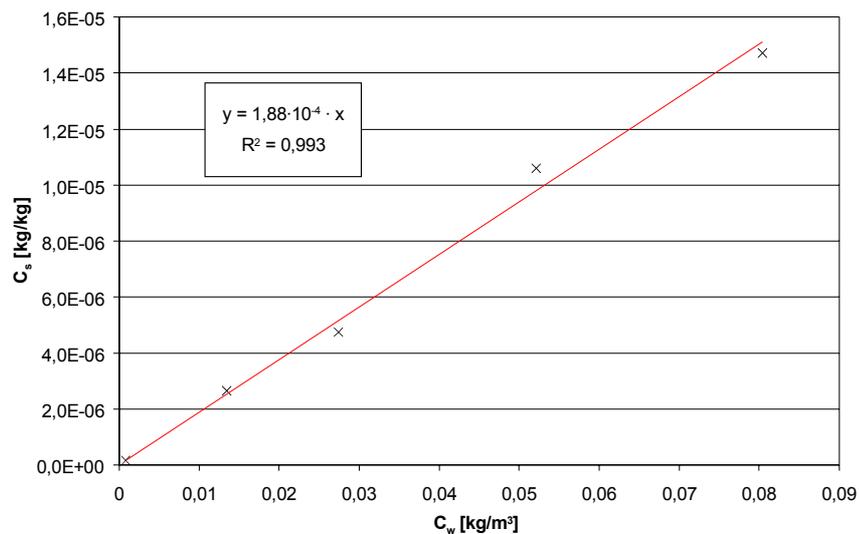


Abb. 5.17: Batchversuch mit Lößlehm.

Auf der Basis des im Labor für den Lößlehm eruierten K_d -Wertes ergibt sich für die stationäre Versuchsphase eine Verteilung der unter Einbeziehung der Meßwerte berechneten Gesamtkonzentration (Abschnitt 4.2.3, Gleichung 4.1) von o-Xylol in der mit Lößlehm und Mittelsand gefüllten Rinne wie sie in Abb. 5.18 dargestellt ist. Aus dieser Abbildung geht die schon angesprochene, im Vergleich zum oberen Bereich des Mittelsandes höhere o-Xylol-Konzentration im Lößlehm deutlich hervor. Die Verteilung der Gesamtkonzentration von o-Xylol im unteren Teil der Rinne stimmt weitestgehend mit der im Mittelsand ohne Lößlehmauflage überein (Abb. 5.13, Abb. 5.18).

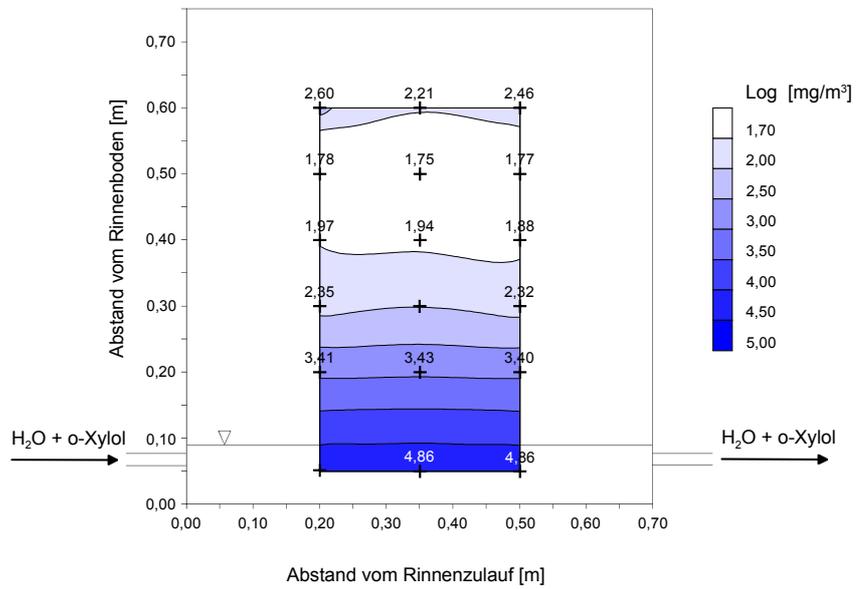


Abb. 5.18: Verteilung der Gesamtkonzentration von o-Xylole in der mit Mittelsand und Lößlehm gefüllten Rinne am 70. Tag nach Versuchsbeginn.

5.3 Numerische Modellierung

5.3.1 Simulation des Stofftransports im Mittelsand

Die im Zuge der numerischen Simulation S1-1 (Tab. 4.4) nach jedem Zeitschritt für die jeweilige Gitterzelle ausgegebene Partikelanzahl läßt sich nicht direkt mit den im Labor für die entsprechende Position innerhalb der Rinne bestimmten Meßwerten vergleichen. Um einen Vergleich dennoch vornehmen zu können, wurden sowohl die numerisch ermittelten als auch die im Labor gemessenen Werte normiert. Hierzu wurde die für die jeweilige Gitterzelle ausgegebene Partikelanzahl durch die Fläche der Zelle und die Partikeldichte der Quelle dividiert. Ferner wurden die Laborwerte in Gesamtkonzentrationen C_t umgerechnet (Abschnitt 5.2.1) und auf die o-Xylol-Konzentration am Rinneinzulauf C_o bezogen. Die auf diese Weise normierten Simulations- und Analysenergebnisse zeigten eine analoge zeitliche und räumliche Variation. Die gute Übereinstimmung zwischen der simulierten und der meßtechnisch bestimmten, vertikalen Schadstoffverteilung wird anhand der Abb. 5.19 deutlich.

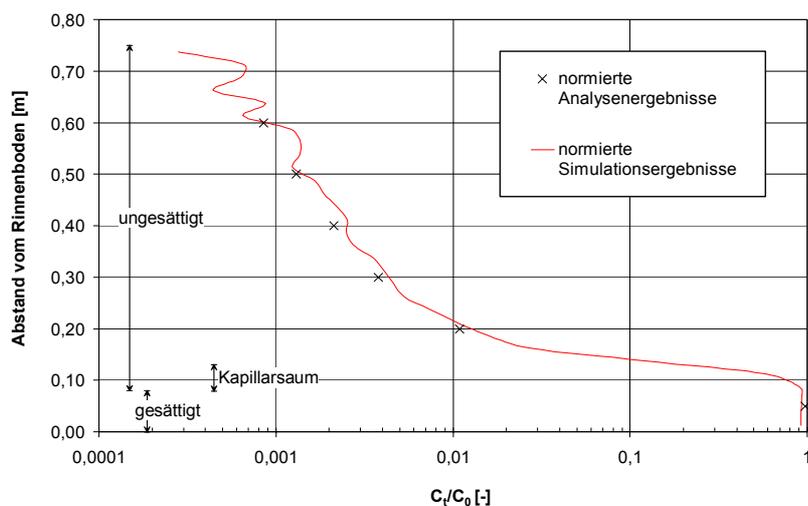


Abb. 5.19: Vergleich zwischen der simulierten und der meßtechnisch bestimmten, vertikalen Schadstoffverteilung am 68. Tag nach Beginn der o-Xylol-Einleitung.

Das mit wachsendem Abstand von der gesättigten Zone zunehmende Oszillieren der normierten Simulationsergebnisse (Abb. 5.19) resultiert aus einer nach

oben hin abnehmenden Partikeldichte und einer dadurch bedingten Verschlechterung der Statistik.

Aufgrund der Konformität der Simulations- und Analysenergebnisse ist davon auszugehen, daß das numerische Modell YACPIM für homogene, isotrope Untergründe zu einer zuverlässigen Wiedergabe des Stofftransports aus dem Grundwasser in die ungesättigte Zone in der Lage ist.

Ferner werden durch diese Übereinstimmung die im Abschnitt 5.2.1 gemachten Ausführungen bezüglich der in der Rinne ablaufenden Transportprozesse untermauert und die Beträge der transportsensitiven Parameter in ihrer Korrektheit bestätigt.

Der Einfluß ausgewählter transportsensitiver Parameter auf den Ausgasungsprozeß und der sich daraus ergebenden Schadstoffverteilung im Untergrund wurde im Rahmen einer Sensitivitätsanalyse quantifiziert.

Der Sensitivitätsanalyse zufolge konnte eine Abhängigkeit des prozentualen Anteiles der den simulierten Bereich (Abb. 4.7) in y-Richtung verlassenden Partikel (OUTY) von der **Abstandsgeschwindigkeit** v beobachtet werden. Gemäß der Simulation unter Verwendung einer dem Rinnenversuch entsprechenden Abstandsgeschwindigkeit von $7,52 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ($\approx 0,65 \text{ m} \cdot \text{d}^{-1}$, S1-1) beträgt OUTY unter quasistationären Verhältnissen 1,0 %. Dieser Plateauwert von OUTY steigt bei einer Abstandsgeschwindigkeit von $1,16 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ($\approx 0,1 \text{ m} \cdot \text{d}^{-1}$, S1-2) auf 5,6 % an bzw. sinkt bei einer Abstandsgeschwindigkeit von $1,16 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ($\approx 1,0 \text{ m} \cdot \text{d}^{-1}$, S1-3) auf 0,7 % ab. Die Abnahme von OUTY mit zunehmender Abstandsgeschwindigkeit resultiert aus einer mit der Abstandsgeschwindigkeit gekoppelten Zunahme der den simulierten Bereich pro Zeiteinheit in x-Richtung verlassenden Partikel. Der Absolutwert der den simulierten Bereich in y-Richtung verlassenden Partikel ist allerdings keine Funktion der Abstandsgeschwindigkeit. Das gleiche gilt auch für die quasistationäre, vertikale Verteilung der normierten Simulationsergebnisse, wobei berücksichtigt werden muß, daß die Zeit, die zur Einstellung des quasistationären Zustandes benötigt wird, mit abnehmender Abstandsgeschwindigkeit zunimmt.

Desweiteren wurde im Rahmen der Sensitivitätsanalyse der Einfluß der **Wassergehaltsverteilung** des Untergrundes auf den Ausgasungsprozeß in Form variierender **Van Genuchten Parameter** α untersucht. Wie man anhand der Abb. 5.20 erkennen kann, führt eine Abnahme des Van Genuchten Parameters α zu einer Zunahme der Mächtigkeit des Kapillarsaums sowie zu einer Abflachung des sigmoidalen Verlaufs der Wassergehaltsverteilung.

5.3 Numerische Modellierung

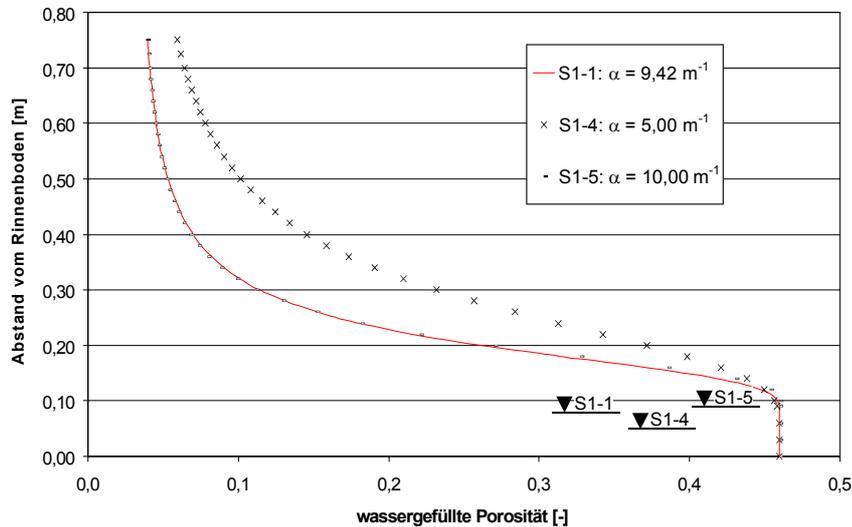


Abb. 5.20: Einfluß des Van Genuchten Parameters α auf den sigmoidalen Verlauf des Wassergehaltes.

Durch die damit verbundene Erhöhung der wassergefüllten Porosität (Abb. 5.20) kommt es wiederum zu einer Verringerung des effektiven Diffusionskoeffizienten (Abb. 5.21, Gleichung 2.8 bzw. Gleichung 4.4) und somit zu einer Drosselung des Ausgasungsprozesses.

Die Überlegungen bezüglich der Auswirkung unterschiedlicher Van Genuchten Parameter α auf den Ausgasungsprozeß konnten durch die Sensitivitätsanalyse insoweit bestätigt werden, als die Simulation mit einem α von $5,00 \text{ m}^{-1}$ (S 1-4) für quasistationäre Verhältnisse ein OUTY von 0,6 % lieferte, während mit einem α von $10,00 \text{ m}^{-1}$ (S 1-5) für quasistationäre Verhältnisse ein OUTY von 3,6 % erhalten wurde. Zudem ließ sich mit zunehmendem α ein Anstieg der normierten Partikelkonzentration in der ungesättigten Zone beobachten (Abb. 5.22).

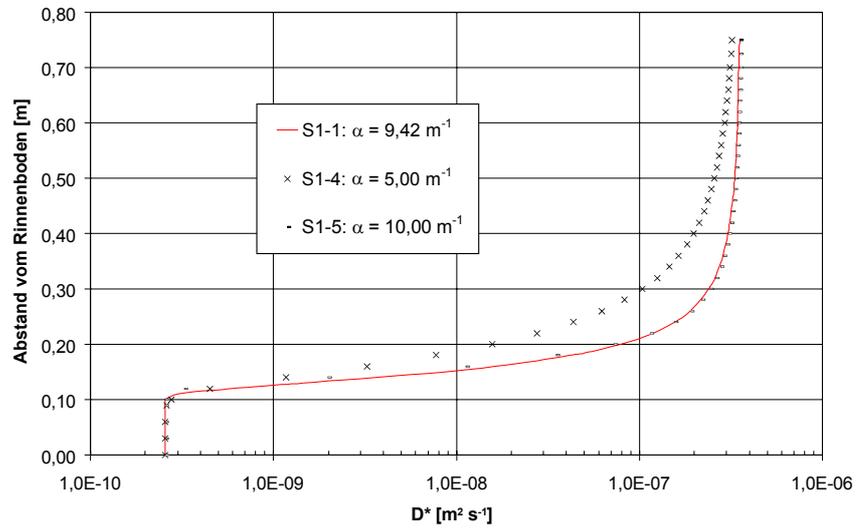


Abb. 5.21: Abhängigkeit des effektiven Diffusionskoeffizienten vom Van Genuchten Parameter α .

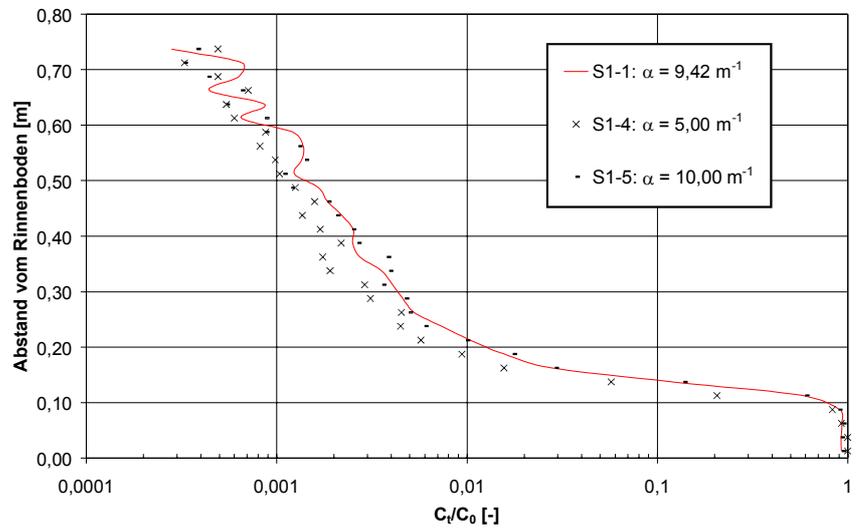


Abb. 5.22: Einfluß der Wassergehaltsverteilung auf die stationäre vertikale Verteilung der normierten Simulationsergebnisse.

5.3 Numerische Modellierung

Besonders stark wirkten sich Variationen des K_d -Wertes auf die normierte Partikelkonzentration aus (Abb. 5.23). Während sich die Partikel bei einem simulierten Stofftransport mit einem K_d -Wert von $0 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ (S1-1) nur im luft- und wassergefüllten Porenraum befinden, kann bei einem K_d -Wert $> 0 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ ein dem Sorptionskoeffizienten entsprechender Anteil der Partikel in an der Feststoffmatrix sorbierter Form vorliegen, wodurch es unter quasi-stationären Verhältnissen mit zunehmendem K_d -Wert zu einer Zunahme der normierten Partikelkonzentration kommt. Dieser quasistationäre Zustand wird infolge des retardierenden Effektes der Sorption auf den Stofftransport mit zunehmendem K_d -Wert später erreicht, ist dieser Zustand jedoch erreicht, wirkt sich der K_d -Wert sowohl auf den prozentualen Anteil der den simulierten Bereich in y-Richtung verlassenden Partikel als auch auf den Absolutwert von OUTY nicht aus.

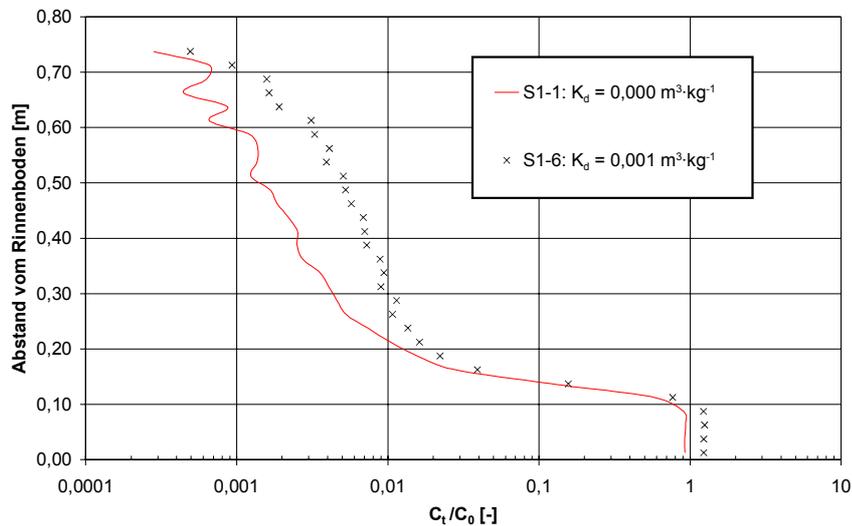


Abb. 5.23: Einfluß des K_d -Wertes auf die vertikale Verteilung der normierten Simulationsergebnisse am 68. Tag nach Beginn der o-Xylol-Einleitung.

5.3.2 Simulation des Stofftransports im Mittelsand mit Lößlehmauflage

Die normierten Ergebnisse der Simulation des Stofftransports im Mittelsand mit Lößlehmauflage (S2, Tab. 4.6) zeigten einen mit den in Gesamtkonzentrationen C_t umgerechneten und auf die o-Xylol-Konzentration am Rinnenzulauf C_o bezogen Laborwerten weitestgehend übereinstimmenden zeitlichen und räumlichen Verlauf. Wie allerdings aus Abb. 5.24 hervorgeht, weisen die normierten Analysenergebnisse größere Beträge auf als die entsprechenden Simulationsergebnisse. Diese Diskrepanz war während des gesamten Versuchszeitraums in unterschiedlich starker Ausprägung festzustellen und kann auf eine im Vergleich zu der im Rahmen der numerischen Simulation angenommenen Temperatur von 20 °C um teilweise bis zu 4 °C höhere Labortemperatur zurückgeführt werden.

Die höhere Labortemperatur bewirkt über einen Anstieg des Henry-Koeffizientens (Abschnitt 2.1.4.3) eine Verschiebung des dynamischen Phasen-Gleichgewichtes zugunsten der gasförmigen Phase wodurch wiederum die o-Xylol-Konzentration in der Porenluft ansteigen.

Ferner führt eine höhere Temperatur über die Temperaturabhängigkeit des freien Diffusionskoeffizienten D^f (Abschnitt 2.1.1) zu einem zusätzlichen Anstieg der o-Xylol-Konzentration in der Porenluft.

Die zeitweilig deutlich erhöhte Labortemperatur während des Rinnenversuchs mit Mittelsand und Lößlehmauflage äußerte sich nicht nur in den im Vergleich zu den Simulationsergebnissen zu hohen Werten der Analysenergebnisse, sondern auch als Folge der Temperaturabhängigkeit der Wasserlöslichkeit (Abschnitt 2.1.4.1) in den gegenüber dem ersten Rinnenversuch teilweise erhöhten o-Xylol-Konzentration am Rinnenzulauf C_o (Tab. 5.4).

Abgesehen von den angesprochenen, auf Thermostatisierungsprobleme zurückführbaren zu hohen Beträge der Meßwerte, stimmte der simulierte zeitliche und räumliche Verlauf der Schadstoffverteilung gut mit dem im Laborversuch beobachteten überein. Es kann somit auch für Untergründe mit vertikalen Heterogenitäten von einer korrekten Wiedergabe des Stofftransports aus dem Grundwasser in die ungesättigte Zone durch das numerische Modell YACPIM ausgegangen werden.

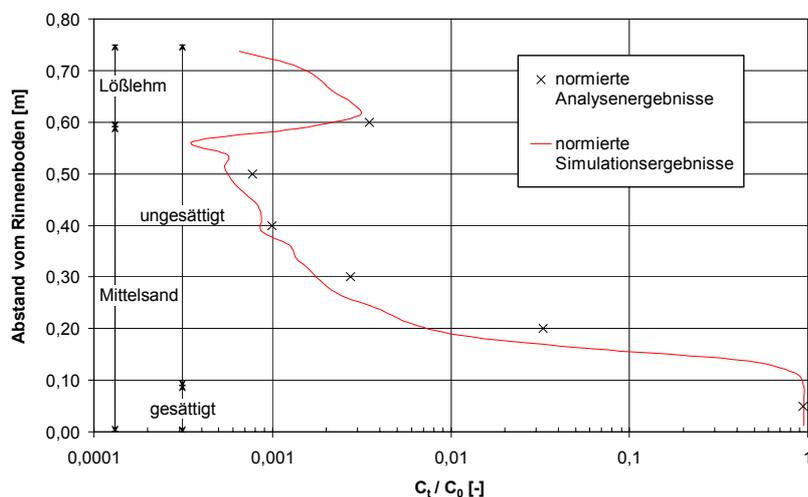


Abb. 5.24: Vergleich zwischen der simulierten und der meßtechnisch bestimmten, vertikalen Schadstoffverteilung am 70. Tag nach Beginn der o-Xylol-Einleitung (WEBER et al. 1999).

5.3.3 Simulation des Stofftransports im Untersuchungsgebiet

Im Rahmen der Simulation des Stofftransportes entlang der Transekte im Untersuchungsgebiet mußten aus modelltechnischen Gründen gewisse Vereinfachungen vorgenommen werden (Abschnitt 4.3.2.3).

Da das numerische Modell YACPIM keine horizontalen Heterogenitäten des Untergrundes berücksichtigen kann, wurde für die Simulation ein über die gesamte Länge der Transekte konstanter geologischer Aufbau des Untergrundes sowie ein gleichbleibender vertikaler Verlauf der vertikalen Wassergehaltsverteilung angenommen. Veränderungen in der Abfolge und Mächtigkeit der einzelnen geologischen Schichten und einer damit gekoppelten horizontalen Variation der Wassergehaltsverteilung wie sie im Untergrund des Untersuchungsgebietes entlang der Transekte (Abb. 3.2) beobachtet worden sind, wurden dementsprechend bei der Simulation nicht berücksichtigt.

Ferner ist das numerische Modell YACPIM beschränkt auf die Simulation eines zeitlich konstanten, horizontalen Schadstoffeintrags in ein zu Beginn unkontaminiertes System. Mehrere Schadensherde innerhalb des Grundwasserleiters mit zeitlich variierendem Schadstoffaustrag oder ein zusätzlicher Schadstoffeintrag aus der ungesättigten Zone über das Sickerwasser ins

Grundwasser können in die Berechnung des Stofftransportes nicht mit einbezogen werden.

Desweiteren wurde für die Simulation in stark vereinfachender Weise angenommen, daß die physikochemischen Eigenschaften des mit einem Schadstoffcocktail belasteten, teilweise hoch mineralisierten Grundwassers des Untersuchungsgebietes (Abschnitt 5.1.1) denen einer wäßrigen o-Xylol-Lösung entsprechen.

Der im Untergrund des Untersuchungsgebietes nachgewiesene mikrobiologische BTEX-Abbau (Abschnitt 5.1.1, 5.1.2) wurde ebenfalls nicht in die Simulation implementiert.

Zudem können mit dem numerischen Modell YACPIM keine Temperaturschwankungen innerhalb des diskretisierten Bereichs simuliert werden. Aus diesem Grund wurde im Rahmen der Simulation eine einheitliche Untergrundtemperatur von 20 °C verwendet, obwohl im Zeitraum vom 02.07.1997 bis 24.09.1997 die im Bereich der Transekte B50 bis B41 gemessenen Untergrundtemperaturen bei 0,50 m u. GOK zwischen 15,19 und 24,66 °C (Abschnitt 5.1.3) bzw. im Grundwasser zwischen 12,20 und 17,87 °C lagen.

Aufgrund der Vielzahl der bei der Simulation des Stofftransportes entlang der Transekte gemachten Vereinfachungen sind die Simulationsergebnisse nur als Anhaltswerte für die tatsächliche zeitliche und räumliche Entwicklung der Schadstoffausbreitung im Untergrund des Untersuchungsgebietes einzustufen. Abgesehen von den angesprochenen Simplifizierungen und unter der Voraussetzung der korrekten Wahl der übrigen Eingabeparameter ist jedoch wegen der erfolgreichen Validierung des numerischen Modells YACPIM sowohl für Untergründe mit homogenen, isotropen Aufbau (Abschnitt 5.3.1) als auch mit vertikalen Heterogenitäten (Abschnitt 5.3.2) von einer realitätsnahen Simulation des Stofftransportes aus dem Grundwasser in die ungesättigte Zone entlang der Transekte auszugehen.

Dieser Simulation zufolge beläuft sich der Beitrag der Volatilisation an der Schadstoffabnahme entlang der 50 m langen und bis in eine Tiefe von 10 m u. GOK reichenden Transekte unter quasistationären Verhältnissen auf nur 0,01 % (Abb. 5.25).

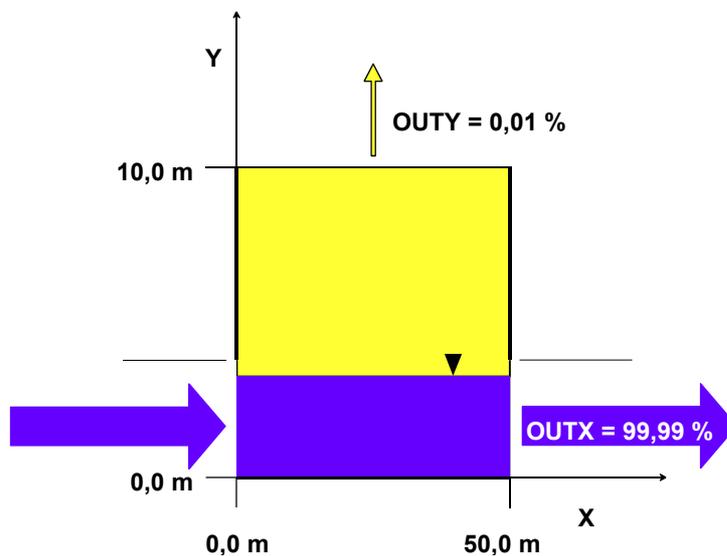


Abb. 5.25: Bilanzierung des Gasaustrags entlang der betrachteten Transekte im Untersuchungsgebiet 275 Jahre nach Beginn der Kontamination.

Der berechnete, geringe Gasaustrag entlang der Transekte steht im Einklang mit den in der Bodenluft gemessenen BEX-Konzentrationen in der Größenordnung von nur wenigen $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (Abschnitt 5.1.2) und ist, dem numerischen Modell zufolge, auf die geologische Struktur des Untergrundes im Untersuchungsgebiet zurückzuführen (WEBER et al. 1999, 2001). Aufgrund der sich im Hangenden der Neckarkiese anschließenden, sandig-schluffigen Auelehm-schicht ergibt sich ein Kapillarsaum von teilweise über 2 m Mächtigkeit und ein mit zunehmendem Abstand vom Wasserspiegel nur geringfügig abnehmender Wassergehalt des Bodens (Abb. 4.10). Da der freie aquatische Diffusionskoeffizient D_w^f um den Faktor 10.000 kleiner ist als der in Luft D_g^f (Tab. 2.1) wird durch eine hohe wassergefüllte Porosität der Stofftransport aus dem Grundwasser in die ungesättigte Zone und innerhalb der ungesättigten Zone erschwert und somit der Gasaustrag in die Atmosphärenluft verringert (Abschnitt 5.3.1).

6 ZUSAMMENFASSUNG

Um das Gefährdungspotential von in den Untergrund eingetragenen Schadstoffen abschätzen zu können, ist ein umfassendes Verständnis der entscheidenden Transport- und Transformationsprozesse erforderlich. Eine Umsetzung dieser Prozesse in Computer-Modelle ist insbesondere für die Prognose der Langzeitfolgen von Untergrundkontaminationen sinnvoll.

Das Verhalten leichtflüchtiger organischer Schadstoffe im Untergrund wurde im Rahmen dieser Arbeit anhand eines sich selbst überlassenen BTEX-Schadenfalls untersucht. Besonderes Interesse galt hierbei der Charakterisierung der dominierenden vertikalen Transportmechanismen des Schadstoffübergangs vom Grundwasser über den Kapillarsaum in die ungesättigte Zone und der Quantifizierung der durch Volatilisation bedingten Schadstoffabnahme entlang der Abstromfahne.

Hierzu wurde zunächst mittels umfangreicher Geländemessungen der Ist-Zustand im Untersuchungsgebiet aufgenommen:

Die im Grundwasser des Untersuchungsgebietes gemessenen BTEX-Konzentrationen ermöglichten die Lokalisierung einzelner Schadensherde und die räumliche Eingrenzung der Schadstofffahne. Ferner konnte anhand des Grundwasserchemismus ein mikrobieller BTEX-Abbau belegt und den einzelnen Zonen der Abstromfahne die terminalen Elektronenakzeptor-Prozesse zugeordnet werden. Da im Untersuchungszeitraum von dreieinhalb Jahren keine zeitlichen Variationen in der Grundwasserzusammensetzung auftraten, ist von einem dynamischen Gleichgewicht zwischen mikrobiellem Abbau, Volatilisation, Sorption und Zustrom aus den Schadensherden herausgelöster BTEX im Untersuchungsgebiet auszugehen.

Trotz der relativ hohen BTEX-Konzentrationen im Grundwasser von bis zu $25 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ wurden in der Bodenluft selbst im Bereich des Schadensherdes nur Konzentrationen an Benzol, Ethylbenzol und Xylol in einer Größenordnung von wenigen $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ gemessen. Der enorme Konzentrationsunterschied zwischen der gesättigten und ungesättigten Zone kann auf eine geringe Volatilisationsrate bedingt durch den geologischen Aufbau und die daraus resultierende Wassergehaltsverteilung des Untergrundes zurückgeführt werden. Darüber hinaus kann ein verstärkter mikrobieller Abbau aus dem Kapillarsaum in die ungesättigte Zone übertretender BTEX-Moleküle (LAHVIS et al. 1999) zu einer weiteren Erniedrigung der Schadstoffkonzentrationen in der Bodenluft beitragen. Dies wird durch erhöhte Kohlendioxidkonzentrationen in der Bodenluft im Bereich kontaminierten Grundwassers bestätigt.

Desweiteren fiel auf, daß die Konzentrationen an Benzol, Ethylbenzol und Xylol in der Bodenluft mit zunehmendem Abstand vom Grundwasserspiegel deutlich abnahmen. Dies weist auf einen Ursprung der BTEX-Kontamination in tieferliegenden Horizonten des Untergrundes und einen vertikalen, zur Geländeoberkante gerichteten, diffusionsgesteuerten Transportprozess der Schadstoffe hin.

Die Messungen der Bodenfeuchte ergaben in Bereichen, in denen die sandig-schluffige Auelehmschicht im Hangenden des quartäre Neckarkies-Grundwasserleiters nicht durch anthropogene Auffüllung ersetzt wurde, Mächtigkeiten des Kapillarsaums von örtlich deutlich mehr als 2 m und mit zunehmendem Abstand vom Grundwasserspiegel nur langsam abnehmende Bodenfeuchtegehalte. Zeitliche Bodenfeuchteschwankungen im obersten Bereich des Untergrundes konnten auf Niederschlagsereignisse bzw. Phasen längerer Trockenheit zurückgeführt werden. Unterhalb des direkten Einflußbereiches von Niederschlag und Evapotranspiration ließen sich Abweichungen von der theoretisch zu erwartenden, vertikalen Wassergehaltsverteilung für homogene Böden nach VAN GENUCHTEN (1980) mit Veränderungen in der Korngrößenzusammensetzung des Untergrundes korrelieren.

Parallel zu den Geländemessungen wurden Massentransferuntersuchungen unter kontrollierten Bedingungen im Labor durchgeführt. Hierzu wurde in einem ersten Versuch ausschließlich Mittelsand als Untersuchungsmaterial in eine Versuchsrinne eingebracht. Für einen späteren Versuch wurde, um den Einfluß vertikaler Heterogenitäten im Untergrund auf den Ausgasungsprozess untersuchen zu können, Mittelsand mit einer Lößlehmauflage als Rinneneinbaumaterial gewählt. Nach erfolgtem Einbau wurde der untere Bereich der Rinne mit o-Xylol gesättigtem Wasser durchströmt und die o-Xylol-Konzentrationen im Wasser und in der Porenluft des jeweiligen Einbaumaterials regelmäßig gemessen. Anhand der zeitlichen und räumlichen Variation der gemessenen o-Xylol-Konzentrationen konnten die dominierenden vertikalen Transportmechanismen des Schadstoffübergangs vom Grundwasser über den Kapillarsaum in die ungesättigte Zone und ihre Einflußfaktoren charakterisiert werden. Abgesehen von den Transporteigenschaften der betrachteten volatilen Substanz stellten sich erwartungsgemäß der luftgefüllte Porenraum, der Wassergehalt sowie die vertikale Wassergehaltsverteilung und das Sorptionsvermögen des Untergrundes als die Parameter heraus, die die o-Xylol-Konzentrationsverteilung in der Versuchsrinne am stärksten beeinflussen.

Zusätzlich zu den Massentransferuntersuchungen unter Verwendung von Einbaumaterialien mit stationärer Wassergehaltsverteilung wurde der Einfluß von Niederschlagsereignissen auf den Schadstoffübergang von der gesättigten

in die ungesättigte Zone untersucht. Zu diesem Zweck wurde nach Erreichen einer quasistationären o-Xylol Konzentrationsverteilung in der ausschließlich mit Mittelsand gefüllten und bisher unter stationärer Wassergehaltsverteilung betriebenen Rinne die Oberfläche des Einbaumaterials mehrfach berechnet. Die Experimente zeigten, daß es durch die Berechnung zu einem kontinuierlichen Abfall der o-Xylol-Konzentration in der Rinne kommt. Dieser beobachtete Konzentrationsabfall läßt sich auf Verdünnungseffekte sowie auf eine Verschiebung des dynamischen Phasen-Gleichgewichts zugunsten der wäßrigen Phase zurückzuführen.

Die im Labor bei stationärer Wassergehaltsverteilung im jeweiligen Einbaumaterial beobachtete o-Xylol-Ausbreitung wurde zur Validierung des im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelten, zweidimensionalen Particle-Tracking Advektions-Diffusions Modells YACPIM herangezogen. Aufgrund der guten Übereinstimmung zwischen der simulierten und der im Rahmen der beiden Laborversuche bestimmten o-Xylol-Konzentrationsverteilung sowohl in ihrer zeitlichen als auch räumlichen Entwicklung ist von einer zuverlässigen Wiedergabe des Stofftransports aus dem Grundwasser in die ungesättigte Zone durch das numerische Modell YACPIM sowohl für Untergründe mit homogenen, isotropen Aufbau als auch mit vertikalen Heterogenitäten auszugehen.

Im Anschluß an die erfolgreiche Validierung des numerischen Modells YACPIM wurde mittels einer Sensitivitätsanalyse der Einfluß der wichtigsten Parameter auf die Phasenübergänge - Schadstoff-Bodenluft-Boden-Bodenwasser-Grundwasser - quantifiziert. Änderungen in der Wassergehaltsverteilung des Untergrundes zeigten die größte Auswirkung auf den Ausgasungsprozeß, während die Volatilisationsrate durch Variationen der Abstandsgeschwindigkeit des Grundwassers oder des K_d -Wertes des Untergrundmaterials nach Erreichen eines quasistationären Zustandes unverändert blieb.

Mit dem numerischen Modell YACPIM wurde ferner der Schadstofftransport entlang einer 50 m langen Transekte im Untersuchungsgebiet unter Verwendung der im Gelände bestimmten transportsensitiven Parameter simuliert. Dem Modell zufolge beträgt der Beitrag der Volatilisation an der Schadstoffabnahme in der sich selbst überlassenen Kontaminationsfahne des Untersuchungsgebietes auf der Strecke von 50 m unter quasistationären Verhältnissen nur 0,01 %. Dieser geringe Wert steht im Einklang mit den niedrigen, in der Bodenluft gemessenen Benzol-, Ethylbenzol- und Xylol-Konzentrationen und ist dem numerischen Modell zufolge durch die geologische Struktur und der daraus resultierenden Wassergehaltsverteilung des Untergrundes bedingt. Der

freie aquatische Diffusionskoeffizient D_w^f ist um den Faktor von rund 10.000 kleiner als der in Luft D_g^f . Somit erschweren der als Folge des sich im Hangenden des Neckarkies-Grundwasserleiters anschließenden, feinkörnigen Materials mächtig ausgebildete Kapillarsaum und mit zunehmendem Abstand vom Wasserspiegel nur geringfügig abnehmende wassergefüllte Porenanteil des Bodens den diffusionskontrollierten Stofftransport aus dem Grundwasser in die ungesättigte Zone sowie innerhalb der ungesättigten Zone und verringern damit den Gasaustrag in die Atmosphärenluft.

Simulationen mit dem Computer-Modell YACPIM zeigten, daß der Prozess der Volatilisation bei der Betrachtung des Stofftransports im Untergrund nicht grundsätzlich vernachlässigbar ist. So wurde für einen sandigen Untergrund und o-Xylol, einem semivolatilen Schadstoff, auf einer Strecke von nur $55 \cdot 10^{-2}$ m unter quasistationären Verhältnissen ein Beitrag der Volatilisation von deutlich über 1 % berechnet. Die Volatilisation stellt somit besonders für sandig/kiesige, durch leichtflüchtige Schadstoffe verunreinigte Untergründe einen nicht zu unterschätzenden Dekontaminationspfad da.

7 LITERATUR

- ABDUL, A.S.; GIBSON, T.L. & RAI, D.N. (1987): Statistical correlations for predicting the partition coefficient for nonpolar organic contaminants between aquifer organic carbon and water.- *Haz. Waste Haz. Water*, 4, S. 211-222; Washington.
- ALDENKORTT, D. (1997): Elektrokinetische Bodensanierung, Einsatzmöglichkeiten in schwermetallbelasteten Feinklastika.- unveröff. Dipl. Arb. Univ. Karlsruhe, Teil 1, 70 S.; Karlsruhe.
- ATKINS, P.W. (1990): *Physical Chemistry*.- 995 S., Oxford University Press, Oxford, Melbourne, Tokyo.
- BANERJEE, S. (1984): Solubility of organic mixtures in water.- *Environ. Sci. Technol.*, 18 (8), S. 587-591; Washington.
- BARRETT, M.H.; GIKAS, L. & LERNER, D.N. (1994): The effects of cosolutes and cosolvents on the adsorption of BTEX compounds from groundwater.- In: *Transport and Reactive Processes in Aquifers*, DRACOS & STAUFFER (eds.), S. 125-129, Balkema; Rotterdam.
- BEAR, J. (1972): *Dynamics of fluids in porous media*.- Dover Publ., New York.
- BEHLING, D. (2001): Strategien zur Weiterentwicklung der Altlastenvorsorge am Beispiel betrieblich genutzter Standorte.- In: *Boden und Altlasten Symposium 2001 – Vorsorgender Bodenschutz, Sanierung kontaminierter Standorte, Grundwassersanierung*. 21. und 22. Februar 2001; Berlin.
- BERTSCH, W. (1978): Die Koeffizienten der longitudinalen und transversalen hydrodynamischen Dispersion – ein Literaturüberblick.- *Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen*, 22 (2), S. 37-46; Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz.
- BLUMENSTOCK, M.; ZIMMERMANN, R.; SCHRAMM, K.-W., KAUNE, A.; NIKOLAI, U.; LENOIR, D. & KETTRUP, A. (1999): Estimation of the dioxin emission (PCDD/FI-TEQ) from the concentration of low chlorinated aromatic compounds in the flue and stack gas of a hazardous waste incinerator. – *J. Anal. Appl. Pyro.*, 49, S. 179-190; Amsterdam.
- BRANDSCH, N. (1998): Milieuparameter im Grundwasser einer BTEX-Abstromfahne.- unveröff. Dipl. Arb. Univ. Karlsruhe, Teil 1, 69 S.; Karlsruhe.

- BREGNARD, T.P.-A.; HOEHENER, P.; HAENER, A. & ZEYER, J. (1996): Degradation of weathered diesel fuel by microorganisms from a contaminated aquifer in aerobic and anaerobic microcosms.- *Environ. Toxicol. Chem.*, 15 (3), S. 299-307.
- BROOKS, G.T. (1972): Pathways of enzymatic degradation of pesticides.- In: *Environmental quality and safety*, COULSTON, F. & KORTE, F. (eds.), Bd.1, S. 106-164, Academic Press; New York, London.
- BÜCKER M. (1999): Numerische Modellierung zur Bilanzierung der Verflüchtigung organischer Schadstoffe aus dem Grundwasser.- unveröff. Dipl. Arb. Univ. Karlsruhe, 52 S.; Karlsruhe.
- CHIOU, C.T.; KILE, D.E. & MALCOLM, R.L. (1988): Sorption of vapors of some organic liquids on soil humic acid and its relation to partitioning of organic compounds in soil organic matter.- *Environ. Sci. Technol.*, 22 (3), S. 298-303; Washington.
- CHIOU, C.T.; PORTER, P.E.; & SCHMEDDING, D.W. (1983): Partition equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water.- *Environ. Sci. Technol.*, 17 (4), S. 227-231; Washington.
- CHIOU, C.T. & SHOUP, T.D. (1985): Soil sorption of organic vapors and effects of humidity on sorptiv mechanism and capacity.- *Environ. Sci. Technol.*, 19 (12), S. 1196-1200; Washington.
- CICCIOLI, P.; COOPER, W.T.; HAMMER, P.M. & HAYES, J.M. (1980): Organic solute-mineral surface interactions: A new method for the determination of groundwater velocities.- *Water Resources Research*, 16 (1), S. 217-223; Washington.
- COLLIN, M. & RASMUSON, A. (1988): A comparison of gas diffusivity models for unsaturated porous media.- *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 52 (6), S. 1559-1565; Ann Arbor.
- CURTIS, P.G.; REINHARD, M. & ROBERTS, P.V. (1986): Sorption of hydrophobic organic compounds by sediments.- In: *Geochemical processes at mineral surfaces*, DAVIS, J.A. & HAYES, K.F. (eds.), S. 191-216, American Chemical Society, Washington.
- DFG, DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT (1996): Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Mitteilung 32. MAK- und BAT-Werte-Liste 1996. Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen und Biologische Arbeitsstofftoleranzwerte. VCH Verlagsges., Weinheim.

- DIN 18 121-1 (1998): Baugrund, Untersuchung von Bodenproben: Wassergehalt; Bestimmung mittels Ofentrocknung.- Fachnormenausschuß Bauwesen (FNBau), 2 S., Beuth Verlag; Berlin.
- DIN 18 123 (1996): Baugrund, Untersuchung von Bodenproben: Bestimmung der Korngrößenverteilung.- Fachnormenausschuß Bauwesen (FNBau), 12 S., Beuth Verlag; Berlin.
- DIN 18 124 (1989): Baugrund, Versuche und Versuchsgeräte: Bestimmung der Korndichte; Kapillarpiknometer, Weithalspyknometer.- Normenausschuß Bauwesen (NABau), 5 S., Beuth Verlag; Berlin.
- DIN 18 128 (1990): Baugrund, Versuche und Versuchsgeräte: Bestimmung des Glühverlustes.- Normenausschuß Bauwesen (NABau), 3 S., Beuth Verlag; Berlin.
- DIN 38 404-6 (1984): Bestimmung der Redox-Spannung, Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C).- Normenausschuß Wasserwesen, 8 S., Beuth Verlag; Berlin.
- DIN 38 409-7 (1979): Bestimmung der Säure- und Basekapazität, Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H).- Normenausschuß Wasserwesen, 10 S., Beuth Verlag; Berlin.
- DIN 4022-1 (1987): Baugrund und Grundwasser; Benennen und Beschreiben von Boden und Fels; Schichtenverzeichnis für Untersuchungen und Bohrungen ohne durchgehende Gewinnung von gekernten Proben im Boden und im Fels.- Normenausschuß Bauwesen (NABau) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., 10 S.; Berlin (Beuth).
- DVWK - DEUTSCHER VEREIN FÜR WASSER UND KULTURBAU (1992): Entnahme und Untersuchungsumfang von Grundwasserproben: DK 556.32.001.5 Grundwasseruntersuchung, DK 543.3.053 Probenahme.- Regeln zur Wasserwirtschaft, 128, 36 S., Verlag Paul Parey; Hamburg, Berlin.
- DZOMBACK, D.A. & LUTHY, R.G. (1984): Estimating adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils.- *Soil Science*, 137 (5), S. 292-308; Baltimore.
- EDWARDS, E.A. & GRBIC-GALIC, D. (1992): Complete mineralization of benzene by aquifer microorganisms under strictly anaerobic conditions.- *Appl. Environ. Microbiol.*, 58 (8), S. 2663-2666; Washington.
- EDWARDS, E.A.; WILLS, L.E.; REINHARD, M. & GRBIC-GALIC, D. (1992): Anaerobic degradation of toluene and xylene by aquifer microorgan-

- isms under sulfate-reducing conditions.- *Appl. Environ. Microbiol.*, 58 (3), S. 794-800; Washington.
- EISWIRTH, M. (1995): Charakterisierung und Simulation des Schadstofftransports aus Abwasserkanälen und Mülldeponien. - *Schr. Angew. Geol. Karlsruhe*, Band 39, 258 S.; Karlsruhe.
- EISWIRTH, M.; HÖTZL, H.; REICHERT, B. & WEBER, K. (1998): Grundwasser- und Bodenluftuntersuchungen im Testfeld Süd.- *Grundwasser* 4/98, S. 151-158, Springer Verlag; Heidelberg.
- EUCKEN, A. & WICKE, E. (1959): *Grundriß der Physikalischen Chemie*. 10. Auflage. AkademischeVerlagsges., Leipzig.
- FETTER, C.W. (1999): *Contaminant Hydrology*.- Second Edition, Prentice Hall International, London.
- FICK, A. (1855): On liquid diffusion.- *Phil. Mag.*, 294 (X), S. 30-39; Cambridge.
- FREUNDLICH, H. (1926): *Colloid and capillary chemistry*.- 883 S., Methuen, London.
- FRICK, U (1993): Beurteilung der Diffusion im Grundwasser von Kristallinegesteinen. Ein Beitrag zur Kristallinstudie 1993; mit Anhängen von SKAGIUS, K. & ALEXANDER, W.R.- 84 S., Interner Bericht, Nationale Genossenschaft für die Lagerung radioaktiver Abfälle (NAGRA), Wettingen.
- FULLER, E.N.; SCHETTLER, P.D. & GIDDINGS, J.C. (1966): A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients.- *Ind. Eng. Chem.*, 58, S. 19-27; Washington.
- GEYER, O.F. & GWINNER, M.P. (1991): *Geologie von Baden-Württemberg*.- 4. Neubearb. Auflage, Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung; Stuttgart.
- GLA - GEOLOGISCHES LANDESAMT BADEN-WÜRTTEMBERG (1989): Hydrogeologisches Gutachten zur Verunreinigung des Untergrundes und des Grundwassers durch Gaswerksrückstände im Bereich des Erdgasspeichers auf dem Gelände der Technischen Werke Stuttgart (GK und TK 25, Blatt 7221 Stuttgart-SO). – unveröff. Gutachten; Stuttgart.
- GLA - GEOLOGISCHES LANDESAMT BADEN-WÜRTTEMBERG (1990): Hydrologische Untersuchung zur Abstromerkundung aus dem Bereich des

- ehemaligen Gaswerks der Technischen Werke Stuttgart (TWS) in Stuttgart-Gaisburg. – unveröff. Gutachten; Stuttgart.
- GLA - GEOLOGISCHES LANDESAMT BADEN-WÜRTTEMBERG (1992): Hydrogeologisches Gutachten zur Grundwasser-Abstromüberwachung der kontaminierten Bereiche im ehemaligen Gaswerksgelände. – unveröff. Gutachten; Stuttgart.
- GLA - GEOLOGISCHES LANDESAMT BADEN-WÜRTTEMBERG (1993): Mathematisches Grundwassermodell Gaswerk Gaisburg, Hydrologisches Gutachten zur Quantifizierung der Grundwassersituation im Bereich des Gaswerks Gaisburg und seiner Umgebung. – unveröff. Gutachten; Stuttgart.
- GOTTSCHALK, G. (1986): Bacterial Metabolism. Springer Verlag; New York.
- GRATHWOHL, P. (1989): Verteilung unpolarer organischer Verbindungen in der wasserungesättigten Bodenzone am Beispiel leichtflüchtiger aliphatischer Chlorkohlenwasserstoffe: Modellversuche.- Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten, Reihe C, 1, 102 S; Tübingen.
- GRATHWOHL, P. (1998): Diffusion in natural porous media: Contaminant transport, sorption/desorption and dissolution kinetics.- Kluwer Academic Publishers; London.
- GRIFFIN, R.A. & CHIAN, E.S.K. (1980): Attenuation of watersoluble polychlorinated biphenyls by earth materials.- Environmental Geology Note 86, Illinois State Geological Survey.
- HAYDUK, W. & LAUDIE, H. (1974): Prediction of diffusion coefficients for nonelectrolytes in dilute aqueous solutions.- American Institute of Chemical Engineering Journal, 20 (3), S.611-615; New York.
- HAZEN, A. (1893): Some physical properties of sands and gravels with special reference to their use in filtration.- Ann. Rep. Mass. State Bd. Health, 24, S. 541-556; Boston.
- HENRY, D.C. (1922): A kinetic theory of adsorption.- Phil. Mag., 44 (6), S. 689-705; Cambridge.
- HENRY, W. (1803): Experiments on the quantity of gases adsorbed by water, at different temperatures and under different pressures.- Phil. Transactions, 1, S. 29-42.
- HERFORD, M.; PTAK, T.; HÜMMER, O.; TEUTSCH, G. & DAHMKE, A. (1998): Testfeld Süd: Einrichtung der Testfeldinfrastruktur und Erkundung

- hydraulisch-hydrogeochemischer Parameter des Grundwasserleiters.-
Grundwasser, 4 (3), S. 175-182, Springer; Berlin, Heidelberg.
- HERFORT, M.; PTAK, T.; LIEDL, R. & TEUTSCH, G. (1999): Das Gaswerk
Gaisburg als Testfeld eines DFG-Forschungsprojektes.- Schriftreihe
des Amtes für Umweltschutz, 4/1999: 130-152, Stuttgart.
- HERFORT, M. (2000): Reactive Transport of Organic Compounds within a
Heterogeneous Porous Aquifer.- Dissertation, Universität Tübingen,
Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA), Reihe C, Nr. 54, 76
S., Attempto; Tübingen.
- HESKE, C. (1998): Erfassung kurzzeitiger Schwankungen im Bodenlufthaus-
halt über BTEX-Abstromfahne.- unveröff. Dipl. Arb. Univ. Karlsru-
he, Teil 1, 74 S.; Karlsruhe.
- HODSON, J. & WILLIAMS, N.A. (1988): The estimation of the adsorption coef-
ficient (K_{oc}) for soils by high performance liquid chromatography.-
Chemosphere, 17, S. 67-77; Oxford.
- HOWARD, P.H. (1990): Handbook of environmental fate and exposure data
for organic chemicals. Volume II, Solvents, Lewis Publ.; Chelsea,
MI, USA.
- HÜBNER, CH. (1999): Entwicklung hochfrequenter Meßverfahren zur Boden-
und Schneefeuchtebestimmung.- Wissenschaftliche Berichte, FZKA
6329, Institut für Meteorologie und Klimaforschung, Forschungs-
zentrum Karlsruhe Technik und Umwelt; Karlsruhe.
- HUDDLESTON, R.L.; BLECKMANN, C.A. & UND WOLFE, J.R. (1986): Land
treatment biological degradation processes.- In: Land treatment, a
hazardous waste management alternative, LOEHR, R.C. & MALINA,
J.F. (eds.), Water Resources symp. No. 13, S. 41-62, Center for Re-
search in Water resources, University of Texas; Austin.
- HUTCHINS, S.R.; SEWELL, G.W.; KOVACS, D.A. & SMITH, G.A. (1991): Bio-
degradation of aromatic hydrocarbons by aquifer microorganisms
under denitrifying conditions.- Environ. Sci. Technol., 25 (1), S. 68-
76; Washington.
- INDUSTRIEVERBAND AGRAR E.V. (Hrsg.) (1990): Wirkstoffe in Pflanzen-
schutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln: Physikalisch-chemische
und toxikologische Daten. 2. neubearb. Auflage, BLV Verl.-Ges;
München, Wien, Zürich.

- ISAAC, S. & JENNINGS, D. (1996): Kultur von Mikroorganismen.- 177 S., Spektrum Akademischer Verlag; Heidelberg, Berlin, Oxford.
- JAHNEL, G. (1997): Charakterisierung der räumlichen und zeitlichen Variationen der Bodenluft über der Abstromfahne der TWS Gaisburg.- unveröff. Dipl. Arb. am Lst. f. Angew. Geol. Univ. Karlsruhe, Teil I, 63 S.; Karlsruhe.
- JASMUND, K. & LAGALY, G. (1993): Tonminerale und Tone: Struktur, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in der Industrie und Umwelt.- 490 S., Steinkopff Verlag; Darmstadt.
- JIN, Y. & JURY, W.A. (1996): Characterizing the dependence of gas diffusion coefficient on soil properties.- *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, 60, S. 66-71; Ann Arbor.
- JIN, Y.; STRECK, T. & JURY, W.A. (1994): Transport and biodegradation of toluene in saturated soil.- *J. Contam. Hydrol.*, 17, S. 111-127; Amsterdam.
- JUNGBAUER UND PARTNER (1994): Historische Erkundung und Erhebung des Sachstandes auf dem Gaswerksgelände der TWS AG in Stuttgart-Gaisburg.- unveröff. Gutachten Nr.: 290-15; Stuttgart.
- KARICKHOFF, S.W. (1984): Organic pollutant sorption in aquatic systems.- *Journal of Hydraulic Engineering*, 110 (6), S. 707-735; New York.
- KARICKHOFF, S.W.; BROWN, D.S. & SCOTT, T.A. (1979): Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments.- *Water Research*, 13 (3), S. 241-248; Oxford.
- KARIMI, A.A.; FARMER, W.J. & CLIATH, M.M. (1987): Vapor-phase diffusion of benzene in soil.- *J. Environ. Qual.*, 16 (1), S. 38-43; Madison.
- KÄSTNER, M. (1989): Anreicherung und Isolierung von Chlorkohlenwasserstoffe abbauenden Mikroorganismen unter verschiedenen physiologischen Bedingungen – Abbaukinetiken und Test auf technische Nutzbarkeit zur Sanierung kontaminierter Grundwässer.- Dissertation; TU Braunschweig.
- KEELEY, D.F.; HOFFPAUIR, M.A. & MERIWETHER, J.R. (1988): Solubility of aromatic hydrocarbons in water and sodium chloride solutions of different ionic strengths: Benzene and Toluene.- *J. Chem. Eng. Data*, 33, S.87-89; Washington.

- KERFOOT, H.B. (1991): Subsurface partitioning of volatile organic compounds: Effects of temperature and pore-water content.- *Ground Water*, 29 (5), S. 678-684; Worthington (Ohio).
- KHORSANI, R.; WIENBERG, R. & FÖRSTNER, U. (1988): Verfestigung, Stabilisierung und Einbindung organischer Schadstoffe aus Deponien unter besonderer Berücksichtigung anorganischer und organischer Füllstoffe und Bindemittel.- *Altlastensanierung '88*.- Proc. 2nd International TNO/BMFT Congress (11.-15. April 1988; Hamburg), S. 987-996; Dordrecht, Bosten, Lancaster.
- KLOTZ, D. (1973): Untersuchungen zur Dispersion in porösen Medien.- *Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft*, 124, S. 523-533; Hannover.
- KOPINKE, F.-D.; PÖRSCHMANN, J. & STOTTMEISTER, U. (1995): Sorption of organic pollutants on anthropogenic humic matter.-*Environ. Sci. Technol.*, 29, S. 941-950; Washington.
- KORTE, F. (1992): *Lehrbuch der ökologischen Chemie*.- 3. neubearb. Auflage, Georg Thieme Verlag; Stuttgart, New York.
- LAHVIS, M.A.; BAEHR, A.L. & BAKER, R.J. (1999): Quantification of aerobic biodegradation and volatilization rates of gasoline hydrocarbons near the water table under natural attenuation conditions.- *Water Resources Research*, 35 (3), S. 753-765; Washington.
- LEVER, D.A.; BRADBURY, M.H. & HEMINGWAY, S.J. (1985): The effect of dead end porosity on rock matrix diffusion.- *J. Hydrology*, 80, S. 45-76; Amsterdam.
- LFU – LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG (1991): *Handbuch Mikrobiologische Bodenreinigung*.- Materialien zur Altlastenbearbeitung, Band 7; Karlsruhe.
- LOVLEY, D.R.; WOODWARD, J.C. & CHAPELLE, F.H. (1994a): Stimulated anoxic biodegradation of aromatic hydrocarbons using Fe (III) ligands.- *Nature*, 370 (6485), S. 128-131; London, New York.
- LOVLEY, D.R.; CHAPELLE, F.H. & WOODWARD, J.C. (1994b): Use of dissolved H₂ concentrations to determine distribution of microbially catalyzed redox reactions in anoxic groundwater.- *Environ. Sci. Technol.*, 28 (7), S. 1205-1210; Washington.

- LYMAN, W.J.; REEHL, W.F. & ROSENBLATT, D.H. (1990): Handbook of chemical property estimation methods.- American Chemical Society; Washington DC.
- MCCARTHY, K.A. (1992): The transport of volatile compounds across the capillary fringe.- Dissertation at the Oregon Graduate Institute of Science and Technology, 91 S., UMI; Ann Arbor.
- MCCARTHY, K.A. & JOHNSON, R.L. (1995): Measurement of trichloroethylene diffusion as a function of moisture content in sections of gravity-drained soil columns.- J. Environ. Qual., 24 (1), S. 49-55; Madison.
- MCDEVIT, W.F. & LONG, F.A. (1952): The activity coefficient of benzene in aqueous salt solutions.- J. Am. Chem. Soc., 74, S. 1773-1777; Washington.
- MERGEMEIER, S.; EBNER, I. & SCHOLZ, F. (1998): Basic Experimental Studies on the Operation of Photoionization Detectors. - Fresenius J. Anal. Chem., 361, S. 29-45, Springer Verlag; Heidelberg.
- MILLER, C.T. & WEBER, W.J. (1984): Modeling organic contamination partitioning in ground-water systems.- Ground Water, 22 (5), S. 584-592; Worthington (Ohio).
- MILLINGTON, R.J. & QUIRK, J.P. (1960): Transport in porous media. S. 97-106.- In: Van Beren, F.A. et al. (Eds.): Trans. Int. Congr. Soil Sci. 7th, 1, Madison, WI., 14-24 Aug. 1960, Elsevier; Amsterdam.
- MORGENSCHWEIS, G. & LUFT, G. (1983): Vorstellung und standortspezifische Kalibrierung der für pedohydrologische Geländearbeit entwickelten Neutronensonde Wallingford IH II.- In: DEUTSCHER VEREIN FÜR WASSER UND KULTURBAU DVWK [Hrsg.], Probleme beim Einsatz von Neutronensonden im Rahmen hydrologischer Meßprogramme. Schriftenreihe des Deutschen Verbandes für Wasserwirtschaft und Kulturbau e.V., 50, S. 273-296, Verlag Paul Parey; Hamburg, Berlin.
- NIOSH (1994): Hydrocarbons, aromatic: Methode 1501, Issue 2.- Manual of analytical methods, 4. Ed., National Institute for Occupational Safety and Health; Washington DC.
- OWENS, J.W.; WASIK, S.P. & DEVOE, H. (1986): Aqueous solubilities and enthalpies of solution of n-Alkylbenzenes.- J. Chem. Eng. Data, 31, S. 47-51; Washington.
- PARKHURST, D.L.; THORSTENSON, D.C. & PLUMMER, L.N. (1990): PHREEQE – a computer program for geochemical calculations.

- (conversion and upgrade of the prime version of PHREEQE to IBM pc-compatible systems by J.V. Tirisanni & P.D. Glynn).- U.S. Geol. Survey Water Resour. Invest. Rept. 80-96, 195 S.; Washington D.C..
- PENMAN, H.L. (1940): Gas and vapor movements in the soil. I. The diffusion of vapors through porous solids.- *J. Agric. Sci.*, 30, S. 437-462; Cambridge.
- PERKINS, T.K. & JOHNSON, O.C. (1963): A review of diffusion and dispersion in porous media.- *Society of Petroleum Engineers Journal*, 3, S. 70-84; Richardson, TX.
- PETERSON, L.W.; ROLSTON, D.E.; MOLDRUP, P. & YAMAGUCHI, T. (1994): Volatile organic vapor diffusion and adsorption in soils.- *J. Environ. Qual.*, 23, S. 799-805; Madison.
- PIGNATELLO, J.J. (1989): Sorption dynamics of organic compounds in soils and sediments.- In: Sawhney, B.L.; Brown, K. (Eds.): *Reactions and movement of organic chemicals in soils*, 474 S., S. 45-81, Soil Science Society of America; Madison, Wisconsin, USA.
- PINAL, R.; RAO, P.S.C.; LEE, L.S. & CLINE, P.V. (1990): Cosolvency of partially miscible organic solvents on the solubility of hydrophobic organic chemicals.- *Environ. Sci. Technol.*, 24 (5), S. 647-654; Washington.
- PTAK, T. (1993): Stofftransport in heterogenen Porenaquiferen: Felduntersuchungen und stochastische Modellierung.- Diss. Univ. Stuttgart, 176 S.; Stuttgart.
- REICHERT, B., HÖTZL, H., WEBER, K. & EISWIRTH, M. (1998): Factors Controlling the Natural Attenuation of BTEX. - In: HERBERT, M. & KOVAR, K. (Eds.): *Groundwater Quality: Remediation and Protection GQ'98*. - IAHS-Publ., 250.
- Rippen, G. (1996): *Handbuch Umwelt-Chemikalien: Stoffdaten, Prüfverfahren und Vorschriften*.- 2. Auflage, Verlag Ecomed; Landsberg (Lech).
- ROGERS, R.D.; MCFARLANE, J.C. & CROSS, A.J. (1980): Adsorption and desorption of benzene in two soils and montmorillonite clay.- *Environ. Sci. Technol.*, 14 (4), S. 457-460; Washington.
- ROBINSON, R.A. & STOKES, P.H. (1965): *Electrolyte solutions*.- Butterworth Press; London.

- SALLAM, A.; JURY, W.A. & LETEY, J. (1984): Measurement of gas diffusion coefficient under relatively low air-filled porosity.- *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, 48, S. 3-6; Ann Arbor.
- SCHÄFLE, B. (1997): Regionale und saisonale Veränderungen im Grundwasser der Technischen Werke Stuttgart-Gaisburg (TWS). - Unveröff. Dipl. Arb. am Lst. f. Angew. Geol. Univ. Karlsruhe, Teil I, 59 S.; Karlsruhe.
- SCHEUNERT, I.; DÖRFLER, U. & ADRIAN, P. (1990): Biomineralisierung von Bodenchemikalien in verschiedenen Böden in Abhängigkeit von jahreszeitlichen Bedingungen.- In: Kongreßband 1990 Berlin, VOLUFA-Schriftenreihe 32/1990, S. 633-638, VOLUFA-Verlag; Darmstadt.
- SCHLAGER, S. (2001): Inversion von TDR-Messungen zur Rekonstruktion räumlich verteilter bodenphysikalischer Parameter.- Dissertation Univ. Karlsruhe.
- SCHLAGER, S.; HUEBNER, C. & WEBER, K. (2001): Moisture profile with TDR.- In: *Field Screening Europe 2001*, BREH, W. et al. (eds.), Kluwer Academic Publishers; Dordrecht.
- SCHLEGEL, H.G. (1985): *Allgemeine Mikrobiologie*, Verlag Thieme; Stuttgart.
- SCHNEIDER, T. (1996): Raumzeitliche Charakterisierung einer Schadstoffabstromfahne anhand hydrochemischer Kennwerte. – unveröff. Dipl. Arb. am Lst f. Angew. Geol. Univ. Karlsruhe, Teil I; Karlsruhe.
- SCHNELL, K. (2001): Hydrogeochemische Prozesse bei Weichgelinjektionen – Stoffbilanzierung, potentielle Langzeitfolgen und Grundwassergefährdungspotentiale.- *Schr. Angew. Geol. Karlsruhe*, Band 61, 204 S.; Karlsruhe.
- SCHWARZENBACH, R.P.; GSCHWEND, P.M. & IMBODEN, D.M. (1993): *Environmental Organic Chemistry*.- 681 S., John Wiley and Sons, Inc.; New York.
- SCHWARZENBACH, R.P. & WESTALL, J. (1981): Transport of nonpolar organic compounds from surface water to ground water: Laboratory sorption studies.- *Environ. Sci. Technol.*, 15 (11), S. 1360-1367; Washington.
- SETSCHENOW, J. (1889): Über die Konstitution der Salzlösungen auf Grund ihres Verhaltens zu Kohlensäure.- *Z. Phys. Chem.*, Vierter Band, 1, S. 117-125, Oldenbourg Wissenschaftsverlag; München.

- SHEARER, R.C.; LETEY, J.; FARMER, W.J. & KLUTE, A. (1972): Lindane diffusion in soil.- *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 37, S. 189-193; Madison.
- SHINODA, K. (1977): Iceberg formation and solubility.- *J. Phys. Chem.*, 81, S. 1300-1302; Columbus, OH.
- Sigg, L. (2000): Redox potential measurements in natural waters: significance, concepts and problems.- In: *Redox: Fundamentals, Processes and Applications*, SCHÜRING, J. et al. (eds.), S. 1-12, Springer; Berlin, Heidelberg, New York.
- SITTIG, M. (1985): *Handbook of toxic and hazardous chemicals and carcinogens*.- 2nd ed., Noyes Publications; Park Ridge, NJ.
- STUMM, W. & MORGAN, J.J. (1981): *Aquatic Chemistry*, 2. Aufl. Wiley-Interscience; New York.
- TAYLOR, S.A. (1949): Oxygen diffusion in porous media as a measure of soil aeration.- *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 14, S. 55-61; Madison.
- TEUTSCH, G. & PTAK, T. (1989): The In-Line-Packer-System: A modular multilevel sampler for collecting undisturbed groundwater samples.- In: *Contaminant Transport in Groundwater*, KOBUS & KINZELBACH (eds.), S. 455-456, Balkema; Rotterdam.
- TOPP, G.C.; DAVIS, J.L. & ANNAN, A.P. (1980): Electromagnetic determination of soil water content: measurements in coaxial transmission lines.- *Water Resources Research*, 16 (3), S. 574-582; Washington.
- UFRECHT, W. (1998): Wechselwirkungen zwischen den Grundwasserstockwerken im Umfeld der Stuttgarter Mineralquellen.- *Schriftreihe des Amtes für Umweltschutz*, 1/1998, S. 73-92; Stuttgart.
- UFRECHT, W. (1999): Geologie und Hydrogeologie des Neckartals zwischen Stuttgart-Münster und Stuttgart-Untertürkheim.- *Schriftreihe des Amtes für Umweltschutz*, 4/1999, S. 10-30; Stuttgart.
- VAN GENUCHTEN, M.TH. (1980): A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils.- *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44, S. 892-898; Ann Arbor.
- VERSCHUEREN, K. (1997): *Handbook of environmental data on organic chemicals*.- 3. Ed., 1310 S., Van Nostrand Reinhold; New York.
- VOICE, T.C. & WEBER, W.J.JR. (1983): Sorption of hydrophobic compounds by sediments, soils and suspended solids – I. Theory and back-

- ground.- Water Research, 17, S. 1433-1441, Pergamon Press; Oxford.
- WEBER, K.; EISWIRTH, M.; HÖTZL, H. & REICHERT, B. (1999): Volatilisation von BTEX aus dem Grundwasser.- Symposium Natural Attenuation "Möglichkeiten und Grenzen naturnaher Sanierungsstrategien", 27.-28. Oktober 1999, S. 62-63; Frankfurt a. M.
- WEBER, K.; BRANDSCH, N.; REICHERT, B.; EISWIRTH, M.; HÖTZL, H.; HÜMMER, O. & DAHMKE, A. (2000): Redox zones in the plume of a previously operating gas plant.- In: Redox: Fundamentals, Processes and Applications, SCHÜRING, J. et al. (eds.), S. 203-216, Springer; Berlin, Heidelberg, New York.
- WEBER, K.; EISWIRTH, M. & HÖTZL, H. (2001): Soil-gas investigations for the deliniation of VOC contaminations in the subsurface – Interpretation of the field data by numerical modeling.- In: Field Screening Europe 2001, BREH, W. et al. (eds.), Kluwer Academic Publishers; Dordrecht.
- WEIGAND, H.; TOTSCHKE, K.U.; KÖGEL-KNABNER, I. & HUWE, B. (1998): Heterogenität der Bodeneigenschaften und der Schadstoffbelastung eines ehemaligen Gaswerkstandortes.- Grundwasser 4(3), S.175-182, Springer; Berlin, Heidelberg.
- WILSON, B.H.; SMITH, G.B. & REES, J.F. (1986): Biotransformation of selected alkylbenzenes and halogenated aliphatic hydrocarbons in methanogenic aquifer material: Microcosm study.- Environ. Sci. Technol., 20 (10), S. 997-1002; Washington.
- WOOD, W.W.; KRAMER, T.P. & HEM, P.P. (1990): Intergranular diffusion: An important mechanism influencing solute transport in classic aquifers.- Science, 247, S. 1569-1572; Washington.
- YALKOWSKY, S.H. & ROSEMAN, T.J. (1981): Solubilization of drugs by cosolvents.- In: Yalkowsky, S.H. (Ed.): Techniques of solubilization of drugs, 224 S., S. 91-134, Marcel Dekker; New York.
- XU, X.; NIEBER, J.L. & GUPTA, S.C. (1992): Compaction effect on the gas diffusion coefficient in soils.- Soil Sci. Soc. Am. J., 56, S. 1743-1750; Ann Arbor.