

Modellrechnungen zur Quantifizierung von NA-Prozessen für den LCKW-Schadensfall in Karlsruhe-Ost/Killisfeld

Quantification of NA processes for the CAH?-contamination in Karlsruhe-
Ost/Killisfeld with the help of a groundwater model

Header: Modellrechnungen für NA-Prozesse

[ca. 2006]

Wolfgang Schäfer, Frank Wickert, Andreas Tiehm

Dr. Wolfgang Schäfer
Steinbeis-Transferzentrum 734 Grundwassermodellierung
Odenwaldstr. 6
D-69168 Wiesloch
Tel.: 06222-389683
Fax: 06222-383439
E-Mail: info@schaefer-gwm.de
www.schaefer-gwm.de

02 WN 0373

Dr. Frank Wickert
G.U.C. GEO UMWELT CONSULT GmbH Dr. Wickert
Donaustraße 33
D-76199 Karlsruhe
Tel.: 0721-623530
Fax: 0721-612371
E-Mail: info@guc-seceg.com
www.guc-seceg.com

TECHNISCHE
INFORMATIONSBIBLIOTHEK
UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
HANNOVER

74

75

Dr. Andreas Tiehm
DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW)
Abteilung Umweltbiotechnologie und Altlasten
Karlsruher Str. 84
D-76139 KARLSRUHE
Tel.: 0721-9678220
Fax: 0721-9678101
E-Mail: tiehm@tzw.de
www.tzw.de

Verb. - Nr.

010 23073

Kurzfassung

Für ein 4 km² großes Untersuchungsgebiet wurde der reaktive Transport von LCKW im Grundwasserleiter mithilfe eines prozessorientierten Multispezies-Modells berechnet. Ziel der Modellrechnungen war u.a. die Quantifizierung von

TIB/UB Hannover 89
129 281 123



NA-Prozessen. Das Transportmodell wurde aus einem großräumigeren Strömungsmodell ausgeschnitten. Die grundlegenden Prozesse des Reaktionsmodells sind die Halorespiration, die zu einem reduktiven Abbau der LCKW führt, und der oxidative Abbau der LCKW. Das Reaktions-Transportmodell wurde anhand der Messwerte der reaktiven Spezies an 40 Messstellen im Modellgebiet kalibriert. Die kritischen Parameter bzw. Prozesse bei der Modellkalibrierung waren die Richtung der Grundwasserströmung, die Freisetzungsraten für die LCKW und die Verfügbarkeit von Elektronendonoren (Wasserstoff) und Sauerstoff. Die Massenbilanz für den Stichtag 31.12.2002 ergab, dass 72 % Prozent der freigesetzten LCKW im Modellgebiet durch NA-Prozesse eliminiert werden, d.h. sie werden mineralisiert oder sie verlassen das Modellgebiet in Form von vollständig dechlorierten Kohlenwasserstoffen. Die restlichen 28 % der LCKW strömen vor allem als VC über den Rand des Modellgebiets ab.

Abstract

Reactive transport of chlorinated aliphatic hydrocarbons (CAH) was simulated with a process oriented multi-species-model for a model domain of 4 km². The objective of the calculations was the quantification of NA-processes. The transport model was cut out of a larger scale flow model. The basic processes of the reaction model are the halorespiration leading to reductive CAH degradation and oxidative CAH degradation. The reactive transport model was calibrated employing reactive species concentrations observed in 40 sampling points. The crucial parameters during model calibration were the direction of groundwater flow, the CAH release rates, and the availability of electron donors (hydrogen) and oxygen. The mass balance for the end of the modelling period (12/31/2002) showed that 72 % of the CAH released were eliminated by NA-processes, i.e. they were mineralised or they left the model domain in form of ethene/ethane. The remaining 28 % of the total CAC passed the downstream model boundary mainly as VC.

Einleitung

Im Rahmen des BMBF Förderschwerpunkts KORA (Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden) wurde im Teilprojekt 3.3 „Untersuchungen zum Natural Atte-

uation der LCKW-Verunreinigung Karlsruhe-Ost/Killisfeld“ die Ausbreitung von leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffen (LCKW) in einem Grundwasserleiter im Südosten von Karlsruhe untersucht. Das Untersuchungsgebiet umfasst eine Fläche von ca. 4 km² und ist mit 40 Grundwassermessstellen ausgestattet.

Der untersuchte Grundwasserleiter besteht aus jungquartären Sanden und Kiesen mit Mächtigkeiten zwischen 15 m und 20 m. Die Basis des Aquifers bilden geringdurchlässige tertiäre Tone und Schluffe. In Teilen des Untersuchungsgebiets werden die quartären Sedimente durch überwiegend gering durchlässige Sedimente der Kinzig-Murg-Rinne überdeckt.

Im Untersuchungsgebiet existieren eine Vielzahl von Altablagerungen und Altstandorten, und es konnten mindestens 3 unterschiedliche Schadstoffherde identifiziert werden, aus denen vor allem Tetrachlorethen (PER) emittiert wird. Aus einem weiteren Schadstoffherd wird überwiegend TRI freigesetzt. Aus allen Schadstoffherden wird auch 1,2-cis-Dichlorethen (CIS) freigesetzt, allerdings in deutlich geringerem Umfang als PER bzw. TRI.

Im direkten Abstrom der Schadstoffherde sind die LCKW keinen Umsetzungsprozessen unterworfen, nach der Passage von zwei Altablagerungen und Schadensfällen weist das gemessene Spektrum der LCKW mit der Dominanz von Vinylchlorid (VC) bei insgesamt abnehmenden LCKW-Konzentrationen auf weitgehende Umsetzungsreaktionen hin.

Ziel der Modellrechnungen war die Erstellung einer Prognose für die zukünftige Entwicklung der LCKW-Fahne, indem der Transport der LCKW im Untersuchungsgebiet und deren Umsetzungsprozesse quantitativ erfasst wurden. Eine solche Prognose wird als Basis für die Bewertung hinsichtlich der natürlichen Schadstoffminderung (Natural Attenuation NA) gefordert (vgl. ALA 2005). Von besonderer Bedeutung sind im Modell daher diejenigen Prozesse, die zu einer Umwandlung der LCKW in unschädliche Endprodukte führen und die daher zur natürlichen Schadstoffminderung im Aquifer beitragen. Dabei wurde ein detailliertes und prozessorientiertes Reaktionsmodell angestrebt, um die Übertragung der gewonnenen Erkenntnisse zu ermöglichen.

In einem ersten Schritt wurde die großräumige Grundwasserströmung für den Standort modelliert. Gleichzeitig wurden die wesentlichen Prozesse, die zum Schadstoffabbau bzw. -umbau beitragen, identifiziert. Das daraus entwickelte Konzeptmodell wurde dann in das bestehende Transport-Reaktionsmodell TBC

(SCHÄFER et al. 1998) implementiert. Schließlich wurde der reaktive Stofftransport für den Untersuchungsraum simuliert.

Datengrundlage

Bei einem der Projektpartner lagen zu Beginn des Projekts bereits umfangreiche Kenntnisse zu den hydrogeologischen Verhältnissen und zur Schadstoffsituation vor (z.B. G.U.C. 2001). Basierend auf diesen Vorkenntnissen wurden 36 aussagekräftige Messstellen identifiziert, die im Rahmen des Projekts beprobt wurden. Vier weitere Messstellen wurden zu Beginn des Projekts erstellt.

Die erste Probenahme fand im Dezember 2002 statt. Dabei wurden neben den LCKW PER, TRI, CIS und VC eine Vielzahl weitere Parameter analysiert, um ein möglichst detailliertes Bild der hydrochemischen Bedingungen im Modellgebiet zu erhalten. Für die Modellrechnungen relevant waren dabei vor allem Ethen, Ethan, Methan, Ammonium, Sauerstoff, Nitrat, gelöstes Eisen und Sulfat/Sulfid.

Informationen zur Hydrogeologie stammen entweder aus den Auswertungen von Bohrprofilen oder Pumpversuchen oder konnten der Hydrogeologischen Karte Baden-Württemberg, Raum Karlsruhe Speyer (HGK 1988) entnommen werden. Die Wasserstände für das Untersuchungsgebiet und den umgebenden Aquifer wurden vom Tiefbauamt der Stadt Karlsruhe und von den Stadtwerken Karlsruhe zur Verfügung gestellt.

Strömungsmodellierung

Das Ziel der Strömungsberechnungen war es, das großräumige Strömungsgeschehen im Bereich Karlsruhe-Ost nachzubilden, um daraus Strömungsrandbedingungen für das Stofftransportmodell ableiten zu können.

Aufbau des Strömungsmodells und Diskretisierung

Die großräumige Grundwasserströmung wird mithilfe des Finite-Differenzen Modells MODFLOW (MCDONALD & HARBAUGH 1988) unter Verwendung der Oberfläche PMWIN (CHIANG 2003) simuliert.

Das Modellgebiet ist ein Rechteck von 5 km auf 4 km. Die Koordinatenachsen des Modellgebiets sind um 35° im Uhrzeigersinn gegen die Nord-Süd bzw. West-Ost Richtung gedreht. Dadurch wird das Modellgitter parallel zur Hauptströmungsrichtung ausgerichtet, wodurch die numerischen Ungenauigkeiten bei der späteren Transportberechnung minimiert werden.

Das Modellgitter besteht in der x-Richtung aus 50 Zellen à 100 m Gitterlänge und in der y-Richtung aus 40 Zellen à 100 m. Eine vertikale Auflösung der Strömung wird im großräumigen Modell nicht vorgenommen, d.h. das Modell besteht nur aus einer Schicht.

Die Obergrenze des Modellgebiets wird, wo vorhanden, von der Untergrenze der gering durchlässigen Sedimente der Kinzig-Murg-Rinne gebildet, ansonsten von der Geländeoberkante. Die Grundwasseroberfläche ist im größeren Teil des Modellgebiets frei, im Bereich der Kinzig-Murg-Rinne kann sich jedoch auch ein gespannter Grundwasserleiter ausbilden.

Die Untergrenze des Modellgebiets wird durch die Untergrenze der gut durchlässigen jungquartären Sedimente bestimmt. Der östliche und zentrale Teil des Modellgebiets befindet sich im Bereich der Randscholle. Dort liegt die Untergrenze zwischen 95 m NN und 100 m NN. Ganz im Westen reicht das Modellgebiet in die östliche Grabenscholle hinein, dort fällt die Basis der jungquartären Sedimente und damit die Untergrenze des Modellgebiets auf 80 m NN ab.

Die Lage des Modellgebiet im Südosten von Karlsruhe ist in Abb. 1 dargestellt.

Abb. 1: Lage des Modellgebiets

Randbedingungen und Transmissivitäten

Zur Festlegung der Randbedingungen wurden die über das Jahr 2002 gemittelten monatlichen Messwerte der Wasserstände an 57 Messstellen im Bereich des Modellgebiets verwendet. Der südliche und der nördliche Rand folgen einer Stromlinie, die aus den interpolierten Piezometerhöhen abgeleitet wurden. Den Westrand des Modellgebiets bildet ein Festpotenzial mit Werten zwischen 110 m NN bis 110,7 m NN. Im Osten des Modellgebiets wird der Zufluss aus dem angrenzenden Gebirge in Form eines Zustromrandes berücksichtigt.

Nach unten hin ist das Modellgebiet abgeschlossen, d.h. es wird angenommen, dass es keinen Wasseraustausch zwischen den jungquartären Sedimenten und dem liegenden Pliozän bzw. Altquartär gibt.

Von oben fließt dem Modellgebiet Wasser durch die flächenhafte Grundwasserneubildung zu. Die Neubildungsraten wurden der Hydrogeologische Karte Baden-Württemberg, Raum Karlsruhe Speyer (HGK 1988) entnommen. Außerdem gibt es einen geringfügigen Wasseraustausch mit Oberflächengewässern. Die Gewässerparameter wurden freundlicherweise von der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg zur Verfügung gestellt.

Die Wasserförderung über Entnahmebrunnen im Modellgebiet ist gering. Im Jahr 2002 waren lediglich fünf Entnahmebrunnen mit einer Gesamt-Förderrate von 8,3 l/s in Betrieb.

Die Transmissivitätsverteilung für das Modellgebiet wurde ebenfalls der o.g. Hydrogeologischen Kartierung entnommen. Die Transmissivitäten nehmen generell von Ost nach West zu, wobei ganz im Westen des Modellgebiets wieder geringere Werte ermittelt wurden. Die aus der Kartierung übernommene Verteilung wurde im Rahmen der Modellkalibrierung lokal angepasst.

Im größeren Teil des Modellgebiets liegen die Aquifer-Mächtigkeiten zwischen 12 m und 16 m, lediglich im Westen, wo das Modellgebiet in die östliche Grabenscholle hineinreicht, werden Mächtigkeiten bis 32 m erreicht.

Aus den Transmissivitäten und Mächtigkeiten ergeben sich Werte für die hydraulische Durchlässigkeit zwischen $1,5 \times 10^{-3}$ m/s und $3,5 \times 10^{-3}$ m/s.

Kalibrierung des Strömungsmodells

Ebenso wie bei der Festlegung der Modellberandung wurde für die Modellkalibrierung zunächst der aktuellste vorhandene Datensatz (2002) verwendet.

Von den 57 Messstellen, die zur Interpolation der Piezometerhöheverteilung und damit zur Festlegung der Randbedingungen herangezogen wurden, liegen 32 innerhalb des Modellgebiets. Um saisonale Effekte aus den Wasserstandsmessungen zu eliminieren und ein mittleres Bild der Strömungsverhältnisse im Untersuchungsgebiet zu gewinnen, wurden zur Kalibrierung die aus den 12 Monatsmesswerten gemittelten Wasserstände herangezogen.

Variiert wurden während der Modellkalibrierung zunächst nur die Zuflussrate für den Grundwasserzustrom aus dem östlich angrenzenden Gebirge. Damit konnte die Grundwasserströmung großräumig bereits gut nachgebildet werden. Eine verbesserte Nachbildung vor allem im Westen des Modellgebiets konnte dann noch durch eine lokale Variation der Transmissivitäten in diesem Bereich erzielt werden.

Am Ende der Kalibrierung betrug die mittlere Abweichung zwischen gemessenen und berechneten Piezometerhöhen nur noch 0,24 m bzw. 5 % der im Modellgebiet auftretenden maximalen Piezometerhöhendifferenz von 4,39 m, d.h. die gemessenen Wasserstände konnten im Modell sehr gut reproduziert werden. Die berechneten mittleren Strömungsverhältnisse für das Jahr 2002 sind in der Abb. 2 dargestellt.

Abbildung 2

Überprüfung der Strömungskalibrierung

Um zu überprüfen, ob die Strömungsverhältnisse für das Jahr 2002, für die das Modell zunächst kalibriert worden war, auch repräsentativ für die Grundwasserströmung in der Vergangenheit sind, wurden zusätzlich die Grundwasserstände der vorangegangenen 10 Jahre ausgewertet. Dieser Zeitraum wurde gewählt, weil er in etwa der zu erwartenden Aufenthaltszeit der Schadstoffe im Transportmodellgebiet entspricht.

Die gemessenen Wasserstände zeigten von 1992 bis 2002 einen kontinuierlichen Anstieg um insgesamt ca. 1m. Außerdem kann aus den interpolierten Grundwasserständen abgeleitet werden, dass die Grundwasserströmung zu Beginn des Zeitraums eine geringere Nordkomponente aufwies als später. Diese Tendenz wurde auch in den Untersuchungen von (SCHROETER & HOFMANN 2003) für den Bereich des ehemaligen Gaswerks Karlsruhe-Ost im nordwestliche Teil des Transportmodellgebiets festgestellt.

Auf der Basis der gemessenen Wasserstände kann der Gesamtzeitraum 1992 – 2002 in drei relativ einheitliche Perioden unterteilt werden. Die Dauer dieser Perioden orientiert sich am Betrieb einer hydraulischen Sanierungsmaßnahme, die in der Zeit von 1991 – 1999 im Westen des Kontrollraums durchgeführt wurde (G.U.C. 2000). Dort wurden von 1991 – 1993 zwei Förderbrunnen mit einer Ent-

nahmerate von jeweils 11,1 l/s betrieben. Dieser Zeitraum entspricht der Modell-Periode 1. In der Modell-Periode 2 von 1994 – 1999 wurde die Förderung beibehalten, zusätzlich wurde das gesamte geförderte Wasser ca. 1000 m östlich der Entnahmebrunnen über 2 Schluckbrunnen wieder in den Grundwasserleiter infiltriert. Seit Juli 1999 ist der Sanierungsbetrieb eingestellt. In der Periode 3 von 2000 – 2002 ist die Grundwasserströmung daher nicht mehr durch die Sanierungsmaßnahme beeinflusst.

Die Veränderungen in der Grundwasserströmung im Zeitraum 1992 – 2002 wirken sich erheblich auf den Stofftransport im Kontrollraum aus. Die unterschiedlichen Strömungsrichtungen müssen daher auch bei der Simulation des reaktiven Stofftransports berücksichtigt werden.

Reaktionsmodell

Die im Rahmen des Projektes ermittelte LCKW- und Redoxverteilung in der Schadstofffahne und die durchgeführten Laboruntersuchungen belegen, dass am Standort Karlsruhe-Ost/Killisfeld sowohl ein reduktiver Abbau von PER zu TRI, CIS, VC und Ethen/Ethan (Halorespiration) als auch ein oxidativer Abbau von CIS und VC stattfinden kann (WICKERT et al. 2004, TIEHM et al., 2005).

Insgesamt waren zur Nachbildung des LCKW-Abbaus und der damit zusammenhängenden Umsetzungen mithilfe des Modells TBC 26 Modellspezies erforderlich. Die dabei berücksichtigten anaeroben und die aeroben Reaktionsprozesse sind in den Abb. 3a und 3b grafisch dargestellt.

Abb. 3a und 3b

Weitere Konzepte und Modellansätze zum LCKW-Abbau sind in (CIRPKA et al. 1999a, CLEMENT et al. 2000, TRAVIS & ROSENBERG 1997) beschrieben.

Abbau der LCKW durch Halorespiration

Nach heutigem Kenntnisstand ist die anaerobe reduktive Dechlorierung in Form der Halorespiration der quantitativ bedeutendste Prozess für den Abbau von PER (z.B. WEDEMEIER et al. 1999; BRADLEY, 2003). Der Abbau verläuft dabei immer über TRI. Häufigste Endprodukte sind CIS und VC, eine vollständige Reduktion zu Ethen wird jedoch auch beschrieben. Bei der Halorespiration dienen die LCKW als

Elektronenakzeptoren. Als direkter Elektronendonator für die dechlorierenden Mikroorganismen ist Wasserstoff von herausragender Bedeutung. Bei Anwesenheit von komplexeren organischen Verbindungen werden durch vergesellschaftete Mikroorganismen im Zuge von Gärungsprozessen Wasserstoff und z.B. kurzkettige Fettsäuren gebildet. Der molekulare Wasserstoff steht anschließend für die Halorespiration zur Verfügung (BRADLEY, 2003).

Die vollständige Halorespiration bis zum Ethen setzt stark reduzierende Redoxbedingungen voraus, unter denen auch methanogene, Sulfat reduzierende und Eisen(III) reduzierende Prozesse ablaufen. Am Standort fungieren Altablagerungen und weitere Schadensfälle als Quellen für organische Verbindungen, die die Halorespiration ermöglichen. Diese organischen Substanzen werden im Modell vereinfachend summarisch als C_{org} beschrieben und durch die Summenformel CH_2 repräsentiert.

TRI, CIS und VC können wie PER bei der Halorespiration abgebaut werden (ADAMSON & PARKIN 2000, FLYNN et al. 2000, BRADLEY, 2003). Allerdings nehmen die Raten generell mit abnehmender Zahl an Chloratomen pro Molekül ab. Oftmals reichern sich deshalb unter anaeroben Bedingungen CIS und VC an.

Zur Nachbildung der Halorespiration gibt es im Modell eine Bakterien-Population X_{HR} , welche die Halorespiration für PER, TRI, CIS und VC katalysiert. PER wird bevorzugt abgebaut, dann TRI, CIS und VC. Der Elektronen-Donator für die Halorespiration ist Wasserstoff, der aus der anaeroben Umsetzung des organischen Materials C_{org} produziert wird (vgl. Abb. 3a).

Aerober Abbau der LCKW

Als zusätzlicher Umsetzungsprozess existiert für TRI, CIS und VC neben der Halorespiration auch ein cometabolischer Abbau unter aeroben Bedingungen (BRADLEY, 2003). Ursache für den bereits lange bekannten und im Modell implementierten cometabolischen Abbau sind die bei der Verwertung passender primärer Substrate (z.B. Methan, Ethen) gebildeten Enzyme (Oxygenasen), mit denen auch TRI, CIS und VC oxidiert werden („fortuitous degradation“).

Gezielte Laborversuche haben gezeigt, dass am Standort ein oxidativer Abbau von VC auch ohne zusätzliche Substrate stattfindet (Tiehm et al., 2005). Im Mo-

dell wird daher sowohl die cometabolische als auch die direkte Oxidation durch die Bakteriengruppe der aeroben Oxidierer X_O2 übernommen (vgl. Abb. 3b).

Verbrauch von Sauerstoff und weiteren Elektronenakzeptoren

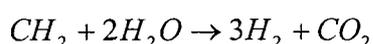
Die organischen Substanzen aus den Altablagerungen und den Schadensfällen (C_{org}) werden nicht nur anaerob umgesetzt, sondern sie können auch mit Sauerstoff, Nitrat, dreiwertigem Eisen und Sulfat als Elektronenakzeptoren vollständig mineralisiert werden. Für Methan und Ethen/Ethan ist im Modell nur eine aerobe Oxidation möglich.

Sämtliche Oxidationsprozesse sind mikrobiell katalysiert. Im Modell werden dazu vier Bakterienpopulationen definiert: Aerobe Oxidierer, Denitrifizierer, Eisenreduzierer und Sulfatreduzierer (vgl. Abb. 3b). Die Steuerung der Redox-Abfolge erfolgt vor allem über Inhibitionsterme.

Ein weiterer Sauerstoff zehrende Prozess im Modell ist die Oxidation von Ammonium zu Nitrat. Diese verläuft in der Natur über mehrere Zwischenschritte und wird von autotrophen Bakterien katalysiert. Bei der Oxidation sind mindestens zwei unterschiedliche Mikroorganismengruppen beteiligt, im Modell soll jedoch vereinfachend angenommen werden, dass an der Umsetzung nur eine einzige mikrobielle Spezies beteiligt ist. Die Oxidation wird als Gesamtreaktion betrachtet (vgl. Abb. 3b).

Produktion und Verbrauch von Wasserstoff

Die hydrochemischen Messungen am Standort belegen stark reduzierende Bedingungen im Abstrom der Altablagerungen. Im Modell wird angenommen, dass es dort zu einer reduktiven Umsetzung der organischen Substanzen C_{org} kommt, wobei u.a. Wasserstoff gebildet wird. Entsprechende Umsetzungen wurden nicht nur für Kohlenhydrate, sondern auch für reine Kohlenwasserstoffe wie z.B. Hexadekan ($n-C_{16}H_{34}$) beschrieben (ZENGLER et al. 1999). In Anlehnung an diese Arbeiten wird untenstehende Reaktion angenommen:



Der entstandene Wasserstoff kann dann als Reduktionsmittel bei der Halorespiration dienen (s.o.), oder er wird bei Konkurrenzreaktionen wie der Sulfatreduktion oder Methanproduktion verbraucht. Es stellen sich Fließgleichgewichte aus

Wasserstoffbildung und -verbrauch ein. Eine bedeutende Wasserstoffproduktion ist dabei nur möglich, wenn die Wasserstoffkonzentration infolge der Aktivität der eng vergesellschafteten Wasserstoff verbrauchenden Bakteriengruppen ständig niedrig gehalten wird. Insbesondere bei niedrigen Wasserstoffkonzentrationen verläuft die reduktive Dechlorierung bevorzugt gegenüber der Sulfatreduktion und Methanogenese (LÖFFLER et al. 1999)

Zur Nachbildung der Wasserstoff- und der Methanproduktion im Modell werden zwei mikrobielle Populationen benötigt, die Wasserstoff- und die Methanbildner (vgl. Abb. 3a). Die Wasserstoffproduktion wird bei Anwesenheit der Oxidationsmittel Sauerstoff und Nitrat über Inhibitionsterme gehemmt.

Aufbau des Transportmodells

Modellgebiet und Diskretisierung

Das Modellgebiet für den Stofftransport ist ein Teilgebiet des Strömungsmodells (vgl. Abb. 1). Der Ausschnitt wurde so gewählt, dass er sämtliche Messstellen umfasst, die während des Projekts beprobt wurden.

Das Transportmodellgebiet ist 2680 m lang und 1480 m breit. Die Diskretisierung beträgt einheitlich 20 m in x- und in y-Richtung und ist damit um den Faktor 5 feiner als die Diskretisierung des Strömungsmodells. Die Achsenausrichtung ist die selbe wie im Strömungsmodell, d.h. die Längsachse des Modellgitters ist bezüglich der Ost-West-Richtung um 35° nach Norden gedreht.

Im Strömungsmodell wurde in der Vertikalen nur eine Schicht berücksichtigt. Für die Transportmodellierung jedoch wurde der Aquifer in 3 Modellschichten unterteilt. Diese Schichten orientieren sich an den Tiefenabschnitten, die bei der tiefenorientierten Probenahme verwendet wurden (WICKERT et al. 2005).

Sämtliche hydrogeologischen und hydrologischen Parameter des Transportmodells wurden aus dem Strömungsmodell übernommen. Ebenso wie beim Strömungsmodell wurde auch beim Transportmodell der Simulationszeitraum in drei Perioden mit unterschiedlichen Grundwasserneubildungs- und Entnahmeraten und Festpotentialhöhen an den Modellrändern unterteilt.

Der Simulationszeitraum der Transportberechnungen erstreckt sich über 11 Jahre vom 01.01.1992 bis zum 31.12.2002.

Transportparameter

Für den nicht reaktiven Stofftransport werden vor allem zwei Parameter benötigt: Mithilfe der effektiven Porosität werden die aus der Strömungsberechnung bereitgestellten Filter- bzw. Darcy-Geschwindigkeiten in die für den Transport erforderlichen Abstandsgeschwindigkeiten umgerechnet, und die Dispersivitäten beschreiben die Vermischung der Wasserinhaltsstoffe im Aquifer. Für beide Parameter lagen keine unabhängigen Messungen vor.

Die effektive Porosität wurde zu 30 % abgeschätzt. Dies ist ein relativ großer Wert, der jedoch für den großräumigen Stofftransport in den sandig-kiesigen Grundwasserleitern der Rheinebene nicht unrealistisch ist (GRAF & SCHÄFER 2002). Eine genauere Bestimmung ist mit den vorliegenden Daten nicht möglich.

Für die Längsdispersivität wurde ein Wert von 10 m angesetzt, für die Quersdispersivität ein Wert von 2,5 m. Die Dispersivitäten wurden im Rahmen der Kalibrierung des reaktiven Transportmodells überprüft.

Eine Retardierung für PER und TRI wurde nicht angenommen. Zwar kann eine gewisse Retardierung insbesondere für PER nicht ausgeschlossen werden, aber ebenso wie im Fall der effektiven Porosität lässt sich auch eine mögliche Retardierung des Stofftransport aus den vorhandenen Messdaten nicht ableiten. Da bei der Simulation des nicht reaktiven Stofftransports von näherungsweise stationären Verhältnissen im direkten Abstrom der Schadensherde ausgegangen wurde, ist die Vernachlässigung einer möglichen geringfügigen Retardierung nicht problematisch.

Zur Simulation des Stofftransports wurde in TBC eine upwind-gewichtete Finite-Differenzen Diskretisierung gewählt, die zeitliche Schrittweite bei der Berechnung des Stofftransports beträgt 10 Tage.

Implementierung der Schadensherde in das Modell

Wie bereits erwähnt, sind für das Untersuchungsgebiet drei räumlich getrennte Bereiche mit Schadstoffherden bekannt. Für die Schadstoffherde 1 und 3 sind die Eintragsorte relativ gut erkundet und auch durch Zu- und Abstrommessstellen erfasst. Für den Schadstoffherd 2 hingegen ist nur die ungefähre Lage bekannt.

Im Rahmen der Implementierung wurden iterativ diejenigen Modellzellen identifiziert, die als Schadstoffemittenten wirksam sind. Die Schadstoffemission wird dadurch realisiert, dass in den entsprechenden Modellzellen PER oder TRI in Form einer immobilen residualen Phase vorliegt und dass aus diesen Phasen PER bzw. TRI in das vorbeiströmende Grundwasser gelöst wird. Der Phasenübergang wird in TBC mithilfe eines linearen Ansatzes simuliert, wobei die Nachlöserate von der Differenz aus der maximal möglichen und der tatsächlichen Konzentration des Stoffes im Grundwasser angetrieben und von einem Transferkoeffizienten gesteuert wird.

Als Referenzwerte zur Bestimmung der Nachlöseraten dienten die PER- und TRI-Konzentrationen aus den im unmittelbaren Abstrom der Schadensherde gelegenen Messstellen. Die Gesamtmasse an PER und TRI in den Schadensherden wurde als so groß angenommen, dass der Schadstoffvorrat im elfjährigen Modellzeitraum nicht erschöpft wird. Die tatsächliche Schadstoffmasse in den Schadensherden ist nicht bekannt.

Anfangs- und Randbedingungen für die Modell-Spezies

Aus dem Modellkonzept (vgl. Abb. 3a und 3b) ergab sich, dass zur Simulation des reaktiven Stofftransports 26 Modell-Spezies erforderlich sind. Da das Wasser im Modellgebiet im Verlauf des Simulationszeitraums von 1992 bis 2002 komplett ausgetauscht wird, spielen die Anfangskonzentrationen der meisten Spezies für die berechneten Konzentration am Ende des Simulationszeitraums und damit für den Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Konzentrationen keine Rolle mehr. Eine Ausnahme hiervon machen die Anfangswerte für die immobilen Reservoirs an PER, TRI und organischen Substanzen C_{org} (Wasserstoff-Quelle), da über diese Werte die Gesamtdauer des Stoffeintrags ins Grundwasser festgelegt wird.

Die Festlegung der Anfangsbedingungen für PER und TRI wurde weiter oben diskutiert. Für C_{org} wurde ähnlich vorgegangen, d.h. es wurde eine so große Anfangsmasse gewählt, dass während des gesamten Modellzeitraums ausreichend Wasserstoff nachgeliefert werden kann. Die Bereiche, in denen im Modell ein Eintrag von Wasserstoff (Elektronendonoren) aus dem Abbau von C_{org} stattfindet, wurden indirekt aus den beobachteten Methan-Konzentrationen im Aquifer ermittelt. Dieser Vorgehensweise liegt die Annahme zugrunde, dass es beim Auf-

treten relativ gut abbaubarer organischer Verbindungen, die als Wasserstoffquelle dienen können, grundsätzlich auch zur Bildung von Methan kommt.

Für die immobilen Mikroorganismen wurde eine sehr geringe Anfangsbelegung von 0,15 Einheiten/g Boden angenommen. Eine von Null verschiedene Anfangsbelegung für die Mikroorganismen ist modelltechnisch erforderlich, um ein späteres Wachstum überall dort zu ermöglichen, wo sich im Modell geeignete Bedingungen entwickeln.

Für die LCKW und die leicht abbaubaren organischen Verbindungen (Wasserstoffquellen) wurde angenommen, dass kein Eintrag über die Modellränder stattfindet, d.h. dass sie ausschließlich aus den Schadensherden bzw. den Altablagerungen im Modellgebiet selbst freigesetzt werden. Die interpolierten Messwerte zeigen, dass auch für Methan, Ethen/Ethan, Ammonium und Eisen kein Zufluss über die äußeren Modellränder anzunehmen ist. Dies ist auch für den hydrochemisch sehr instabilen Wasserstoff zu erwarten. Die Zuflusskonzentrationen für Sauerstoff, Nitrat und Sulfat orientieren sich an den im Oberstrom der Schadensherde und Altablagerungen gelegenen Messstellen.

Für Sauerstoff und Nitrat im Neubildungswasser wurde eine Konzentration von jeweils 10 mg/l in Bereichen ohne Kinzig-Murg-Sedimente angesetzt. Dort wo das Neubildungswasser auf diese an organischem Kohlenstoff reichen und gering durchlässigen Sedimente trifft wurde angenommen, dass es zu einer Sauerstoff- und Nitratzehrung kommt und dass das Neubildungswasser deshalb dort sauerstoff- und nitratfrei ist.

Die gemessenen Konzentrationen für Sulfat, Ammonium und Nitrat legen nahe, dass es zusätzlich zum Randzustrom und zum generellen Eintrag über die Grundwasserneubildung innerhalb des Modellgebiets im Bereich der Altablagerungen Zonen gibt, in denen diese Stoffe verstärkt ins Grundwasser eingetragen werden. Im Modell wurden dort lokale Einträge angenommen.

Kalibrierung des Transportmodells

Vorgehensweise

Zunächst mussten für alle Parameter des Reaktionsmodells Anfangswerte abgeschätzt werden. Hierbei wurden Werte aus der Literatur bzw. aus anderen Modellen für den LCKW-Abbau eingesetzt (z.B. SCHÄFER et al. 2003).

Das Kriterium zur Beurteilung der berechneten Stoffkonzentrationen waren die im Dezember 2002 bis zum April 2003 gemessenen Werte der reaktiven Spezies an den Messstellen im Modellgebiet. Dabei wurden zeitlich gemittelte Messwerte verwendet, wenn an einer Messstelle Daten von mehreren Messzeitpunkten vorlagen. Aufgrund der Vielzahl der Spezies und Messstellen (bis zu 12 gemessene mobile Spezies an 40 Grundwassermessstellen) war es nicht möglich, bei jeder Simulation alle Spezies an allen Messstellen zu berücksichtigen. Satt dessen wurden sechs Sektoren mit möglichst einheitlichen hydrochemischen Bedingungen definiert, für die dann jeweils eine gesonderte Teil-Kalibrierung durchgeführt wurde.

Insgesamt wurden im Rahmen der Modellkalibrierung mehr als 60 Rechenläufe durchgeführt. Die Tabelle 1 zeigt die wichtigsten Prozesse und Parameter, die während der Modellkalibrierung angepasst wurden.

Tabelle 1

Unter anderem zeigte sich im Verlauf der Modellkalibrierung dass es erforderlich ist, den Schadstoffherd 2 in einen südlichen und einen nördlichen Teilbereich mit jeweils unterschiedlichen LCKW-Freisetzungsraten zu unterteilen. Außerdem konnten die gemessenen Sulfatkonzentrationen am besten nachgebildet werden, wenn im Modell keine Sulfatreduktion angenommen wurde. Da auch die hydrochemischen Messungen und die Keimzahlbestimmungen an diesem Standort eine untergeordnete Rolle der Sulfatreduktion nahe legen, wurde die Sulfatreduktion im kalibrierten Modell nicht mehr berücksichtigt.

Überprüfung der Kalibrierung

Seit März 2001 betreiben die Stadtwerke Karlsruhe im Modellgebiet eine Funnel-and-Gate Anlage, um den Abstrom von polyzyklischen Aromaten aus einem ehemaligen Gaswerksgelände zu verhindern. Dieses Gelände befindet sich ca. 1 km im Abstrom der Schadstoffherde 2 und 3 (vgl. Abb. 4b). Im Rahmen der Überwachung der Anlage wurden auch die VC-Konzentrationen im Grundwasser bestimmt. Dieses VC stammt jedoch nicht aus dem ehemaligen Gaswerksbereich, sondern aus der reduktiven Dechlorierung von PER bzw. TRI, die wiederum vor allem aus den Schadstoffherden 2 und 3 im Anstrom des Gaswerksgeländes emittiert werden.

Die VC-Messungen entlang der ca. 260 m breiten Funnel-and-Gate Anlage sind sehr gut geeignet, die Modellkalibrierung zu überprüfen. Die Tabelle 2 zeigt die an den acht Gates gemessenen VC-Konzentrationen und die dort mit dem Modell berechneten Werte. Zwar weisen die Messwerte viel stärkere räumliche Variationen auf als die berechneten VC-Konzentrationen, aber der Mittelwert der VC-Konzentration wird mit dem Modell sehr gut nachgebildet.

Tabelle 2

Die unabhängigen Messungen der VC-Konzentrationen an der Funnel-and-Gate bestätigen somit die wesentlichen Modell-Annahmen zur Freisetzung und Umwandlung der LCKW aus den Schadstoffherden 2 und 3.

Steuerung der Reaktionsabfolge

Für die vorliegende Situation mit näherungsweise stationären Transportbedingungen waren die Werte für Wachstumsraten der einzelnen mikrobiellen Gruppen von untergeordneter Bedeutung. Die entscheidenden Parameter zur Steuerung der Reaktionsabfolge im Modell waren die Werte der Monod-Konstanten. Die Vorgehensweise bei der Festlegung der Werte wird im folgenden exemplarisch für die Abbauprozesse der LCKW dargestellt (Tabelle 3).

Tabelle 3

Die Steuerung der reduktiven Dechlorierung erfolgt über die Wert der Monod-Konstanten für Wasserstoff und die LCKW. Die kleinsten Werte wurden für PER und TRI angesetzt ($K_{H_2,PER}$, $K_{H_2,TRI}$). Dies bedeutet, dass die Haloinspirierer bei der Anwesenheit von ausreichend PER und TRI die Wasserstoffkonzentration soweit herabsetzen können, dass CIS und besonders VC nicht mehr reduziert werden.

Die Annahme einer relativ hohen Monod-Konstante für Wasserstoff ($K_{H_2,VC}$) war zur Begrenzung der reduktiven Dechlorierung von VC jedoch nicht ausreichend. Stattdessen war es zusätzlich erforderlich, eine im Vergleich zu den anderen LCKW hohe Monod-Konstante für VC selbst ($K_{VC,HR}$) anzusetzen. Dies ermöglicht im Modell erhöhte VC-Konzentrationen trotz deutlich reduzierender Bedingungen, d.h. es kommt zu der im Feld beobachteten Anreicherung von VC.

Wasserstoff wird auch bei der Methanbildung verbraucht. Die Monod-Konstante für Wasserstoff bei der Methanbildung (K_{H_2,CH_4}) musste höher angesetzt werden als diejenige bei der reduktiven Dechlorierung, ansonsten hätten die Methanbild-

ner soviel Wasserstoff verbraucht, dass die Halorespiration weitgehend unterdrückt worden wäre. Das Fehlen einer deutlichen Sulfatreduktion im Modellgebiet weist darauf hin, dass die Wasserstoffkonzentrationen für Sulfat reduzierende Bakterien zu gering sind.

Der quantitativ dominierende Umsetzungsprozess für VC im Modell ist nicht die reduktive Dechlorierung, sondern die direkte aerobe Oxidation (vgl. auch Tabelle 4). Um dies nachbilden zu können wurde die Monod-Konstante für VC bei der Oxidation (K_{VC,O_2}) deutlich niedriger angesetzt als bei der reduktiven Dechlorierung.

Bei den in Tabelle 3 gezeigten Monod-Konstanten ist zu beachten, dass es hier weniger auf den Absolutwert der einzelnen Konstante ankommt, sondern dass die Reaktionsabfolge im Modell vielmehr durch das Verhältnis der Werte zueinander gesteuert wird.

Einfluss der Dispersivitäten

Während der Modellkalibrierung wurde für die Längsdispersivität ein Wert von 10 m und für die Quersdispersivität ein Wert von 2,5 m bestimmt. Der relativ hohe Wert der Quersdispersivität dient der Parametrisierung der jahreszeitlichen Schwankungen der Grundwasserströmungsrichtung, die im Strömungsmodell nicht explizit nachgebildet wurden.

Grundsätzlich ist zu erwarten, dass eine Verringerung der Dispersivitäten zu einer geringeren Vermischung von potentiellen Reaktionspartnern und damit zu niedrigeren Reaktionsraten im Modell führen wird. Es gibt Modellstudien die zeigen, dass große Quervermischungen im Modell zu einer Überschätzung der Vermischung zwischen Schadstoffen und Oxidationsmitteln am Fahnenrand und damit der Umsatzraten im Aquifer führen (CIRPKA et al. 1999b).

Überraschenderweise ergab sich für die vorliegende Modellsituation jedoch bei einer Verringerung der Längsdispersivität von 10 m auf 5 m und der Quersdispersivität von 2,5 m auf 1 m nicht die erwartete Verringerung, sondern eine Erhöhung des LCKW-Abbaus.

Ursache für dieses unerwartete Verhalten ist, dass bei den höheren Dispersivitäten des kalibrierten Modells weniger PER bzw. TRI reduktiv dechloriert wird als bei dem Modelllauf mit den geringeren Dispersivitäten. Offensichtlich ist es so,

dass bei einer Verringerung der Vermischung im Modell die Zonen mit stark reduzierenden Verhältnissen größer und dadurch die Bedingungen für den reduktiven Abbau von PER bzw. TRI günstiger werden. Dadurch wird wiederum die Produktion von leicht oxidativ abbaubarem VC und Ethen/Ethan erhöht. Insgesamt führten kleinere Dispersivitäten im Modell daher zu einem erhöhten LCKW-Abbau.

Im vorliegenden Modell wird der oxidative Gesamtumsatz der LCKW also weniger von der Vermischung mit Sauerstoff als vielmehr von der Bildung von VC und Ethen/Ethan gesteuert. Hier wird deutlich, dass gekoppelte nichtlineare Reaktionssysteme ganz anders reagieren können als es die isolierte Betrachtung der einzelnen beteiligten Prozesse erwarten lassen.

Ergebnisse der Transportberechnungen

Konzentrationsverteilungen

Am Ende des Kalibrierungsprozesses konnte für alle untersuchten Wasserinhaltsstoffe an der überwiegenden Zahl der Messstellen eine gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Stoffkonzentrationen erzielt werden. Die gemessenen Stoffkonzentrationen im Abstrom des Schadstoffherds 1 weisen erhebliche zeitliche Variationen auf, die im Modell nicht erfasst wurden. Um zu einer konservativen Abschätzung des Stoffaustrags zu gelangen, wurden hier relativ hohe Freisetzungsraten für die LCKW angesetzt. Deshalb werden die Stoffkonzentrationen im Abstrom dieses Schadstoffherds durch das Modell generell etwas überschätzt.

Die berechneten Konzentrationsverteilungen für PER, VC, Methan, Sauerstoff und für die Halorespirierer und die aeroben Bakterien sind in den Abb. 4a – 4f dargestellt. In Abb. 4a sieht man, wie sich aus den drei Schadstoffherden Abstromfahnen aus gelöstem PER ausbilden. Infolge von Verdünnung durch Mischungsvorgänge und Grundwasserneubildung nehmen die Maximalkonzentrationen auf der Transportstrecke stetig ab. Sobald das gelöste PER in den Bereich der Altablagerungen gelangt, wird es reduziert und die PER-Konzentrationen erreichen Werte deutlich unter 10 µg/l. Ähnliche Ausbreitungsmuster ergeben sich für TRI und CIS (nicht dargestellt).

Ganz anders sieht jedoch die berechnete Konzentrationsverteilung für VC aus. Die Konzentration sind im direkten Abstrom der Schadstoffherde null bzw. sehr gering, nach Passage der Altablagerungen wird VC aber zum dominanten LCKW. Zum Kalibrierungszeitpunkt Ende 2002 wurde in der Funnel-and-Gate Anlage noch kein VC entfernt. Daher wirkt sich die Anlage noch nicht auf die in Abb. 4b dargestellten berechneten VC-Konzentrationen aus.

Die Abb. 4c zeigt die simulierte Konzentrationsverteilung für Methan, das aus dem anaeroben Abbau der organischen Verbindungen stammt und als Indikator für stark reduzierende Verhältnisse im Aquifer herangezogen wurde. Es ist zu erkennen, dass offensichtlich auch außerhalb der bekannten Altablagerungen und Schadensfälle Bereiche mit erheblicher Methanproduktion existieren.

Das berechnete Verteilungsmuster für den gelösten Sauerstoff ist gegenläufig zur berechneten Methanverteilung. Über den östlichen Zustromrand gelangt Sauerstoff in das Modellgebiet. Im Bereich der Altablagerungen findet dann eine starke Sauerstoffzehrung statt und es bilden sich anaerobe Zonen aus. Am westlichen Modellrand ist noch die Auswirkung zweier Infiltrationsbrunnen zu sehen, über die bis Ende 1999 sauerstoffreiches Wasser versickert wurde.

Die im Modell errechneten Muster der mikrobiellen Besiedelung veranschaulichen die zugrundeliegenden Prozesse. Dabei kommen die relativen Abbauprodukte zum Ausdruck, während die absoluten Werte von den im Feld ermittelten Keimzahlen abweichen (Tiehm et al., 2005).

Die in Abb. 4e dargestellten Haloinspirierer wachsen vor allem dort, wo PER advektiv aus den aeroben oder schwach reduzierenden Bereichen des Aquifers in die stark reduzierenden Zonen mit Wasserstoffproduktion übertritt. Letztere sind erkennbar an den Bereichen mit erhöhten Methanwerten in Abb. 4c. Ein weiterer Bereich mit aktiven Haloinspirierern, allerdings in geringerer Dichte, bildet sich dort aus, wo die PER-Fahne lateral an die stark anaeroben Bereiche grenzt. Das Wachstum wird dort durch die dispersive Vermischung von PER und Wasserstoff ermöglicht.

Ähnlich wie die Haloinspirierer wachsen auch die aeroben Mikroorganismen besonders stark im Anstrombereich der Altablagerungen, d.h. dort wo ein advektiver Zustrom sauerstoffhaltigen Wassers in diejenigen Zonen stattfindet, in denen leicht abbaubares Substrat freigesetzt wird (Abb. 4f). Bereiche mit geringerem Wachstum bilden sich dort aus, wo eine dispersive Quervermischung von aero-

bem Grundwasser und dem Abstrom aus den Altablagerungen stattfindet. Zu erkennen sind in auch diejenigen Bereiche, in denen ein flächenhafter Zutritt sauerstoffhaltigen Neubildungswassers stattfindet (hellgraue Bereich in Abb. 4f). Dies ist dort der Fall, wo der Grundwasserleiter nicht mit den gering durchlässigen Sedimenten der Kinzig-Murg-Rinne überdeckt ist.

Massenbilanz

Sämtliche im folgenden dargestellten Bilanzen basieren auf den Raten aus dem kalibrierte Modell für das Ende des Modellzeitraums (Ende 2002). Die Prozentangaben beziehen sich auf die molaren Raten.

Die Umsatzraten für die einzelnen LCKW und Ethen/Ethan sind in Tabelle 4 dargestellt. Der größte Teil der LCKW wird in Form von PER an den drei Schadstoffherden freigesetzt (83 %). Die restlichen 17 % werden in etwa zu gleichen Teilen als TRI oder CIS in den Schadstoffherden ins Grundwasser eingetragen.

Von den eingetragenen LCKW werden 96 % über reduktive Dechlorierung in VC oder Ethen/Ethan umgewandelt. Die restlichen 4 % werden in Form von PER, TRI oder CIS über die Ränder des Modellgebiets ausgetragen. Erst für VC und Ethen/Ethan ist dann ein merklicher oxidativer Abbau zu verzeichnen. Die Hälfte des gebildeten VC wird im Modellgebiet oxidiert und somit aus dem System entfernt, und je ein Viertel verlässt das Modellgebiet bzw. wird zu Ethen/Ethan reduziert.

Tabelle 4

In der Gesamt-Bilanz (Tabelle 5) sind die Bilanzterme der einzelnen LCKW hinsichtlich der Umsetzungsprozesse zusammengefasst.

Tabelle 5

Der relativ große Speicherterm zeigt, dass sich das System zum Ende des Modellzeitraums (Ende 2002) noch nicht in einem stationären Zustand befindet. Hauptursache dafür ist, dass bis Ende 1999 für den Schadstoffherd 3 noch eine erheblich stärkere LCKW-Freisetzung angenommen wurde als danach.

Deutlich wird aber auch aus der instationären Bilanz, dass der größere Teil der in den drei Schadstoffherden freigesetzten LCKW im Modellgebiet oxidativ abgebaut und damit unschädlich gemacht wird (46 %). Ein weiterer erheblicher Anteil wird

zu Ethen/Ethan reduziert und verlässt entweder das Modellgebiet in Form dieser Substanzen oder wird oxidiert (26 %). Sowohl der oxidative Abbau der LCKW als auch der Abbau und Austrag von Ethen/Ethan sind als NA-Prozesse zu bezeichnen, d.h. sie tragen zu einer Minderung der Schadstoffe in der Fahne bei.

28 % der im Modell emittierten Schadstoffe strömt vor allem in Form von VC über den Rand des Modellgebiets ab. Bei der Berechnung der Prozentzahlen wurde als Gesamtfreisetzungsratesumme die Summe aus der aktuellen Freisetzungsratesumme der LCKW und dem Speicherterm gebildet.

Zusammenfassung und Bewertung

Die Anwendung eines prozessorientierten Multispezies-Modells zur Auswertung der gemessenen Stoffkonzentrationen erlaubt eine quantitative Abschätzung der Bedeutung von NA-Prozessen für den LCKW-Transport im Modellgebiet. Die Modellierung verlief in aufeinander aufbauenden Teilschritten:

- Modellierung der großräumigen Grundwasserströmung von 1991 – 2002
- Aufbau eines Reaktionsmodells für den Standort
- Ausschneiden des Transportmodellgebiets aus dem Strömungsmodell
- Simulation der gekoppelten Transport- und Reaktionsprozesse für das Untersuchungsgebiet.

Entscheidend für das Gelingen der Modellierung war die interdisziplinäre Kooperation der Projektpartner. Dort waren zum einen umfassende Kenntnisse zu den hydrogeologischen Gegebenheiten und zur Geschichte der Schadensfälle vorhanden, zum anderen konnten wesentliche Umsetzungsprozesse im Rahmen von Laborexperimenten identifiziert werden.

Gemäss den Modellrechnungen spielen NA-Prozesse am Projektstandort eine sehr große Rolle für die Ausbreitung der LCKW. Mehr als zwei Drittel der im Modellgebiet freigesetzten LCKW wird zu nicht bewertungsrelevanten Endprodukten umgesetzt, der Rest strömt über den Rand des Modellgebiets ab.

Das vorgestellte Transportmodell erlaubt die Beurteilung unterschiedlicher Szenarien wie z.B. die Verarmung an Elektronendonoren für die Halorespiration oder die Auswirkung zukünftiger Wasserhaltungen. Das auf dem standortspezifischen Prozessverständnis basierende Modell ist damit ein gut geeignetes Prognose-

Instrument, um die Entwicklung angepasster Monitoring-Konzepte zu unterstützen.

Danksagung

Die Modellrechnungen wurden vom Bundesministerium für Bildung und Forschung im Rahmen des Förderschwerpunkts KORA (Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden) gefördert (Förderkennzeichen 02WN0375, 02WN0374, 02WN0373). Wir danken der Stadt Karlsruhe und den Stadtwerken Karlsruhe für die Bereitstellung von Grundwasserdaten.



Abb. 1

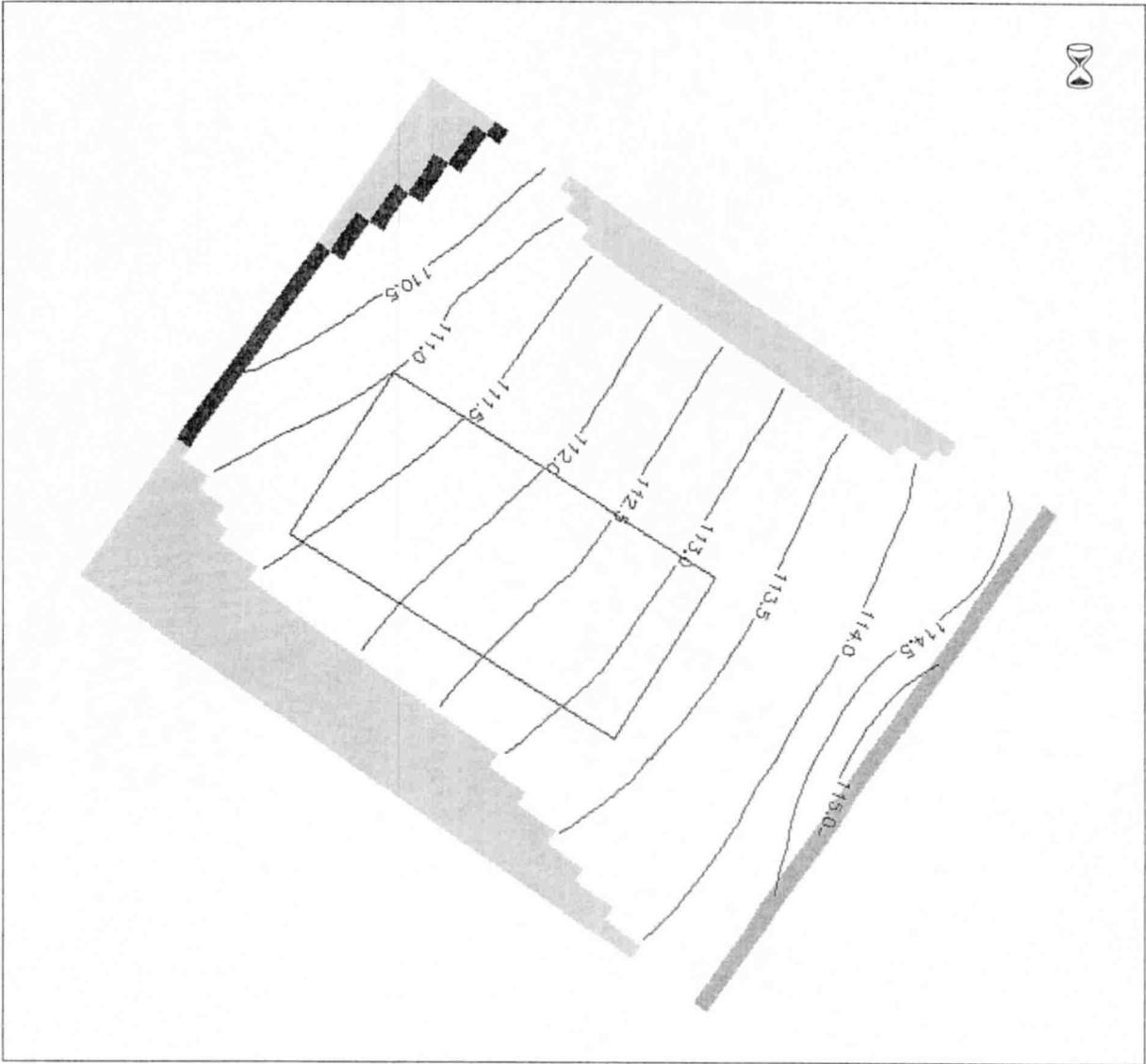


Abb. 2

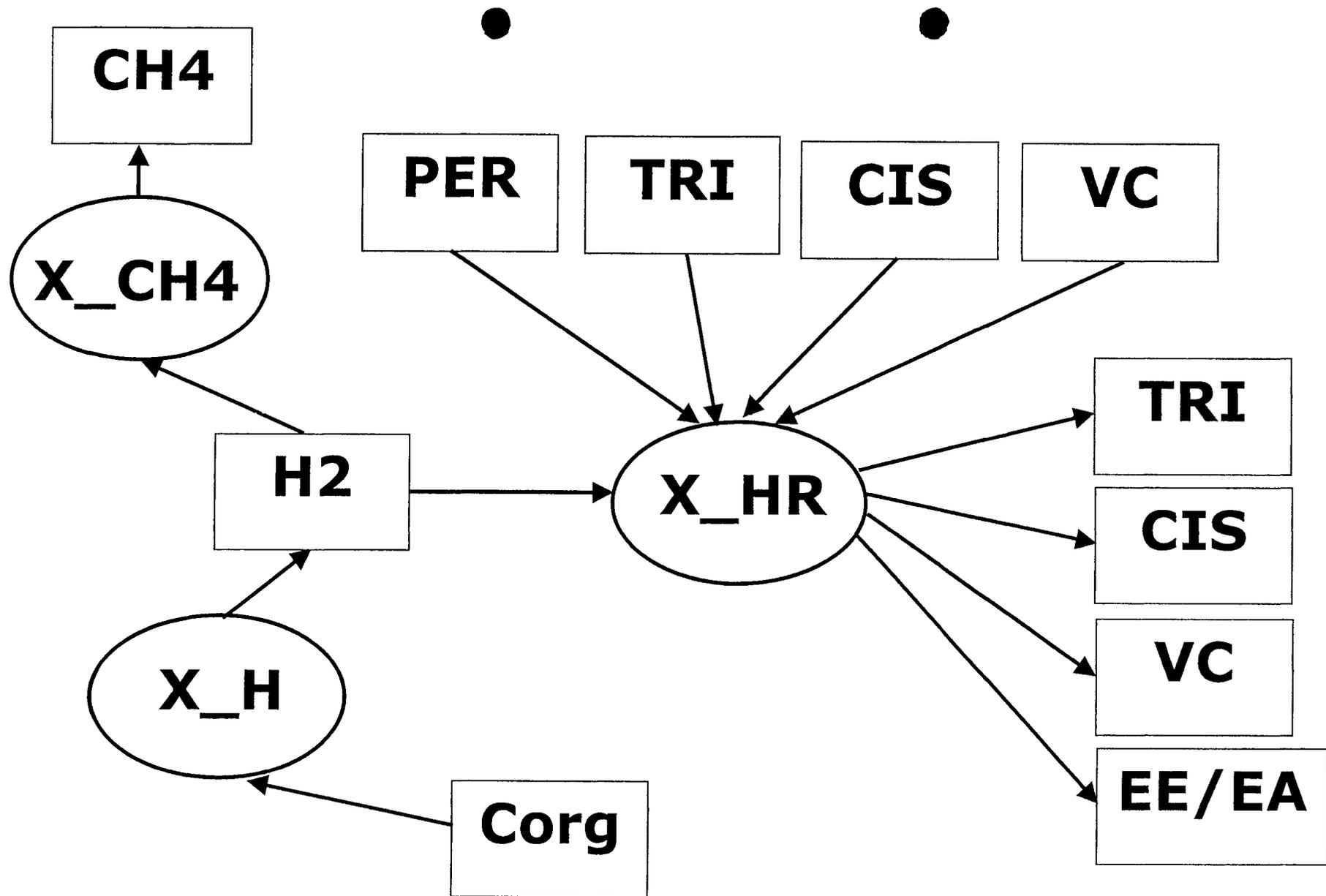


Abb. 3a

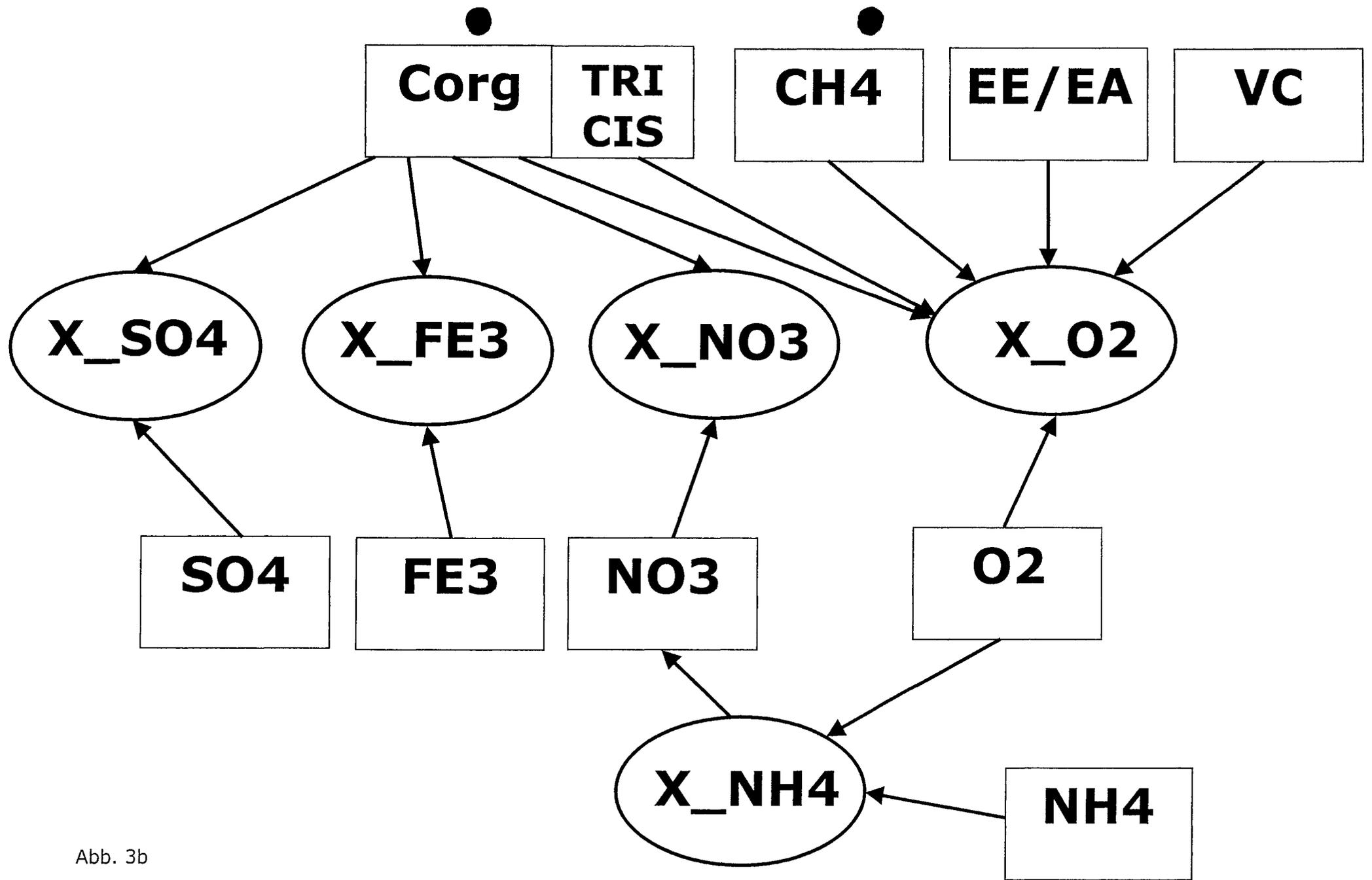
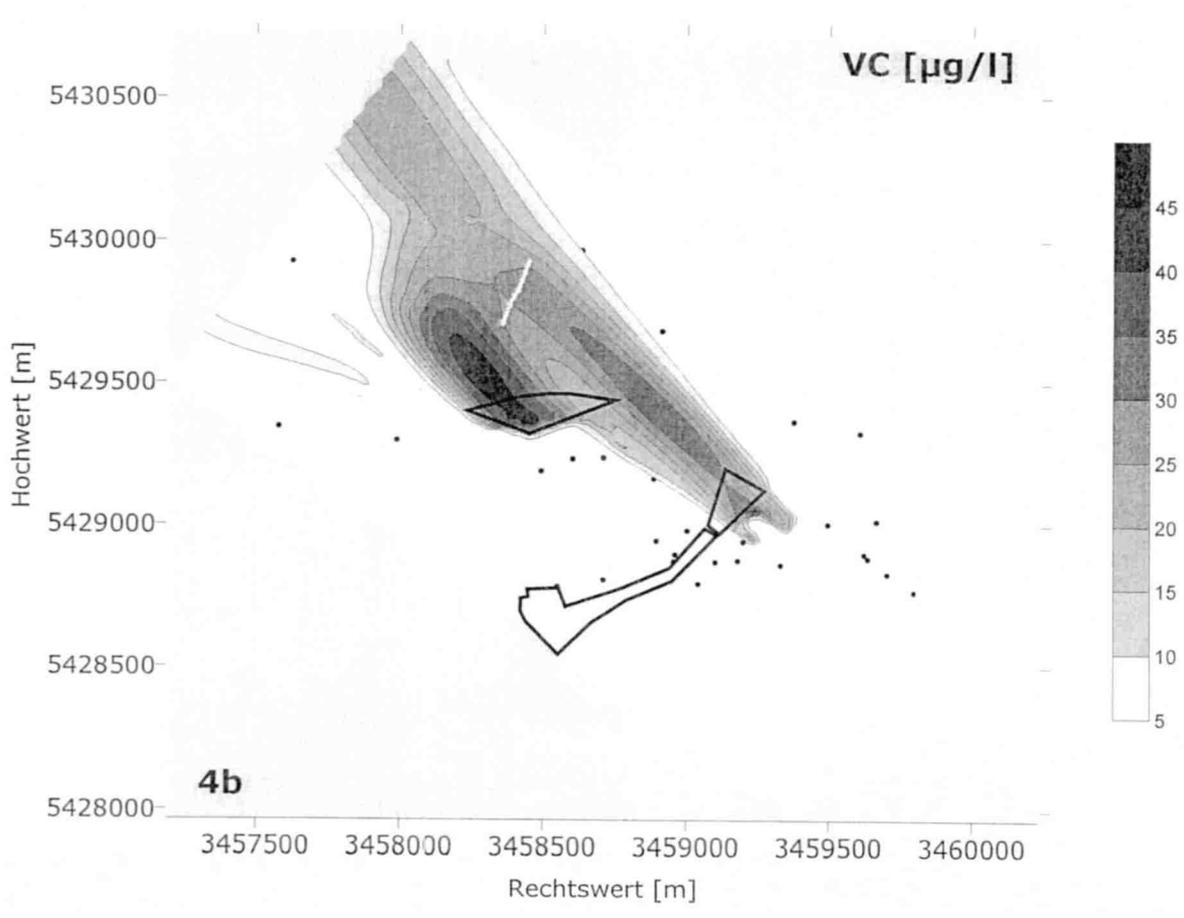
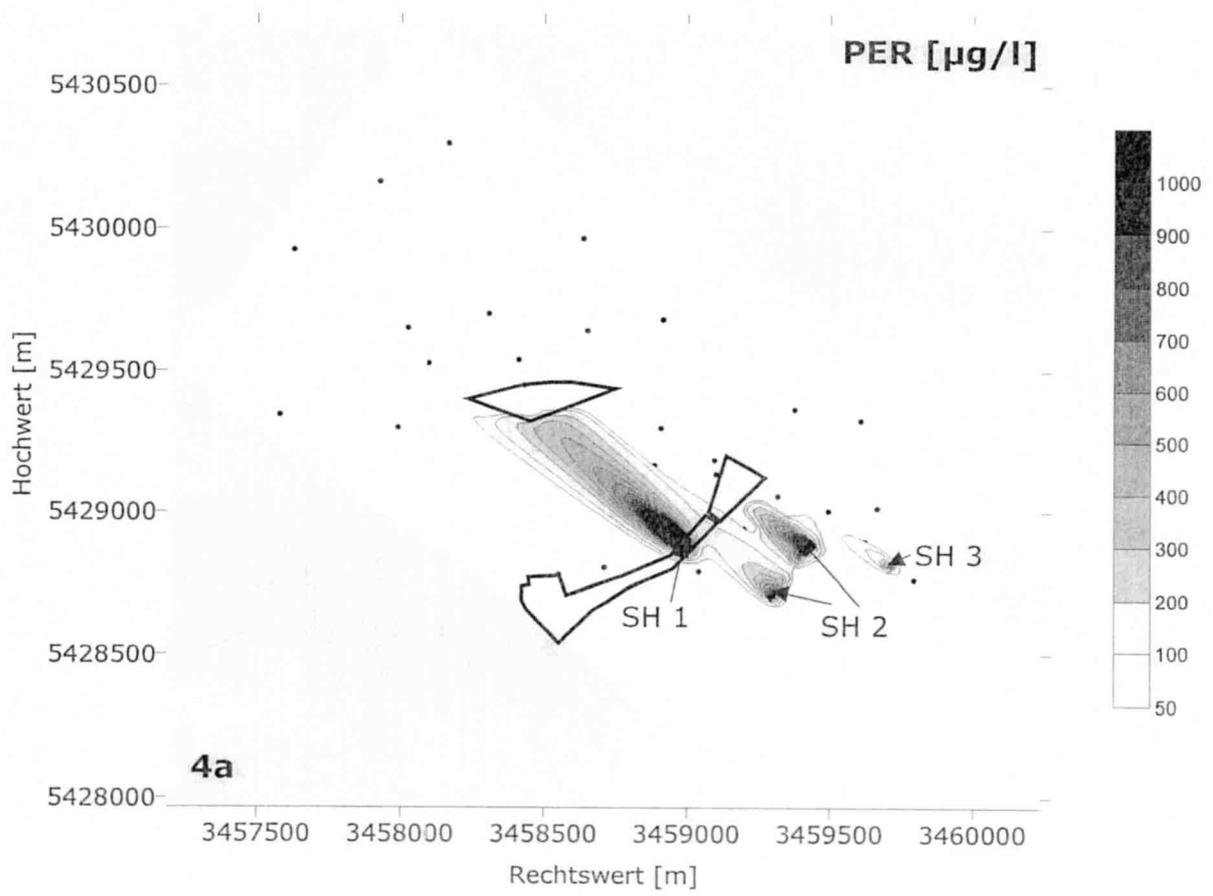
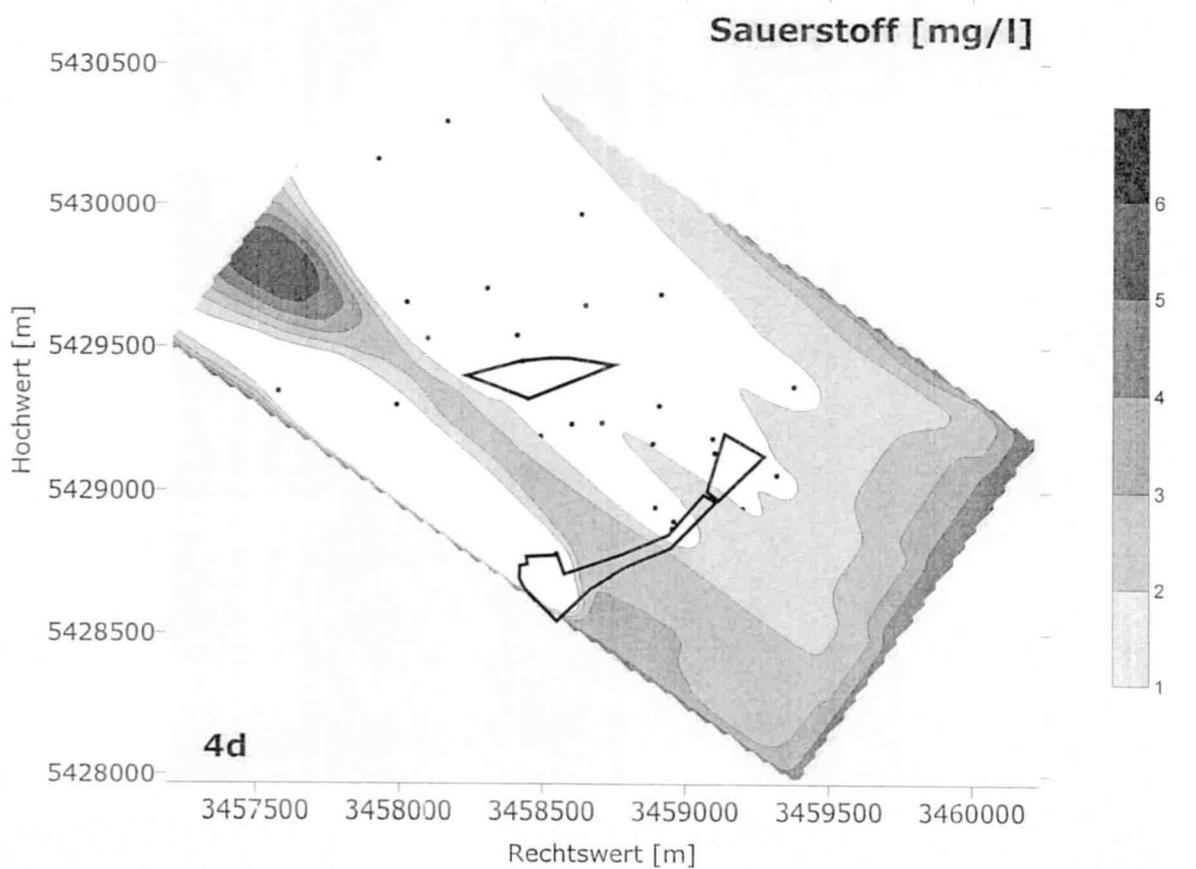
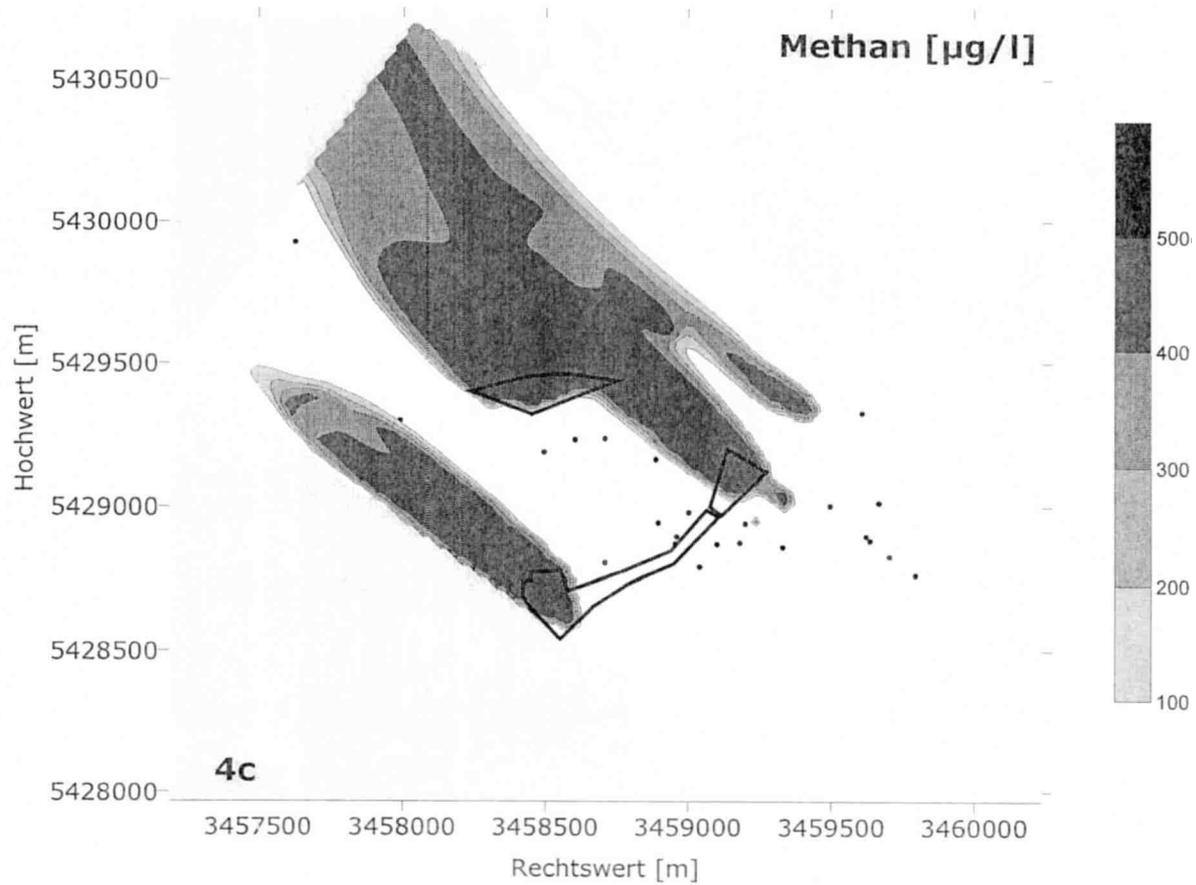
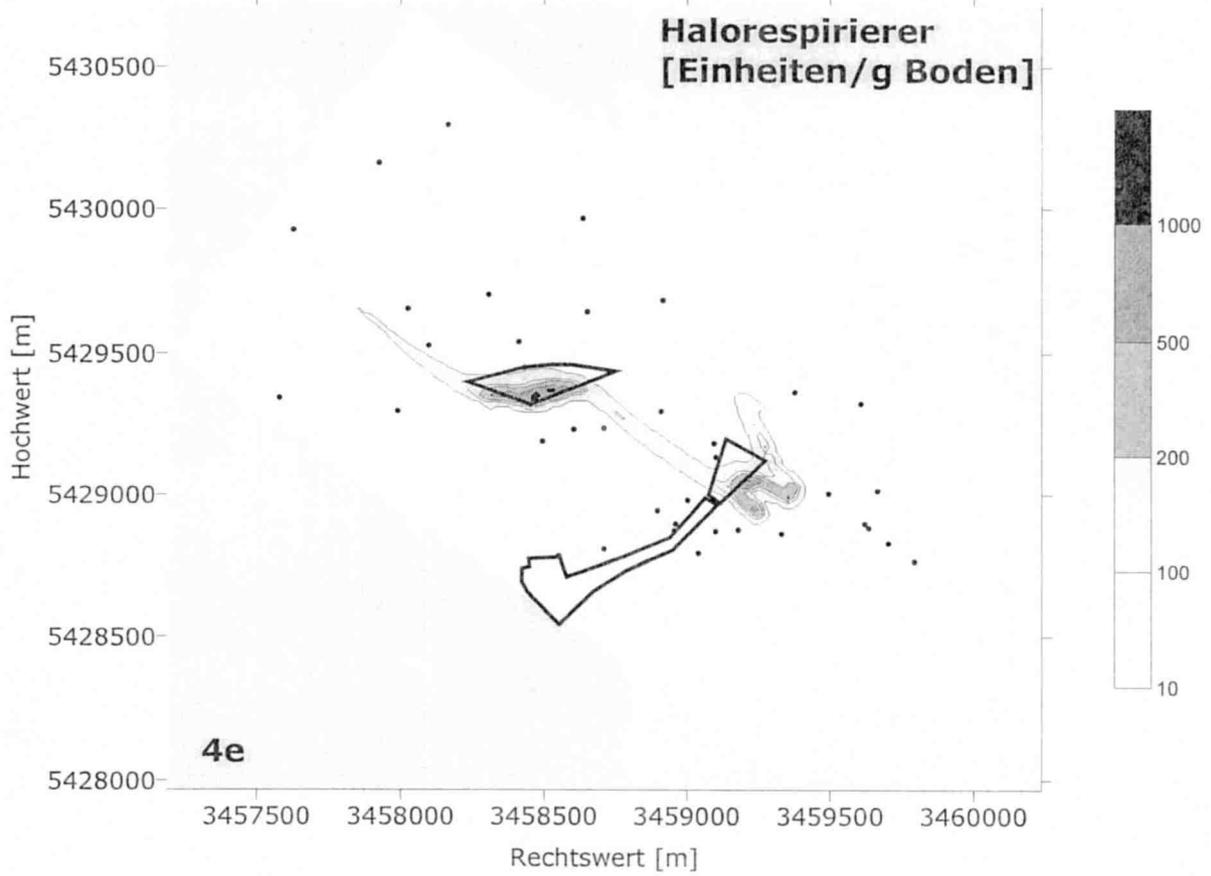


Abb. 3b









Prozess	Parameter	Auswirkung auf	Kriterien
Aktuelle LCKW-Freisetzung	Nachlöserate, Maximal-Konzentration	Gesamtmasse an gelösten LCKW	PER- und TRI-Konzentrationen im direkten Abstrom der Schadstoffherde
Zeitliche Entwicklung der LCKW-Freisetzung	Nachlöserate	Zeitliche Entwicklung der Konzentrationen	Konzentrationsmessungen vor Beginn des Projekts
Halorespiration	Verfügbarkeit von Wasserstoff, Monod-Konstanten der LCKW, Inhibitionskonstanten	Spektrum der LCKW, Bildung von Ethen/Ethan	LCKW-Konzentrationen im Abstrom der Altablagerungen
Verfügbarkeit von abbaubaren organischen Substanzen	Quellen und Nachlöserate von organischen Substanzen	Produktion von Wasserstoff und Methan	Konzentration von Methan
Oxidation von organischen Substanzen	Monod-Konstanten der Elektronenakzeptoren,	Konzentrationen der Elektronenakzeptoren, Verbrauch an organischen Substanzen	Konzentrationen von Sauerstoff, Nitrat, gel. Eisen und Sulfat im Abstrom der Altablagerungen
Richtung der Grundwasserströmung	Wasserstände am Modellrand	Ausbreitungsrichtung der Fahne	Ausbreitungsrichtung der LCKW, Wasserstände
Vermischung der Wasserinhalstoffe	Querdispersivität	Oxidation der LCKW	LCKW-Konzentrationen am Fahnenrand

Tab. 1

Messstelle	VC-Messwert [$\mu\text{g/l}$]	Berechnete VC-Konzentration [$\mu\text{g/l}$]
G1Z	26,5	25,5
G2Z	37,5	25
G3Z	45,5	25,3
G4Z	32	26,7
G5Z	10,3	27,6
G6Z	19,3	28
G7Z	12,5	26,8
G8Z	23,5	25,3
Mittelwert	25,9	26,3

Tab. 2

Parameter	Bedeutung	Wert
$K_{\text{H}_2,\text{PER}}$	Monod-Konstante für Wasserstoff bei der Reduktion von PER	$1 \times 10^{-7} \text{ M H}_2$
$K_{\text{H}_2,\text{TRI}}$	Monod-Konstante für Wasserstoff bei der Reduktion von TRI	$1 \times 10^{-7} \text{ M H}_2$
$K_{\text{H}_2,\text{CIS}}$	Monod-Konstante für Wasserstoff bei der Reduktion von CIS	$3 \times 10^{-7} \text{ M H}_2$
$K_{\text{H}_2,\text{VC}}$	Monod-Konstante für Wasserstoff bei der Reduktion von VC	$5 \times 10^{-6} \text{ M H}_2$
$K_{\text{H}_2,\text{CH}_4}$	Monod-Konstante für Wasserstoff bei der Methanbildung	$1 \times 10^{-5} \text{ M H}_2$
$K_{\text{PER},\text{HR}}$	Monod-Konstante für PER bei der Halorespiration	$1 \times 10^{-7} \text{ M C}$ (= 8,3 $\mu\text{g/l}$ PER)
$K_{\text{TRI},\text{HR}}$	Monod-Konstante für TRI bei der Halorespiration	$1 \times 10^{-7} \text{ M C}$ (= 6,6 $\mu\text{g/l}$ TRI)
$K_{\text{CIS},\text{HR}}$	Monod-Konstante für CIS bei der Halorespiration	$1 \times 10^{-7} \text{ M C}$ (= 4,8 $\mu\text{g/l}$ VC)
$K_{\text{VC},\text{HR}}$	Monod-Konstante für VC bei der Halorespiration	$3 \times 10^{-5} \text{ M C}$ (= 938 $\mu\text{g/l}$ VC)
K_{VC,O_2}	Monod-Konstante für VC bei der VC-Oxidation	$3,2 \times 10^{-6} \text{ M C}$ (= 100 $\mu\text{g/l}$ VC)

Tab. 3

Prozess	PER		TRI		CIS		VC		EE/EA	
	Mol/d	g/d	Mol/d	g/d	Mol/d	g/d	Mol/d	g/d	Mol/d	g/d
Freisetzung	2,0	332	0,21	27,6	0,19	18,2	-	-	-	-
Prod. RD	-	-	2,45	322	2,71	260	2,9	181	0,79	22,5
Speicherung	0,52	86,3	0,08	10,5	0,05	4,8	0,02	1,25	0	0
Abbau rD	- 2,45	-407	-2,71	-356	-2,9	-278	-0,79	-49,4	-	-
Abbau ox.	-	-	-0,01	-1,32	-0,02	-1,92	-1,39	-86,9	-0,56	-16
Austrag	-0,07	-11,6	-0,02	-2,63	-0,03	-2,88	-0,74	-46,3	-0,23	-6,56

Tab. 4

Σ LCKW	Freisetzung	Speicherung	Oxidativer Abbau	Abbau und Austrag Ethen/Ethan	Austrag LCKW
g/d	378	103	-90,1	-22,5	-63,4
Mol / d	2,4	0,67	-1,42	-0,79	-0,86
% (Mol/d)	73	27	-46	-26	-28

Tab. 5

Liste der Abbildungsunterschriften

Abb. 1: Lage des Strömungsmodellgebiets (durchgezogenes Rechteck) und des Transportmodellgebiets (gestricheltes Rechteck). Das Transportmodellgebiet stimmt mit dem Untersuchungsgebiet des Projekts überein.

Abb. 2: Berechnete Piezometerhöhen (in m NN) für das Jahr 2002. Schwarz markiert ist der Festpotenzialrand im Westen, dunkelgrau der Zustromrand im Osten, und hellgraue Gitterzellen kennzeichnen inaktive Zellen. Zu erkennen sind außerdem die Grenzen des Modellgebiets für den Stofftransport (kleineres Rechteck).

Abb. 3a: Spezies und Prozesse zur Nachbildung der reduktiven Umsetzungen im Modell. Es bedeuten: Corg: leicht abbaubare organische Verbindungen (Wasserstoffquellen); H₂: Wasserstoff; CH₄: Methan; PER: Tetrachlorethen; TRI: Trichlorethen; CIS: cis-1,2-Dichlorethen; VC: Vinylchlorid; EE/EA: Ethen/Ethan; X_H: Protonenreduzierer; X_{CH₄}: Methanogene Mikroorganismen; X_{HR}: Halorespirierer. Die Rechtecke kennzeichnen chemische Modellspezies, die Ellipsen Mikroorganismen.

Abb. 3b: Spezies und Prozesse zur Nachbildung der oxidativen Umsetzungen im Modell. Es bedeuten: Corg: leicht abbaubare organische Verbindungen (Wasserstoffquellen); CH₄: Methan; TRI: Trichlorethen; CIS: cis-1,2-Dichlorethen; VC: Vinylchlorid; EE/EA: Ethen/Ethan; O₂: gelöster Sauerstoff; NO₃: Nitrat; FE₃: dreiwertiges Eisen; SO₄: Sulfat; NH₄: Ammonium; X_{NH₄}: Ammoniumoxidierer; X_{O₂}: Aerobe Mikroorganismen; X_{NO₃}: Denitrifizierer; X_{FE₃}: Eisenreduzierer; X_{SO₄}: Sulfatreduzierer. Die Rechtecke kennzeichnen chemische Modellspezies, die Ellipsen Mikroorganismen. Die Kopplung zwischen der reduktiven und oxidativen Prozessen im Modell erfolgt über diejenigen Spezies, die sowohl in Abb. 3a als auch in 3b auftauchen.

Abb. 4a – 4f: Berechnete Verteilung ausgewählter Spezies zum 31.12.2002 für das kalibrierte Modell. a) Tetrachlorethen (PER), b) Vinylchlorid (VC), c) Methan, d) gelöster Sauerstoff, e) Halorespirierer, f) aerobe Mikroorganismen. Sämtliche Verteilungen sind für die oberste Modellschicht dargestellt. Die mit schwarzen Linien eingerahmten Flächen kennzeichnen Altablagerungen und Schadensfälle im Modellgebiet. SH bedeutet Schadstoffherd. Die weiße Linie in Abb. 4b zeigt den Verlauf der Funnel-and-Gate Anlage.

Liste der Tabellenüberschriften

Tab. 1: Wesentliche Prozesse, die bei der Modellkalibrierung angepasst wurden, zur Anpassung verwendete Parameter, Auswirkung der Anpassung und die für den jeweiligen Kalibrierungsschritt betrachteten Kriterien.

Tab. 2: Vergleich zwischen den im Zustrom der acht Gates gemessenen VC-Konzentrationen der Funnel-and-Gate Anlage und den dort mit dem Modell berechneten Werten. Als Messwerte sind die zeitlichen Mittelwerte der beiden Messungen vom Oktober 2002 und vom April 2003 dargestellt, die Modellergebnisse wurden für Ende 2002 berechnet. Die Messwerte wurden freundlicherweise von den Stadtwerken Karlsruhe zur Verfügung gestellt.

Tab. 3: Werte für ausgewählte Monod-Konstanten in Zusammenhang mit der Simulation des LCKW-Abbaus

Tab. 4: Massenbilanz für die LCKW-Einzelspezies und für Ethen/Ethan. Die Bilanzterme sind in Form von Raten zum Ende des Simulationszeitraums (Ende 2002) dargestellt. Es bedeuten: Freisetzung: Eintrag ins Grundwasser in den drei Schadensherden; Prod. rD: Produktion durch reduktive Dechlorierung; Speicherung: Änderung der gesamten gelösten Masse einer Verbindung im Modellgebiet (im stationären Fall wäre dieser Term Null); Abbau rD: Abbau durch reduktive Dechlorierung; Abbau ox.: Abbau durch cometabolische oder direkte Oxidation; Austrag: Transport der gelösten Verbindung über die Grenze des Modellgebiets hinweg.

Tab.5: Massenbilanz für die Summe der LCKW. Die Bilanzterme sind in Form von Raten zum Ende des Simulationszeitraums (Ende 2002) dargestellt. Es bedeuten: Freisetzung: Eintrag ins Grundwasser in den drei Schadensherden; Speicherung: Änderung der gesamten gelösten Massen aller Verbindungen im Modellgebiet (im stationären Fall wäre dieser Term Null); Oxidativer Abbau: Abbau durch cometabolische oder direkte Oxidation; Austrag: Transport der gelösten Verbindung über die Grenze des Modellgebiets hinweg. Markiert sind diejenigen Bilanzterme, die NA-Prozesse darstellen.

Literaturverzeichnis

ADAMSON, D.T., PARKIN, G.F. (2000): Impact of Mixtures of Chlorinated Aliphatic Hydrocarbons on High-rate, Tetrachloroethen-Dechlorinating Enrichment Culture. - Environ. Sci. Technol. 34:1959-1965.

ALA (2005): Berücksichtig natürlicher Schadstoffminderungsprozesse bei der Altlastenbearbeitung. - Positionspapier des Ad-hoc Unterausschuss „Natural Attenuation“ des Altlastenausschusses (ALA) der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz vom 01.06.2005

([www.labo-deutschland.de/pdf/ Positionspapier_Version_01062005b.pdf](http://www.labo-deutschland.de/pdf/Positionspapier_Version_01062005b.pdf))

BRADLEY, P.M. (2003): History and Ecology of Chloroethene Biodegradation: A Review. - Bioremediation Journal 7: 81-109

CHIANG, W.-H. (2003): Processing MODFLOW^{pro}- A simulation system for modeling groundwater flow and solute transport, Webtech³⁶⁰.- Irvine, Ca.

CIRPKA, O.A., WINDFUHR, C., BISCH, G., GRANZOW, S., SCHOLZ-MURAMATSU, H., KOBUS, H. (1999a): Microbial reductive dechlorination in a large-scale sandbox model. - J. Environmental Engineering ASCE 125:861-870.

CIRPKA, O.A., FRIND, E.O., HELMIG, R. (1999b) : Numerical simulation of biodegradation controlled by transverse mixing. - J. Contaminant Hydrol. 40: 159-182.

CLEMENT, T.P., JOHNSON, C.D., SUN, Y., KLECKA, G.M., BARTLETT, C. (2000) : Natural attenuation of chlorinated ethene compounds: model development and field-scale application at the Dover site. - J. Contaminant Hydrol. 42:113-40.

FLYNN, S.J., LÖFFLER, F.E., TIEDJE, J.M. (2000): Microbial Community Changes Associated with a Shift From Reductive Dechlorination of PCE to Reductive Dechlorination of Cis-DCE and VC. - Environ. Sci. Technol. 34:1056-1061.

HGK (1988): Hydrogeologische Kartierung und Grundwasserbewirtschaftung im Raum Karlsruhe – Speyer. Ministerium für Umwelt Baden-Württemberg
Ministerium für Umwelt und Gesundheit Rheinland-Pfalz; Stuttgart - Mainz.

GRAF, H., SCHÄFER, W. (2002): Simulation des Nitrattransports im Einzugsgebiet eines Wasserwerks. - Grundwasser 7:233-242.

G.U.C. GEO Umwelt Consult GmbH Dr. Wickert GmbH (2000): Nähere technische Erkundung der Altablagerungen Killisfeld-Polizeisportverein, Killisfeld-Maybachstraße, Rußweg-Ottostraße. – 47 S., 69 Abb., 7 Tab.; Karlsruhe.

G.U.C. GEO Umwelt Consult GmbH Dr. Wickert GmbH (2001): Aufbau eines Grundwasser-GIS und Auswertung für den Bereich der LCKW-Grundwasserverunreinigung in Karlsruhe-Ost. - 31 S., 86 Abb., 7 Tab.; Karlsruhe.

HEIDER, J., SPORMANN, A.M., BELLER, H.R., WIDDEL, F. (1999): Anaerobic bacterial metabolism of hydrocarbons. - FEMS Microbiology Reviews 22:459-473.

LÖFFLER, F.E., TIEDJE, J.M., SANFORD, R.A. (1999): Fraction of Electrons Consumed in Electron Acceptor Reduction and Hydrogen Thresholds as Indicators of Heterorespiratory Physiology. - Applied and Environmental Microbiology 65:4049-4056.

MCDONALD, M.C., HARBAUGH, A.W. (1988): MODFLOW, A modular three-dimensional finite-difference ground-water flow model. U.S. Geological Survey Techniques of Water Resources Investigations, book 6, chapter A1.- 586 S.; Denver Co.

SCHÄFER, D., SCHÄFER, W., KINZELBACH, W. (1998): Simulation of Reactive Processes Related to Biodegradation in Aquifers, 1. Structure of the three-dimensional reactive transport model. - J. Cont. Hydrol. 31:167-209

SCHÄFER, W., KLOOS, K., MARCZINEK, S., PEIFFER, S., 2003: Modellierung des reaktiven Stofftransports, in :Peiffer, S., Marczinek S., Meyer, O., Kloos, K.: Schluss-

bericht Verbundprojekt: Natural Attenuation, TP5: LCKW-Schadensfall Säureharzdeponie Birkach bei Kronach, Bayreuth

SCHROETER, M., HOFMANN, B. (2003): Sanierung ehemaliges Gaswerk Karlsruhe Ost mit dem Funnel-And-Gate Verfahren - Instationäres Grundwasserströmungsmodell. - Stadtwerke Karlsruhe.

TIEHM A., SCHMIDT K., STOLL C., MÜLLER A., LOHNER S. (2005): Natürlicher mikrobieller Abbau (Natural Attenuation) von CKW: Fallbeispiele, Abbaumechanismen und Nachweismethoden. *In: Ressourcen- und Grundwasserschutz, Veröffentlichungen aus dem Technologiezentrum Wasser (ISSN 1434-5765), Band 28: 53-73*

TRAVIS, B.J., ROSENBERG, N.D. (1997): Modeling in situ bioremediation of TCE at Savannah River: Effects of product toxicity and microbial interactions on TCE degradation. - *Environ. Sci. Technol.* 31:3093-3102.

WICKERT; F., BUSCH, K., TIEHM, A., MÜLLER, A., SCHÄFER, W. (2004): Untersuchungen zum Natural Attenuation der LCKW-Verunreinigung Karlsruhe-Ost. *In: UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle (Hrsg.), Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden (KORA), 1. Statusseminar 2004, 157-166*

WICKERT, F., MÜLLER, A., SCHÄFER, W., TIEHM, A. (2005): Vergleich hochauflösender Grundwasserprobennahmeverfahren zur Charakterisierung der vertikalen LCKW-Verteilung im Grundwasserleiter. - *Eingereicht in Altlastenspektrum*

WIEDEMEIER, T.H., RIFAI, H.S., NEWELL, C.J., WILSON, J.T. (1999): Natural attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface. - 617 S.; New York.

ZENGLER, K., RICHNOW, H.H., ROSSELLO-MORA, R., MICHAELIS, W., WIDDEL, F. (1999): Methane formation from long-chain alkanes by anaerobic microorganisms. - *Nature* 40:266-269.