



# UFZ-Bericht

UFZ-Bericht • UFZ-Bericht • UFZ-Bericht • UFZ-Bericht

UFZ - Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH

Nr. 17/1999

---

## SAFIRA

### 2. Statusbericht

Modellstandort, Mobile Testeinheit, Pilotanlage

---

Holger Weiß<sup>1</sup>, Birgit Daus<sup>1</sup>,  
Georg Teutsch<sup>2</sup> (Hrsg.)

<sup>1</sup> UFZ-Umweltforschungszentrum  
Leipzig-Halle GmbH  
Projektbereich  
Industrie- und Bergbaufolgelandschaften

<sup>2</sup> Eberhard-Karls-Universität Tübingen  
Geologisches Institut

ISSN 0948-9452



## 2. Statusbericht

Modellstandort, Mobile Testeinheit, Pilotanlage

Holger Weiß<sup>1)</sup>, Birgit Daus<sup>1)</sup>, Georg Teutsch<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH  
PB Industrie- und Bergbaufolgelandschaften  
Permoserstraße 15, 04318 Leipzig

<sup>2)</sup> Eberhard-Karls-Universität  
Geologisches Institut  
Sigwartstraße 10, 72076 Tübingen

**Inhaltsverzeichnis:**

Seite

|   |            |
|---|------------|
| <b>Vorwort</b> .....  | <b>4</b>   |
| <b>1 Das Projekt SAFIRA und der Einsatz reaktiver Zonen zur <i>in situ</i>-Grundwassersanierung</b> .....                       | <b>6</b>   |
| <i>H. Weiß, G. Teutsch</i>  |            |
| <b>2 Untersuchungen am Modellstandort in Bitterfeld</b> .....   | <b>15</b>  |
| 2.1 Ergebnisse der erweiterten geologisch-hydrogeologischen Standorterkundung .....   | 15         |
| <i>R. Ruske, O. Böhme, P. Falke</i>   |            |
| 2.2 Bestimmung der Filtergeschwindigkeit und Fließrichtung des Grundwassers durch die Einbohrlochmethode.....                   | 23         |
| <i>J. Müller</i>  |            |
| 2.3 Seismische tomographische Messungen zur Erkundung des Untergrundes .....  | 30         |
| <i>G. Teutsch, P. Dietrich, J. Tronicke</i>   |            |
| 2.4 Bestimmung des hydraulischen Kriteriums der Grundwasserprobennahme an Sondermeßstellen.....                                 | 38         |
| <i>J. Dehnert, K. Kuhn, K. Freyer, H.-C. Treutler, W. Nestler</i>   |            |
| 2.5 Physiologische Diversität Aromaten-abbauender Bakterien im kontaminierten Aquifer.....                                      | 43         |
| <i>W.-R. Abraham, D. Wenderoth, T. Jeschke</i>  |            |
| 2.6 Ökotoxische Effekte von Bitterfelder Grundwasserproben.....   | 48         |
| <i>R. Altenburger, K. Jung, H. Segner</i>   |            |
| <b>3 Modellierungen</b> .....   | <b>53</b>  |
| 3.1 Mesoskalige stationäre und instationäre Strömungsmodellierung - Simulation der Flutung des Tagebaurestloches Goitsche ..... | 53         |
| <i>H. Geistlinger, M. Borkert, G. Knab</i>  |            |
| 3.2 Modelluntersuchungen zum Einfluß des kontaminierten Kohleflözes auf die Qualität des Grundwassers .....                     | 74         |
| <i>G. Christoph, J. Dermietzel</i>  |            |
| 3.3 Modellierung von Abbaureaktionen in <i>in situ</i> -Sanierungsreaktoren.....  | 84         |
| <i>R. Liedl, M. Finkel, G. Teutsch</i>  |            |
| 3.4 Simulating the Migration of Biodegradable Contaminants .....  | 92         |
| <i>D. Read</i>  |            |
| <b>4 Untersuchungen zum Schadstoffabbau</b> .....   | <b>103</b> |
| 4.1 Die Mobile Testeinheit .....  | 103        |
| <i>B. Feist</i>   |            |

|  |            |
|--|------------|
| 4.2 Untersuchungen zur elektrochemisch-katalytischen Dehalogenierung in der mobilen Testeinheit.....     | 106        |
| <i>R. Köhler, F.-D. Kopinke, K. Mackenzie, U. Roland</i>   |            |
| 4.3 Aquasonolyse von Chlorbenzol – Untersuchungen zum scale-up.....                                      | 120        |
| <i>J. Hofmann, B. Ondruschka</i>   |            |
| 4.4 Zeolith-gestützte Katalysatoren – Ergebnisse aus der mobilen Testeinheit .....                       | 126        |
| <i>C. Schüth</i>   |            |
| 4.5 Sorptionsbarrieren durch Aktivkohle – Ergebnisse aus der mobilen Testeinheit .....                   | 133        |
| <i>P. Grathwohl</i>  |            |
| 4.6 Anaerober Abbau von Chlorbenzenen unter halbtechnischen Bedingungen in der mobilen Testeinheit ..... | 138        |
| <i>H. Lorbeer, C. Vogt, L. Wünsche</i>   |            |
| 4.7 Untersuchungen zum Abbau von Chloraromaten im Grundwasser und im Aquifer.....                        | 146        |
| <i>J. Dermietzel, G. Krauß, K. Seifert</i>   |            |
| <b>5 Planung und Bau der Pilotanlage .....</b>   | <b>157</b> |
| <i>R. Trabiszsch</i>   |            |

## Abkürzungsverzeichnis

|         |   |   |
|---------|---|---|
| AOX     | - | adsorbierbare organische Halogenverbindungen  |
| CKW     | - | chlorierte Kohlenwasserstoffe   |
| DCB     | - | Dichlorbenzen   |
| DCE     | - | Dichlorethen  |
| DOC     | - | gelöster organischer Kohlenstoff  |
| GOK     | - | Geländeoberkante  |
| GW      | - | Grundwasser   |
| GWL     | - | Grundwasserleiter   |
| GWM     | - | Grundwassermeßstelle  |
| KW      | - | Kohlenwasserstoffe  |
| MCB     | - | Monochlorbenzen   |
| ROK     | - | Rohroberkante   |
| Saf Bit | - | Bezeichnung der im Rahmen des SAFIRA Projektes in Bitterfeld abgeteufften Grundwassermeßstellen |
| TCE     | - | Trichlorethen   |

Weitere Abkürzungen werden in den einzelnen Kapiteln erklärt.



## Vorwort

In Deutschland werden ca. 75 % des Trinkwassers aus Grundwasser gewonnen. Aus diesem Grunde kommt dem Schutz dieser lebenswichtigen Ressource eine ganz besondere Bedeutung bei. Dies bringt der Gesetzgeber in einer sehr strengen Gesetzgebung zum Schutz von Trinkwasserressourcen zum Ausdruck, so daß sich heute wesentliche Teile der Forschung auf den vorsorgenden Grundwasserschutz konzentrieren. Trotzdem kommt es zu Schadensfällen, bei denen eine Sanierung kontaminierter Aquifere notwendig wird. Darüber hinaus sind an vielen Industrie-Altstandorten in Deutschland durch nicht sachgerechte Abfallentsorgung, Leckagen oder Kriegsschäden große Mengen an Schadstoffen in den Untergrund gelangt, die an einigen Stellen zu einer regionalen Kontamination von Grundwasserressourcen geführt haben. Dies gilt im mitteldeutschen Raum z.B. für die Altstandorte der Chemieindustrie im Raum Bitterfeld-Wolfen, wo ca. 200 Mio. m<sup>3</sup> Grundwasser mit einem weiten Spektrum von Schadstoffen kontaminiert sind.

Für bestimmte Schadensfälle gibt es Verfahren, die es heute ermöglichen, Grundwässer nicht nur *ex situ*, sondern auch *in situ* zu behandeln. Erwähnenswert sind hier vor allen Dingen die sog. durchströmten Reinigungswände, die in die oberflächennahen Aquifere eingebracht werden können. Diese Technologie eignet sich allerdings nur für einige wenige Schadstoffgruppen und es ist dringend notwendig, neue Verfahren zur *in situ*-Sanierung von komplex kontaminierten Grundwässern zu entwickeln.

Ein Programm zur Entwicklung von *in situ*-Sanierungsverfahren war schon bei der Gründung des UFZ im ersten Haushalt vorgesehen. Der angestrebte Zeitraum für den Beginn der Forschungen war 1995/96. Obwohl das angedachte Forschungsprogramm zu diesem Zeitpunkt noch viele spekulative Elemente enthielt, haben die Geldgeber des UFZ, die Bundesregierung, der Freistaat Sachsen und das Land Sachsen-Anhalt, diesen Vorschlag akzeptiert und unterstützt. Ihnen soll hier ein ganz besonderer Dank ausgesprochen werden, denn diese Art von vorausschauender Unterstützung ist keine Selbstverständlichkeit.

Der hier vorliegende 2. Statusbericht zum Projekt SAFIRA, das als interdisziplinäres und interinstitutionelles Forschungsprogramm konzipiert und durchgeführt wird, dokumentiert den Projektfortschritt und die seit Ende 1997 erzielten Forschungsergebnisse. Das UFZ hat für dieses Projekt die Federführung übernommen und stellt gemäß seinem Mandat einer gemeinnützigen Forschungseinrichtung die Infrastruktur für die Forschung aus Universitäten und anderen Forschungszentren für gemeinsame Projekte zur Verfügung. Die Tatsache, daß bereits in der Vorphase einige

Patente angemeldet werden konnten und eine Reihe von fachspezifischen Veröffentlichungen existieren, zeigt, daß diese Zusammenarbeit sehr gut begonnen hat und vielversprechend für die Zukunft ist.

Die Geschäftsführung des UFZ bedankt sich bei den Wissenschaftlern des UFZ, die sich dieser Aufgabe gewidmet haben, und bei den Forschern der beteiligten Universitäten und außeruniversitären Forschungseinrichtungen, die sich mit so viel Enthusiasmus an diesem Projekt beteiligen.

Prof. Dr. Peter Fritz

*Wissenschaftlicher Geschäftsführer des UFZ*

# 1 Das Projekt SAFIRA und der Einsatz reaktiver Zonen zur *in situ*-Grundwassersanierung

H. WEIß

*UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Projektbereich Industrie- und Bergbaufolgelandschaften, Permoserstraße 15, 04318 Leipzig*

G. TEUTSCH

*Eberhard-Karls-Universität, Geologisches Institut, Sigwartstraße 10, 72076 Tübingen*

Dieser Band stellt eine Fortsetzung des Berichtes "Sanierungsforschung in regional kontaminierten Aquiferen (SAFIRA) - Bericht zur Machbarkeitsstudie am Modellstandort Bitterfeld" [1] dar. Während in jenem ersten Bericht die Standorterkundung hinsichtlich auf dessen Eignung und die Laborarbeiten zu den Sanierungstechnologien im Mittelpunkt standen, widmet sich dieser Bericht vorwiegend den Ergebnissen aus den Untersuchungen der mobilen Testeinheit und der vertieften Standorterkundung sowie der Planung und dem Bau der Pilotanlage.

## Das Projekt SAFIRA

Das Projekt SAFIRA (**S**Anierungs-**F**orschung **I**n **R**eional kontaminierten **A**quiferen) wurde 1995/96 konzipiert. Ziel des SAFIRA-Projektes ist es, die notwendigen Technologien und Methoden zu entwickeln und bereitzustellen, um modellhaft an einem realen Standort wie dem Bitterfelder Raum, in dem eine großflächige Grundwasserbelastung mit einem komplexen Schadstoffgemisch vorliegt, den Einsatz von *in situ*-Reaktionsverfahren zu demonstrieren. Dabei sollen neben der naturwissenschaftlich-technischen Realisierung insbesondere auch die ökonomischen und die mit einer eingeschränkten Flächenfolgenutzung verbundenen umweltplanerischen bzw. umweltrechtlichen Aspekte Berücksichtigung finden.

Als erster Schritt zur Umsetzung des SAFIRA-Verbundvorhabens wurde im Zeitraum zwischen September 1996 und Oktober 1997 ein Vorprojekt durchgeführt. An diesen Untersuchungen waren insgesamt 19 Arbeitsgruppen des UFZ sowie der Universitäten Tübingen, Stuttgart, Dresden, Halle, Leipzig und Berlin beteiligt.

Im Rahmen des Vorprojektes wurde die grundsätzliche technische Machbarkeit der Projektidee auf der Grundlage einer detaillierten Untersuchung der hydraulisch-hydrochemisch-mikrobiologischen Standortbedingungen und daraus abgeleiteter Laborexperimente nachgewiesen. Es wurden in diesem Zusammenhang mehrere Technologien identifiziert, die geeignet erscheinen, in einer *in situ*-Reaktionszone einsetzbar zu sein und die das Potential besitzen, die am Standort vorhandenen

Grundwasser-Schadstoffe entweder vollständig abzubauen oder zumindest sehr wesentlich abzureinigen.

Nach der Vorstudie wurde im März 1998 eine mobile Testeinheit in Betrieb genommen. Parallel dazu wurde nach umfangreichen Planungs- und Erkundungsarbeiten mit dem Bau der Pilotanlage am Modellstandort begonnen.

### **Internationaler Stand von Forschung und Technik**

*In situ*-Reaktionswände sind bisher vor allem in zwei Bauarten zur Anwendung gekommen. Es handelt sich dabei um die permeable Reaktionswand und das "Funnel-and-Gate"-System.

Die sogenannte **Permeable Reaktionswand** ist dadurch gekennzeichnet, daß praktisch über die gesamte Länge der Wand eine reaktive Zone (Reaktor) ausgebildet ist. Eine solche *in situ*-Reaktionszone kann z.B. durch Erstellen und Wiederverfüllen eines Grabens oder durch Einbringen von Fremdmaterial zwischen Spundwänden, durch Bohrpfähle etc. errichtet werden.

Aufgrund der meist nicht unerheblichen Längen, die zur Abstromsanierung ganzer Standorte notwendig sind (oft >100 m), muß aus wirtschaftlichen Gründen bei der heute verfügbaren Tiefbautechnik davon ausgegangen werden, daß die Füllung der reaktiven Zone **nicht** zu einem späteren Zeitpunkt ausgetauscht werden kann. Falls eine Regenerierung der reaktiven Zone während der veranschlagten Sanierungszeit erforderlich erscheint, so müssen entsprechende Einbauten (z.B. Lanzen, Brunnen, Gräben etc.) vorgesehen werden. Es besteht grundsätzlich die Möglichkeit, mehrere reaktive Zonen (Reaktortypen) in Reihe zu schalten und so entweder eine gewünschte Abfolge des Schadstoffabbaus bzw. der -immobilisierung zu erreichen oder aber mehrere Schadstoffgruppen gemeinsam zu behandeln. Aufgrund der nur einmaligen Reaktorfüllung muß bei der Permeablen Reaktionswand vor allem die Langzeitfunktion des Systems sichergestellt werden. Eine Alternative zu den Permeablen Reaktionswänden ist das Prinzip des sogenannten **Funnel-and-Gate-Systems** (vgl. Abb. 1). Es beruht darauf, daß nur ein kleiner Teil der *in situ*-Wand als permeable reaktive Zone (gate) verwendet wird, während der überwiegende Teil der Wand als geringdurchlässiger sogenannter Trichter (funnel), z.B. in Form von Spund- oder Schlitzwänden, ausgebaut wird. Ein wesentlicher Vorteil des Funnel-and-Gate-Prinzips besteht darin, daß grundsätzlich die Möglichkeit gegeben ist, die Reaktorfüllung auszutauschen. Jedoch ist im allgemeinen davon auszugehen, daß die hierfür erforderliche Reaktorkonstruktion, vor allem für Tiefen größer als 10 m, aufgrund der einzusetzenden Spezial-Tiefbautechnik einen wesentlichen Kostenfaktor darstellt.

Das Funnel-and-Gate-Prinzip hat vor allem dort Vorteile, wo entweder der Reaktor in regelmäßigen Zeitabständen auszutauschen ist (z.B. bei Sorptionsreaktoren) oder die Reaktorfüllung relativ teuer ist und nur ein kleines Reaktorvolumen benötigt wird (z.B. schnelle Katalysereaktoren). Darüber hinaus ermöglicht es in stark heterogenen Aquifersystemen eine effizientere Nutzung der Reaktorfüllung.

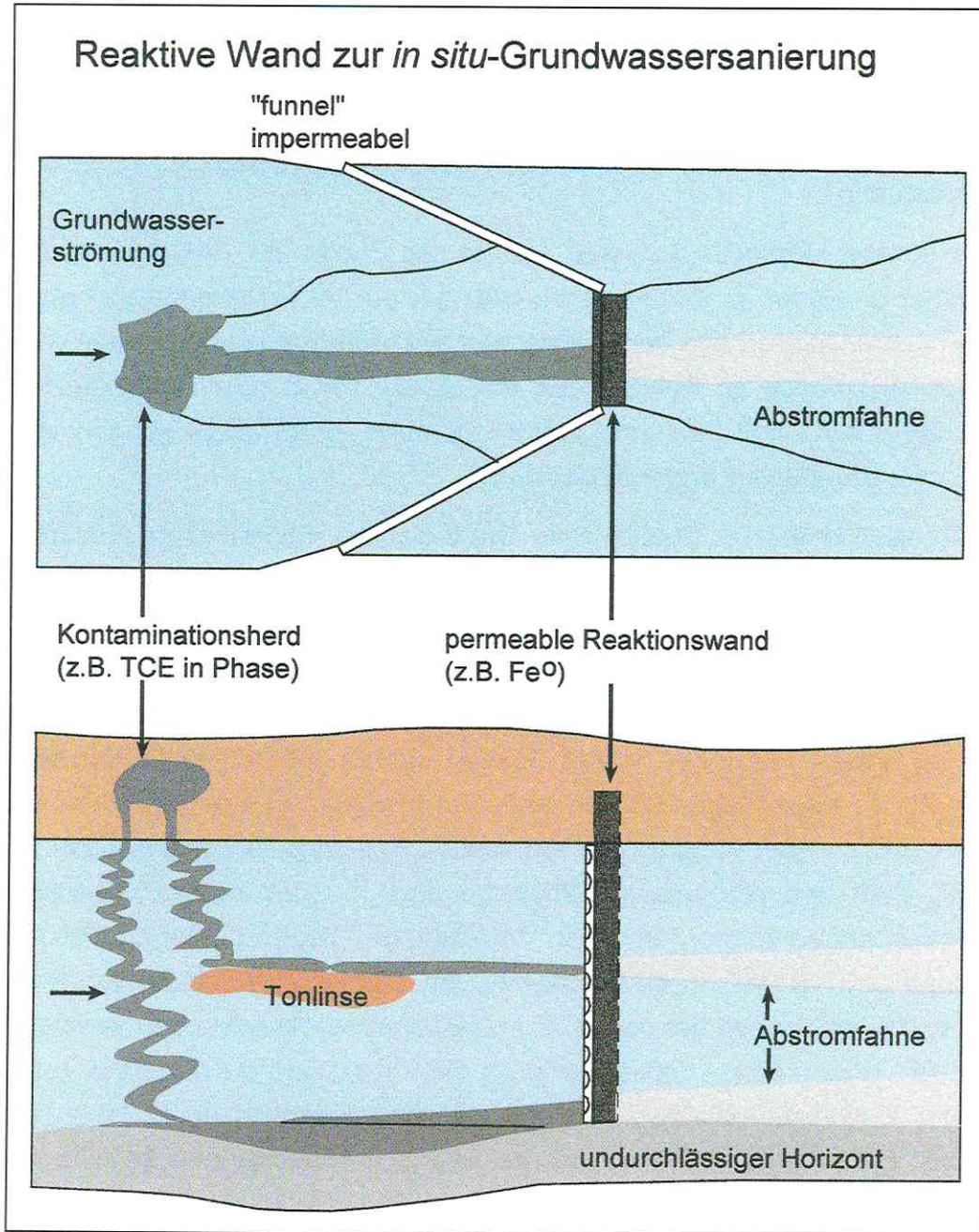


Abb. 1: *In situ*-Reaktionswand; Prinzipskizzen

Neben den Permeablen Reaktionswänden und den Funnel-and-Gate-Systemen werden auch andere Bauarten diskutiert. Beispielsweise können Bohrpfähle, Drainagegräben, Horizontalbohrungen etc. als Behältnisse für reaktive Zonen dienen [2]. Das erste Funnel-and-Gate-System wurde vor 7 Jahren im Testfeld der University of Waterloo

auf dem Luftwaffenstützpunkt Borden in Ontario, Kanada, installiert. Zum Einsatz kam eine sogenannte „Eisenwand“, die auf der von R.W. GILLHAM 1989 in Waterloo (Kanada) entdeckten Möglichkeit der Nutzung von  $\text{Fe}^0$  zur Dehalogenierung von aliphatischen Chlororganika beruhte. Erste vielbeachtete Veröffentlichungen erfolgten 1994 [3, 4]. Seit dieser Zeit sind viele verschiedene Methoden zur (passiven) *in situ*-Grundwassersanierung vorgeschlagen, allerdings nur wenige zur Anwendungsreife entwickelt worden. Derzeit hat lediglich die Verwendung von  $\text{Fe}^0$  in *in situ*-Reaktionswänden ein kommerzielles Niveau erreicht und wird von der US-amerikanischen Umweltbehörde EPA als eine der aussichtsreichsten Sanierungstechnologien eingestuft [5].

Zahlreiche andere Methoden befinden sich in der Phase der Entwicklung, d.h. sie wurden bisher entweder im Pilotmaßstab oder gar nur im Labormaßstab erprobt [6]. Darüber hinaus existieren aus der klassischen Wasserbehandlung bekannte Methoden z.B. der Adsorption an Kohlen, Torf etc.. Diese bekannten Techniken müssen allerdings für einen möglichen Langzeiteinsatz unter *in situ*-Bedingungen teilweise oder ganz überarbeitet und angepaßt werden.

Eine 1997 veröffentlichte Studie des Groundwater Remediation Technologies Analysis Centre faßt alle Demonstrationsobjekte in Nordamerika zusammen [5]. In diesem Bericht werden 61 Grundwassersanierungsprojekte betrachtet. 55 % dieser Demonstrationsprojekte (12 biologische Methoden und 24 physikalisch/chemische Methoden) befaßten sich mit innovativen *in situ*-Technologien, was das große Interesse an diesen Methoden in den letzten Jahren, vor allem in Nordamerika, widerspiegelt. Die behandelten Kontaminationen reichen von anorganischen Stoffen, wie z.B.  $\text{Cr}^{6+}$ , Uran oder Arsen, über ein breites Spektrum an organischen Stoffen (z.B. BTEX, PAK und aliphatische Chlororganika). Für die im SAFIRA-Projekt im Mittelpunkt stehenden chlororganischen Verbindungen liegen hingegen bisher keine Technologien vor. Konkret wurde der Abbau von TCE in 7 Projekten, von PCE in 5 Projekten und in einem Fall der von DCE in Demonstrationsversuchen verfolgt [5]. In Europa wurde in den letzten Jahren lediglich ein Pilotprojekt durchgeführt: an einem Standort der Elektronikindustrie in Belfast, der hauptsächlich durch Lösungsmittel (TCE, PCE, TCA) kontaminiert ist, wurde eine mit Eisenspänen gefüllte *in situ*-Reaktionssäule (12 m Länge und 1,2 m Durchmesser) eingesetzt [7]. Entwicklungen oder gar zur Anwendungsreife gelangte Technologien für aromatische Chlororganika bzw. komplex kontaminierte Grundwässer, wie sie u.a. am SAFIRA-Modellstandort in Bitterfeld zu finden sind, gibt es bislang nicht. Diese Schadstoffgruppe hat jedoch, insbesondere in Form komplexer „Cocktails“, eine weite Verbreitung an industriellen Standorten. Einige, ausgewählte Beispiele dafür sind Standorte der Chemieindustrie (Pestizidproduktion u.a.) [8-12], militärische Altlasten [13] oder Deponien [14-16]. Die meisten der beschriebenen Schadensfälle befinden sich in Nordamerika und in

Westeuropa. Dies ist vor allem auf die hohe Industrieproduktion, aber auch den hohen Stand der Erkundung in diesen Ländern zurückzuführen. Es ist allerdings mehr als wahrscheinlich, daß vor allem in Osteuropa und außereuropäischen Schwellenländern vergleichbare Standorte existieren, die großflächig das Grundwasser kontaminieren.

Eine Übersicht über die in Nordamerika installierten und die in Europa geplanten oder in der Erprobung befindlichen *in situ*-Reaktionswände gibt die nachstehende Tabelle.

## Reaktive Wände - Installiert

| Standort                                   | Kontamination           | Reaktor   | Status       | Beginn |
|--|-------------------------|---|--------------|--------|
| Borden Air Force Base, Canada              | LCKW                    | Durchströmte Fe <sup>0</sup> -Wand                      | Pilotmaßstab | 06/91  |
| Industriestandort, New York, USA           | LCKW                    | Fe <sup>0</sup> Funnel-and-Gate                         | Pilotmaßstab | 05/95  |
| Lowry Air Force Base, Denver, USA          | LCKW                    | Fe <sup>0</sup> Funnel-and-Gate                         | Pilotmaßstab | 12/95  |
| U.S. Naval Air St., Moffett Field, CA, USA | LCKW                    | Fe <sup>0</sup> Funnel-and-Gate                         | Pilotmaßstab | 04/96  |
| Somersworth Sanitary Landfill, USA         | LCKW                    | Fe <sup>0</sup> Funnel-and-Gate                         | Pilotmaßstab | 11/96  |
| U.S. Naval Air Station Alameda, USA        | LCKW, BTEX              | Fe <sup>0</sup> , ORC Funnel-and-Gate                   | Pilotmaßstab | 12/96  |
| U.S. DOE Savannah River Site, USA          | LCKW                    | Fe <sup>0</sup> GeoSiphon                               | Pilotmaßstab | 07/97  |
| AFCEE Demonstration, Florida, USA          | LCKW                    | Fe <sup>0</sup> Schmalwand                              | Pilotmaßstab | 11/97  |
| U.S. DOE ANL, Illinois, USA                | LCKW                    | Fe <sup>0</sup> Bodenmixing                             | Pilotmaßstab | 11/97  |
| U.S. AFB Area 5 Dower, DE, USA             | LCKW                    | Fe <sup>0</sup> Funnel-and-Gate                         | Pilotmaßstab | 01/98  |
| NASA Demonstration, Florida, USA           | LCKW                    | Fe <sup>0</sup> Bodenmixing                             | Pilotmaßstab | 02/98  |
| Industriestandort, Edenkoben, BRD          | LCKW                    | Fe <sup>0</sup> -Funnel-and-Gate                        | Pilotmaßstab | 05/98  |
| Industriestandort, Rheine, BRD             | LCKW                    | Durchströmte Fe <sup>0</sup> -Wand                      | Pilotmaßstab | 06/98  |
| ANG Demonstration, Cape Cod, MS, USA       | LCKW                    | Fe <sup>0</sup> Hydrofracturing                         | Pilotmaßstab | 07/98  |
| U.S. ACE, Maxwell, AL, USA                 | LCKW                    | Fe <sup>0</sup> Hydrofracturing                         | Pilotmaßstab | 07/98  |
| Industriestandort, Sunnyvale, CA, USA      | LCKW                    | Durchströmte Fe <sup>0</sup> -Wand                      | "full-scale" | 02/95  |
| Nickel Rim, Sudbury, Canada,               | Metalle                 | Durchströmte Kompostwand                                | "full-scale" | 08/95  |
| Industriestandort, Fort Bragg, CA, USA     | MKW                     | Aktivkohle Funnel-and-Gate                              | "full-scale" | 09/95  |
| Industriestandort, Sunnyvale, CA, USA      | LCKW                    | Durchströmte Fe <sup>0</sup> -Wand                      | "full-scale" | 09/95  |
| Industriestandort, Belfast, NIRL           | LCKW                    | Fe <sup>0</sup> -Funnel-and-Gate                        | "full-scale" | 12/95  |
| Industriestandort, Coffeyville, KA, USA    | LCKW                    | Fe <sup>0</sup> -Funnel-and-Gate                        | "full-scale" | 01/96  |
| USCG Facility, Elisab. City, NC, USA       | LCKW, Cr(VI)            | Durchströmte Fe <sup>0</sup> -Wand                      | "full-scale" | 06/96  |
| Government Facility, Lakewood, CO, USA     | LCKW                    | Fe <sup>0</sup> Funnel-and-Gate                         | "full-scale" | 10/96  |
| Fry Canyon Site, Utah, USA                 | U                       | Funnel-and-Gate: Fe <sup>0</sup> , AFO, PO <sub>4</sub> | "full-scale" | 12/96  |
| Industriestandort, South Carolina, USA     | LCKW                    | Durchströmte Fe <sup>0</sup> -Wand                      | "full-scale" | 10/97  |
| Industriestandort, Colorado, USA           | LCKW                    | Fe <sup>0</sup> Funnel-and-Gate                         | "full-scale" | 11/97  |
| Industriestandort, New York, USA           | LCKW                    | Durchströmte Fe <sup>0</sup> -Wand                      | "full-scale" | 12/97  |
| Y-12 Site, OAK Ridge NL, TN, USA           | U, Tc, HNO <sub>3</sub> | Durchströmte Fe <sup>0</sup> -Wand                      | "full-scale" | 12/97  |
| Industriestandort, Oregon, USA             | LCKW                    | Fe <sup>0</sup> Funnel-and-Gate                         | "full-scale" | 03/98  |
| Superfund Site, New Jersey, USA            | LCKW                    | Durchströmte Fe <sup>0</sup> -Wand                      | "full-scale" | 03/98  |
| U.S. DOE Standort, Kansas City, USA        | LCKW                    | Durchströmte Fe <sup>0</sup> -Wand                      | "full-scale" | 04/98  |
| U.S. DOE Standort, Rock Flats, CO, USA     | LCKW                    | Fe <sup>0</sup> Gate und Drainage                       | "full-scale" | 07/98  |
| Industriestandort, New Jersey, USA         | LCKW                    | Durchströmte Fe <sup>0</sup> -Wand                      | "full-scale" | 08/98  |
| Industriestandort, Vermont, USA            | LCKW                    | Fe <sup>0</sup> Funnel-and-Gate                         | "full-scale" | 08/98  |
| Industriestandort, Tübingen, BRD           | LCKW                    | Fe <sup>0</sup> Funnel-and-Gate                         | "full-scale" | 11/98  |

Wie bereits erwähnt, fällt auf, daß in Nordamerika bisher praktisch ausschließlich die  $\text{Fe}^0$ -Technologie für LCKW-Schäden zum Einsatz kam, während in Europa daneben auch Aktivkohle-Sorptionswände für PAK-Schäden im Gespräch sind.

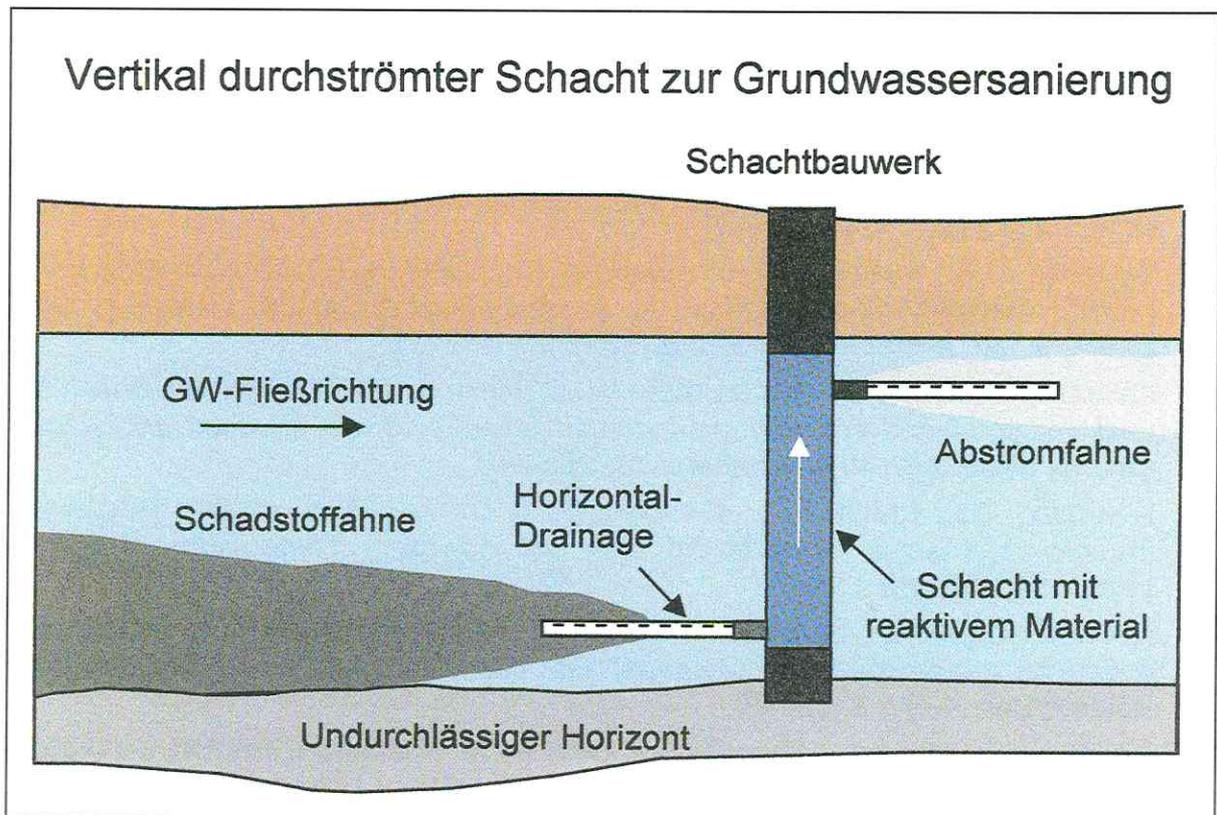
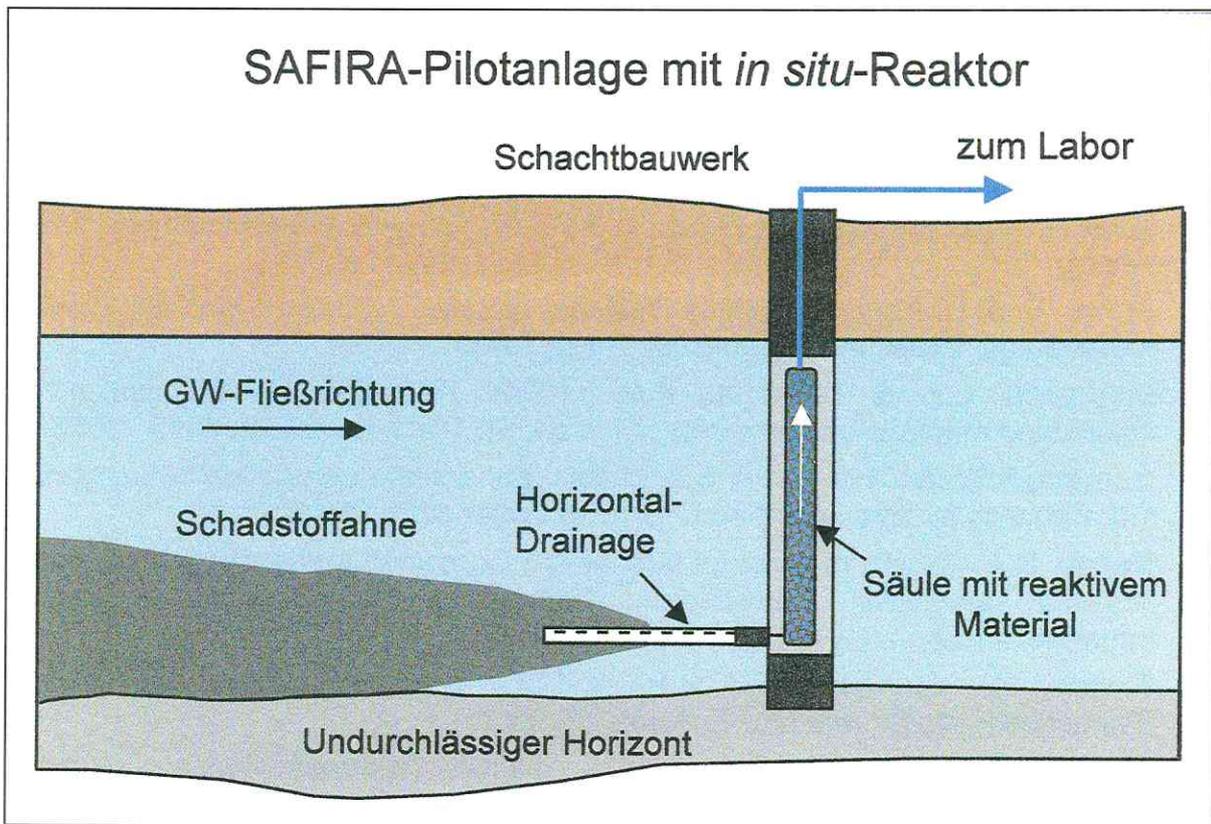
#### *Tiefbautechnische Aspekte*

Die Herstellung von Dichtwänden bis 30 m Tiefe als Teil von Funnel-and-Gate-Systemen kann als Stand der Technik bezeichnet werden. Dabei genügen im Vergleich mit Dichtwänden für Komplettumschließungen geringere Anforderungen an die Dichtigkeit des „Funnel“. Ein Durchlässigkeitskontrast von drei bis vier Größenordnungen wird i.d.R. für eine effektive Umlenkung der Grundwasserströmung zu den „Gates“ völlig ausreichen.

Eine kostengünstige Herstellung vollflächig durchströmter Reaktionswände erscheint außer bei sehr kleinen Anlagen derzeit nur für geringmächtige und geringdurchlässige Aquifere möglich. Dann kann mit einer offenen Wasserhaltung operiert und somit auf teure Spund- und Schlitzwände verzichtet werden. Hier ist in naher Zukunft durch den Einsatz umgebauter Drainagemaschinen, die bis in 10 m Tiefe reichen, eine erhebliche Kostenersparnis in Sicht. Dabei bleibt allerdings die Frage offen, wie das reaktive Material *in situ* so verteilt werden kann, daß eine möglichst gleichmäßige Ausnutzung erfolgt.

Bei der Herstellung von Funnel-and-Gate-Bauwerken geht es insbesondere um die Herstellung des Gate-Bauwerks, in dem das reaktive Material unterzubringen ist. Für mächtige Aquifere (>20 m), sind angepasste, d.h. kostengünstige Bauverfahren gefragt. Von besonderer Bedeutung ist dabei die Sicherstellung einer ausreichenden Durchlässigkeit der Gate-Bauwerke einschließlich der reaktiven Füllung. Dabei ist zu beachten, daß für manche reaktive Medien ein periodischer Austausch bzw. eine regelmäßige Wartung, z.B. in Form einer Rückspülmöglichkeit, erforderlich ist.

Die Realisierung der SAFIRA-Pilotanlage wird in der Weise erfolgen, daß die verschiedenen Reaktoren vertikal durchströmt in Senkschächten eingebaut werden. Somit lassen sich einerseits für diejenigen Verfahren, die längere Verweilzeiten des Grundwassers voraussetzen, die erforderlichen Durchströmungslängen realisieren, andererseits für die „schnelleren“ Verfahren abstromseitig Aquifer-Säulen nachschalten, um die Auswirkungen der Reaktionen auf die Grundwasserleiter zu untersuchen. Vor allem bei heterogenen Aquiferen und/oder geschichteten Kontaminationen stellt auch für die Implementierung die vertikal durchströmte Reaktorsäule eine Alternative zum „klassischen“ gate-Prinzip dar (vgl. Abb. 2).



**Abb. 2:** Vertikal durchströmte Reaktoren; Prinzipskizze

## Literatur

- [1] WEIß, H., TEUTSCH, G. & DAUS, B. (Hrsg.): Sanierungsforschung in regional kontaminierten Aquiferen (SAFIRA) - Bericht zur Machbarkeitsstudie für den Modellstandort Bitterfeld, UFZ-Bericht 27/1997, ISSN 0948-9452, Januar 1998, Leipzig
- [2] SCHAD, H. & TEUTSCH, G. (1998): Reaktive Wände - Aktueller Stand der Praxisanwendung.- Zeitschr. f. Geotechnik 21(2), 73-83
- [3] MATHESON, L.J. & TRATNYEK, P.G. (1994): Reductive dehalogenation of chlorinated methans by iron metal.- Environ. Sci. Technol. 28/12, 2045 - 2053
- [4] GILLHAM, R.W. & O'HANNESIN, S.F. (1994); Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron.- Ground Water 32/6: 958-967
- [5] MILLER, R.A. (1997): Analysis of Information Contained in the Completed North America Innovative Remediation Technology Demonstration Projects.- Information Report, GWRTAC I-Series TL-97-01
- [6] RADISAV, D. & FREDERICK, G.P. (1996): Treatment Walls.- Technology Evaluation Report, GWETAC E-Series TE-96-01
- [7] JEFFERIS, S.A. & NORRIS, G.H. (1998): Reactive Treatment Zones: Concepts and a case History.- Proc. NATO/CCMS Pilot Study Meeting „Evaluation of Emerging and demonstrated Technologies for the Treatment of Contaminated Land and Groundwater“ (Phase III), Wien, 22. - 27.02.98; s.p.
- [8] NORRIS, J.E. (1992): Case study of a comprehensive approach to ground water contamination source identification.- Proc. Ann. Meet. - Air Waste Managem. Assoc. 85<sup>th</sup> (Vol 17), 92/3.03.15 pp
- [9] MUNFAH, A.A. & AIKEN, S.C. (1996): A success story - Superfund site cleanup the Bofors-Nobel, Muskegon, Michigan experience.- Proc. WEFTEC '96, Annu. Conf. Expo., 69<sup>th</sup>, Vol 3, 305-314
- [10] WILLIAMS, R.A., SHUTTLE, K.A., KUNKLER, J.L, MADSEN, E.L. & HOOPERS, S.W. (1997): Instinsic bioremediation in a solvent-contaminated alluvial ground water.- J. Ind. Microbiol. Biotechnol. 18 (2/3): 177-188
- [11] MUELLER, D., DOTT, W., KINZELBACH, W. & ROTH, R. (1991): The demonstrated tests for combined soil and groundwater cleanup of the previous Boehringer ground, Hamburg.- IWS-Schriftenr. 11: 255-270
- [12] KHOUREY, C.J., MOHR, E.T., GIFFORD, G. & STRAIN, W.H. (1984): Purgeable organic compounds in northeast Ohio groundwater.- Trace Subst. Environ. Health 18: 397-403
- [13] KLINK, L., CAMPBELL, M. & COHO, J. (1994): Treatability study of enhanced oxidation for groundwater contaminated with chlorinated organics.- Chem. Oxid. Volume Date 1992, 2: 377-95
- [14] Health Assessment for Stringfellow, Glen Avon, California, Region 9 (1989).- Report from Gov. Rep. Announce. Index (U.S.) 90(3), Abstract No. 005,013
- [15] DAVIS, B.D. & MORGAN, R.C. (1986): Hexachlorobenzene in hazardous waste sites.- IARC Sci. Publ. 77: 23-30
- [16] PANKOW, J.F., ISABELLE, L.M., HEWETSON, J.P. & CHERRY, J.A. (1984): A syringe and cartridge method for down-hole sampling for trace organics in groundwater.- Ground Water 22(3): 330-339

## 2 Untersuchungen am Modellstandort in Bitterfeld

### 2.1 Ergebnisse der erweiterten geologisch-hydrogeologischen Standorterkundung

R. RUSKE, O. BÖHME, P. FALKE

GFE GmbH Halle, Köthener Str. 34, 06118 Halle

In Fortsetzung der Erkundungsarbeiten für den umfangreichen Großfeldversuch zur passiven Grundwassersanierung „SAFIRA“ in Bitterfeld wurden weitere 10 Rammkernbohrungen zur Untersuchung der hydrogeologischen und hydrochemischen Verhältnisse abgeteuft. Neben der Ergänzung der vorhandenen umfangreichen Primärdatenlage aus der „Standortspezifischen Machbarkeitsstudie“ [1] standen hierbei Aussagen zur räumlichen und zeitlichen Dynamik der vom Südteil des Chemiegeländes Bitterfeld ausgehenden Grundwasserkontamination im quartären Grundwasserleiter 110 (bis ca. 25 m unter Gelände) im Vordergrund. Des Weiteren sollte die Eignung des Südteils des Mikrostandorts „SAFIRA“ als alternatives Sanierungstestfeld überprüft werden.

Die Bohrungen wurden in 3 Bohrkampagnen abgeteuft und als Grundwassermeßstellen ausgebaut (siehe Abb.1).

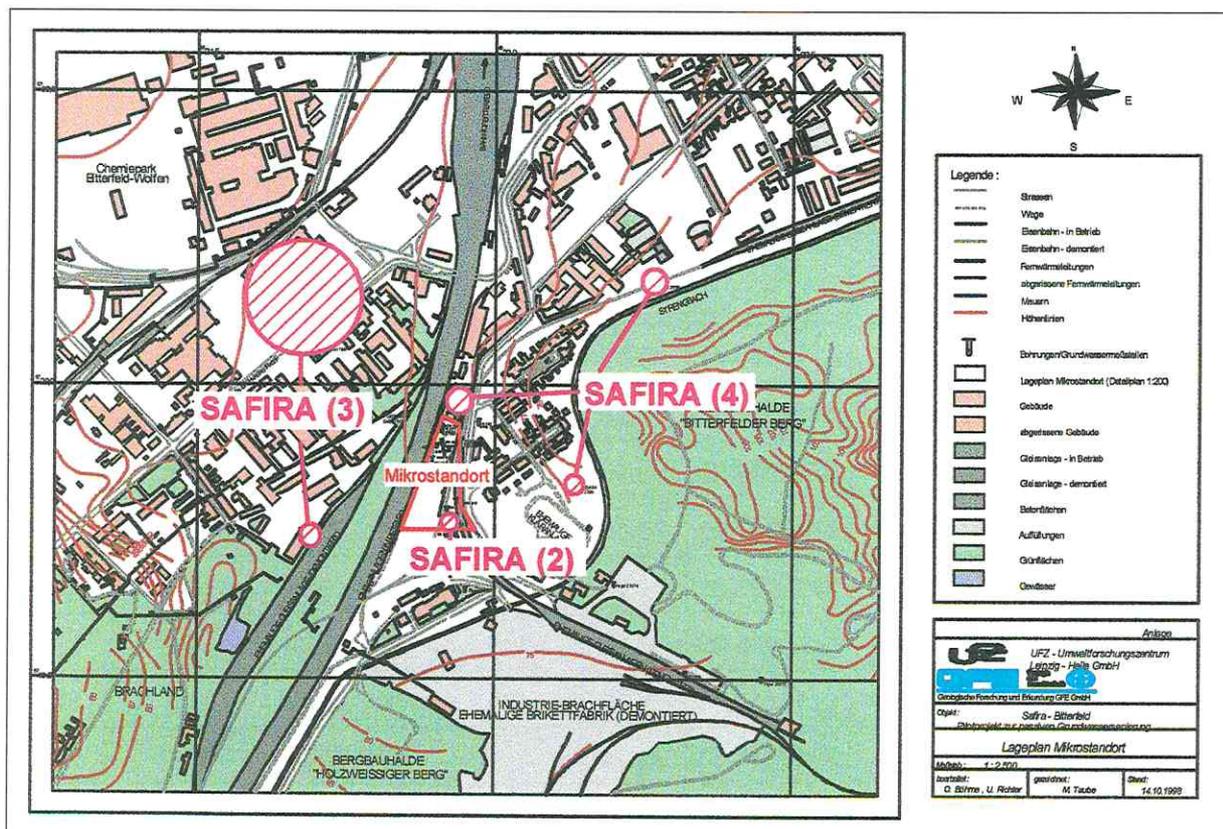


Abb. 1: Übersichtsplan zu den Bohrkampagnen SAFIRA (2-4)

Tab. 1: Zuordnung der Bohrungen zu den Bohrkampagnen

| Bohrungen/GWM           | Kampagne   | Lage zum Mikrostandort<br>(zusätzliche Zielstellung)            |
|-------------------------|------------|---|
| Saf Bit 17/97 und 18/97 | SAFIRA (2) | Südteil des Mikrostandortes (Eignung als alternatives Testfeld) |
| Saf Bit 19/97 - 22/97   | SAFIRA (3) | Anstrom   |
| Saf Bit 23/97 und 24/97 | SAFIRA (4) | Nordteil des Mikrostandortes                                    |
| Saf Bit 25/97 und 26/97 | SAFIRA (4) | Abstrom   |

Die abgeteufte Bohrungen wurden als Grundwassermeßstellen im Liegenden des quartären Grundwasserleiters ausgebaut, wobei an den Bohrungen Saf Bit 17/97 und 18/97 dieser Horizont durch elster- und saalekaltzeitliche Schmelzwasserablagerungen (GWL 140/170) gebildet wird.

An der Grundwassermeßstelle Saf Bit 22/98 wurden ein Glasfaserleitkabel der Fa. GESO für teufenorientierte Temperaturmessungen und drei Tonsperren (zwischen 11,0 - 11,5 m; 13,5 - 14,0 m und 15,5 - 16,0 m) für einen Multilevelausbau der Universität Tübingen in den Ringraum eingebracht.

Die erstellten Grundwassermeßstellen wurden hydraulisch getestet (Pumpversuche, Slug-Bail-Tests), geophysikalisch vermessen und in das bestehende hydraulische und geochemische Monitoringnetz am Projektstandort integriert.

Tab. 2: Angaben zu den Grundwassermessstellen

| Bezeichnung   | Rechtswert | Hochwert   | ROK<br>[m NN] | Ausbau<br>Innen-Ø<br>[mm] | Filter<br>von-bis<br>[m] u. Gel. | Endteufe<br>Bohrung<br>[m] u. Gel. | GWL     |
|---------------|------------|------------|---------------|---------------------------|----------------------------------|------------------------------------|---------|
| Saf Bit 17/97 | 4521935,37 | 5719800,41 | 79,80         | 124                       | 19,0-21,0                        | 28,0                               | 140/170 |
| Saf Bit 18/97 | 4521937,69 | 5719754,81 | 79,29         | 124                       | 22,0-23,0                        | 35,0                               | 140/170 |
| Saf Bit 19/97 | 4521734,42 | 5720068,20 | 79,18         | 124                       | 20,0-22,0                        | 25,0                               | 110     |
| Saf Bit 20/97 | 4521643,46 | 5720227,51 | 79,16         | 124                       | 17,5-19,5                        | 26,0                               | 110     |
| Saf Bit 21/97 | 4521708,99 | 5719756,98 | 79,61         | 124                       | 13,0-15,0                        | 26,0                               | 110     |
| Saf Bit 22/98 | 4521670,45 | 5720069,00 | 79,28         | 160                       | 6,3-22,3                         | 24,0                               | 110     |
| Saf Bit 23/98 | 4521929,99 | 5719958,71 | 79,70         | 111                       | 18,3-20,3                        | 21,5                               | 110     |
| Saf Bit 24/98 | 4521941,42 | 5719984,11 | 79,71         | 111                       | 18,2-20,2                        | 28,0                               | 110     |
| Saf Bit 25/98 | 4522129,80 | 5719823,76 | 78,55         | 111                       | 13,0-15,0                        | 17,2                               | 110     |
| Saf Bit 26/98 | 4522270,05 | 5720174,58 | 79,68         | 111                       | 9,0-11,0                         | 26,2                               | 110     |

## Erkundungsarbeiten Bohrkampagne SAFIRA (2)

Im Gegensatz zu den annähernd horizontalen Lagerungsverhältnissen und dem folglich relativ gering differenzierten quartären Grundwasserstockwerk am bisher untersuchten Standortbereich weisen die Bohrergebnisse der Bohrungen Saf Bit 17/97 und Saf Bit 18/97 unterhalb der Niederterrassenschotter ältere pleistozäne Horizonte und lokale Destruktionsstrukturen nach.

Die Quartärbasis liegt im Bereich der Bohrung Saf Bit 18/97 bei ca. + 51 m NN und somit 8 m tiefer als im Zentralteil des Mikrostandortes (Pegelkreuz Saf Bit 1/96 und Saf Bit 3/97 - 6/97). Das Bitterfelder Flöz ist hier durch ältere (elster- und/oder saale-kaltzeitliche) Schmelzwasserablagerungen (GWL 140 - 170) vollständig erodiert worden. Diese vermutliche trog- oder rinnenartige Erosionsstruktur reicht bis in den Bitterfelder Glimmersand (GWL 500) und läßt einen hydraulischen Kontakt des quartären Grundwasserleiters mit dem tertiären Grundwasserleiter vermuten.

Der Druckwasserspiegel in dieser Grundwassermeßstelle kann den hydraulischen Verhältnissen des tertiären Grundwasserleiters zugeordnet werden. Allerdings weisen die Wasseranalysen und die Ergebnisse der Kurzpumpversuche auf eine eigenständige hydrogeologische Einheit hin.

An der Bohrung Saf Bit 17/97 (45 m nördlich der Bohrung 18/97) wurde ab 21,1 m unter GOK das Flöz Bitterfeld mit einer Mächtigkeit von > 8 m angetroffen, so daß hier im Gegensatz zur Saf Bit 18/97 das Flöz als Trennschicht zwischen dem quartären und dem tertiären Grundwasserleiter vorhanden ist. Unter den Niederterrassenschottern (GWL 110) wurden auch hier pleistozäne Schluffhorizonte und glazifluviale Schmelzwasserkiessande (Kalkgerölle, nordisches Kristallin) mit umgelagerten Erosionsresten aus der tertiären Schichtenfolge (kaolinitische Tongerölle, Kohlenester) angetroffen. Geochemisch und hydraulisch ist an der Quartärbasis der Saf Bit 17/97 ein Zusammenhang mit den Verhältnissen im Zentralteil des Mikrostandortes im quartären GWL 110 (Pegelkreuz) festzustellen.

Als Einbindehorizonte für einen *in situ*-Reaktor sind diese bindigen Schichten aufgrund stark schwankender Mächtigkeiten, variierender Korngrößenzusammensetzungen und der daraus folgenden z. T. unkontrollierbaren hydraulischen Verhältnisse nicht geeignet.

## Erkundungsarbeiten Bohrkampagne SAFIRA (3)

Durch die Bohrungen Saf Bit 19/97, 20/97 und 22/98 nordwestlich des Mikrostandortes SAFIRA konnte das Auskeilen des Bitterfelder Flözhorizontes nachgewiesen werden (siehe Abb.2) In diesem Bereich der Muldeniederung wurde das Bitterfelder Flöz durch die Niederterrassenschotter der Mulde stark reduziert bis vollständig aus-

geräumt, so daß hier die weichselkaltzeitlichen Niederterrassenschotter (GWL 110) diskordant über den Bitterfelder Glimmersanden abgelagert wurden und somit ein gemeinsames Grundwasserstockwerk bilden. Die relative Mächtigkeit des Quartärprofils beträgt am Mikrostandort ca. 21,5 m, am Standort der Bohrung Saf Bit 20/97 ca. 18 m und am Standort der Saf Bit 21/97 ca. 15 m. Diese direkte Unterlagerung des Quartärs durch Glimmersande ist sehr wahrscheinlich an eine lokale Hochlage der Bitterfelder Glimmersande (Rückenstruktur) gebunden.

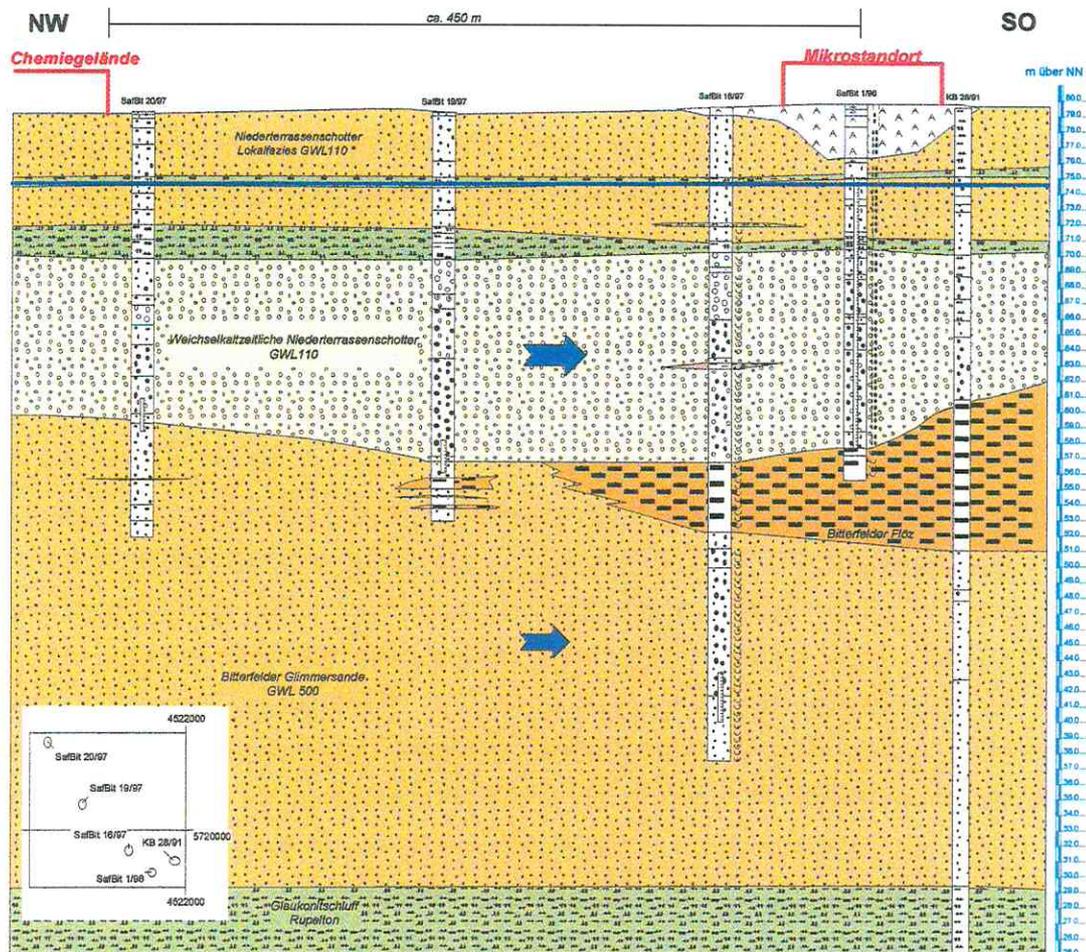


Abb. 2: Übersichtsschnitt Anstrom an den Mikrostandort

Mit der Bohrung Saf Bit 21/97 wurde eine uferrandnahe Schichtabfolge innerhalb der Muldeniederung erfaßt. Im Gegensatz zur Saf Bit 20/97 und 22/98 ist das Bitterfelder Flöz an der Saf Bit 21/97 mit einer Mächtigkeit von 10,2 m erhalten geblieben.

Geochemisch und hydraulisch betrachtet befinden sich die Bohrungen Saf Bit 19/97, Saf Bit 20/97 und Saf Bit 22/98 im Anstrom des Mikrostandortes.

Die Grundwasseranalysen belegen mit höheren Schadstoffkonzentrationen als am Mikrostandort (z.B. Monochlorbenzol 50 mg/l, 4 mg/l Benzol; am Mikrostandort:

Monochlorbenzol 20 - 30 mg/l, 0,2 mg Benzol) die größere Nähe zur Schadstoffquelle, dem Südteil des Chemiegeländes Bitterfeld (siehe Abb. 3).

Demgegenüber konnten an der Grundwassermeßstelle Saf Bit 21/97 weder Chlorbenzol (Hauptkontaminant im GWL 110 am Mikrostandort) noch Trichlorethen (Hauptkontaminant im GWL 500 am Mikrostandort) nachgewiesen werden. Das bestätigt einen derzeit weitestgehend unbelasteten Grundwasserstrom im Südwestteil des Makrostandortes.

#### **Erkundungsarbeiten Bohrkampagne SAFIRA (4)**

Diese Bohrkampagne umfaßte 4 Bohrungen (Saf Bit 23/98, 24/98, 25/98 und 26/98) zur Charakterisierung der geologischen, hydraulischen und geochemischen Verhältnisse unmittelbar nördlich und östlich des Mikrostandortes. An zwei Standorten wurde das Bitterfelder Flöz durchteuft, um zusätzliche Angaben zur Flözmächtigkeit zu erhalten.

Durch die Bohrungen Saf Bit 23 und 24/98 wurde ca. 20 und 45 m nördlich des Mikrostandortes ein Quartärprofil mit einer Mächtigkeit von 20,5 und 20,7 m über dem Bitterfelder Braunkohleflöz nachgewiesen. Die Quartärbasis (Schichtgrenze: Quartär/Tertiär) liegt hier ca. 0,6 bis 1 m höher als am Mikrostandort (Saf Bit 31/98).

Im Unterschied zum Quartärprofil am Mikrostandort wurde durch die Saf Bit 23/98 zwischen der Lokalfazies (GWL 110) und der weichselkaltzeitlichen Muldeniederterrasse (GWL 110) ein 3 m mächtiger, feinsandiger, toniger Schluffhorizont angetroffen. Darunter folgen die Niederterrassenkiessande mit einer Mächtigkeit von 9 m. Sie führen an der Oberkante sehr vereinzelt, dünne Kalkschalenreste und weisen ab ca. 15 m dispers verteilte Kohlefasern und -partikel, einzelne Xylite, Braunkohlegerölle und Pyrit (Markasit ?) auf. Die Quartärbasis liegt bei + 59,4 mNN.

Weiter nördlich, im Bereich der Saf Bit 24/98, ist der Schluffhorizont zwischen der Lokalfazies und der weichselkaltzeitlichen Niederterrasse nur noch 0,2 m mächtig. Darunter folgen die kalkfreien Niederterrassenkiessande der Mulde mit 11,6 m Mächtigkeit, an deren Unterkante ab 19,8 m umgelagerte Braunkohle angetroffen wurde. Die Quartärbasis wurde bei + 59,1 mNN festgestellt.

Durch die Saf Bit 24/98 wurde eine Flözmächtigkeit von 9,1 m ermittelt. Darunter folgt ein stark tonig verbackener Mittelsand (Bitterfelder Glimmersandhorizont). Die Bohrungen Saf Bit 25/98 und Saf Bit 26/98 wurden im Abstrombereich des Mikrostandortes mit dem Ziel abgeteuft, das natürliche Schichtenprofil bis zur Hochhalde "Bitterfelder Berg" zu erfassen.

Dabei war festzustellen, daß die Quartärbasis und damit die Flözoberkante im Bereich der Saf Bit 25/98 bei 16,7 m und im Bereich der Saf Bit 26/98 bei 11,5 m

unter GOK verläuft. Dies entspricht einer Höhenlage von + 60,7 und + 67,3 mNN. Die Flözmächtigkeit beträgt am Standort Saf Bit 26/98 13,8 m.

Im Bereich der Saf Bit 25/98 wird das Flöz von ca. 8 m mächtigen Niederterrassenkiessanden und darüber lagernden jüngeren Terrassensanden überlagert (GWL 110). Nach Altbohrungen wurden im Bereich der Siedlung Bergmannshof innerhalb des Quartärprofils relativ häufig schluffig-tonige und schluffig-feinsandige Horizonte mit humosen Einlagerungen, Wurzel- und Pflanzenresten angetroffen, was auf Bodenbildungen in uferrandnahen Bereichen bzw. deren Abspülung und Ablagerung in der Muldeniederung schließen läßt.

Im Bereich der Saf Bit 26/98 beträgt die Mächtigkeit der kalkfreien Niederterrasse unmittelbar über dem Braunkohlenflöz nur 2,5 m. Darüber beginnen die kalkhaltigen jüngeren Terrassensande (Lokalfazies GWL 110).

An den Bohrungen Saf Bit 25/98 und Saf Bit 26/98 im Abstrom des Mikrostandortes konnten deutlich geringere Konzentrationen (0,17 bzw. 0,01 mg/l) des Hauptkontaminanten Monochlorbenzol festgestellt werden (siehe Abb. 3).

Demgegenüber sind die Chlorbenzolgehalte an den Bohrungen Saf Bit 23/98 (4,4 mg/l) und 24/98 (1,7 mg/l) nördlich des Mikrostandortes aufgrund der Nähe zur Schadstoffquelle wesentlich höher, erreichen aber nicht das Konzentrationsniveau (20 - 50 mg/l) des Mikrostandortes.

### **Zusammenfassend ist festzustellen:**

Im östlichen Abstrombereich des Mikrostandortes bis zur Hochhalde „Bitterfelder Berg“ nimmt die Gesamtmächtigkeit des quartären Grundwasserstockwerks (GWL 110) oberhalb des Bitterfelder Flözes von ca. 20,5 m auf 16,7 m ab. Nordöstlich, im Bereich der Saf Bit 26/98, beträgt diese lokal nur 11 m. Demgegenüber erfolgt eine Mächtigkeitszunahme des Bitterfelder Flözes von ca. 6 m am Mikrostandort auf > 13 m an der Saf Bit 25/98, wobei die Flözunterkante, belegt durch Altbohrungen, jeweils zwischen + 50 und + 53 mNN anzutreffen ist.

Faßt man die Ergebnisse der Bohrungen im westlichen Anstrom und im östlichen Abstrom zusammen, so ist eine Aufwölbung der Glimmersandoberkante nach Westen und Südwesten von ca. + 51 und + 52 mNN auf ca. + 54 bis + 55 mNN festzustellen. Durch erosive Abtragung und fortlaufende Aufschotterung der weichselkaltzeitlichen Muldeniederterrasse und der jüngeren Flußschotter erfolgte innerhalb der Muldeniederung durch Aufarbeitung und Abtragung der Braunkohle des Bitterfelder Flözes sekundär eine Mächtigkeitsreduzierung und die Quartärbasis befindet sich am Reaktorstandort zwischen + 57,5 und + 59 mNN. Westlich des Standortes, in Höhe der Bohrungen Saf Bit 20/98, 22/98 und 21/98, wurde die Quartärbasis zwischen

+ 60 und + 64,4 mNN ermittelt und östlich davon in Höhe der Bohrungen Saf Bit 26/98 und 25/98 zwischen + 67,3 und + 60,8 mNN. Demnach hat sich die Niederterrasse am Mikrostandort (nahe dem südlichen Uferrand der Muldeniederung) lokal trogähnlich in den tertiären Flözkörper eingeschnitten, so daß sie nahe dem südwestlichen Prallhang lokal relativ mächtige Schotterkörper bildet, dann jedoch (ehemalige Holzweißiger Tagebaue) auf relativ engem Raum gegen den Bitterfelder Decktonkomplex (Basis ca. + 70 mNN) am Uferrand ausstreicht.

Mit der Berücksichtigung der Grundwassermessstellen Saf Bit 17/97-26/97 im Isohypsenplan des Grundwasserleiters 110 bestätigt sich, ausgehend vom Chemiege-  
lände bis zum Mikrostandort, das generelle West-Ost Grundwassergefälle. Das Grundwassergefälle betrug im bisherigen Untersuchungszeitraum von 2 Jahren zwischen den Bohrungen Saf Bit 20/97 und Saf Bit 14/97 (ca. 450 m) ca. 0,3 ‰ - 0,5 ‰ und entspricht bei einem durchschnittlichen Durchlässigkeitsbeiwert von  $1,0 \cdot 10^{-3}$  m/s einer Fließgeschwindigkeit zwischen ca. 10 - 20 cm/d. Die Aufzeichnung der Grundwasserganglinien weisen für die Grundwasserleiter 110 und 500 regionale Grundwasserspiegelschwankungen von maximal 0,6 m auf.

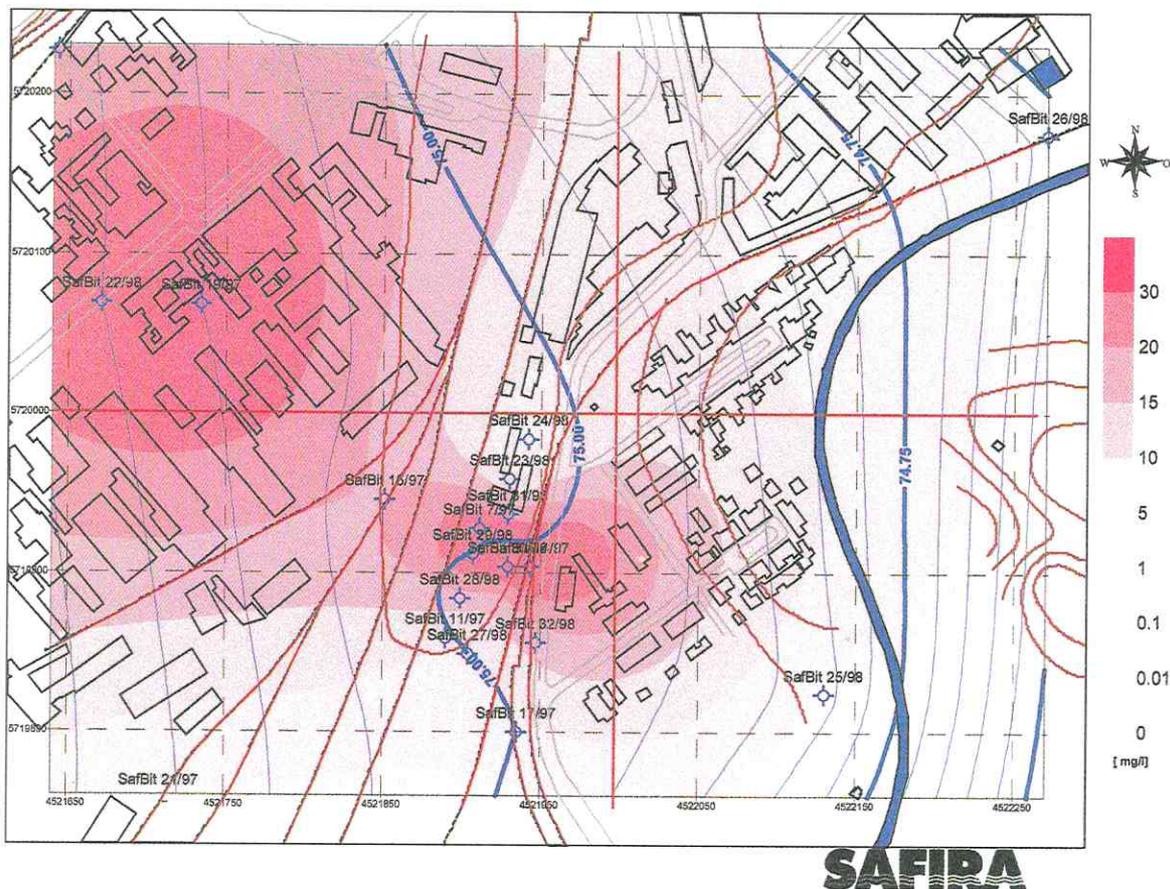


Abb. 3: Grundwassergleichenplan (Angaben in mNN) und Chlorbenzolgehalte im basalen Bereich des GWL 110 (Stand 14.12.1998)

Mit der in Abb. 3 dargestellten Karte der Grundwassergleichen und der Chlorbenzolgehalte deutet sich am Mikrostandort eine anomale Konzentration des Hauptkontaminanten Chlorbenzol an der Basis des GWL 110 an, die mit dem trogähnlichen Einschnitt der hochdurchlässigen quartären Muldeschotter in die geringer durchlässige tertiäre Schichtenfolge zusammenfällt. Die ersten Ergebnisse der Erkundungsbohrungen der laufenden Teilprojekte SAFIRA (5) und (6) am Mikro- und Makrostandort bestätigen diesen strukturbedingten Zusammenhang.

#### **Literatur:**

- [1] RUSKE, R.; FALKE, P. & BÖHME, O. (1997): Standortsspezifische Machbarkeitsstudie SAFIRA Bitterfeld.- GFE GmbH Halle, Juni 1997
- [2] RUSKE, R.; FALKE, P. & BÖHME O. (1998): Erstellung und Bewertung von 2 Bohrungen mit Ausbau zu Grundwassermeßstellen (Saf Bit 17/97 u. Saf Bit 18/97), SAFIRA (2), Bitterfeld.- GFE GmbH Halle, März 1998;
- [3] RUSKE, R.; FALKE, P. & BÖHME, O. (1998): Erstellung und Bewertung von Bohrungen mit Ausbau zu Grundwassermeßstellen im Anstrom des Mikrostandortes (Saf Bit 19/97 – 21/97 und Saf Bit 22/98) SAFIRA (3) Bitterfeld.-GFE GmbH Halle, März 1998;
- [4] WEIß, H., TEUTSCH, G. & DAUS, B. (1997): Sanierungsforschung in regional kontaminierten Aquiferen (SAFIRA), Bericht zur Machbarkeitsstudie für den Modellstandort Bitterfeld.- UFZ - Bericht 27/1997; ISSN 0948-9452

## 2.2 Bestimmung der Filtergeschwindigkeit und Fließrichtung des Grundwassers durch die Einbohrlochmethode

J. MÜLLER

GSF-Institut für Hydrologie, Ingolstädter Landstraße 1, 85764 Neuherberg

### Einleitung

In Ergänzung zu den bereits durchgeführten Untersuchungen zur Standorterkundung SAFIRA führte das GSF-Institut für Hydrologie (IfH) Messungen mit der vom IfH entwickelten radiohydrologischen Einbohrlochmethode an zwei Grundwassermeßstellen (GWM Saf Bit 14/97 und GWM Saf Bit 15/97) durch. Mit Hilfe dieser Methode kann sowohl die Filtergeschwindigkeit, eine Vertikalströmung im Bohrloch wie auch die Fließrichtung des Grundwassers in einer GWM ohne hydraulischen Eingriff in das Grundwasserregime ermittelt werden. Diese Informationen sind zur Planung und Durchführung des Pilotprojektes und im Hinblick auf die in Veränderung begriffenen hydrogeologischen Verhältnisse in dieser Region [1] aufgrund von lokalen Sumpfungmaßnahmen, der Flutung des angrenzenden Tagebaus Goitsche, der Grundwassersicherungsmaßnahmen im Zuge des Pilotprojektes sowie potentieller hydraulischer Maßnahmen im Umfeld der Deponie BRIFA unabdingbar. Veränderungen der Grundwasserneubildung aufgrund von Entsiegelungsmaßnahmen und sanierender Eingriffe bei Wasser- und Abwasserleitungen führen langfristig ebenso zu einer Veränderung der natürlichen Grundwasserverhältnisse [1].

### Methodik

Die Messung der Filtergeschwindigkeit erfolgt nach der Verdünnungsmethode durch Markierung der Grundwassersäule mit einem radioaktiven Tracer im Filterrohr zwischen zwei hydraulischen Packern und anschließender Messung der Konzentrationsabnahme des Tracers aufgrund des Grundwasserzu- und -abflusses (Abb. 1). Die Konzentrationsabnahme des Tracers im Filterrohr ist gegeben durch [2]:



Abb. 1: Verdünnungslog im Grundwasser zur Bestimmung der Filtergeschwindigkeit  $v_f$

$$\frac{C}{C_0} = \exp \frac{-Q'_F t}{V}$$

- mit:  $Q'_F$  = Grundwasserabfluß im Filterrohr  
 $V$  = Volumen der markierten Wassersäule  
 $C_0$  = Tracerkonzentration der markierten Wassersäule zur Zeit  $t = 0$   
 $C$  = Tracerkonzentration der markierten Wassersäule zur Zeit  $t$

Die Filtergeschwindigkeit  $v_f$  berechnet sich aus [2]:

$$v_f = \frac{\pi \cdot r_1 \cdot \beta}{2 \cdot \alpha \cdot \gamma \cdot t} \cdot \ln \frac{C_o}{C}$$

- $r_1$  = Innenradius des Filterrohres
- $\alpha$  = Faktor zur Verzerrung des Strömungsfeldes in x-/y-Ebene durch den Bohrlochausbau
- $\beta$  = spezifischer Meßsondenfaktor, der das Meßvolumen berücksichtigt
- $\gamma$  = Faktor zur Verzerrung des Strömungsfeldes in x-/z-Ebene aufgrund des Meßsondeneinbaus

Der  $\alpha$ -Wert ergibt sich aus der Beziehung [3]:

$$\alpha = \frac{8}{A + B}$$

mit

$$A = \left(1 + \frac{k_f}{k_2}\right) \left\{1 + \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^2 + \frac{k_2}{k_1} \left[1 - \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^2\right]\right\}$$

$$B = \left(1 - \frac{k_f}{k_2}\right) \left\{\left(\frac{r_1}{r_3}\right)^2 + \left(\frac{r_2}{r_3}\right)^2 + \frac{k_2}{k_1} \left[\left(\frac{r_1}{r_3}\right)^2 - \left(\frac{r_2}{r_3}\right)^2\right]\right\}$$

mit

- $k_1$  = Durchlässigkeit des Filterrohres
- $k_2$  = Durchlässigkeit des Filterkieses
- $k_f$  = Durchlässigkeit des Aquifers
- $r_1$  = Innenradius des Filterrohres
- $r_2$  = Außenradius des Filterrohres
- $r_3$  = Radius der Bohrung

Nachdem die Tracersonde (Abb. 2) auf die entsprechende Meßtiefe im Filterrohr eingebracht und das Meßvolumen mittels eines Packers abgegrenzt wurde, erfolgt

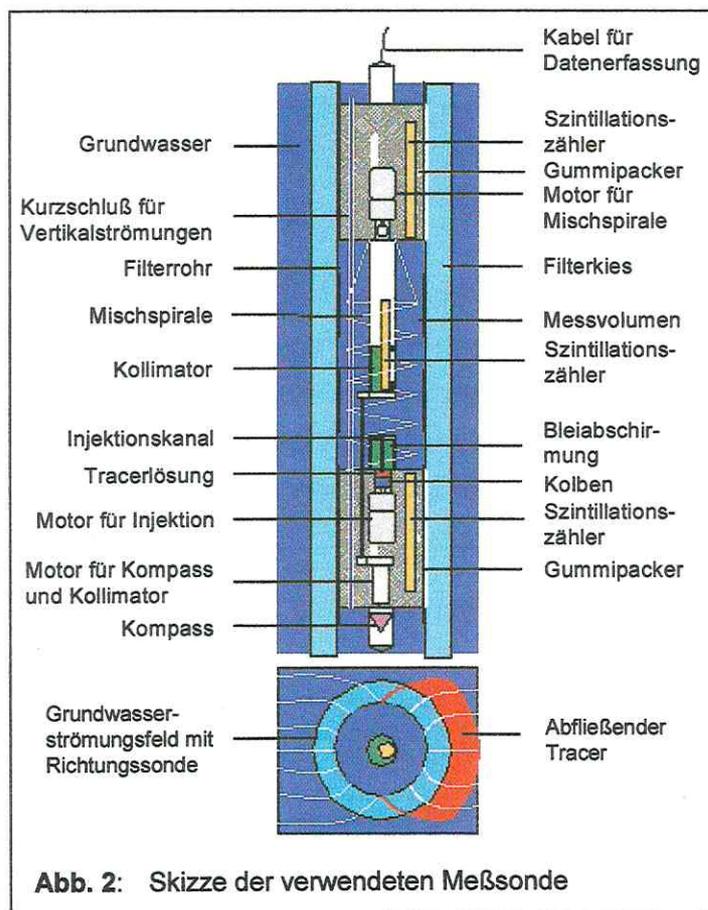


Abb. 2: Skizze der verwendeten Meßsonde

die Tracer-Injektion und deren homogene Verteilung im Meßvolumen. Der in der Meßsonde eingebaute Szintillationszähler registriert als Funktion der Zeit die Tracerverdünnung (Verdünnungslog). Die gemessene, radioaktive Konzentration wird zerfallskorrigiert und die Filtergeschwindigkeit mittels der o. g. Formel berechnet. Auf diese Weise können Filtergeschwindigkeiten  $v_f$  von etwa 0,001 bis 100 m/Tag bestimmt werden. Der Meßfehler von  $v_f$  ist i. a. kleiner als  $\pm 5\%$ . Bei geringen Filtergeschwindigkeiten kann durch das Richtungslog erkannt werden, ob die Verdünnung

durch Konvektion oder nur durch radiale Diffusion erfolgt.

Vertikalströmungen des Grundwassers im Brunnen werden im Meßvolumen durch einen Kurzschluß überbrückt und stören die Tracerverdünnung nicht. Erfolgt dennoch vertikaler Tracerabfluß über den Filterkies/-sand, so wird dieser durch Kontroll-

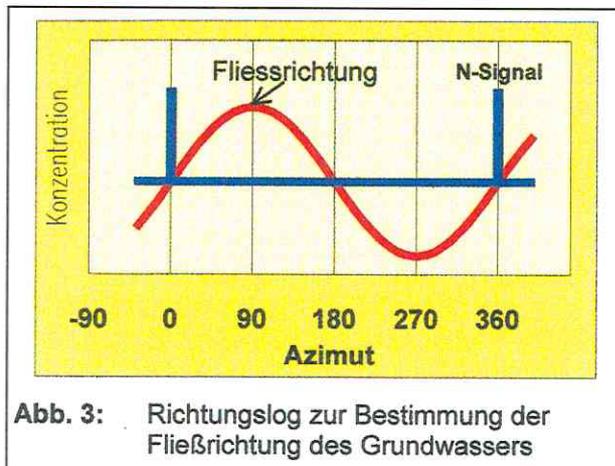


Abb. 3: Richtungslog zur Bestimmung der Fließrichtung des Grundwassers

detektoren in den Packerenden angezeigt. Das Verdünnungslog ist dann in der Regel nicht auswertbar. Die Fließrichtung des Grundwassers in einem Bohrloch wird durch Markierung der Wassersäule mit einem radioaktiven Tracer und anschließender Beobachtung der Abflußrichtung bestimmt. Hierzu wird ein richtungsempfindlicher Detektor in das Filterrohr eingebracht, der die Verteilung der Tracerlösung nach dem Tracerabfluß in den Aquifer

über eine 360° Kreisbewegung mißt (Richtungslog). Die Lage im Azimut ist auf die durch den eingebauten Kompaß festgelegte Nordrichtung bezogen. Der Detektor ist in einen Bleikollimator integriert, der nur durch eine Kollimatoröffnung den radioaktiven Tracer detektiert. Die Genauigkeit der Messung ist  $\pm 15^\circ$ .

### Ergebnisse der Einbohrlochmessungen

Als radioaktiver Tracer wurde  $^{82}\text{Br}$  mit einer Halbwertszeit von 35,3 Std. eingesetzt. Die Messung der Fließrichtung und Filtergeschwindigkeit in der GWM Saf Bit 14/97 erfolgte auf 59,816 mNN und in der GWM Saf Bit 15/97 auf 60,339 und 59,339 mNN. Damit erfolgten die Messungen an der Basis der weichsel-kaltzeitlichen Niederter-rassensedimente, die aus Mittel- und Grobsanden mit feinkiesigen Anteilen aufgebaut sind und das Braunkohlenflöz Bitterfeld überlagern.

Da in der GWM Saf Bit 15/97 2 m

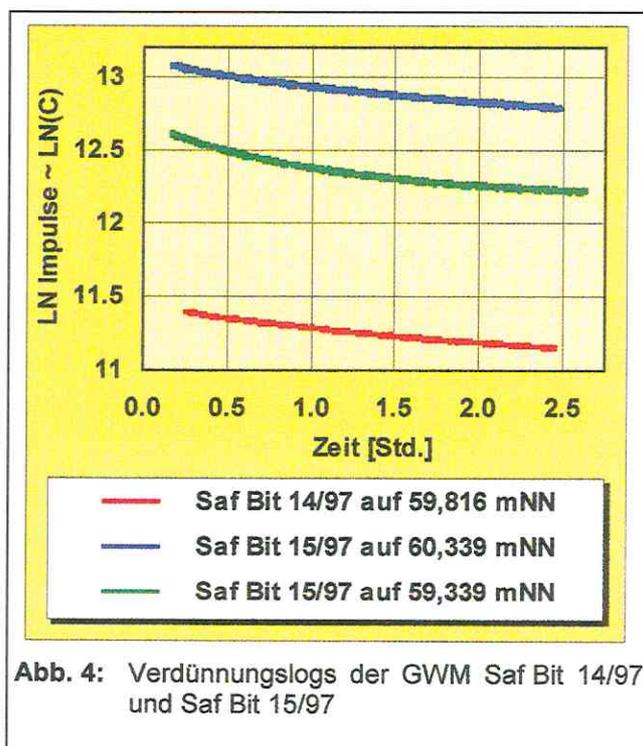


Abb. 4: Verdünnungslogs der GWM Saf Bit 14/97 und Saf Bit 15/97

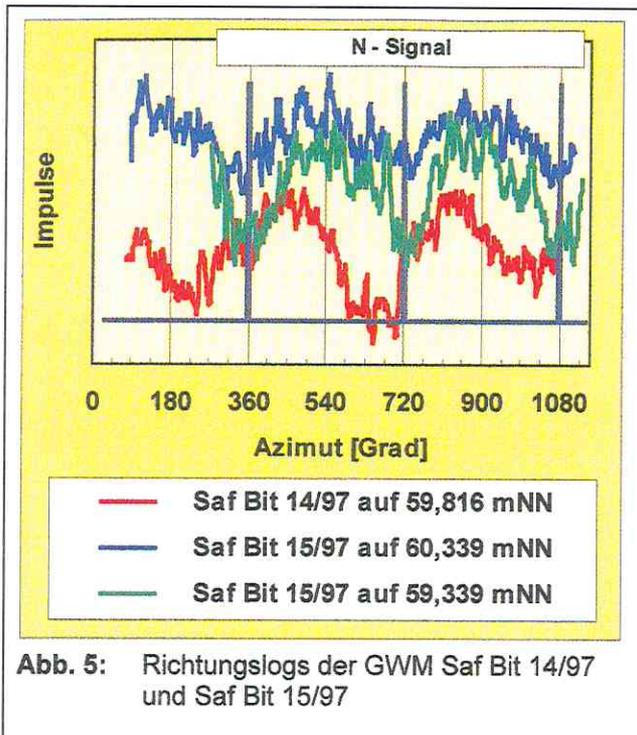


Abb. 5: Richtungslogs der GWM Saf Bit 14/97 und Saf Bit 15/97

Filterstrecke zur Verfügung standen, wurden die Messungen auf zwei Niveaus durchgeführt. In der GWM Saf Bit 14/97 existiert nur 1 m Filterrohr, da an der Basis der Terrassenschotter bereits eine 20 cm mächtige erste Braunkohlenlage in 60,31 mNN angetroffen wurde. Zur Berechnung der o. g. Parameter wurde eine Durchlässigkeit  $k_f$  des Aquifers von  $5 \cdot 10^{-3}$  m/s angenommen.

Die Verdünnungslogs, die in beiden GWM aufgezeichnet wurden, sind in der Abb. 4 dargestellt. Die Filtergeschwindigkeiten, die aus den Verdünnungslogs berechnet wurden, ergeben für Saf Bit 14/97 0,10 m/d und für Saf Bit 15/97 auf 60,339 mNN 0,09 und auf 59,339 mNN 0,10 m/d. Für die GWM Saf Bit 14/97 ergibt sich aus dem Richtungslog (Abb. 5) eine Grundwasserfließrichtung von  $R_i = 95^\circ$ , d. h. der Grundwasserstrom geht nach Osten. Die Richtungslogs in der GWM Saf Bit 15/97 (Abb. 5) ergeben eine Grundwasserfließrichtung von  $R_i = 170^\circ$  bei 60,339 mNN und  $R_i = 160^\circ$  bei 59,339 mNN. Der Grundwasserstrom geht hier Südsüdost und damit um ca.  $70^\circ$  von dem in der GWM Saf Bit 14/97 verschoben.

Die Verdünnungslogs berechnet wurden, ergeben für Saf Bit 14/97 0,10 m/d und für Saf Bit 15/97 auf 60,339 mNN 0,09 und auf 59,339 mNN 0,10 m/d. Für die GWM Saf Bit 14/97 ergibt sich aus dem Richtungslog (Abb. 5) eine Grundwasserfließrichtung von  $R_i = 95^\circ$ , d. h. der Grundwasserstrom geht nach Osten. Die Richtungslogs in der GWM Saf Bit 15/97 (Abb. 5) ergeben eine Grundwasserfließrichtung von  $R_i = 170^\circ$  bei 60,339 mNN und  $R_i = 160^\circ$  bei 59,339 mNN. Der Grundwasserstrom geht hier Südsüdost und damit um ca.  $70^\circ$  von dem in der GWM Saf Bit 14/97 verschoben.

### Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse in bezug zu bereits ermittelten Daten und Erkenntnissen

Die Ergebnisse der Messungen an den GWM Saf Bit 14/97 und Saf Bit 15/97 lassen sich folgendermaßen zusammenstellen (Tab. 1):

Tab. 1: Ergebnisse der radiohydrologischen Einbohrlochmessungen am Standort SAFIRA

| GWM<br>Saf Bit | GW-<br>Spiegel<br>[mNN] | Meßtiefe<br>[mNN] | Filtergeschw.<br>$v_f$<br>[m/d] | Fließrichtung<br>$R_i$<br>[°] |
|----------------|-------------------------|-------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| 14/97          | 74,776                  | 59,816            | $0,10 \pm 5 \%$                 | $95 \pm 15^\circ$             |
| 15/97          | 74,759                  | 60,339            | $0,09 \pm 5 \%$                 | $170 \pm 15^\circ$            |
|                |                         | 59,339            | $0,10 \pm 5 \%$                 | $160 \pm 15^\circ$            |

Die Filtergeschwindigkeit in der GWM Saf Bit 14/97 von 0,10 m/d wird durch die Messungen von [4], wo mit Hilfe von Salzverdünnungsmessungen die Filtergeschwindigkeit ermittelt wurde, bestätigt. Die niedrigen Filtergeschwindigkeiten sind hauptsächlich auf das geringe hydraulische Gefälle des Grundwasserspiegels (0,3 - 0,4 ‰ [4, 5]) zurückzuführen, das wiederum durch eine niedrige Grundwasserneubildung in dieser Region erklärt werden kann. Veränderungen der Grundwasserneubildung durch entsiegelnde oder leitungssanierende Maßnahmen wie sie durch [1] angedeutet werden, würden somit einen direkten Einfluß auf die Filtergeschwindigkeit haben. Ausgehend von den geringen Filtergeschwindigkeiten bei gleichzeitig relativ hohen Durchlässigkeiten ( $10^{-2}$  -  $10^{-6}$  m/s [5, 6]) würden hydraulische Eingriffe in das System bereits bei geringen Förderleistungen zu deutlichen Veränderungen der Grundwasserverhältnisse führen, die sich dann entscheidend auf die Fließrichtung auswirken würden.

Die zwei gemessenen orthogonal zueinander orientierten Fließrichtungen deuten auf eine heterogene Verteilung der Grundwasserfließrichtung hin, die durch bereits vorhandene hydraulische Eingriffe in das Grundwasserregime erklärt werden müssen. Andererseits wird diese Annahme durch die Untersuchungen von [6] bestätigt, die eine hohe Aquiferheterogenität dokumentieren. Mit einmal nach Osten und einmal nach Süden orientierter Grundwasserfließrichtung decken sich die Messungen mit den Aussagen aus [5], wo eine generelle Fließrichtung von Westen nach Osten angegeben wird, widersprechen jedoch den Aussagen von [1], die eine nordöstliche Richtung direkt auf dem SAFIRA-Gelände bei einem regionalen Grundwasserstrom nach Südosten angeben. Die Herleitung beider Angaben ist vermutlich aufgrund von Grundwassergleichenplänen entstanden (Informationen hierüber sind in den Unterlagen nicht angegeben) und muß unter Berücksichtigung der nachgewiesenen Aquiferheterogenität [6] mit Vorbehalt betrachtet werden. Demgegenüber sind die in dieser Arbeit ermittelten Fließrichtungen „*in situ*“ gemessene Werte, die unverfälscht das natürliche Grundwasserregime zum Zeitpunkt der Messungen erfassen, aber auch nur für das lokale Umfeld der Meßstelle repräsentativ sind. Die generelle Verteilung der Grundwasserfließrichtungen und deren zeitliche Variation kann verlässlich nur über ein flächendeckendes Monitoring im Fortgang des Pilotprojektes ermittelt werden. Die Auswahl der Meßstellen sollte unter Berücksichtigung der Aquiferheterogenität, die durch weitere Erkundungsbohrungen und geophysikalische Methoden aufgelöst werden sollte, erfolgen bzw. reduziert werden.

Die Bestimmung der Filtergeschwindigkeiten kann mit der vorhandenen Sonde in einer vertikalen Auflösung von 50 cm erfolgen und stellt damit eine Alternative zu den bereits durchgeführten Flowmetermessungen in den GWM Saf Bit 1-6/96/97 dar [6]. Gegenüber den Flowmetermessungen [6] hat diese Methode den Vorteil, ohne hydraulischen Eingriff in das vorhandene Fließregime messen und damit die zur

Meßzeit natürlichen Fließbedingungen ermitteln zu können. Die Flowmetermessungen wurden mit Pumpraten zwischen 6,7 und 10 l/s durchgeführt [6] und störten damit erheblich das natürliche Fließregime [5]. Da die heterogene Verteilung der Durchlässigkeiten eine entscheidende Eingangsgröße bei der Modellierung sein wird [6], sollten Vergleichsmessungen nach der oben vorgestellten radiohydrologischen Einbohrlochmethode in Betracht gezogen und tiefenorientiert durchgeführt werden.

Die Aquiferheterogenität [6] und die gespannten Grundwasserverhältnisse [5] in den quartären und tertiären Ablagerungen führen im allgemeinen zu Vertikalströmungen im Sinne des Druckausgleichs. Da diese Strömungen in ihrem Ausmaß nicht bekannt sind und sowohl im quartären, wie auch im tertiären Grundwasserleiter selber, bzw. zwischen beiden Aquiferen auftreten können und sich damit auf das Transportverhalten von Schadstoffen auswirken würden, sollten hierzu Untersuchungen angesetzt werden.

Die Kenntnis von Filtergeschwindigkeit und Fließrichtung in den tertiären Sedimenten ist aufgrund der nicht auszuschließenden, aber regional schon nachgewiesenen [5], Interaktion zwischen beiden Grundwasserleitern notwendig und sollte bei der Planung des weiteren Projektes berücksichtigt werden.

## Literatur

- [1] GROßMANN, J., THEER, W. & BARTSCH, F. (1997): Großraumsanierungskonzept Bitterfeld. - In: WEIß, H., TEUTSCH, G. & DAUS, B. (Hrsg.): Sanierungsforschung in regional kontaminierten Aquiferen (SAFIRA) - Bericht zur Machbarkeitsstudie für den Modellstandort Bitterfeld, UFZ-Bericht 27/1997, ISSN 0948-9452, Januar 1998
- [2] MOSER, H. & RAUERT, W. (1980): Isotopenmethoden in der Hydrologie. - 400 S., (Enke) Berlin Stuttgart.
- [3] KOCH, A., KLOTZ, D. & MOSER, H. (1967): Anwendung radioaktiver Isotope in der Hydrologie. VI. Der Einfluß des Filterrohres auf die Messung der Filtergeschwindigkeit nach dem Verdünnungsverfahren. - Atomenergie (ATKE) 12 Jg., H. 9/10, S. 361-369.
- [4] LUX, K. N., SIEGEL, V. & STUMP, U. (1997): Tracerverdünnungsmessungen im Pegel Saf Bit 14/97. - In: WEIß, H., TEUTSCH, G. & DAUS, B. (Hrsg.): Sanierungsforschung in regional kontaminierten Aquiferen (SAFIRA) - Bericht zur Machbarkeitsstudie für den Modellstandort Bitterfeld, UFZ-Bericht 27/1997, ISSN 0948-9452, Januar 1998, Leipzig
- [5] RUSKE, R., HÜBNER, J., BÖHME, O. & FALKE, P. (1997): Ergebnisse der geologisch-hydrogeologischen-geotechnischen Standorterkundung. In: WEIß, H., TEUTSCH, G. & DAUS, B. (Hrsg.): Sanierungsforschung in regional kontaminierten Aquiferen (SAFIRA) - Bericht zur Machbarkeitsstudie für den Modellstandort Bitterfeld, UFZ-Bericht 27/1997, ISSN 0948-9452, Januar 1998, Leipzig

- [6] PTAK, T., TEUTSCH, G. & KÜRNER, W. (1997): Ausbau von Grundwassermeßstellen für Multilevel-Grundwasserprobenahme und Flowmetermessungen. - In: WEIß, H., TEUTSCH, G. & DAUS, B. (Hrsg.): Sanierungsforschung in regional kontaminierten Aquiferen (SAFIRA) - Bericht zur Machbarkeitsstudie für den Modellstandort Bitterfeld, UFZ-Bericht 27/1997, ISSN 0948-9452, Januar 1998, Leipzig

## 2.3 Seismische tomographische Messungen zur Erkundung des Untergrundes

G. TEUTSCH, P. DIETRICH, J. TRONICKE

*Universität Tübingen, Geologisches Institut, Sigwartstraße 10, D-72076 Tübingen*

### Einleitung

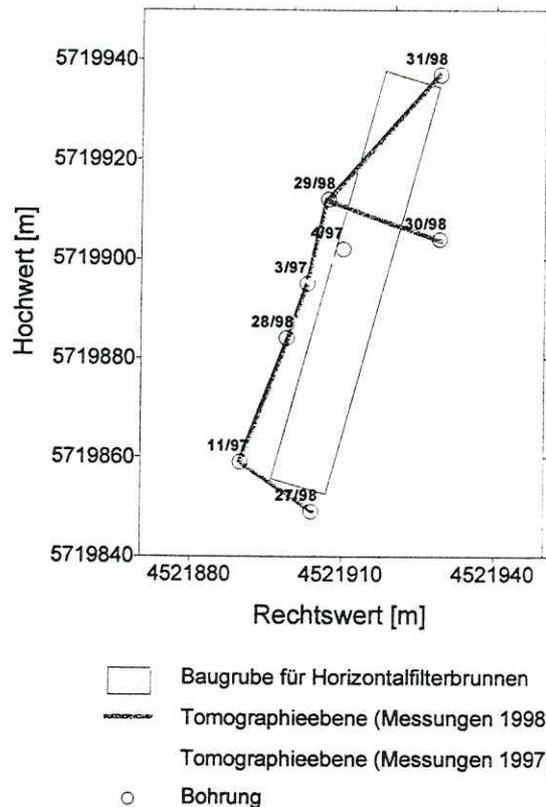
Im Rahmen der Entwicklung von Verfahren zur Sanierung regionaler Aquifere sollen in einem Testfeld in Bitterfeld verschiedene Reaktoren für passive Sanierungssysteme erprobt werden. Zur Beurteilung der hydraulischen Verhältnisse im Bereich des Testfeldes sind detaillierte Informationen zum strukturellen Aufbau des Untergrundes von besonderem Interesse. Da die hydraulischen Parameter der Strukturen innerhalb kurzer Distanzen über mehrere Dekaden variieren können, ist die Erkundung der für Strömungs- und Transportvorgänge relevanten Strukturen allein durch Bohrungen meist nicht vollständig möglich.

Für eine detailliertere Erkundung der Strukturen zwischen den Bohrungen eignen sich insbesondere geophysikalische Tomographieverfahren. Die Anwendbarkeit verschiedener Tomographieverfahren unter den Standortbedingungen wurde im Vorprojekt „Kombinierte tomographische Messungen in Bohrungen“ [1] des SAFIRA-Projekt-Verbundes untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigten, daß die seismische Tomographie unter den Standortbedingungen über die größte Erkundungsreichweite verfügt.

Im Rahmen einer neuen Meßkampagne sollten die bisher mit der seismischen Tomographie gewonnen Erkenntnisse über den Aufbau des Untergrundes am Standort Bitterfeld durch weitere tomographische Messungen über einen größeren Bereich ausgedehnt werden. Um insbesondere die Kenntnisse über den strukturellen Aufbau des Untergrundes im Anstrombereich der Reaktorbauwerke zu erweitern, wurde für die weitere Erkundung das Profil über die Bohrungen Saf Bit 31/98 - Saf Bit 29/98 - Saf Bit 3/97 - Saf Bit 28/98 - Saf Bit 11/98 - Saf Bit 27/98 sowie der Bereich zwischen den Bohrungen Saf Bit 29/98 und Saf Bit 30/98 ausgewählt. Die Lage der Bohrungen ist in Abbildung 1 dargestellt.

Um die Aussagesicherheit bei der hydrogeologischen Interpretation der Ergebnisse der seismischen Tomographie zu verbessern, sollte des weiteren die Durchführbarkeit der seismischen Tomographie mit Scherwellen am Standort Bitterfeld untersucht werden. Die bisher am Standort durchgeführten seismischen tomographischen Messungen beschränkten sich auf die Verwendung akustischer Wellen (Kompressionswellen). Durch die Kombination von zwei ermittelten geophysikalischen Parametern, der Kompressions- und der Scherwellengeschwindigkeit, können Mehr-

deutigkeiten bei der hydrogeologischen Interpretation der geophysikalischen Parameter reduziert werden. Durch die gemeinsame Interpretation der Kompressions- und Scherwellengeschwindigkeit können zu dem Aussagen zu den dynamischen Modulen der angetroffenen Untergrundstrukturen abgeleitet werden.



**Abb. 1:** Lage der für die tomographischen Messungen verwendeten Bohrungen im Testfeld.

### Meßdurchführung

Im Herbst 1998 wurden seismische Tomographie-Messungen mit Kompressionswellen entlang der vorgegebenen Profile durchgeführt (Abb. 1). Des weiteren wurde die Anwendbarkeit der seismischen Tomographie mit Scherwellen unter den Standortbedingungen untersucht. Die seismischen Messungen wurden im vertikalen Bereich zwischen den Bohrlochentiefen und der Grundwasseroberfläche durchgeführt. Der Abstand zwischen den einzelnen Signalaufnehmern (Hydrophonen) betrug durch die Anpassung der Ausrüstung an die vorhandenen Bohrlochtliefen je nach Bohrung zwischen 0,65 m und 0,85 m. Die Signalanregung erfolgte in einem Intervall von einem halben Meter. Als seismische Quelle wurde eine Sparker-Bohrlochsonde SBS-36 verwendet. Es handelt sich dabei um eine zerstörungsfreie Impulsquelle, bei der durch die elektrische Entladung ein Schallimpuls erzeugt wird. Durch eine neu entwickelte Erweiterung kann die Bohrlochsonde auch zur gezielten Anregung von

Scherwellen eingesetzt werden. Auf Grund der hohen Absorption der Kompressionswellen im Bereich nahe des Grundwasserspiegels, konnten für die tomographischen Messungen mit akustischen Wellen nur Signale bis ca. 9 m unter Gelände abgemessen werden. Bei der Durchführung der Messungen mit Scherwellen wiesen auch die bei einer Anregung in einer Tiefe von 7 m unter Gelände aufgenommenen Signale eine gute Qualität auf.

## **Ergebnisse der Untersuchungen**

### *Seismische Messungen mit Kompressionswellen*

Im Vergleich zu den in dem Vorprojekt durchgeführten Messungen [1] weisen die aufgenommenen seismischen Signale einen verringerten Frequenzinhalt von 400 - 1000 Hz auf. Damit verbunden ist eine Verringerung des Auflösungsvermögens auf ca. 1 bis 2 m. Diese Veränderungen des Frequenzinhalts der aufgenommenen Signale ist auf die Bohrlochhinterfüllung mit Ton in den neueren Bohrungen zurückzuführen.

Für den Bereich der ersten fünf Meter unterhalb des Grundwasserspiegels weisen die bei den seismischen Messungen mit Kompressionswellen aufgezeichneten Signale im Vergleich zu den tieferen Bereichen eine wesentlich höhere Absorption und signifikante Veränderungen in den mittleren Geschwindigkeiten auf. Auf Grund der beschränkten Anwendbarkeit tomographischer Algorithmen bei hohen Geschwindigkeitsvariationen, wie sie im Meßgebiet in diesen oberflächennahen Bereichen auftreten, konnte eine tomographische Auswertung der Daten nur für den Bereich zwischen Bohrlochendtiefe und ca. 5 m unterhalb des Grundwasserspiegels erfolgen. Die Berechnung der seismischen Tomogramme erfolgte unter Verwendung der Laufzeiten der seismischen Signale mit Hilfe eines iterativen Verfahrens, welches auch die durch unterschiedliche Geschwindigkeiten bedingten Strahlkrümmungen berücksichtigt. Für die Inversion wurde basierend auf der verwendeten Meßgeometrie eine Rastergröße von 0,8 m x 0,8 m verwendet. Die Ergebnisse der tomographischen Auswertung sind in Abbildung 2 dargestellt. Bei der Darstellung wurden nur die Bereiche berücksichtigt, die eine Überdeckung von 10 und mehr Strahlen aufweisen. Als Vergleich zu den Ergebnissen der bisherigen Untersuchungen und zur gemeinsamen Interpretation ist in die Darstellung auch das Ergebnis der 1997 durchgeführten Messungen zwischen den Bohrungen Saf Bit 3/97 und Saf Bit 4/97 mit einbezogen.

Auf Grund der verfügbaren Bohrlochtiefen konnte nur bei den Messungen zwischen den Bohrungen Saf Bit 31/98 und Saf Bit 29/98 sowie zwischen den Bohrungen Saf Bit 30/98 und Saf Bit 29/98 durch die tomographischen Messungen der oberere Teil der Braunkohle erfaßt werden.

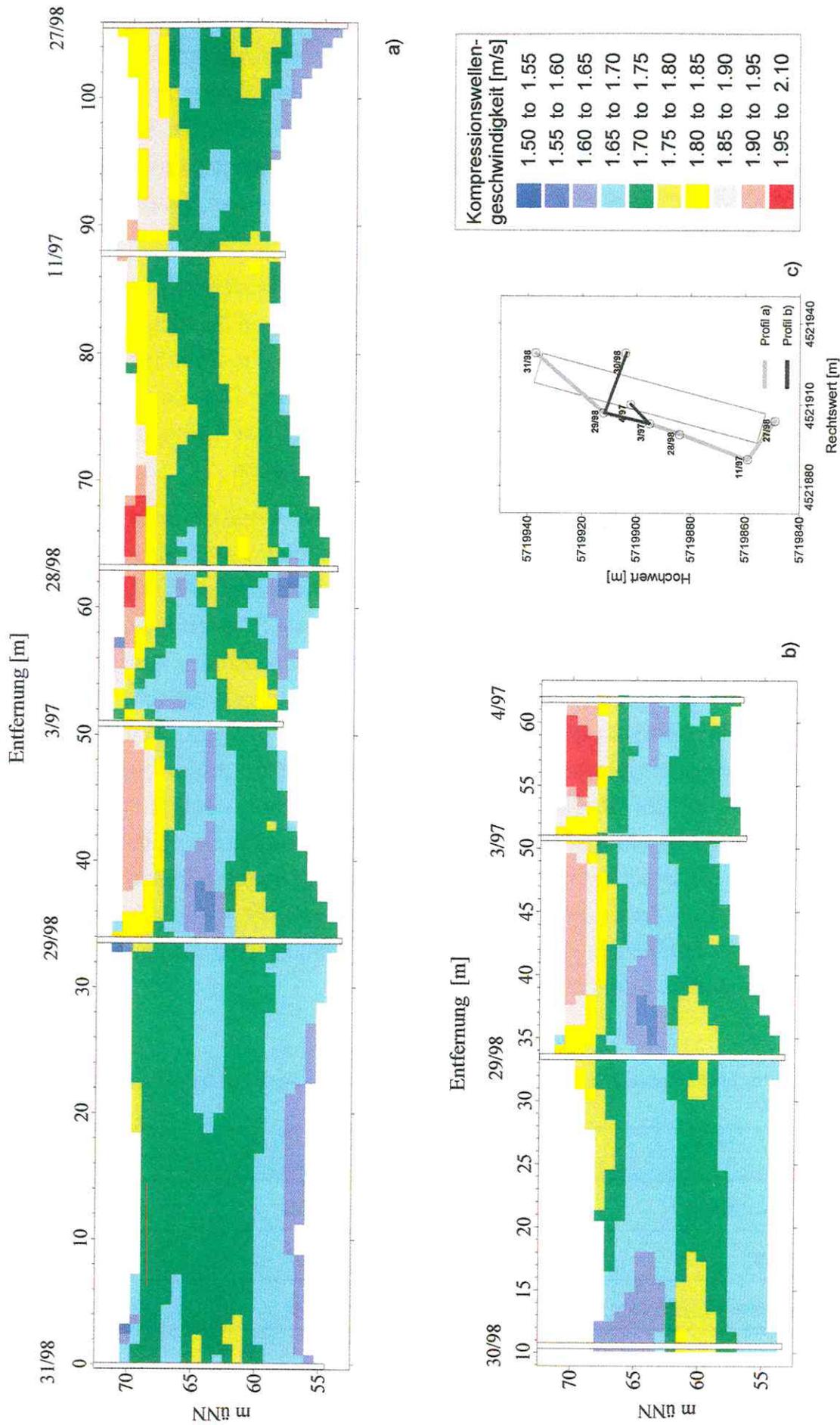


Abb. 2: Ergebnisse der Auswertung der tomographischen Messungen mit Kompressionswellen. a) Profil entlang der Bohrungen 31/98 - 29/98 - 3/97 - 28/98 - 11/97 - 27/98, b) Profil entlang der Bohrungen 30/98 - 29/98 - 3/97 - 4/97, c) Lageplan.

In den Ergebnissen für diese tomographischen Messungen ist die Braunkohle durch eine relativ niedrige Geschwindigkeit gekennzeichnet. Bedingt durch eine ungünstigere Strahlüberdeckung in den untersten Bereichen der Tomogramme im Profil von Bohrung Saf Bit 29/98 bis zu Bohrung Saf Bit 27/98 kann die Braunkohle in diesen Messungen nicht so deutlich anhand niedriger Geschwindigkeiten identifiziert werden. Dies gilt insbesondere für das Tomogramm zwischen den Bohrungen Saf Bit 29/98 und Saf Bit 3/97.

Oberhalb der Braunkohle lassen sich Bereiche mit unterschiedlicher Geschwindigkeit identifizieren, wobei eine generelle Wechsellagerung zwischen Bereichen mit erhöhter und niedriger Geschwindigkeit erkennbar ist. Anhand der Bohrunterlagen sind diese Schichten sandig-kiesigen Sedimenten zuzuordnen. Die Zonen mit einer höheren Geschwindigkeit ( $>1800$  m/s) im oberen Bereich der Tomogramme kennzeichnen Sedimente mit einem erhöhten Schluff- und Tongehalt.

Für eine klarere Abgrenzung verschiedener Bereiche innerhalb der ermittelten Verteilung der seismischen Geschwindigkeiten wurde das Verfahren der Clusteranalyse angewendet (k-means Clustering, [2], [3]). In Abbildung 3 ist das Ergebnis der Clusteranalyse für die vorliegenden Daten dargestellt. Die ermittelten, statistischen Parameter der Cluster sind der Tabelle 1 zu entnehmen. Auf Grund der vorliegenden Bohrprofile ist festzustellen, daß mit dem Cluster 1 sowohl die Braunkohle als auch die kiesig-sandigen Sedimente mit einer geringen Kompressionswellengeschwindigkeit erfaßt werden. Eine Trennung zwischen diesen beiden lithologischen Einheiten ist auf Grund der Mehrdeutigkeit in der Zuordnung der seismischen Kompressionswellengeschwindigkeit zu den verschiedenen Lithotypen nicht möglich. Für eine Unterscheidung ist die Einbeziehung weiterer geophysikalischer Parameter erforderlich. Anhand der Bohrprofile kann des weiteren abgeleitet werden, daß das Cluster 3 Sedimente mit einem erhöhten Schluff- und Tonanteil und das Cluster 2 sandig-kiesige Sedimente kennzeichnet.

**Tab. 1:** Statistische Parameter der Kompressionswellengeschwindigkeiten für die ermittelten Cluster

|                          | Cluster 1 | Cluster 2 | Cluster 3 |
|--------------------------|-----------|-----------|-----------|
| Anzahl der Elemente      | 93        | 1238      | 234       |
| Mittelwert (m/s)         | 1670      | 1741      | 1872      |
| Standardabweichung (m/s) | 25,1      | 24,9      | 44,9      |

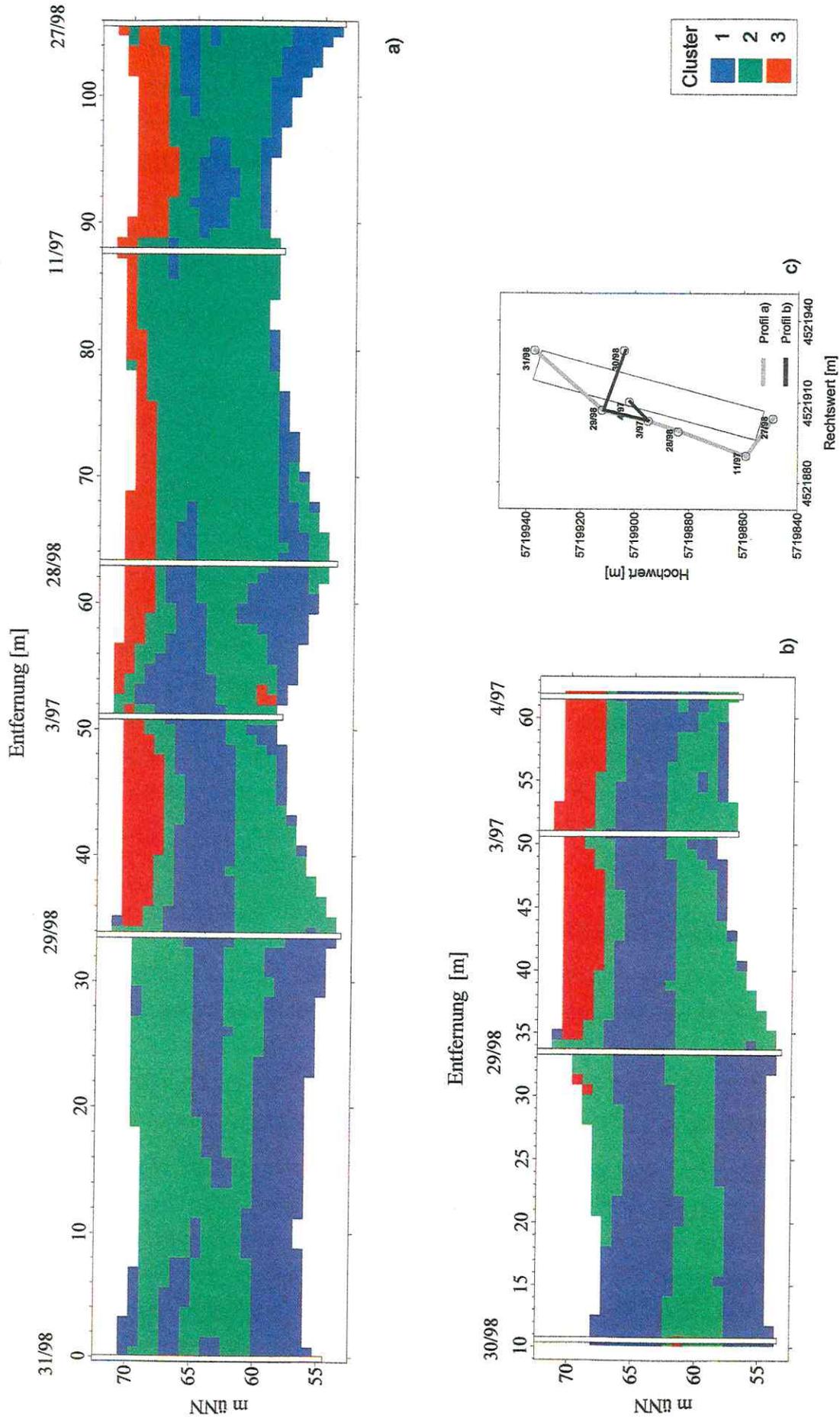


Abb. 3: Ergebnisse der Clusteranalyse der Kompressionswellengeschwindigkeiten. a) Profil entlang der Bohrungen 31/98 - 29/98 - 3/97 - 28/98 - 11/97 - 27/98, b) Profil entlang der Bohrungen 30/98 - 29/98 - 3/97 - 4/97, c) Lageplan.

### Seismische Messungen mit Scherwellen

Zur Bewertung der Durchführbarkeit der seismischen Tomographie mit Scherwellen am Standort Bitterfeld wurden zunächst Reichweitenmessungen mit einer Bohrlochscherswellenquelle durchgeführt. Die Resultate dieser Messungen zeigten die prinzipielle Durchführbarkeit seismischer Bohrloch-Bohrloch-Messungen mit Scherwellen unter den gegebenen Standortbedingungen. Um jedoch die für die tomographische Auswertung notwendige Genauigkeit bei der Bestimmung der Laufzeiten zu erreichen, war eine umfangreiche apparative Anpassung der Meßausrüstung erforderlich. Insbesondere zur Verbesserung der Ankopplungsbedingungen war der Bau von anpreßbaren Bohrlochgeophonen erforderlich.

Nach der Anpassung der Meßausrüstung wurde zur Beurteilung der Durchführbarkeit der Scherwellentomographie der Reichweitentest wiederholt. Die Resultate des wiederholten Reichweitentests zeigten, daß die aufgenommenen Scherwellensignale bis zu einer Entfernung von ca. 35 m eine für tomographische Anwendungen ausreichende Qualität aufweisen. Im Gegensatz zu den Messungen mit Kompressionswellen wurde dabei keine stärkere Absorption im Bereich der ersten fünf Meter unterhalb des Grundwasserspiegels beobachtet. Nach den bisherigen Daten erscheint deshalb bei den Scherwellenmessungen eine Einbeziehung auch dieses Tiefenbereiches in die tomographische Auswertung möglich. Im nächsten Abschnitt der geophysikalischen Erkundung sollen nun tomographische Messungen mit Scherwellen durchgeführt werden, um einerseits die Mehrdeutigkeiten in der Interpretation der Tomogramme zu reduzieren und andererseits eine Ausdehnung des durch bei der Auswertung erfaßten Bereichs zu erreichen.

### **Zusammenfassung und Ausblick**

Zur Erweiterung der Informationen über den strukturellen Aufbau des Untergrundes im Testfeld Bitterfeld wurden seismische tomographische Messungen mit Kompressionswellen entlang eines ca. 106 m langen Profils im Anstrombereich der Reaktorbauwerke sowie für ein weiteres, ca. 23 m langes, Teilprofil durchgeführt (Abb. 1). Die komplette Abmessung der Profile erfolgte bisher mit Kompressionswellen.

Um die Anwendbarkeit der seismischen Tomographie mit Scherwellen unter den Standortbedingungen beurteilen zu können, erfolgte die Durchführung eines Reichweitentests mit einer Scherwellenbohrlochquelle. Die Resultate des ersten Tests zeigten die prinzipielle Durchführbarkeit von Bohrloch-Bohrloch-Messungen mit Scherwellen unter den Standortbedingungen. Um jedoch eine für die tomographische Auswertung ausreichende Datenqualität zu erhalten, war eine umfangreiche Anpassung der Meßausrüstung erforderlich.

Die bisherigen Ergebnisse zeigen eine vorwiegend horizontale Schichtung des Untergrundes, wobei insbesondere die Braunkohle durch niedrige seismische Kompressionswellengeschwindigkeiten gekennzeichnet ist. Für eine klarere Abgrenzung verschiedener Bereiche innerhalb der ermittelten Verteilung der seismischen Geschwindigkeiten wurde das Verfahren der Clusteranalyse angewendet. Auf Grund der vorliegenden Bohrprofile ist festzustellen, daß mit dem Cluster 1 sowohl die Braunkohle als auch die kiesig-sandigen Sedimente mit einer geringen Kompressionswellengeschwindigkeit, mit dem Cluster 2 sandig-kiesige Sedimente und mit dem Cluster 3 Sedimente mit einem erhöhten Ton- und Schluffanteil gekennzeichnet werden. Auf Grund der Mehrdeutigkeiten bei der Interpretation der Kompressionswellengeschwindigkeit ist jedoch keine Unterscheidung von Braunkohle und kiesig-sandigen Sedimenten anhand der Kompressionswellengeschwindigkeit möglich. Für die Unterscheidung ist ein weiterer geophysikalischer Parameter erforderlich.

Innerhalb des nächsten Abschnitts der Untersuchungen sollen die tomographischen Messungen mit den Scherwellen abgeschlossen werden. Daran anschließend erfolgt unter Einbeziehung der an den Bohrungen verfügbaren geotechnischen und hydrogeologischen Daten eine gemeinsame hydrogeologische Interpretation der räumlichen Verteilung der seismischen Geschwindigkeiten.

## Literatur

- [1] TEUTSCH, G., FECHNER, TH. & DIETRICH, P. (1997) Kombinierte tomographische Messungen in Bohrungen. In: WEIß, H., TEUTSCH, G. & DAUS, B. (Hrsg.): Sanierungsforschung in regional kontaminierten Aquiferen (SAFIRA) - Bericht zur Machbarkeitsstudie für den Modellstandort Bitterfeld, UFZ-Bericht 27/1997, ISSN 0948-9452, Januar 1998, Leipzig
- [2] MCQUEEN, J. (1967): Some methods for classification and analysis of multivariate observations. 5<sup>th</sup> Berkeley Symposium on Mathematics, Statistics and Probability, 1, 281-298.
- [3] FECHNER, TH., DIETRICH, P. (1997): Lithologic Inversion of Tomographic Data. Proc. of the 3<sup>rd</sup> EEGS Meeting, Aarhus, 355-358.

## 2.4 Bestimmung des hydraulischen Kriteriums der Grundwasserprobennahme an Sondermeßstellen

J. DEHNERT, K. KUHN

*Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Referat Grundwasser, Zur Wetterwarte 11, 01109 Dresden*

K. FREYER, H.-C. TREUTLER

*UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Sektion Analytik, Permoserstraße 15, 04318 Leipzig*

W. NESTLER

*Hochschule für Technik und Wirtschaft Dresden (FH), Lehrbereich Geotechnik & Wasserwesen, Friedrich-List-Platz 1, 01069 Dresden*

### Einleitung

Entwicklung, Bewertung und Vergleich verschiedener *in situ*-Sanierungsverfahren im Forschungsvorhaben SAFIRA erfordern die Gewinnung einer großen Anzahl von Grundwasserproben. Jede Probe muß hinsichtlich der Konzentration und des Stoffmusters der Wasserinhaltsstoffe sowie der physikalischen und biologischen Eigenschaften für den Grundwasserleiter repräsentativ sein. Deshalb ist vor jeder Probenahme die zu beprobende Grundwassermeßstelle abzupumpen, bis das geförderte Wasser dem des umgebenden Grundwassers entspricht und nicht mehr durch die Meßstelle beeinflusst wird.

Die Kriterien für eine repräsentative Grundwasserprobennahme haben sich mehrfach geändert [1 - 5] und wurden vom DVWK 1997 neu formuliert [6]. Danach ist die mehr als einmalige Erneuerung des Volumens des Filterrohrs und der Filterschüttung das hydraulische Kriterium und die Konstanz verschiedener Leitkennwerte das chemische Kriterium für die Beendigung des Abpumpvorgangs.

Mit Hilfe des natürlichen Isotops Radon-222, im folgenden als Radon bezeichnet, kann das hydraulische Kriterium der Probennahme überwacht werden [7 - 9]. An einer Grundwassermeßstelle treten drei charakteristische Radonaktivitäten auf. Das Grundwasser verfügt über eine durch die Emanation des Grundwasserleiters hervorgerufene Aktivität. Die Aktivität des Wassers im Porenraum des Filterkieses wird von der Emanation des eingebauten Filterkieses mit üblicherweise größerem Korndurchmesser und anderer Herkunft bestimmt. Die Aktivität im nicht verfilterten Standrohr der Grundwassermeßstelle geht gegen Null, weil im Standwasser kein Radon gebildet wird. Wenn durch eine Probennahme Grundwasser in das Standrohr einer Meßstelle gelangt, sinkt die Radonaktivität entsprechend der Halbwertszeit des

Radons von 3,8 Tagen wieder bis auf einen Wert nahe Null. Radon ist daher ein idealer Leitkennwert zur Bestimmung des Anteils des Standwassers und des Wassers aus dem Porenraum des Filterkieses beim Abpumpen einer Grundwassermeßstelle. Mißt man die Radonaktivitätskonzentration des abgepumpten Wassers, so beginnt diese bei nahe Null oder einer Anfangskonzentration und erreicht dann einen Plateauwert. Anhand des Verlaufs der Kurve kann das vom DVWK formulierte hydraulische Kriterium der Grundwasserprobennahme überwacht werden.

Nachdem in [10] bereits auf die Bestimmung des Abpumpvolumens von Meßstellengruppen eingegangen wurde, wird dieses Verfahren im folgenden auf eine mit punktförmigen Förderelementen ausgebaute Sondermeßstelle angewandt.

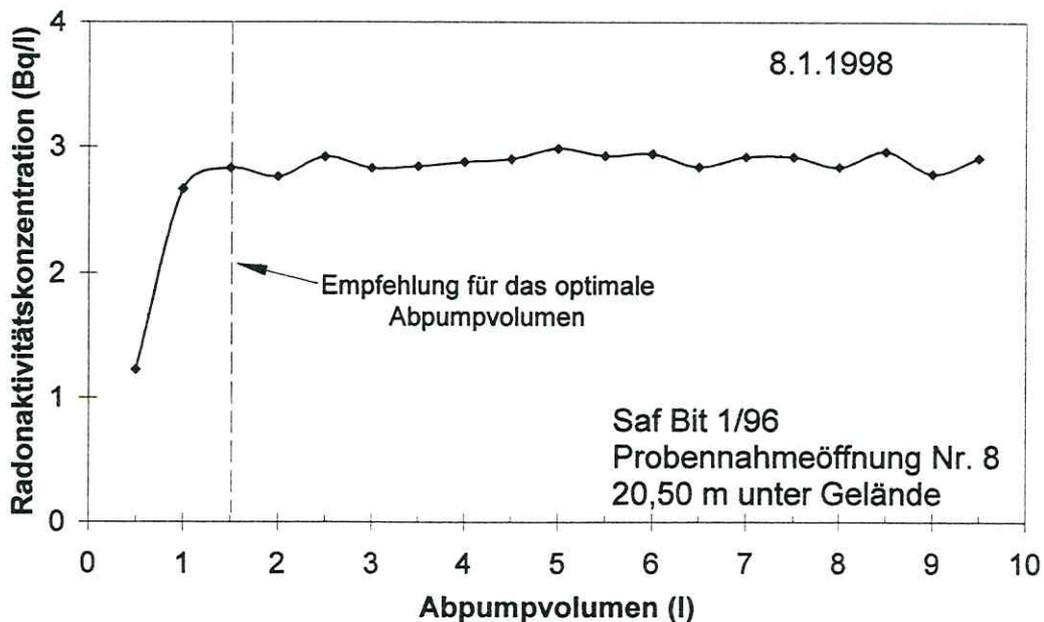
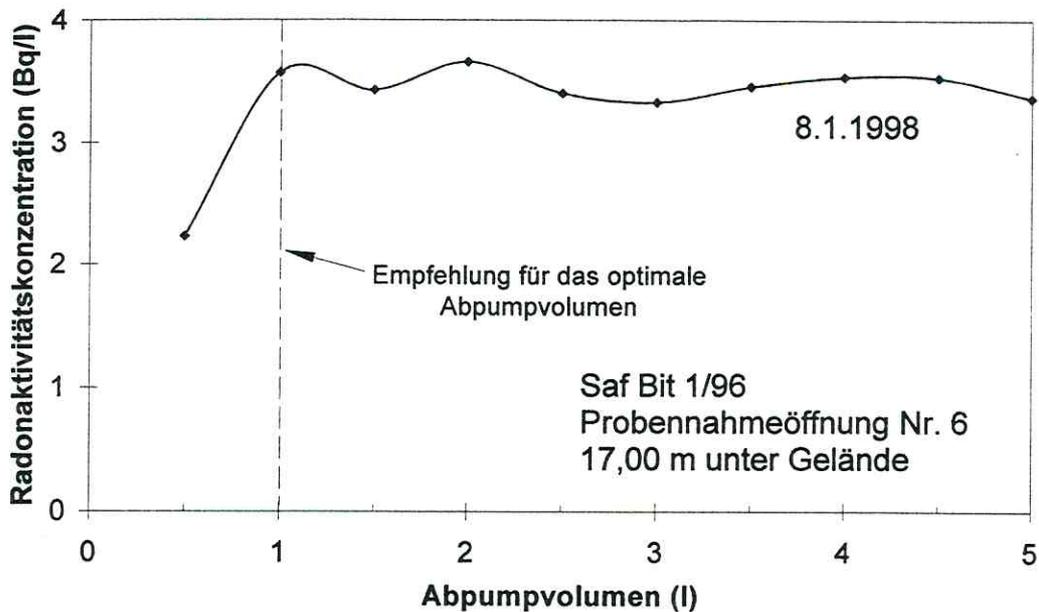
### **Probennahme und Messung der Radonaktivitätskonzentration**

Die Grundwassermeßstelle Saf Bit 1/96 im Untersuchungsgebiet Bitterfeld ist eine voll verfilterte Meßstelle, die mit dem von TEUTSCH & PTAK [11] beschriebenen Multi-level-Packersystem (MLPS) ausgerüstet wurde. Dieses Probennahmesystem verfügt über Gasverdrängungspumpen, die diskontinuierliche Förderströme und geringe Förderraten aufweisen. Da solche Probennahmesysteme kleine Abpumpvolumen erfordern, wurden die Förderströme der Pumpen verlustfrei in Probennahmegefäße geleitet. Das Volumen der Grundwasserproben zur Bestimmung der Radonaktivitätskonzentration wurde unter Verwendung geeigneter kleinerer Probennahmegefäße von herkömmlicherweise 1 l auf 0,5 l verringert und damit der Förderrate angepaßt. Der Genauigkeitsverlust bei der Bestimmung der Radonaktivitätskonzentration hatte für die Auswertung bzgl. der Erreichung des Plateauwertes der Radonaktivitätskonzentration keine Auswirkungen. Die Bestimmung der Radonaktivitätskonzentration der Grundwasserproben erfolgte nach einer am UFZ entwickelten Meßmethode auf der Basis der Flüssigszintillationsmessung [12]. Die Nachweisgrenze des Zählverfahrens beträgt 0,05 Bq/l. Der Gesamtfehler der Meßmethode zur Bestimmung der Radonaktivitätskonzentration im Wasser ist kleiner  $\pm 10\%$ .

### **Ergebnisse**

Beprobt wurden die 17 m unter Gelände gelegene Probennahmeöffnung Nr. 6 und die 20,50 m unter Gelände gelegene Probennahmeöffnung Nr. 8 der Sondermeßstelle Saf Bit 1/96. Die Abb. 1 (oben) zeigt den Verlauf der Radonaktivitätskonzentration während des Abpumpens der Probennahmeöffnung Nr. 6. Der Plateauwert der Radonaktivitätskonzentration betrug  $(3,5 \pm 0,1)$  Bq/l ( $n = 9$ ). Eine repräsentative Grundwasserprobe konnte nach einem Abpumpvolumen von 1 l entnommen werden.

Auf der Abb. 1 (unten) ist der Verlauf der Radonaktivitätskonzentration beim Abpumpen der Probennahmeöffnung Nr. 8 dargestellt. Der Plateauwert der Radonaktivitätskonzentration betrug  $(2,9 \pm 0,1)$  Bq/l ( $n = 17$ ). Hier konnte eine repräsentative Grundwasserprobe nach einem Abpumpvolumen von 1,5 l entnommen werden.



**Abb. 1:** Verlauf der Radonaktivitätskonzentration im Förderstrom einer Gasverdrängungspumpe während des Abpumpens der Sondermeßstelle Saf Bit 1/96 (modulares Multilevel-Packersystem), Probennahmeöffnung Nr. 6 (oben) und Probennahmeöffnung Nr. 8 (unten), Bitterfeld (aus DEHNERT 1998, geändert)

## Zusammenfassung

Das hydraulische Kriterium der Grundwasserprobennahme konnte an einer Sondermeßstelle mit Hilfe des Leitkennwertes Radonaktivitätskonzentration bestimmt werden. Beide Versuche zeigten, daß das Multilevel-Packersystem konstruktionsbedingt eine geringe Menge Standwasser förderte und unter diesem Gesichtspunkt für eine repräsentative Grundwasserprobennahme gut geeignet ist. Die Versuche demonstrierten darüber hinaus die Genauigkeit der Messungen und die hohe Zuverlässigkeit der Meßmethode zur Bestimmung der Radonaktivitätskonzentration im Wasser.

## Literatur

- [1] DWWK-MERKBLÄTTER ZUR WASSERWIRTSCHAFT (1982): Entnahme von Proben für hydrogeologische Grundwasseruntersuchungen.- H. 203, Hamburg, Berlin: Verlag Paul Parey.
- [2] DIN 38402 (1986): Teil 13, Probenahme aus Grundwasserleitern.- Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, Beuth Verlag GmbH.
- [3] DVGW-REGELWERK (1988): Bau und Betrieb von Grundwasserbeschaffenheitsmeßstellen.- DVGW-Merkblatt W 121, 19 S., Eschborn: DVGW.
- [4] DWWK-REGELN ZUR WASSERWIRTSCHAFT (1992): Entnahme und Untersuchungsumfang von Grundwasserproben.- H. 128, 36 S.; Hamburg, Berlin: Verlag Paul Parey.
- [5] LAWA-GRUNDWASSERRICHTLINIE 3/93 (1993): Richtlinien für Beobachtung und Auswertung.- Teil 3 - Grundwasserbeschaffenheit; Essen: Verlag Woeste Druck+Verlag.
- [6] DWWK-MERKBLÄTTER ZUR WASSERWIRTSCHAFT (1997): Tiefenorientierte Probenahme aus Grundwassermeßstellen.- H. 245, 13 S.; Bonn: Wirtschafts- und Verl.-Ges. Gas und Wasser.
- [7] DEHNERT, J., NESTLER, W., FREYER, K., TREUTLER, H.-C., NEITZEL, P. & WALTHER, W. (1996): Bestimmung der notwendigen Abpumpzeiten von Grundwasserbeobachtungsrohren mit Hilfe der natürlichen Radonaktivitätskonzentration.- In: MERKEL, B., DIETRICH, P.G., STRUCKMEIER, W. & LÖHNERT, E.P. (Hrsg.): Grundwasser und Rohstoffgewinnung.- GeoCongress 2, 551 S.; Köln: Verlag Sven von Loga: 40-45.
- [8] DEHNERT, J., NESTLER, W., FREYER, K., TREUTLER, H.-C., NEITZEL, P. & WALTHER, W. (1997): Radon-222 - ein neuer Leitkennwert zur Bestimmung optimaler Abpumpzeiten von Grundwassermeßstellen.- Grundwasser 2 (1): 25-33.
- [9] DEHNERT, J. (1998): Radon-222 als natürlicher Tracer bei der Grundwasserprobennahme und bei der Uferfiltration.- Dissertation, 157 S., TU Bergakademie Freiberg, Fakultät für Geowissenschaften, Geotechnik und Bergbau.

- [10] DEHNERT, J., NESTLER, W., FREYER, K. & TREUTLER, H.-C. (1997): Bestimmung optimaler Abpumpzeiten von Grundwassermeßstellen mit dem natürlichen Tracer Radon-222.- In: WEIß, H., TEUTSCH, G. & DAUS, B. (Hrsg.): Sanierungsforschung in regional kontaminierten Aquiferen (SAFIRA) - Bericht zur Machbarkeitsstudie für den Modellstandort Bitterfeld, UFZ-Bericht 27/1997, ISSN 0948-9452, Januar 1998, Leipzig, 56-60.
- [11] TEUTSCH, G. & PTAK, T. (1989): The In-Line-Packer-System: A modular multilevel sampler for collecting undisturbed groundwater samples.- In: Proceedings of the International Symposium on Contaminant Transport in Groundwater, April 4-6, 1989, Stuttgart, Rotterdam: Balkema Verlag: 455-456.
- [12] FREYER, K., TREUTLER, H.-C., DEHNERT, J. & NESTLER, W. (1997): Sampling and measurement of radon-222 in water.- J. Environ. Radioactivity 37 (3): 327-337.

## 2.5 Physiologische Diversität Aromaten-abbauender Bakterien im kontaminierten Aquifer

W.-R. ABRAHAM, D. WENDEROTH, T. JESCHKE

*GBF - Gesellschaft für Biotechnologische Forschung, Arbeitsgruppe Chemische Mikrobiologie, Mascheroder Weg 1, 38124 Braunschweig*

Aus Material eines Bohrkerns (Bohrung 13/97) vom März 1997 wurden auf verschiedenen Medien eine Vielzahl von Mikroorganismen isoliert als Beginn einer umfassenden Untersuchung über die mikrobielle Diversität des kontaminierten Aquifers von Bitterfeld. Der Schwerpunkt lag zunächst auf der Diversität der kultivierbaren Bakterien, die taxonomische Einordnung der Isolate über Proteinprofile und (Teil-) Sequenzierung der 16S rRNA Gene und die funktionelle Charakterisierung der Stämme über ein metabolisches Screening.

Bakterien wurden aerob auf Vollmedien (Nutrient Broth und R2A Agar) und Minimalmedium mit entweder Biphenyl oder Chlorbenzol als einzige Kohlenstoffquelle angereichert. Dabei wurden die Stämme nach unterschiedlichen Kolonietypen und Zellmorphologien von den entsprechenden Medien isoliert. Tabelle 1 zeigt die mit den verschiedenen Medien aus den unterschiedlichen Tiefen erhaltenen Stämme.

**Tab. 1:** Anzahl der isolierten Stämme unterschieden nach Medium und Tiefe. Bei den Proben unterhalb der Tiefe 20 - 21 m handelt es sich um Proben aus dem Bereich der Braunkohle.

| Tiefe [m] | R2A | Nutrient Broth | Biphenyl | Chlorbenzol | Summe Bakterien |
|-----------|-----|----------------|----------|-------------|-----------------|
| 1-2       | 19  | 19             | 16       | 13          | 67              |
| 10-11     | 23  | 22             | 11       | 21          | 77              |
| 19-20     | 27  | 19             | 10       | 5           | 61              |
| 20-21     | 37  | 19             | 10       | 2           | 68              |
| 23,7      | 18  | 10             | 9        | 6           | 43              |
| 25,7      | 20  | 19             | 22       | 16          | 77              |
| 26,7      | 11  | 15             | 3        | 1           | 30              |
| 27,7      | 13  | 20             | 13       | 9           | 55              |
| Summe     | 168 | 143            | 94       | 73          | 478             |

Die Diversität war bei den Vollmedien erwartungsgemäß deutlich höher als bei den Minimalmedien, wobei auf R2A Agar in der Sandschicht über der Kohle deutlich mehr unterschiedliche Bakterien isoliert werden konnten als auf Nutrient Broth. Ein

solches Verhalten ist beim Vergleich dieser beiden Medien auch bei anderen Habitaten gefunden worden. Lediglich in der Kohleschicht bei 27,7 m konnten Pilze isoliert werden (zwei Stämme auf Nutrient Broth und einer auf Chlorbenzol). Das Verhältnis Bakterien zu Pilzen ist stark zugunsten der Bakterien verschoben, was aber auch teilweise darauf zurückzuführen ist, daß der pH der Medien für Bakterien und nicht für Pilze optimiert war.

Die Biphenyl-Abbauer wurden zunächst über ihre Protein-Profile miteinander verglichen. Dabei zeigte sich auch auf dieser Ebene eine hohe Diversität der Isolate [1]. Entsprechende Vergleiche sind auch bei den Chlorbenzol-Abbauern im Gange, die bisher erhaltenen Ergebnisse zeigen auch hier eine hohe Diversität der Isolate. Auffällig ist der sehr hohe Anteil an Gram-positiven Bakterien.

Die Konzentration des Chlorbenzols ist entlang des Tiefenprofils unterschiedlich und erreicht an der Braunkohleschicht ihr Maximum [2]. Der Grund ist vermutlich, daß große Mengen an Chlorbenzol in der Braunkohle absorbiert sind und daraus kontinuierlich freigesetzt werden. Die Überlegung war daher, daß sich vielleicht in der Braunkohleschicht interessante Bakterienstämme finden lassen, welche diesen Schadstoff mineralisieren können. Bei den hier vorgestellten Untersuchungsergebnissen haben wir uns daher zunächst auf die Isolate konzentriert, welche auf Chlorbenzol als einzige Kohlenstoff- und Energiequelle wachsen können und welche aus der Kohleschicht isoliert wurden. Lediglich die Isolate WAB437 und WAB438 stammen nicht aus der Braunkohle, sondern aus der unmittelbar darüberliegenden Sandschicht.

Die Kenntnis, welches Substrat von einem Bakterienstamm verwertet werden kann, ist wichtig für dessen Charakterisierung und wurde daher schon seit vielen Jahrzehnten als Unterscheidungsmerkmal von Bakterientaxa verwandt. Bei ökologischen Untersuchungen ist eine solche Kenntnis zudem für die Bestimmung metabolischer Gruppen von Bedeutung. Seit einigen Jahren ist diese Klassifizierung von Bakterienstämmen mittels des BIOLOG-Systems [3] schnell zu erreichen. Hier wird das Oxidationsvermögen des zu testenden Bakterienstammes untersucht, wobei eine Farb-reaktion jeweils die Oxidation anzeigt. Das System bietet zudem die Möglichkeit der Identifizierung der Stämme über den Vergleich mit den Substratspektren bekannter Bakterienarten. Leider ist eine solche Identifizierung in der Praxis meist nicht unproblematisch, da komplexe Substratanforderungen bzw. Cofaktorbedarf sowie oligotrophes Verhalten von Umweltisolaten dem Biolog-System Grenzen setzt. Weiter hat sich gezeigt, daß Umweltisolate bisweilen falsch identifiziert werden [4]. Trotz dieser Einschränkungen gibt das Verfahren wertvolle Informationen über das Substratspektrum und die ungefähre Einordnung von Isolaten.

Wir haben zunächst 17 Isolate getestet, welche auf Chlorbenzol kultiviert werden können. Von diesen Stämmen wurde zunächst ein Gram-Test gemacht, wobei sich lediglich ein Stamm als Gram-negativ erwies, während die anderen positive Gram-färbung zeigten. Der Gram-negative Stamm wurde mittels Biolog als *Pseudomonas corrugata* identifiziert, wobei allerdings die Übereinstimmung mit dem Typstamm nicht sehr hoch war. Vier Stämme der Gram-positiven Isolate zeigten leider die oben beschriebenen Schwierigkeiten und erbrachten keinen oder nur einen schwachen Farbumschlag. Ihr Substratspektrum konnte somit auf diesem Wege nicht ermittelt und sie konnten daher auch nicht über die BIOLOG-Datenbank identifiziert werden. Die Identifizierung der anderen Stämme ist in Tabelle 2 aufgeführt. In dieser Tabelle wird zusätzlich zur Gramreaktion und dem Bakteriennamen noch der Grad der Ähnlichkeit zwischen den Substratspektren des Isolats und der Typusart angegeben. Diese Angaben sagen etwas über die Zuverlässigkeit der Identifikation aus und lassen Zuordnungen wie beispielsweise die von WAB454 als *Nocardioides simplex* als unsicher erscheinen.

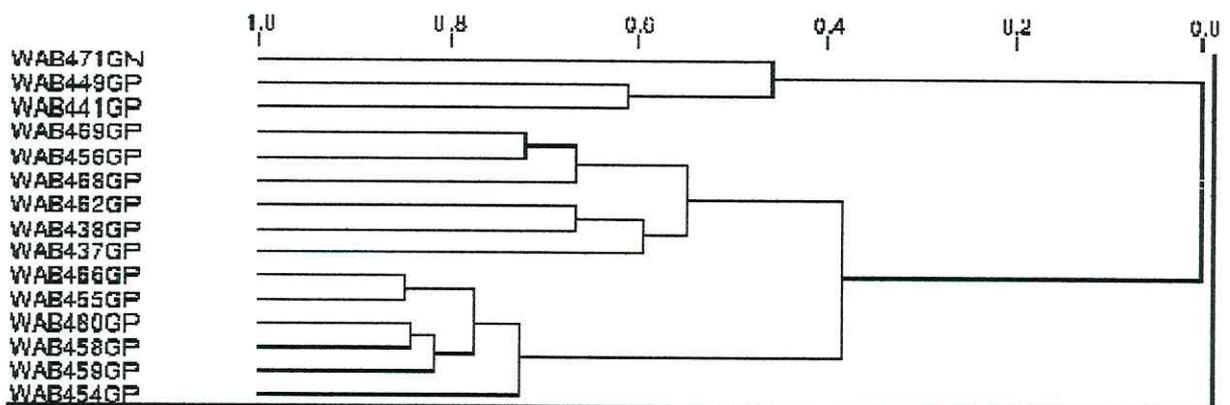
**Tab. 2:** Ergebnisse der Gram-Färbung und des BIOLOG-Tests bei Chlorbenzol abbauenden Bakterienisolaten aus der Bitterfelder Braunkohle.

| Isolat | Gram-Reaktion | Identifizierung nach BIOLOG          | Ähnlichkeit zum Typ nach Biolog |
|--------|---------------|--------------------------------------|---------------------------------|
| WAB437 | positiv       | <i>Promicromonospora enterophila</i> | 0.555                           |
| WAB438 | positiv       | <i>Gordona aichiensis</i>            | 0.691                           |
| WAB441 | positiv       | <i>Rhodococcus fascians</i>          | 0.756                           |
| WAB449 | positiv       | <i>Rhodococcus fascians</i>          | 0.394                           |
| WAB452 | positiv       | -                                    |                                 |
| WAB454 | positiv       | <i>Nocardioides simplex</i>          | 0.165                           |
| WAB455 | positiv       | <i>Corynebacterium jeikeium B</i>    | 0.412                           |
| WAB456 | positiv       | <i>Weisella paramesenteroides</i>    | 0.469                           |
| WAB457 | positiv       | -                                    |                                 |
| WAB458 | positiv       | -                                    |                                 |
| WAB459 | positiv       | -                                    |                                 |
| WAB460 | positiv       | <i>Corynebacterium jeikeium</i>      | 0.543                           |
| WAB462 | positiv       | <i>Gordonia aichiensis</i>           | 0.509                           |
| WAB466 | positiv       | <i>Micrococcus diversus</i>          | 0.297                           |
| WAB468 | positiv       | <i>Rhodococcus fascians</i>          | 0.672                           |
| WAB469 | positiv       | <i>Caseobacter polymorphus</i>       | 0.290                           |
| WAB471 | negativ       | <i>Pseudomonas corrugata</i>         | 0.261                           |

Aus ökologischer Sicht ist der Vergleich der Substratspektren der Isolate interessant und deshalb in Abbildung 1 dargestellt. Man kann auf diesem Wege drei Gruppen von Bakterien erkennen, welche ähnliche Substratspektren haben. Interessanterweise finden sich die aus dem Biolog abgeleiteten Bakterienarten wie *Rhodococcus facians* nicht immer unbedingt in einer der physiologischen Gruppen. Es ist zudem keine Korrelation mit der Tiefe zu erkennen.

Dies läßt den wichtigen Schluß zu, daß die physiologischen Gruppen unabhängig von der Tiefe sind und das metabolische Potential, zumindest für den hier untersuchten Tiefenbereich, gleich breit ist.

In den weiteren Arbeiten werden nun diese Isolate über die (Teil-)Sequenzierung ihrer 16S rRNA-Gene identifiziert und mit anderen schadstoffabbauenden Umweltisolaten aus unserer reichhaltigen Sammlung verglichen werden. Die Untersuchung der phylogenetischen Diversität und ihr Vergleich mit der physiologischen Diversität dürfte interessante Aufschlüsse über das bakterielle Potential zum Chlorbenzolabbau im Bitterfelder Aquifer erbringen.



**Abb. 1:** Cluster-Analyse der Substratprofile. Insgesamt wurden 15 Chlorbenzol-Isolate aus verschiedenen Bohrkerntiefen aus der Bitterfelder Braunkohle anhand ihrer metabolischen Profile miteinander verglichen.

### Danksagung

Wir danken dem Bundesministerium für Bildung und Forschung für die Unterstützung dieser Arbeiten (Projekt Nr. 0319433C).

## Literatur

- [1] ABRAHAM, W.-R., TESAR, M., NOGALES, B. & LÜNSDORF, H.,(1997): Phylogenetische und funktionelle Vielfalt der Aromaten abbauenden Bakterien im kontaminierten Aquifer von Bitterfeld. In: WEIß, H., TEUTSCH, G. & DAUS, B. (Hrsg.): Sanierungsforschung in regional kontaminierten Aquiferen (SAFIRA) - Bericht zur Machbarkeitsstudie für den Modellstandort Bitterfeld, UFZ-Bericht 27/1997, ISSN 0948-9452, Januar 1998, Leipzig, 131-136.
- [2] POPP, P. & MÖDER, M. (1997): Organische Analytik. In: Sanierungsforschung in regional kontaminierten Aquiferen (SAFIRA), In: WEIß, H., TEUTSCH, G. & DAUS, B. (Hrsg.): Sanierungsforschung in regional kontaminierten Aquiferen (SAFIRA) - Bericht zur Machbarkeitsstudie für den Modellstandort Bitterfeld, UFZ-Bericht 27/1997, ISSN 0948-9452, Januar 1998, Leipzig, 73-75.
- [3] BOCHNER, B.(1989): "Breathprints" at the microbial level. ASM News, 55, 536-539.
- [4] RÜGER, H.-J & KRAMBECK, H.-J. (1994): Evaluation of the BIOLOG substrate metabolism system for classification of marine bacteria. Syst. Appl. Microbiol., 17, 281-288.

## 2.6 Ökotoxische Effekte von Bitterfelder Grundwasserproben

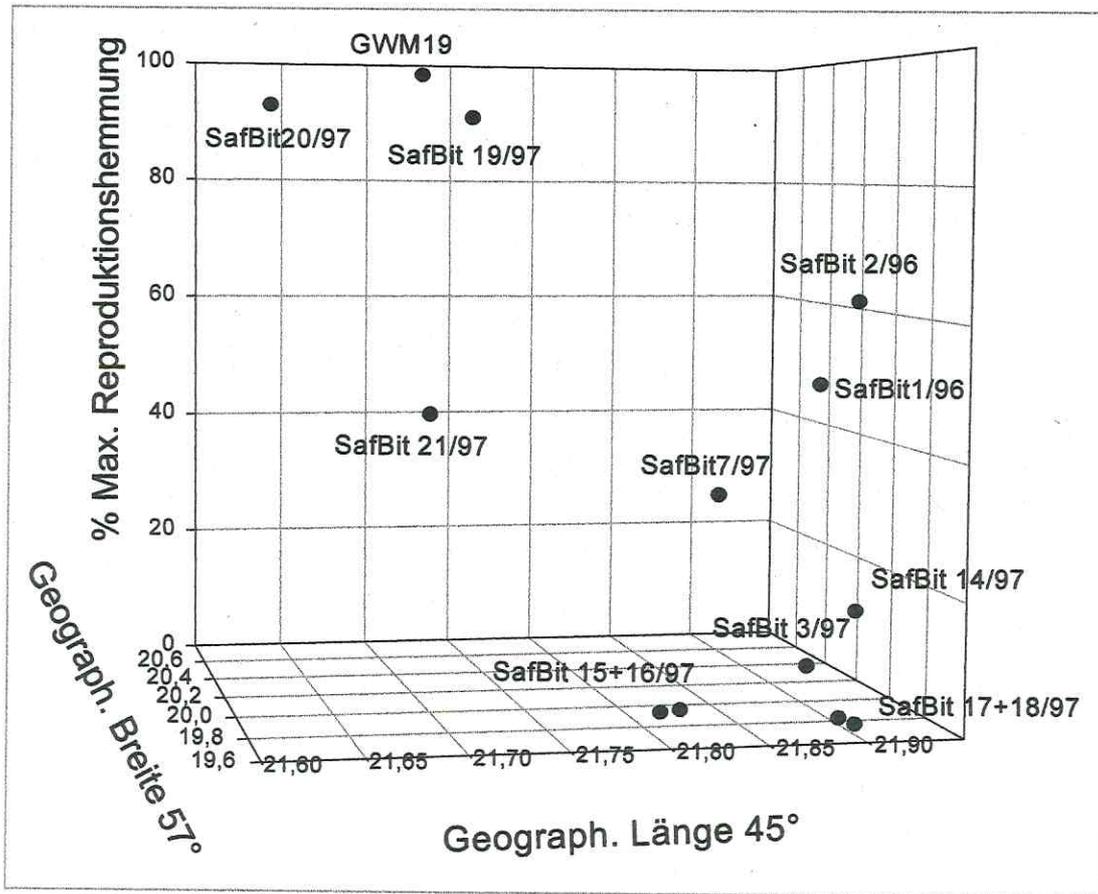
R. ALTENBURGER, K. JUNG, H. SEGNER

*UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Sektion Chemische Ökotoxikologie,  
Permoserstraße 15, 04318 Leipzig*

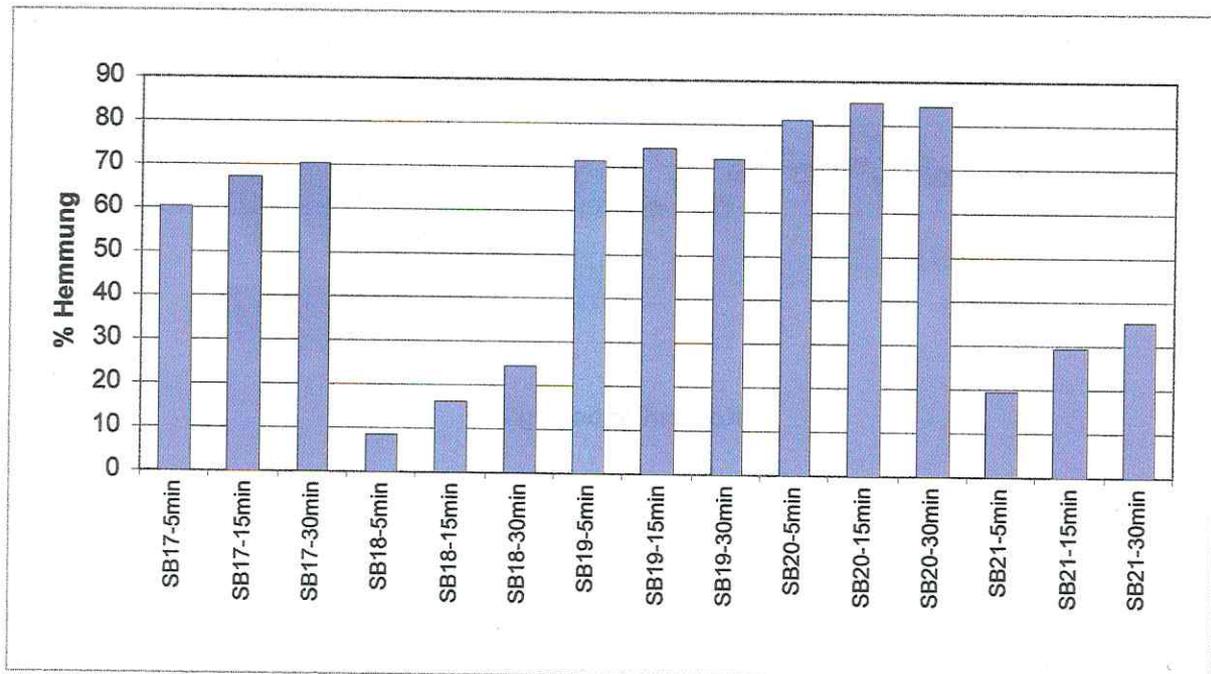
Im Rahmen des UFZ-Verbundvorhabens zur Sanierungsforschung in regional kontaminierten Aquiferen (SAFIRA) wurden im Jahr 1998 diverse Grundwasserproben aus vorhandenen und speziell für das Vorhaben abgeteufte Grundwassermeßstellen mit verschiedenen ökotoxikologischen Biotesten untersucht. Die Zielsetzung der Arbeiten bestand darin, herauszufinden, ob ein erkennbares Muster der Toxizitätsverteilung über die verschiedenen Meßstellen in den tertiären und quartären Grundwasserleitern besteht und ob die beobachteten Toxizitäten ausschließlich auf die Anwesenheit leichtflüchtiger Verbindungen zurückgeführt werden kann. Weiterhin wurde mit Reinstofftestungen der Frage nachgegangen, ob Kombinationstoxizitäten von Chlor- und Nitrophenolen in Konzentrationsbereichen auftreten können, in denen die Mischungskomponenten alleine keine signifikanten Effekte auszulösen vermögen.

Zur Frage der räumlichen Verteilung von nach kurzer Expositionszeit beobachtbaren, ökotoxischen Effekten, findet sich in Abbildung 1 eine Darstellung der maximal ermittelten Algentoxizitäten für die geographisch eingeordneten Probennahmestandorte. Der eingesetzte Algentest beurteilt den Reproduktionserfolg einer Suspensionskultur nach 24 h Exposition gegenüber dem Testgut im Vergleich zur Kontrolle. Die erkennbare Phytotoxizität weist ein klares Maximum in der Nähe der ehemaligen chemischen Produktionsstätten (GWM 19, Saf Bit 20/97 und 19/97) und Minima am südlichen Rand des Untersuchungsgebietes auf. Der dynamische Bereich ist indes noch wesentlich größer als dargestellt, berücksichtigt man, daß noch 500fach verdünntes Grundwasser der Probenstelle GWM 19 zu signifikanten Effekten führt, wohingegen Wasserproben aus den Probenstellen Saf Bit 15/97 und 16/97 selbst unverdünnt keine schädlichen Auswirkungen in diesem Biotest zeigen. Die Proben aus Saf Bit 7/97, dem Standort der Pilotanlage, weisen nur eine schwache Phytotoxizität auf, was für die ökotoxikologische Beurteilung der Effektivität von Sanierungsmaßnahmen Überlegungen zur Expositionsdauer und zur Art der zu beobachtenden Effekte erzeugen muß.

Abbildung 2 stellt Ergebnisse der zeitabhängigen Leuchtbakterientoxizitätstestung für verschiedene Probennahmestellen dar. Beim Vergleich der Bioteste zeigt sich zunächst eine gewisse Homogenität in der relativen Beurteilung der toxischen Belastung einzelner Probennahmestellen zu den Ergebnissen aus der Algentestung (Abb. 1).

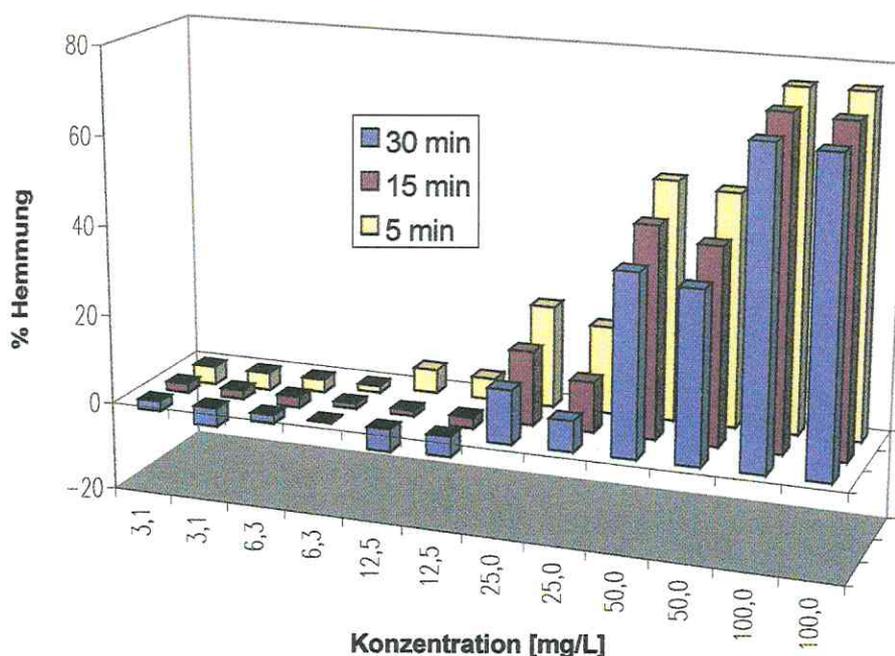


**Abb.1:** Maximaler algentoxischer Effekt von Grundwasserproben der verschiedenen Beprobungsstellen im SAFIRA-Projekt Bitterfeld.



**Abb.2:** Kurzzeit-Leuchtbakterientoxizität von verschiedenen Grundwasserproben in Abhängigkeit von der Expositionszeit (Verdünnungsfaktor 0,5).

Auch mit diesem Biotest wird die Probennahmestelle GWM 19 als die mit dem höchsten toxischen Potential belastete identifiziert (nicht dargestellt). Selbst eine 1000fache Verdünnung führt noch zu signifikanten Effekten. Interessanterweise vermag der Leuchtbakterientest jedoch auch noch eine Differenzierung hinsichtlich des toxischen Potentials zwischen den Standorten Saf Bit 17/97 und 18/97 am südlichen Rand des Untersuchungsgebietes vorzunehmen. Die Betrachtung des in Abbildung 2 für 5 Probennahmestellen vergleichend dargestellten zeitabhängigen Verhaltens der Effektausprägung läßt zwei typische Muster differenzieren. Zum einen weisen Proben einiger Standorte (Saf Bit 17, 18 und 21) eine mit der Expositionsdauer (5, 15 und 30 min) steigende Toxizität aus. Auf der anderen Seite zeigen Proben der Standorte Saf Bit 19 und 20 eine eher konstante Toxizitätsausprägung an. Letzteres Verhalten mag ein Indiz für die Präsenz von Schadstoffen sein, die über den Testzeitraum (aufgrund von Flüchtigkeit?) in abnehmender Konzentration vorliegen. Zum Vergleich ist in Abbildung 3 die Konzentrations- und Zeitabhängigkeit des toxischen Effektes von Monochlorbenzol in diesem Biotest dargestellt.



**Abb.3:** Kurzzeit-Leuchtbakterientoxizität von Monochlorbenzol in Abhängigkeit von der Expositionsdauer

Zu sehen ist einerseits, daß erst hohe Monobenzol-Konzentrationen ab 25 mg/l zu signifikanten akuten Effekten führen und andererseits, daß mit der Expositionszeit die beobachtbaren Effekte erkennbar abnehmen. Letzteres liegt, wie aus Untersuchungen zur realen Testkonzentration in verschiedenen Biotesten bekannt, an der hohen Flüchtigkeit von Monochlorbenzol in diesem System. In Zusammenschau mit

den Befunden, die in Abbildung 2 dargestellt sind, sollte bei Vorliegen einer rein Monochlorbenzol-abhängigen Toxizität eine deutliche Abnahme der Effekte mit der Expositionszeit zu erwarten sein. Es läßt sich also argumentieren, daß die in den Grundwasserproben beobachtbaren toxischen Effekte sich nicht ausschließlich auf die Anwesenheit des massenbilanzmäßig dominanten Monochlorbenzols zurückführen lassen.

|             |  |
|-------------|--|
|             | Konzentrations-Additivität<br>(LOEWE Additivity)   |
| Modell:     | $c_1/EC_{x,1} + c_2/EC_{x,2} = 1$  |
| Konsequenz: | die Einzelstoffe tragen zur Mischungstoxizität auch unterhalb individueller Wirkschwellen (NOEC <sup>a</sup> ) bei |
|             | Unabhängige Wirkung, Wirkungsadditivität<br>(BLISS Independence, response addition)                                |
| Modell:     | $E(c_{1,2}) = E(c_1) + E(c_2) - E(c_1) E(c_2)$   |
| Konsequenz: | Mischungen haben keinen Effekt solange die Komponenten unterhalb ihrer NOEC <sup>a</sup> bleiben                   |

*Legende:*

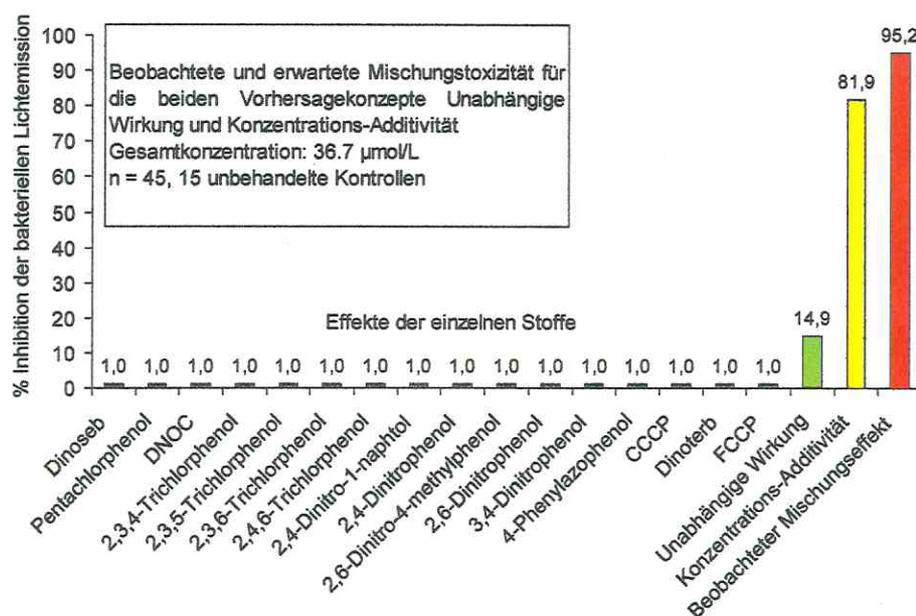
c kennzeichnet die applizierten Konzentrationen und E die bestimmten Effekte; EC<sub>x</sub> bezeichnet die Konzentration, die einen bestimmten Effekt auslöst

<sup>a</sup>No Observed Effect Concentration

**Abb. 4:** Referenzkonzepte zur Beurteilung von Kombinationswirkungen

Im Rahmen von BMBF- und EU-geförderten Drittmittelkooperationsvorhaben wurde schließlich unter besonderer Beteiligung der Universität Bremen die Frage der Analyse und Beurteilung von Kombinationswirkungen von Stoffmischungen aus ähnlich wirkenden Mischungskomponenten im Bereich niedriger Effekte der beteiligten Komponenten untersucht. Für die in Betracht stehenden Grundwässer aus Bitterfeld lagen chemische Analysendaten vor, wonach immer wieder phenolartige Verbindungen nachgewiesen werden konnten. Schwach dissoziierbare Säuren, wie Chlor- und Nitrophenole, vermögen in vielen biologischen Systemen eine spezifische Entkopplung des Elektronentransportes der Atmungskette zu bewirken und damit

den Energiestoffwechsel der Organismen zu vergiften. Für die Prognose erwartbarer Kombinationswirkungen von Stoffmischungen auf der Basis von Effektdaten über die beteiligten Substanzen stehen im wesentlichen zwei pharmakologisch begründbare Konzepte zur Verfügung (Abbildung 4). Diese unterscheiden sich wesentlich in ihrer Prognose wenn die beteiligten Stoffe alleine in Konzentrationen vorliegen, die nur geringe Effekte auslösen. Experimentell wurden nun Konzentrations-Wirkungs-Kurven für 16 phenolartige Verbindungen im Kurzzeit-Leuchtbakterientest ermittelt. Biometrisch wurden hieran Funktionen angepaßt, die eine Schätzung niedriger Effektkonzentrationen ( $EC_{10}$ =1 % Effekt) ermöglichten. Anschließend wurde eine Mischung der 16 Stoffe hergestellt und geprüft, bei der die Einzelstoffe 1 % Effekt erwarten ließen. Die Mischungstoxizität wurde ermittelt und mit den konzeptabhängigen Vorhersagen verglichen (Abbildung 5). Es zeigt sich, daß obwohl die Konzentrationen der Einzelstoffe größtenteils erheblich unter sogenannten NOEC (no observed effect concentration)-Werten liegen, der beobachtbare Kombinationseffekt von 95 % sehr deutlich ausfällt. Weiterhin ist evident, daß das Konzept der Unabhängigen Wirkung zu einer deutlichen Unterschätzung der Kombinationstoxizität führt, während das Konzept der Konzentrationsadditivität, diesen Fall vermutlich ähnlich und spezifisch wirkender Stoffe relativ gut vorherzusagen vermag. Für die in Betracht stehenden Bitterfelder Grundwässer bedeutet dies, daß ein möglichst umfassendes Wissen über die Art und Konzentrationsbereiche von stofflichen Kontaminationen mögliche Kombinationswirkungseffekte einer Beurteilung zugänglich machen würde.



**Abb. 5:** Kurzzeit-Leuchtbakterientoxizität: Vorhergesagte und beobachtete Kombinationstoxizität von 16 Chlor- und Nitrophenolen in einer Mischung, bei der die Stoffe alleine betrachtet einen statistisch geschätzten, nicht signifikanten Effekt von 1% aufweisen würden.

### 3 Modellierungen

#### 3.1 Mesoskalige stationäre und instationäre Strömungsmodellierung - Simulation der Flutung des Tagebaurestloches Goitsche

H. GEISTLINGER

*UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Sektion Hydrogeologie, Theodor-Lieser-Straße 4, 06120 Halle/Saale*

M. BORKERT

*GFE-Geologische Forschung und Erkundung GmbH Halle, Köthener Straße 34, 06118 Halle*

G. KNAB

*IHU-Gesellschaft für Ingenieur-, Hydro- und Umweltgeologie mbH, Buchsbaumweg 26, 06118 Halle/Saale*

#### Einführung

Im Vergleich zu konventionellen „pump-and-treat“-Methoden erfordern innovative Methoden zur *in situ*-Sanierung (reaktive Wände, „funnel-and-gate“-Systeme) i.a. ein tieferes Verständnis der im Aquifer-Reaktionsraum ablaufenden Prozesse. Besonders deutlich wird dies an folgendem Beispiel:

Ein vielversprechender Forschungsansatz zur Stimulierung des aeroben mikrobiellen Abbaus von organischen Schadstoffen bilden die sogenannten reaktiven „bubble walls“, die als „oxygen releasing compounds“ (ORC's) wirken. Aufgrund der dominierenden Kapillarkräfte wird die residuale Gasphase feinverteilt im Porenraum festgehalten, ändert damit grundlegend die lokalen hydraulischen Eigenschaften und die abstromseitigen Redoxverhältnisse. Eine optimistische Vision für eine Vielzahl von Einsatzfällen wurde in der jüngsten Arbeit von FRY et al. [1] gegeben. Der Schlüsselprozeß „Sauerstoffphasentransfer“ läuft hier aber unkontrolliert im Aquifer-Reaktionsraum ab. Unter welchen hydrogeologischen und geochemischen Bedingungen diese „bubble walls“ erfolgversprechend angewandt werden können, ist weitestgehend unverstanden [2].

Zur Bewertung der Sanierungseffizienz und zur optimalen Positionierung von reaktiven Wänden sind Modelle zur Bilanzierung und Prognose notwendiger Bestandteil der Technologie-Entwicklung. Zwei für das SAFIRA-Projekt interessante Beispiele von an Feldversuchen validierten Transport-Modellen sind

- a) das numerische TBC-Modell (Transport, Biochemistry, Chemistry) [3], welches speziell für den aeroben Abbau von Chloraromaten entwickelt und zur Interpretation des BOEHRINGER-Feldexperimentes angewendet wurde und

- b) das PHTRAN-Modell, das zur Beschreibung der „natural attenuation“ eines kontaminierten Standortes in Perth/West Australien entwickelt wurde, wobei der anaerobe/aerobe Abbau von BTEX im Mittelpunkt stand [4].

Das PHTRAN-Modell besitzt eine „Interface“ zum Strömungsmodell MODFLOW und ist daher ohne Schwierigkeiten an die vorhandenen Strömungsmodelle für den SAFIRA-Standort anzukoppeln.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es deshalb, einen Überblick über die bisherigen Arbeiten zur SAFIRA-Strömungsmodellierung zu geben, die die notwendige Voraussetzung für eine biogeochemische Transport-Modellierung darstellen. Ferner sind Strömungsmodelle schon an sich von Interesse, da eine hydraulische Dimensionierung von reaktiven Wänden und „funnel-and-gate“-Systemen eine Kenntnis der zeitlichen Entwicklung der Strömungsverhältnisse im Standortumfeld voraussetzt.

Der Artikel gliedert sich wie folgt: In Abschnitt 2 werden das 3D-Netz, MODPATH und die grundlegende Differentialgleichung, die MODFLOW mit Hilfe der Methode der Finiten Differenzen löst, vorgestellt. Im 3. und 4. Abschnitt werden die wichtigsten Ergebnisse der mesoskaligen stationären bzw. instationären Modellierung - insbesondere die Flutung der Goitsche - und deren Relevanz für die Pilotanlage diskutiert. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wird versucht, ein konsistentes Bild über die wahrscheinlichste „case history“ der SAFIRA-Schadstoffe zu entwickeln, um mögliche Schadstoffquellen bzw. Schadstoffverteilungen zu identifizieren, die in den nächsten 5 Jahren die Schadstoffentwicklung am SAFIRA-Standort unter der Randbedingung „Goitsche-Flutung“ bestimmen.

### **MODFLOW: Ein 3D-ortsdiskretes Mehrschicht-Strömungsmodell**

Für die Strömungsmodellierung wurde die Programmkombination MODFLOW/MODPATH angewendet. Die beiden Programme sind vom U.S.G.S. (United States Geological Survey) entwickelt worden und zählen zu den weltweit am häufigsten eingesetzten Grundwasserströmungsmodellen. Entsprechend sind diese Modelle in hohem Maße verifiziert und damit sehr sicher in ihrer Anwendung. Für die Transportmodellierung wurde das Programmsystem MT3D und die um den Front-Limitation-Algorithmus erweiterte Version MT3DFL verwendet. Aus Platzgründen werden sich die folgenden Ausführungen i.w. auf die Darstellung der Ergebnisse der mesoskaligen Strömungsmodellierung konzentrieren.

Es sei bemerkt, daß auch mit Hilfe der Strömungsmodellierung der konvektive Transport der Schadstoffe, d.h. die mittlere Schadstoffbewegung, simuliert werden kann. Diese sogenannte „dispersionsfreie Näherung“ ist anwendbar, wenn in erster Linie die Richtung des Schadstofftransports, die Bahnen von Fronten oder Schwerpunkten

von Konzentrationsverteilungen und mittlere Ankunftszeiten an bzw. Laufzeiten zu Entahmepumpen interessieren [5].

MODPATH stellt zum Verfolgen von Bahnlinien die elegante Methode des „backward-particle-tracking“ zur Verfügung. Bei gegebenem Strömungszustand (s. Abb. 6 Isohypsenplan: senkrecht zu den Isohypsen verlaufen die Bahnlinien!) wird ein Testteilchen auf eine Bahnlinie gesetzt, die den SAFIRA-Standort schneidet und gefragt, woher das Testteilchen kam. MODPATH berechnet dann zeitlich rückwärts - dies ist wegen der Symmetrie der Differentialgleichung möglich - die dazugehörige Bahn; d.h. man kann mit Hilfe des „backward-particle-trackings“ den Herkunftsort der Schadstoffteilchen (und damit auch mögliche „hot spots“) identifizieren.

### Kalibrierung von Strömungsmodellen

Strömungsmodelle werden z.B. an Stichtagsmessungen oder Ganglinien von Leistungspumpversuchen - die mehrere GWM's anregen - angepaßt oder kalibriert; meistens durch Variation geohydraulischer Parameter. Ziel der Anpassung ist die Minimierung des Fehlers zwischen gemessenen und berechneten Standrohrspiegelhöhen. Wenn dieser Fehler ein Minimum erreicht hat oder, praktisch, einen bestimmten Betrag unterschreitet, so betrachtet man den zugehörigen Parametersatz als repräsentativ. Er spiegelt die ablaufenden Prozesse - im vorliegenden Fall Strömungsprozesse - entsprechend dem Kenntnisstand „am besten“ wider.

Die Vielzahl der geologischen Aufschlüsse im Umfeld des SAFIRA-Standortes (Saf Bit 1/96 - 37/98 u.a. GW-Meßstellen), die umfangreichen Daten zur Hydrostratigraphie, zu den geohydraulischen Parametern und zur Hydrochemie bilden eine gute experimentelle Basis zur Modellkalibrierung [6,7]. Kalibrierte Strömungs- und Transportmodelle sind in der Lage:

- a) den derzeitigen und zukünftigen Strömungszustand im Umfeld des SAFIRA-Standortes zu berechnen und
- b) bei bekannter Schadstoffquelle (im folgenden auch kurz „hot spot“ genannt) die zeitliche Entwicklung der Schadstoffkonzentration am SAFIRA-Standort vorherzusagen bzw.
- c) durch „inverse modelling“ bei gegebener Schadstoffverteilung am Standort mögliche Schadstoffquellen zu identifizieren.

Dieses „inverse modelling“ wird i.a. nicht eindeutig sein, d.h. gleiche Verteilungen können durch unterschiedliche Quellen hervorgerufen werden (Man beachte, daß Intensität, Lage, Ausbreitung und Zeitdauer der Infiltration eine Schadstoffquelle charakterisieren.).

Da i.a. die „case history“ der standorttypischen Schadstoffe (z.B. Monochlorbenzen) nicht bekannt ist, ist nur ein indirektes Schließen auf mögliche Schadstoffquellen („forensic modelling“), die die vorliegenden experimentellen Datensätze unter Berücksichtigung aller Randbedingungen konsistent erklären, möglich. Diese Schadstoffquellen können als Ausgangsbasis für eine Prognose-Modellierung verwendet werden.

### Modellgebiet, Modell-Netz

Das Modellgebiet für die mesoskalige stationäre und instationäre Strömungsmodellierung (siehe Abb.1) erstreckt sich zwischen den West-Ost Koordinaten von 4519000 bis 4524000 und den Nord-Süd-Koordinaten von 5722000 bis 5717500, d.h. ein 5 km x 4,5 km Fenster (nähere Details s. [8]). Der SAFIRA-Standort ist in allen Abbildungen durch ein Kreuz gekennzeichnet. Ferner ist die GWM 19/91 (sehr hohe AOX-Konzentrationen ~ 80 mg/l) als Zentrum eines möglichen „hot spot“ dargestellt.

Die Standortmodellierung (Strömung und Transport) wurde im Sinne einer „Modelllupe“ des mesoskaligen Modells für einen 750 m x 750 m Ausschnitt durchgeführt (s. Abb. 2) [9].

### Grundlegende Differentialgleichung, Konventionen

Unter Verwendung der Kontinuitätsgleichung und eines Quellen- und Senkenterms führt die 3D-DARCY-Gleichung auf die für die Strömungsmodellierung grundlegende partielle Differentialgleichung

$$\frac{\partial}{\partial x} K_{xx} \frac{\partial h}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} K_{yy} \frac{\partial h}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} K_{zz} \frac{\partial h}{\partial z} = Q + S \frac{\partial h}{\partial t}, \quad (1)$$

mit

|   |  |
|---|--|
| x,y,z   | - Koordinaten [m]  |
| t   | - Zeit [d]   |
| h(x,y,z,t)  | - Standrohrspiegelhöhe [m Wassersäule]                                   |
| K <sub>xx</sub> , K <sub>yy</sub> , K <sub>zz</sub> | - Komponenten des Leitfähigkeitstensors [m/d]                            |
| Q   | - Volumenstrom der Quellen und Senken [m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> s] |
| S   | - spezifischer Speicherkoeffizient [1/m].                                |

Modellintern werden die in den eckigen Klammern angegebenen Einheiten verwendet; Höhenangaben beziehen sich generell auf m + NN. Für das gesamte Modell wurde örtliche Isotropie in horizontaler Richtung angenommen, d.h. K<sub>xx</sub> = K<sub>yy</sub> = k<sub>f</sub>.



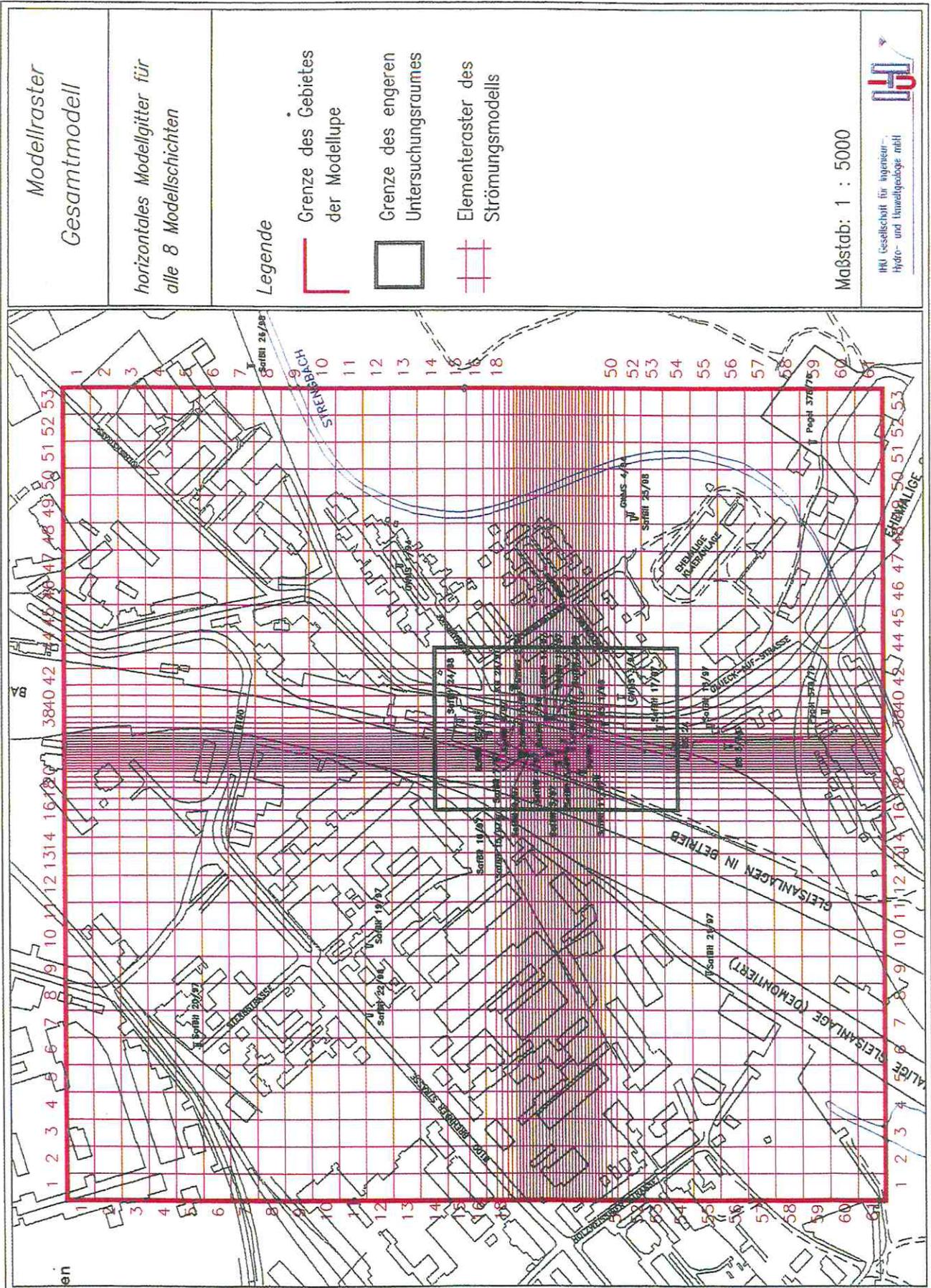


Abb. 2 Modellnetz für die Strömungs- und Transportmodellierung am SAFIRA-Standort:

Nur im Bereich der weichselkaltzeitlichen Niederterassenschotter wurde eine Anisotropie angesetzt, da sich hier deutlich Nord-Süd-Strukturen zeigen.

### Randbedingungen

Erst die Wahl der Randbedingungen (RB) bestimmt die Lösung von (1) eindeutig. Neben den „constant-head“-RB (RB 1. Art) spielen für das vorliegende Modell Randbedingungen 3. Art - Flüsse und Drainagen - eine entscheidende Rolle, um z.B. eine Vielzahl von Wasserhaltungsmaßnahmen zu berücksichtigen. Die Berücksichtigung von **Flüssen** erfolgt in MODFLOW nach den beiden Gleichungen für den Leitwert (2a) bzw. für den Volumenstrom (2b) (siehe Abb. 3):

$$CRIV = K_r \frac{L \cdot W}{M}, \quad QRIV = CRIV(HRIV - h), \quad h > RBOT, \quad (2a,b)$$

wobei  $HRIV$  den Wasserspiegel im Fluß,  $RBOT$  die Höhe der Flußsohle,  $h$  den Grundwasserstand,  $L$  die Flußlänge,  $W$  die Flußbreite und  $M$  die Dicke der kolmatierten Flußsohle bezeichnet (Die ungewöhnlichen Bezeichnungen entsprechen den programminternen Variablennamen von MODFLOW).

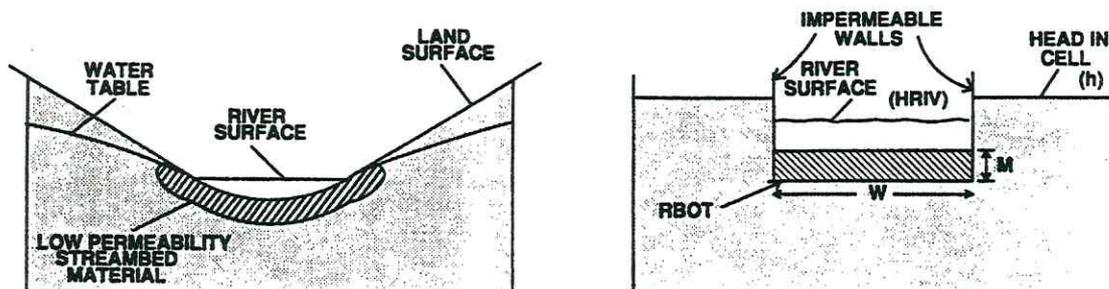


Abb. 3: Definition der in Gleichung (2) verwendeten Größen für ein Fluß-Aquifer-System.

Aus Glg. (2b) ist sofort ersichtlich, daß Flüsse sowohl als Senken ( $QRIV < 0$  für  $h > HRIV$ ) als auch als Quellen ( $QRIV > 0$  für  $h < HRIV$ ) wirken können. Wenn  $h < RBOT$  stabilisiert sich die 'leakage rate' und bleibt konstant:

$$QRIV = CRIV(HRIV - RBOT), \quad h < RBOT. \quad (2c)$$

**Drainagen** genügen ebenfalls der Gleichung (2), wobei der Fall einer Quelle ( $h < HRIV$ ) ausgeschlossen wird. In diesem Fall wird  $QDRN = 0$  gesetzt.

### Modellschichten, Leitfähigkeiten

Neben der in Abb. 1 gezeigten horizontalen Diskretisierung wurde das Modell in vertikaler Richtung in 8 Modellschichten diskretisiert (siehe Tabelle 1). Die Zellen der einzelnen Modellschichten müssen mit den jeweiligen Durchlässigkeitsbeiwerten ( $k_f$ -Werte) belegt werden. In Abb. 4 ist die Verteilung der  $k_f$ -Werte für einen standort-typischen Ausschnitt der 4. Modellschicht dargestellt, da diese für das SAFIRA-Projekt eine besondere Rolle spielt (Entnahme des Grundwassers für die Pilotanlage erfolgt aus dem unteren quartären GWL, d.h. oberhalb der kontaminierten Kohle-schicht). Die unterschiedlichen Kippenbereiche sind grün ( $k_f = 8.6$  m/d), dunkelblau ( $k_f = 2.0$  m/d) und graublau ( $k_f = 0.17$  m/d) dargestellt. Die hellgrauen und weißen Flächen entsprechen den Feinsanden ( $k_f = 2.5$  m/d) und Decktonen ( $k_f = 0.015$  m/d) und die benachbarten hellblauen Flächen den schluffigen Sanden ( $k_f = 0.086$  m/d). Die lilafarbigen Flächen entsprechen den Bitterfelder Glimmersanden ( $k_f = 7.0$  m/d). Die quartären sandigen Kiese ( $K_{xx} = 43$  m/d,  $K_{yy} = 56$  m/d) sind hellbraun und die quartären Flußkiese mit Zwischenmittel ( $K_{xx} = 100$  m/d,  $K_{yy} = 200$  m/d) sind blau dargestellt.

Tab. 1: Modellschichten

|    | Normal               | Kippe       | Nordbereich        | Holzweißig           |
|----|----------------------|-------------|--------------------|----------------------|
| 1. | oberster GWL         | Auffülle    | oberster GWL       | oberster GWL         |
| 2. | Zwischenstauer/GWL   | Auffülle    | Zwischenstauer/GWL | Schluff/Ton          |
| 3. | ob. quartärer GWL    | Auffülle    | ob. quartärer GWL  | Ton (Deckton)        |
| 4. | unt. quartärer GWL   | Auffülle    | unt. quartärer GWL | Ton (Deckton)        |
| 5. | Deckton/Kohle        | Auffülle    | tertiärer GWL 500  | Ton (Deckton)        |
| 6. | Kohle/Zwischenmittel | Auffülle    | tertiärer GWL 500  | Kohle/Zwischenmittel |
| 7. | Kohle                | Auffülle/RK | tertiärer GWL 500  | Kohle                |
| 8. | tertiärer GWL 500    | GWL 500     | tertiärer GWL 500  | tertiärer GWL 500    |

### Stationäre Strömungsmodellierung

In Abb. 5 ist das stationäre Strömungsfeld für den unteren quartären GWL (4. Modellschicht) vor der Goitsche-Flutung dargestellt. Der Anstrom weist eine ausgeprägte West-Ost-Strömung auf, d.h. Schadstoffe aus den „hot spots“ des weiter nördlich gelegenen ehemaligen Chemiegeländes würden unter heutigen Randbedingungen

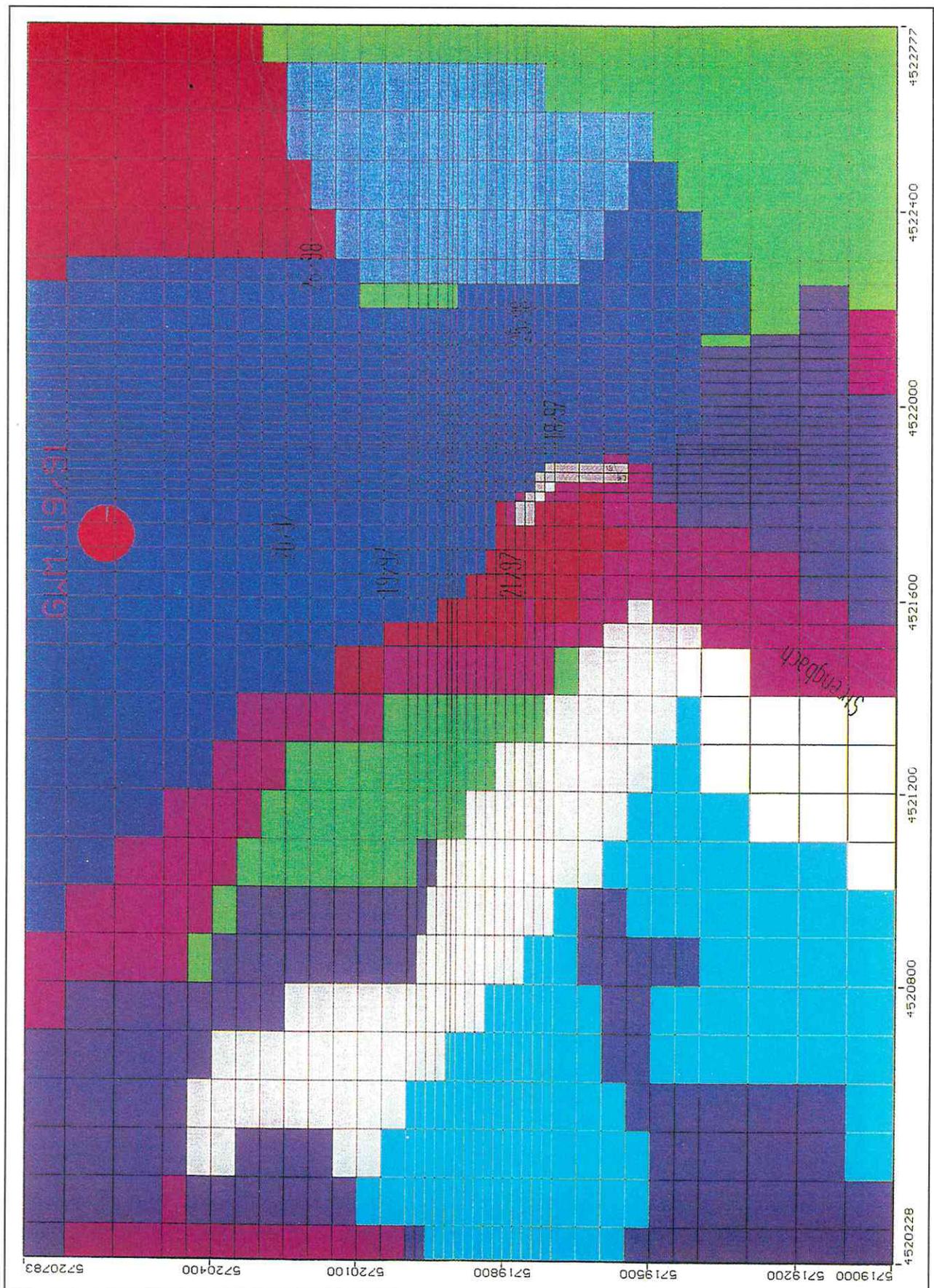


Abb. 4 Verteilung der  $k_f$ -Werte im unteren quartären GWL (4. Modellschicht).

(Erläuterungen zur Zuordnung 'Farbe  $\rightarrow$   $k_f$ -Wert' sind im Text gegeben.)

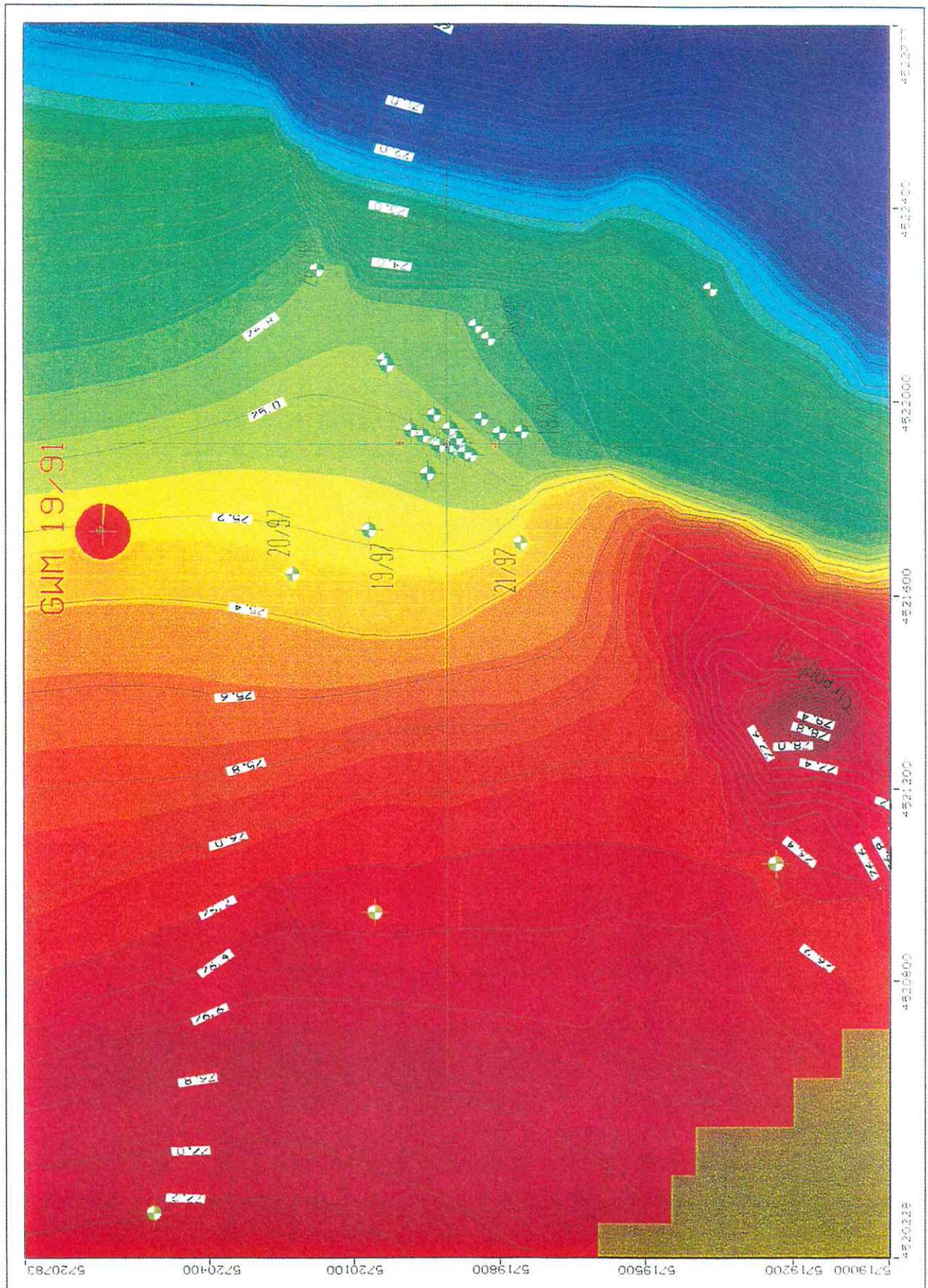


Abb. 5 Isohyphenplan für das stationäre Strömungsfeld des unteren quartären GWL (Vergleiche auch mit der Verteilung der  $k_F$ -Werte in Abb. 4.).

den SAFIRA-Standort nicht erreichen (Der südlichste bekannte „hot spot“ - die GWM 19/91 - ist schematisch eingezeichnet.).

Dies wird noch deutlicher, wenn man die Bahnen von Testteilchen verfolgt (s. Abb 6). Hierzu wurden 3 Testteilchen, deren Ankunftsart der SAFIRA-Standort ist, gewählt (Teilchen 1: Kreuzmittelpunkt, 2: 100 m nördlich, 3: 100 m südlich) und gefragt, welche Bahn die Teilchen in den letzten 10 Jahren zurückgelegt haben, bevor sie den Standort erreichten („backward-particle-tracking“; der zeitliche Abstand benachbarter Pfeilspitzen beträgt in dieser und in den folgenden Abbildungen immer 1 Jahr). Wie man sich leicht überzeugt, haben die 3 Testteilchen - aus westlicher Richtung kommend - eine Entfernung von ca. 700 m zurückgelegt, wobei das dargestellte Strömungsfeld vorgeherrscht haben muß. Folglich konnten Teilchen aus dem „hot spot“ GWM 19/91 den Standort nicht erreichen. Dies zeigt auch die mit dem „forward-particle-tracking“ berechnete Bahnlinie des 4. Testteilchens ( $t = 10$  Jahre), dessen Startpunkt die GWM 19/91 war. Auch wenn angenommen wird, daß die Quellen der derzeitigen Belastung etwas westlich der GWM 19/91 liegen, ist die am SAFIRA-Standort vorgefundene Grundwasserbelastung nicht aus dem heutigen Strömungsbild erklärbar.

Die Grundwasserabstandsgeschwindigkeiten entlang den Bahnlinien lassen sich aus Abb. 6 unmittelbar ablesen, da der zeitliche Abstand benachbarter Pfeilspitzen 1 Jahr beträgt und der örtliche Abstand direkt gemessen werden kann (Die Hoch- und Rechtswerte sind in Meter angegeben!). Damit erhält man für die mittlere Bahnlinie von West nach Ost für die letzten 10 Jahre die folgenden Abstandsgeschwindigkeiten in m/Jahr: 57; 23; 34; 34; 46; 57; 91; 137; 114 und 114. Da die Bewegung der Schadstoffteilchen durch Sorption retardiert ist, ergibt sich deren Transportgeschwindigkeit durch Division mit dem jeweiligen Retardationsfaktor.

## **Instationäre Strömungsmodellierung**

### Hydroisohypsenpläne des quartären Hauptgrundwasserleiters

In den Abbildungen 7 und 8 sind die Hydroisohypsenpläne des unteren quartären GWL, für 2 und 5 Jahre nach Beginn der Goitsche-Flutung dargestellt. Deutlich zu erkennen ist, daß das instationäre Strömungsfeld eine zunehmende Süd-Nord-Komponente im Vergleich zum stationären Strömungsfeld enthält, d.h. Schadstoffe werden durch die Goitsche-Flutung vom anstromseitigen Umfeld des SAFIRA-Standortes in nordöstliche Richtung wegtransportiert. Dabei ist zu beachten, daß sich im Bereich des Reaktors etwa 5 bis 7 Jahre nach Flutung zeitweise sehr geringe Strömungsgeschwindigkeiten einstellen, bevor die Strömung verstärkt nach Nordosten dreht.

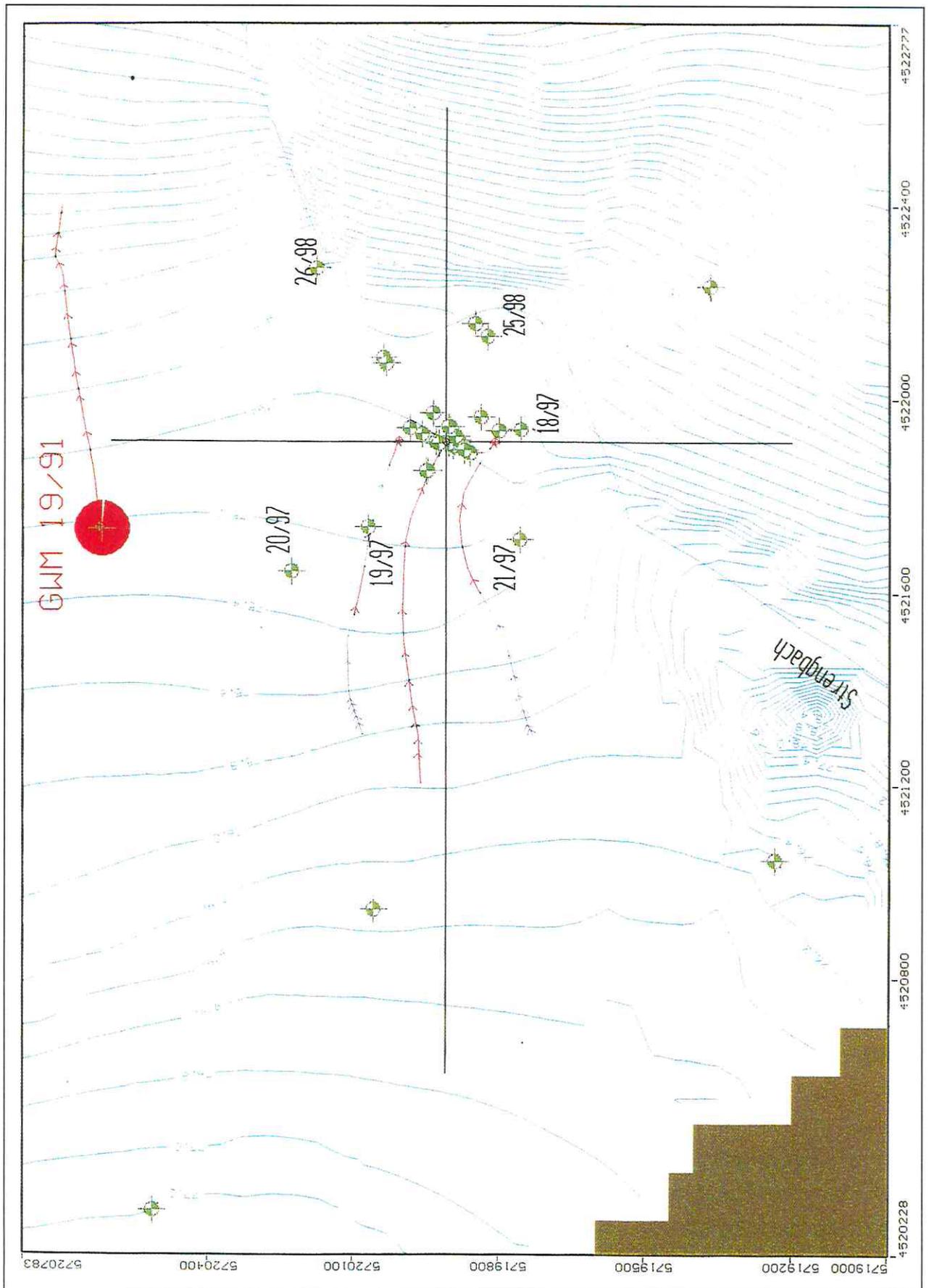


Abb. 6 Bahnlinien von 4 Testteilchen für  $t = 10$  Jahre (gleiches Strömungsfeld wie in Abb. 5; zeitlicher Abstand der Pfeilspitzen 1 Jahr)

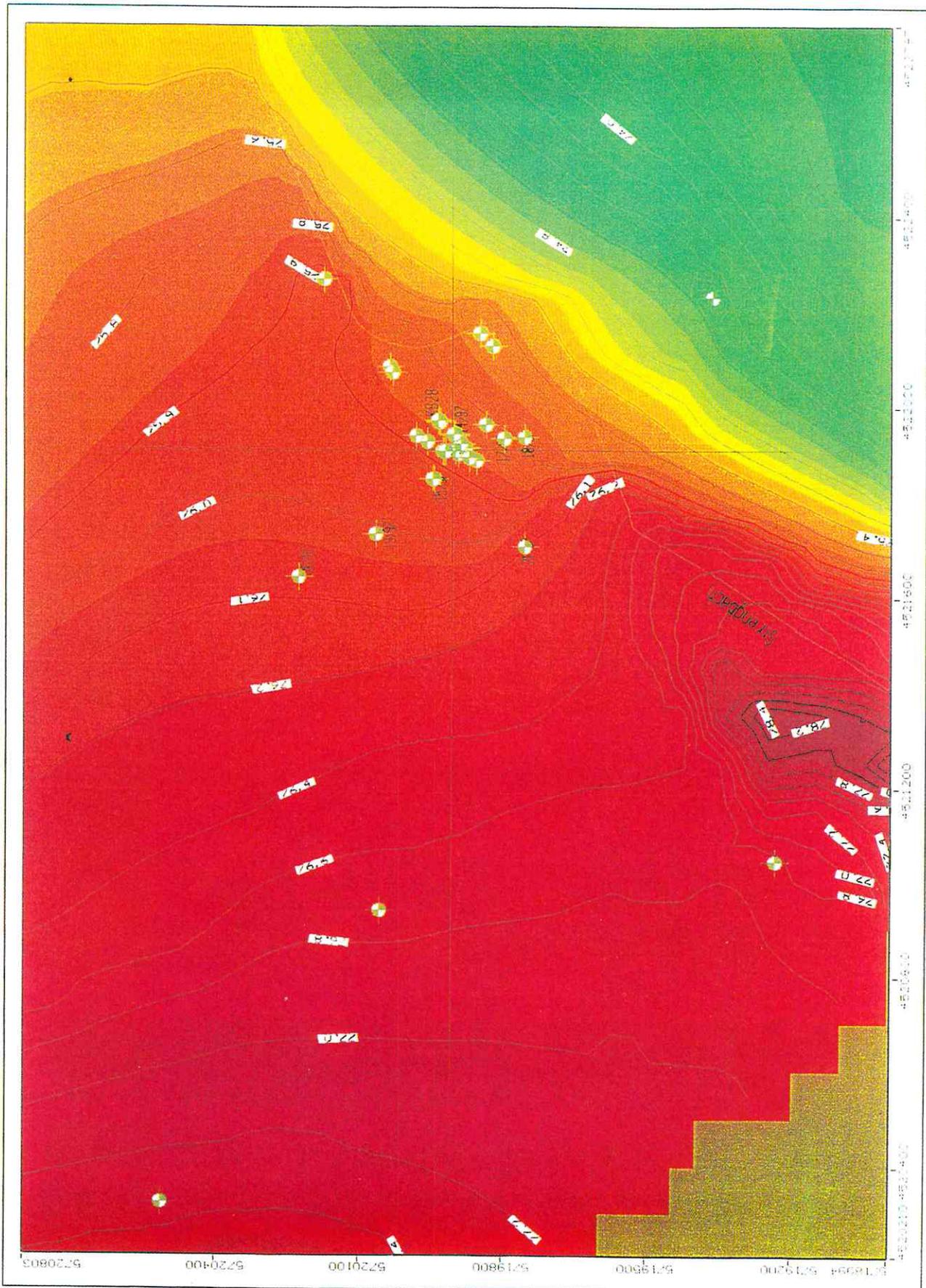


Abb. 7 Isohypsenplan für das instationäre Strömungsfeld des unteren quartären GWL zwei Jahre nach Beginn der Goitsche-Flutung.

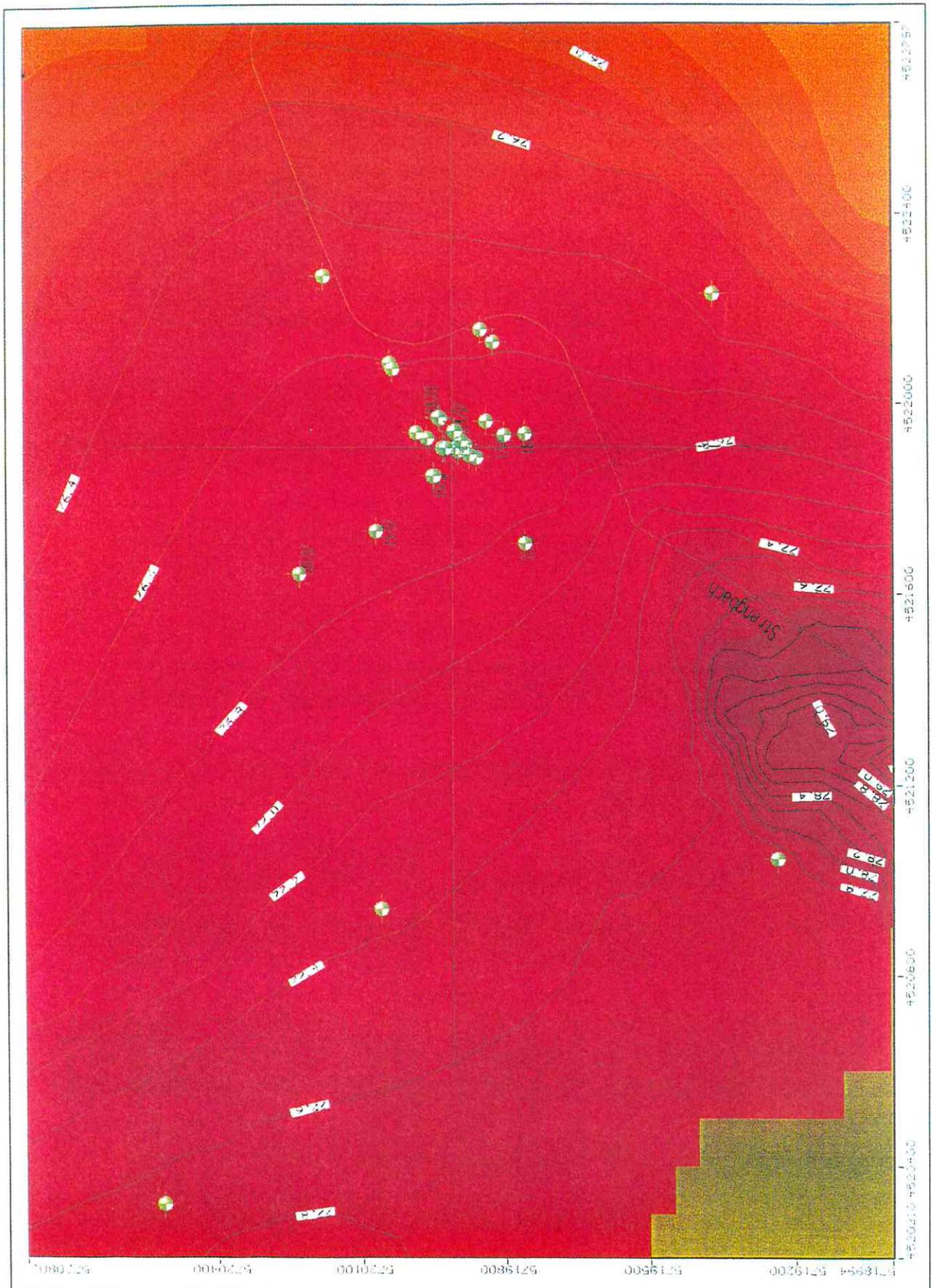
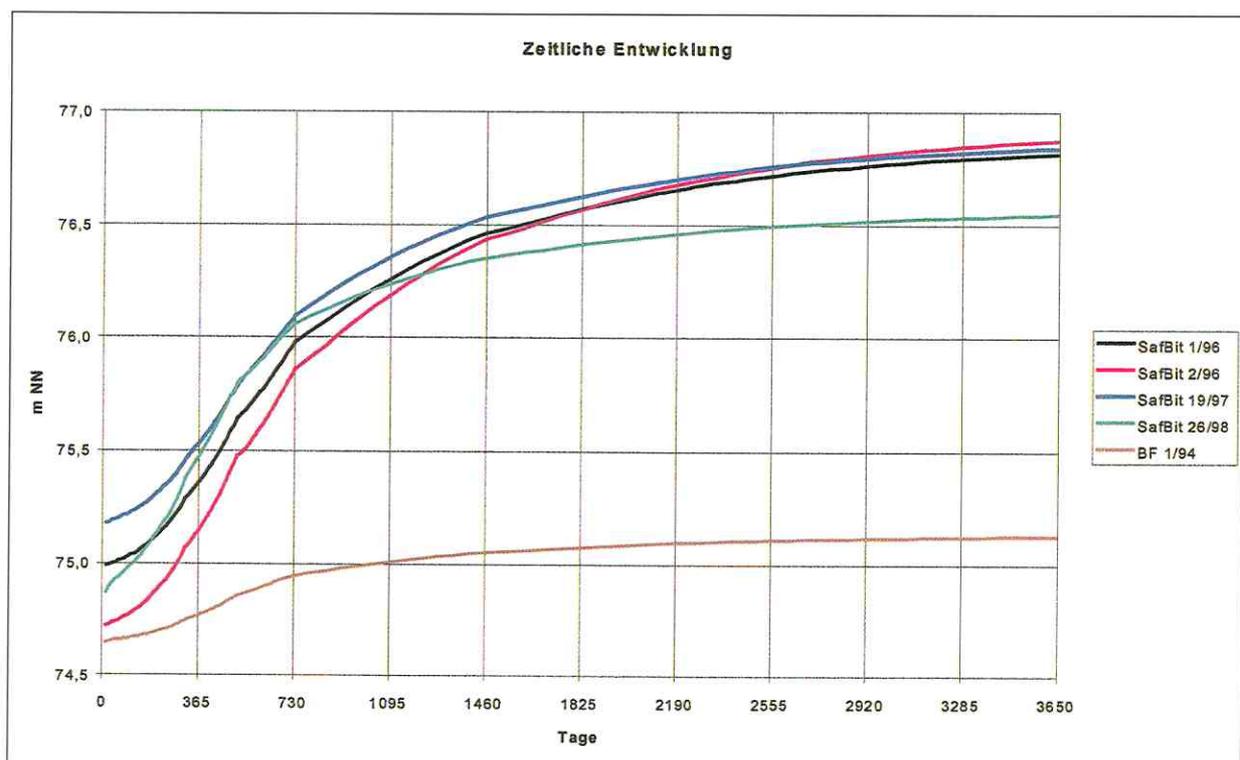


Abb. 8 Isohyphenplan für das instationäre Strömungsfeld des unteren quartären GWL fünf Jahre nach Beginn der Goitsche-Flutung.

### Instationärer Wiederanstieg

Der Verlauf der Wasserstände typischer Grundwassermeßstellen ist in Abb. 9 dargestellt. Die Berechnung erfolgte für 20 Jahre, aus Gründen der Anschaulichkeit werden aber die letzten 10 Jahre, in denen nur noch ein geringer Anstieg erfolgt, weggelassen. Die berechneten Ganglinien zeigen ein extrem schnelles Reagieren auf die Flutung. Das ist darauf zurückzuführen, daß es sich hier um weitgehend gespannte Grundwasserleiter handelt, wobei die verwendeten Speicherkoeffizienten eher zu gering angesetzt wurden. Nach ca. 3 bis 4 Monaten beginnt bereits ein verstärkter Anstieg im Bereich des SAFIRA-Standortes. Insgesamt dürfte der Endwasserstand eher zu hoch berechnet sein, da möglicherweise zwecks Vermeidung flurnaher Grundwasserstände zusätzliche Maßnahmen zur Grundwasserabsenkung im Bereich des Strengbachs erfolgen.

Die Meßstellen Saf Bit 1/96 und Saf Bit 2/96 befinden sich in verhältnismäßig geringer Entfernung ober- bzw. unterhalb des Kohleflözes. Im Verlaufe des Grundwasserwiederanstieges wird das vertikale Druckgefälle aufgehoben und infolge der Maßnahmen zur Wasserhaltung im Bereich Bergmannshof sowie der Entnahmen durch die Pilotanlage geringfügig umgekehrt. Die Meßstelle BF 1/94 des obersten GWL ist natürlich wegen der zwecks Gebäudesicherung erforderlichen Absenkungsmaßnahmen kaum vom Wiederanstieg des Grundwassers betroffen.



**Abb. 9:** Ganglinien der GWM's: Saf Bit 1/96, 2/96, 19/97, 26/98 und BF 1/94 infolge der Goitsche-Flutung.

## Zusammenfassung

Wichtigstes Ergebnis der stationären Modellierung ist, daß unter den heutigen Randbedingungen Schadstoffe aus den weiter nördlich gelegenen „hot spots“ des ehemaligen Chemiegeländes (z.B. GWM 19/91) **nicht** an den SAFIRA-Standort herantransportiert werden können, da das anstromseitige Strömungsfeld eine dominierende West-Ost-Richtung aufweist. Mit der Goitsche-Flutung erhält dieses noch eine zusätzliche Süd-Nord-Komponente.

Damit ist klar, daß für den Betrieb der Pilotanlage in den nächsten 5 Jahren Schadstoffe relevant werden, die sich zur Zeit westlich des SAFIRA-Standortes befinden. Dies wird schon durch eine Transportmodellierung, die auf dem stationären Strömungsfeld basiert, verifiziert (s. Abb. 10). Die Schadstoffquelle (rote Fläche) wurde i.S. einer inversen Modellierung so bestimmt, daß sie das derzeit gemessene Konzentrationsfeld zu reproduzieren vermag.

Damit erhebt sich die Frage, welche Prozesse für die am SAFIRA-Standort vorhandene extreme Grundwasserbelastung verantwortlich sind. Es ist zu vermuten, daß in der Vergangenheit lokale Wasserhaltungen im Anstrom des Standortes ausgedehnte Schadstoffahnen (hoher Konzentration) erzeugt haben. Entsprechend einer historischen Recherche [11] wurde im Bereich der Chemie AG Betriebsteil Süd (ehemaliger Tiefbunker des Kraftwerkes Süd; Rechtswert: 4521400, Hochwert: 5720100) von 1968 - 1990 an insgesamt 10 Brunnen ca. 80 bis 100 m<sup>3</sup>/h Grundwasser gehoben. Das Absenkungsziel zur Trockenhaltung des Tiefbunkers lag ca. 10 - 11 m unter Gelände. Die Tiefbunkeranlage wurde bereits 1928 errichtet, so daß zu ihrer Trockenhaltung schon in der Zeit von 1928 - 1968 abgepumpt werden mußte (Mengen sind nicht bekannt).

Berücksichtigt man diese Wasserhaltung (Pumprate = 100 m<sup>3</sup>/h), so ergibt sich das in Abb. 11 dargestellte Strömungsfeld. Ferner ist aus Abb. 12 zu erkennen, daß unretardierte Testteilchen die Entfernung „GWM 19/91 - Tiefbunker“ in 2 - 3 Jahren zurücklegen. Damit läßt sich die Hypothese ableiten, daß die historische lokale Wasserhaltungsmaßnahme (Zeitdauer ca. 70 Jahre) eine Schadstoffahne hoher Konzentration erzeugt hat, die in den nächsten 5 Jahren als flächenhafte Schadstoffquelle die Konzentrationsverteilung am SAFIRA-Standort bestimmt.

Weitere Ursachen sind auch in der südlich des SAFIRA-Standorts lange Zeit betriebenen Grundwasserabsenkung durch ältere Braunkohlentagebaue zu vermuten.

Wir weisen ausdrücklich darauf hin, daß die hier vorgestellten Modelle Forschungscharakter haben -deswegen nicht endgültig sind- und ausschließlich für Fragestellungen des Projektes SAFIRA entwickelt wurden. Es ist deshalb z.B. nicht zulässig (und würde möglicherweise zu falschen Schlüssen führen), das Modell für Aussagen zu künftigen Grundwasserflurabständen im Stadtgebiet Bitterfeld anzuwenden.

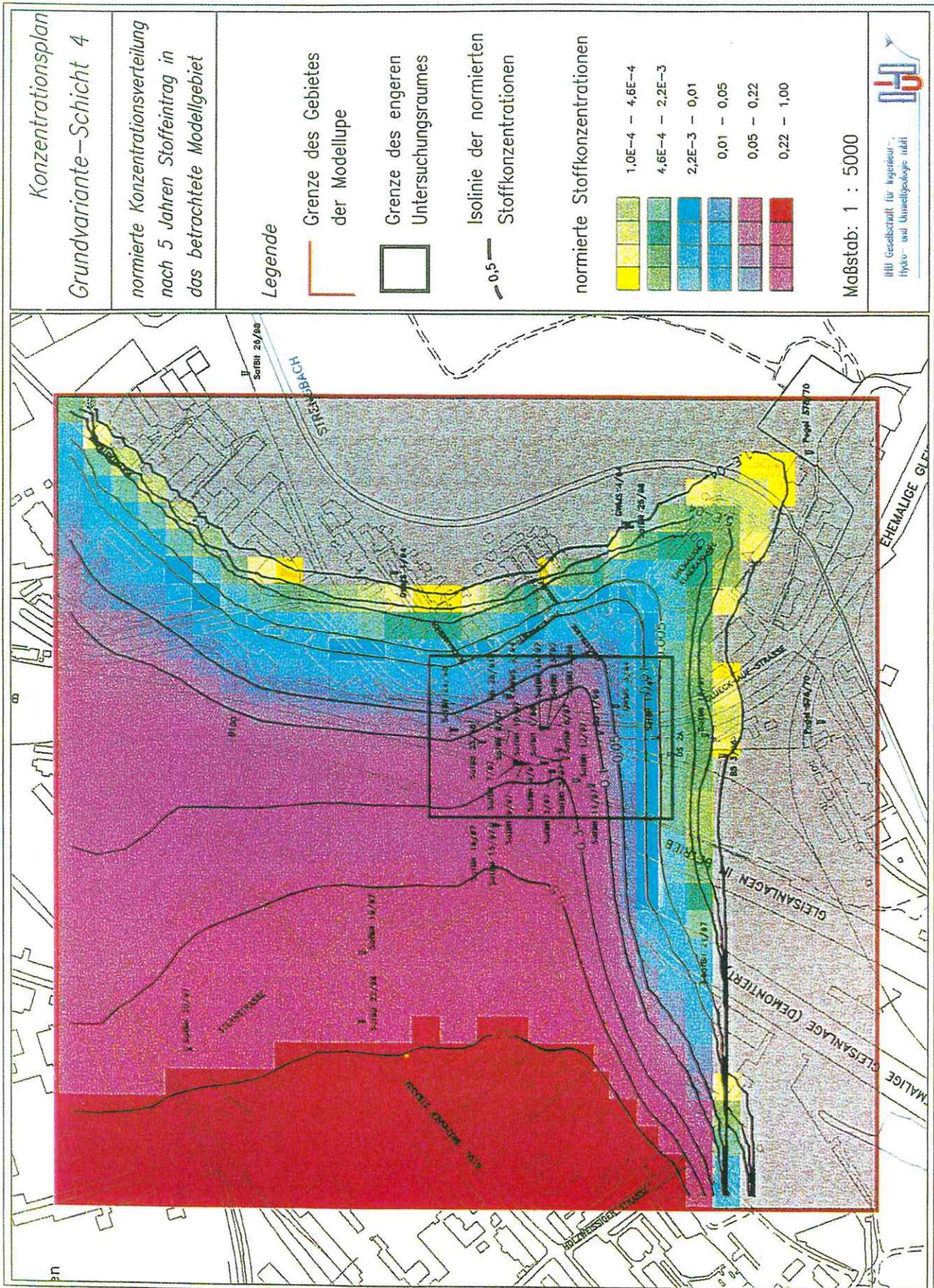


Abb. 10 Konzentrationsverteilung am SAFIRA-Standort. Dargestellt sind die auf die Schadstoffquelle (rote Fläche) normierten Konzentrationen (aus [10]).

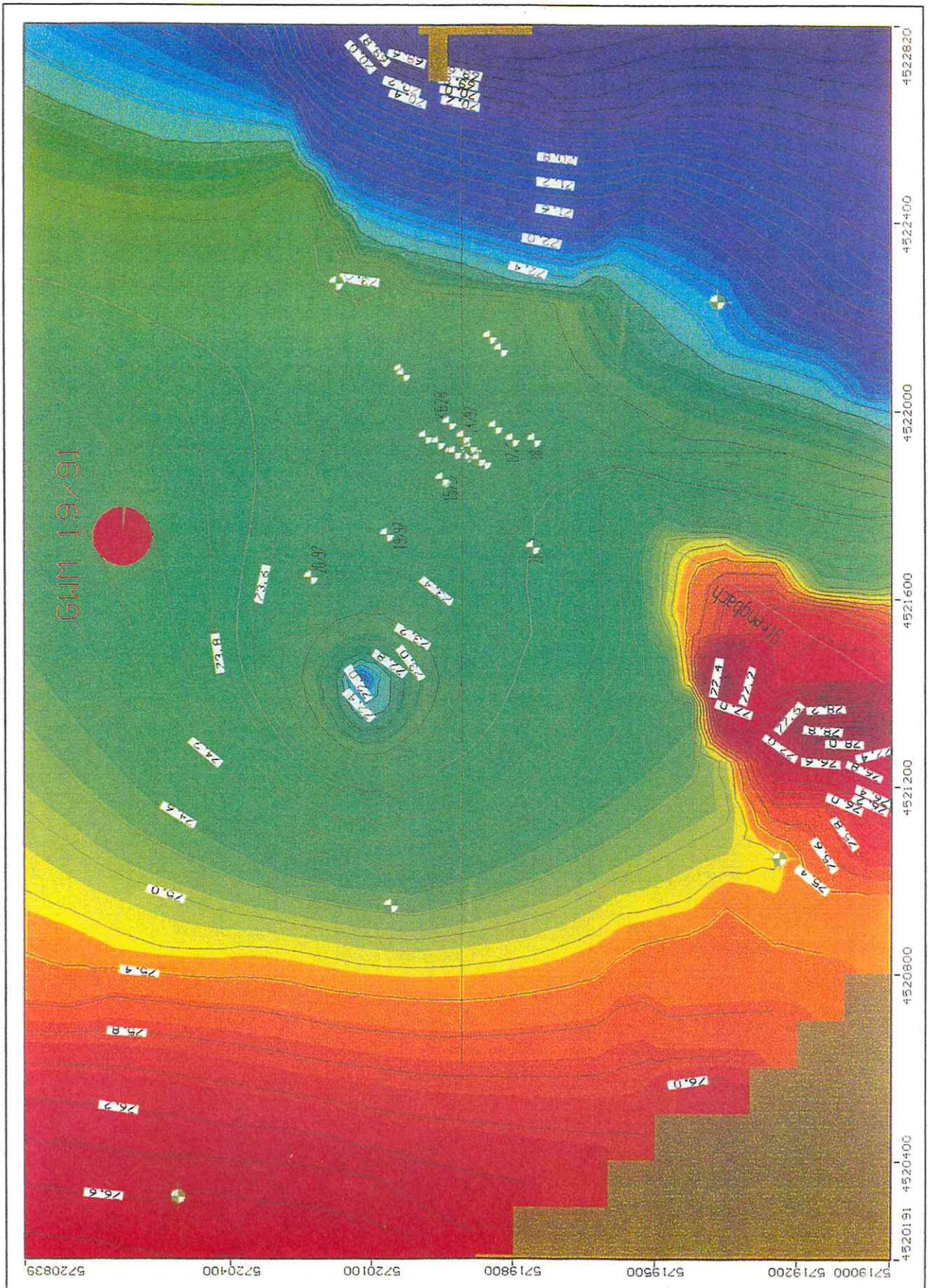


Abb. 11 Hydroisohypsenplan mit der Wasserhaltungsmaßnahme 'Tiefbunker Kraftwerk Süd' (Pumprate:  $100 \text{ m}^3/\text{h}$ )

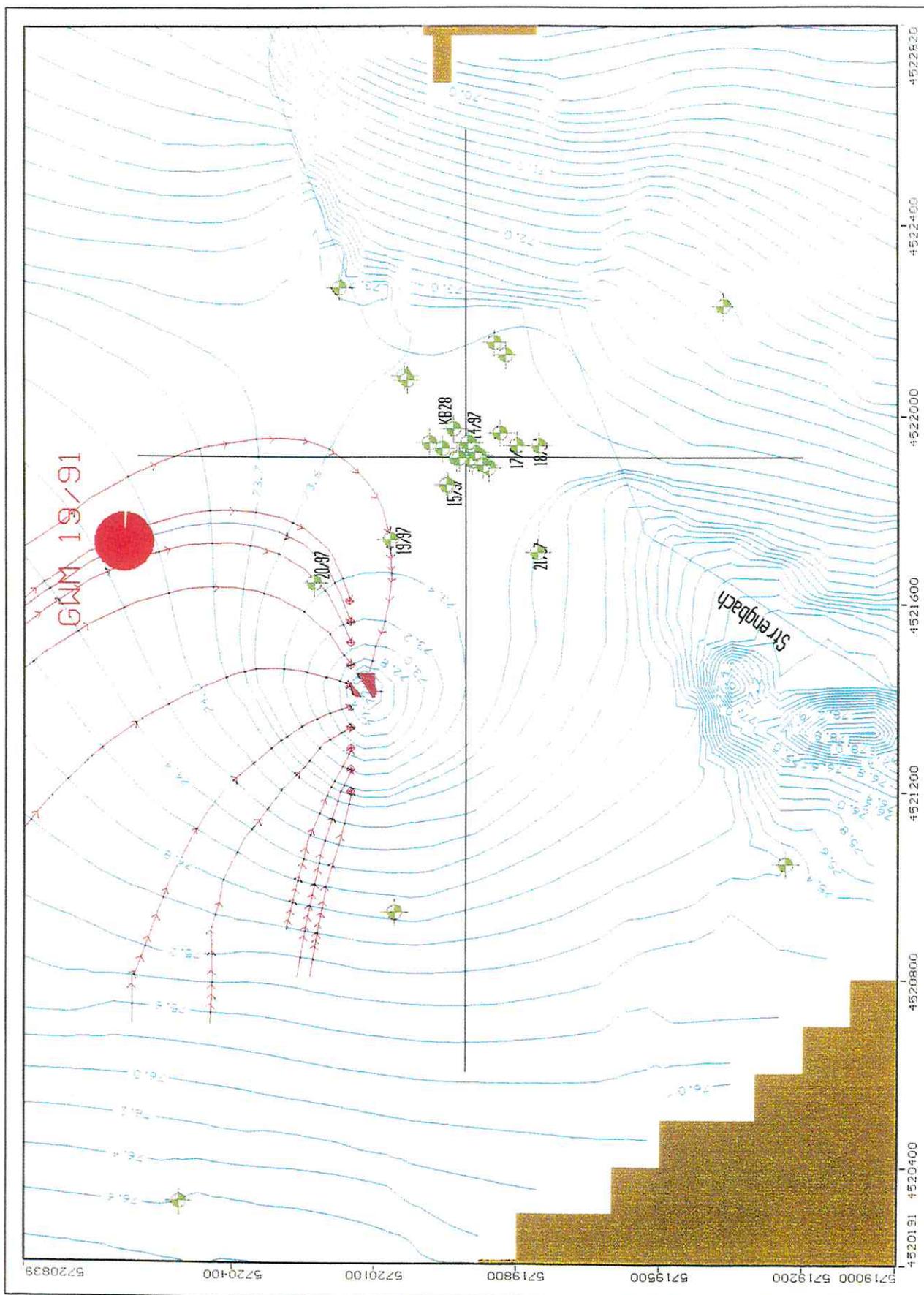


Abb. 12 Bahnlinien von 10 Testteilchen für  $t = 10$  Jahre ('backward-particle-tracking')

Hier sind spezielle Maßnahmen im Stadium der Planung, die nicht im vorliegenden Modell berücksichtigt werden konnten. Auch bedarf die hypothetische Ableitung von Schadstoffquellen einer experimentellen Verifizierung und einer umfassenden Strömungs- und Transportmodellierung.

## Literatur

- [1] FRY, V.A., SELKER, J.S. & GORELICK, S.M. (1997): Experimental investigations for trapping oxygen gas in saturated porous media for *in situ* bioremediation, *Wat. Resour. Res.* 33, 2687 - 2696.
- [2] HINCHEE, R.E. (1994) In: Air Sparging for Site Remediation, Proc. 2<sup>nd</sup> International In Situ and On-Site Bioremediation Symposium, San Diego, California, 1993, vol. 1, ed.: R.E. Hinchee, pp v-vi, Lewis, Ann Arbor, MI.
- [3] 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. Contam. Hydrol.* 31, 167 - 186; 2. Model application to a column study on organic carbon degradation, *J. Contam. Hydrol.* 31, 187 - 209; SCHÄFER, D., SCHÄFER, W. & THULLNER, M. (1998) TBC - a novel numerical model for simulation of Transport, Biochemistry and Chemistry in aquifers, *Mathematische Geologie*, Band 2, 79 - 93.
- [4] PROMMER, H., BARRY, D.A. & DAVIES, G.B. (1998): i) A one-dimensional reactive multi-component transport model for biodegradation of petroleum hydrocarbons in groundwater; ii) Geochemical changes during biodegradation of petroleum hydrocarbons: Field investigations and biogeochemical modelling, submitted to Elsevier Preprint.
- [5] KINZELBACH, W. (1992): Numerische Methoden zur Modellierung des Transports von Schadstoffen im Grundwasser, Oldenbourg-Verlag, München.
- [6] WEIß, H., TEUTSCH, G. & DAUS, B. (Hrsg.): Sanierungsforschung in regional kontaminierten Aquiferen (SAFIRA) - Bericht zur Machbarkeitsstudie für den Modellstandort Bitterfeld, UFZ-Bericht 27/1997, ISSN 0948-9452, Januar 1998, Leipzig.
- [7] SCHULZ-TERFLOTH, G. & WALKOW, F. (1996): Maßnahmen zur Sanierung des Grundwassers unter Berücksichtigung der bergbaulichen Situation im Großprojekt Bitterfeld-Wolfen, in: H.-P. Lühr (Hrsg.): Grundwassersanierung 1996, IWS Schriftenreihe, 27, 307-320, Berlin, Erich Schmidt-Verlag.
- [8] BORKERT, M. (1998/1): Stationäre mesoskalige hydraulische Modellierung des Standortes SAFIRA, Projektbericht; (1998/2) Instationäre mesoskalige hydraulische Modellierung des Standortes SAFIRA: Simulation der Flutung des Tagebaurestlochsystems Goitsche, Projektbericht.
- [9] KNAB, G. & WENSKE, D. (1998): Mathematische Modellierung SAFIRA Bitterfeld, Projektbericht.
- [10] BALL, P.W.; LIU, CH.; XIA, G. & YOUNG, D.E. (1997): A diffusion-based interpretation of tetrachlorethene and trichlorethene concentration profiles in a groundwater aquitard, *Wat. Resour. Res.* 33, 2741 - 2757.

- [11] BÖHME, O. (1999): Zwischenergebnisse der Recherche zu historischen hydraulischen Verhältnissen, pers. Mitteilung.

### **3.2 Modelluntersuchungen zum Einfluß des kontaminierten Kohleflözes auf die Qualität des Grundwassers**

G. CHRISTOPH, J. DERMIETZEL

*UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Sektion Hydrogeologie, Theodor-Lieser-Straße 4, 06210 Halle (Saale)*

#### **Einführung**

Wie durch vorangegangene Messungen [1-3] festgestellt wurde, stellt das kontaminierte Braunkohlenflöz in der Region Bitterfeld ein beträchtliches Schadstoffpotential für das Grundwasser dar. Um den Einfluß der adsorbierten Schadstoffkomponenten in der Kohle (aber auch anderer Effekte) auf die Grundwasserqualität prognostisch zu untersuchen, wurden deshalb hydrodynamische Modellrechnungen mit dem Grundwassersimulationsprogramm FEFLOW [4] durchgeführt.

Die erwarteten Aussagen sind insbesondere wichtig bei der Beantwortung der Frage, inwieweit der Betrieb von *in situ*-Sanierungsmaßnahmen im Quartär über eine Laufzeit von ca. 5 Jahren gesichert werden kann. Wesentlich ist dabei, mit welchen zeitlichen Änderungen der zugeführten Schadstoffkonzentrationen zu rechnen ist. Die zu berechnende Konzentrationsverteilung ist dabei das Ergebnis mehrerer gleichzeitig ablaufender Einzeleffekte (Advektion, Dispersion, Diffusion, Adsorption bzw. Desorption, chemische Reaktion) des Massentransports, die sich in ihrer Wirkung verstärken, aber auch kompensieren können.

Die vorliegende Modellierung betrachtet die bezüglich der Umweltproblematik ungünstigste hydrogeologische Situation. Grundlage der Modellannahmen sind experimentell abgesicherte Untersuchungen [1,2] über die gegenwärtige Konzentrationsverteilung, die Hydraulik vor Ort [5], allgemein übliche Annahmen über die Größenordnung von Transport-Materialdaten [4] und von Laboruntersuchungen zum Adsorptionsverhalten [1].

#### **Ergebnisse der Voruntersuchungen**

Das Modellgebiet im Raum Bitterfeld besteht weiträumig aus nur wenig gegeneinander geneigten fast horizontalen geologischen Schichten. Das Quartär, in dessen gespanntem Grundwasserleiter 110 (GWL 110) der Grundwasserspiegel in ca. 5 m Teufe liegt, reicht bis zu 22 m Teufe. Darunter befindet sich das 5 - 9 m mächtige relativ wasserundurchlässige Braunkohlenflöz. Von ca. 28 m bis 50 m Teufe sind die tertiären Bitterfelder Glimmersande zu finden, die den ebenfalls

gespannten Grundwasserleiter 500 (GWL 500) bilden. In 50 m Teufe befindet sich der praktisch wasserundurchlässige Rupelton.

Im GWL 110 herrscht im ganzen Untersuchungsgebiet im wesentlichen eine horizontale Strömung nach SO vor. Der hydraulische Gradient beträgt ca. 0,03 % - 0,04 %. Es existiert eine gewisse Zonierung der  $K_f$ -Werte. Die abgeleitete teufengemittelte Abstandsgeschwindigkeit beträgt ca. 10 cm/d.

Im GWL 500 herrscht ebenfalls eine im wesentlichen horizontale Strömung nach SO vor. Der hydraulische Gradient beträgt ca. 0,1 %. Die  $K_f$ -Werte sind erheblich kleiner als im Quartär. Das hydraulische Potential liegt ca. 20 cm unter dem des Quartär, womit bei genügend großem  $K_f$ -Wert des Braunkohleflözes Wasserströmungen vom Quartär über die Kohle ins Tertiär einschließlich des damit verbundenen advektiven Stofftransports möglich sind.

Die hydraulischen Verhältnisse im Braunkohleflöz sind noch weitgehend ungeklärt, da die Einzelmessungen der  $K_f$ -Werte zu stark voneinander abweichen. Entsprechend dem Hauptanstrom aus NW sind bei primärem advektiven Transport nur Schadstoffanreicherungen westlich der Verbindungslinie der Standorte Saf Bit 14/97 und Saf Bit 2/96, die die Ostgrenze des Untersuchungsgebiets darstellt, von Interesse.

Im GWL 110 schwanken die Schadstoffkonzentrationen der Wasserproben von Meßstelle zu Meßstelle relativ stark. Als Maximalwerte wurden für chlorierte Kohlenwasserstoffe bisher festgestellt: trans-1,2-Dichlorethen 0,17 mg/l, cis-1,2-Dichlorethen 0,28 mg/l, Trichlorethen 0,46 mg/l, Benzen 0,18 mg/l, Chlorbenzen 28 mg/l, 1,4-Dichlorbenzen 1,0 mg/l, 1,2-Dichlorbenzen 0,18 mg/l.

Nur die Bohrung Saf Bit 2/96 führt im Untersuchungsgebiet bis in den GWL 500. Trotz der erwähnten Einwände sollen die dort ermittelten Maximalwerte erwähnt werden: trans-1,2-DCE 4,7 mg/l, cis-1,2-DCE 7,5 mg/l, Trichlorethen 10,9 mg/l, Benzen 0,22 mg/l, Chlorbenzen 0,16 mg/l.

Der Vergleich zeigt, daß die Konzentrationen der chlorierten Ethene im Tertiär höher sind als im Quartär, während die Verhältnisse der Chlorbenzene sich gerade entgegengesetzt verhalten. Analysen von teufenrichtigen Grundwasserproben, die mit Hilfe des Multilevel-Packersystems [6] gewonnen wurden, haben gezeigt, daß die Konzentrationen im Quartär in der Nähe der Schichtgrenze zur Kohle eine Schichtung aufweisen.

Ebenso gibt es im Kohleflöz Konzentrationsgradienten der chlorierten Kohlenwasserstoffe. Für die Aromaten und das Trichlorethen liegen die Peaks nahe der Schichtgrenze zum Quartär. Die Hauptpeaks der Dichlorethene sind im Innern des Kohleflözes zu finden. Folgende maximale Feststoffkonzentrationen wurden festgestellt

(außer bei Saf Bit 2/96, 13/97, 14/97): trans-1,2-DCE 28,3 mg/kg, cis-1,2-DCE 82,8 mg/kg, Trichlorethen 153 mg/kg, Benzen 7,6 mg/kg, Chlorbenzen 74,4 mg/kg, 1,4-DCB 16,5 mg/kg, 1,2-DCB 13,6 mg/kg.

### **Modellszenario**

Anhand der Voruntersuchungen wäre es denkbar, daß sich im Untersuchungsgebiet folgender Prozeß abgespielt hat. In der Vergangenheit sind aus den Schadstoffpools des westlich vom Untersuchungsgebiet gelegenen Chemiebetriebes höhere Konzentrationen chlorierter Kohlenwasserstoffe in die quartären und tertiären GWL gelangt und haben sich entsprechend der Grundwasserfließrichtung nach SO ausgebreitet. Wegen des möglichen vertikalen Flusses des Grundwassers in die Kohle und ins Tertiär sind diese Schadstoffe (oder Abbauprodukte, die sich während des Transports gebildet haben) in die Kohle eingedrungen. Die Schadstofffront der Stoffe mit kleineren Retardationsfaktoren (z.B. Dichlorethene) dringt schneller in die Kohle ein als die der Stoffe mit den größeren Retardationsfaktoren (Trichlorethene, Benzenderivate). Das äußert sich u.a. darin, daß die gefundenen Hauptpeaks entsprechend gegeneinander verschoben und weiter von der Kohlegrenze entfernte Peaks erheblich kleiner (Nebenpeaks) sind.

Die Ausbildung eines Peaks ist dabei entweder dadurch denkbar, daß ein bereits im GWL 110 in der Vergangenheit vorhandener Konzentrationspeak (ein besonderes Ereignis in der Vergangenheit) hauptsächlich advektiv in die Kohle transportiert wurde oder daß chemische Prozesse in Nähe der Kohleoberfläche die eingedrungene Schadstofffront bereits abgebaut haben.

Unabhängig davon, ob das hier diskutierte Szenario stimmt, ist es jedoch möglich, daß diese Vorgänge sich in Zukunft in umgekehrter Richtung abspielen: durch veränderte hydraulische Bedingungen, aber auch durch Diffusion oder Dispersion wandern die in der Kohle vorhandenen Schadstoffe wieder ins Quartär und stellen dort eine Grundwassergefährdung dar.

Die folgenden Modelluntersuchungen beschäftigen sich mit diesem Problem.

### **Modellierung**

Die Modellierung des Massentransports einer Konzentration  $C_i^{(l)}$  der Komponente  $i$  in der flüssigen Phase (l) als Funktion von Advektion, Diffusion, Absorption (Adsorption), chemischer Reaktion und Quellen erfolgt in der 3-D-Formulierung ( $i, j = 1, 2, 3$ ) [4] durch Gl. (1)

$$R_i \frac{\partial C_i^{(l)}}{\partial t} + \varepsilon v_j \frac{\partial C_i^{(l)}}{\partial x_j} - \frac{\partial}{\partial x_j} \left( D_{ijk} \frac{\partial C_i^{(l)}}{\partial z_k} \right) + R_i \vartheta_i C_i^{(l)} = Q_i \quad (1)$$

mit

|  |                                       |
|--|---------------------------------------|
| $R_i = \varepsilon + (1-\varepsilon) \kappa_i$   | Retardationsfaktor,                   |
| $\varepsilon$  | Porosität,                            |
| $\kappa_i$   | Gleichgewichtsverteilungskoeffizient, |
| $D_{ijk} = \varepsilon(D_{di} + \beta_{Ti}  v ) \delta_{ii} + (\beta_{Li} + \beta_{Ti}) \varepsilon v_j v_k /  v $ | Dispersionstensor,                    |
| $D_{di}$   | Diffusionskoeffizient,                |
| $\beta_{Li}$   | longitudinale Dispersivität,          |
| $\beta_{Ti}$   | transversale Dispersivität,           |
| $\vartheta_i$  | Abbaurrate,                           |
| $Q_i$  | Quellterm.                            |

Um Gl. (1) zu lösen, ist es zuvor notwendig, die Filtergeschwindigkeit  $v_j$  ( $j = 1, 2, 3$ ) über die Feldgleichung für das hydraulische Potential und die Darcy-Gleichung zu berechnen. Das Hauptproblem bei der Lösung von Gl.(1) sind die unbekannt Randbedingungen für den Fluß und den Massentransport. Wenn man die vorliegende Situation analysiert, ist die zweidimensionale vertikal-ebene Modellierung ein geeignetes Modell, um Adsorptions- und Desorptionsprozesse in der Braunkohle sowie ihren Einfluß auf die Zusammensetzung des Wassers im Quartär zu studieren. Die Modellierung wurde mit dem Grundwasser-Simulations-Programm FEFLOW durchgeführt.

## Geometrie

Im folgenden wird die vereinfachte Geometrie von Abb. 1 genutzt. Sie kann relativ schnell für Spezialstudien modifiziert werden, wenn mehr geologische Details bekannt sind. Die Modellebene ist die vertikale x-y-Ebene längs einer Stromlinie im (oberen) Quartär. Das Modellgebiet ist rechteckig mit den horizontalen Begrenzungen  $0 \text{ m} \leq x \leq 30 \text{ m}$  und den vertikalen  $-17 \text{ m} \leq z \leq 13 \text{ m}$ .

Entsprechend der geologischen Situation in der Nähe der Bohrung Saf Bit 6/97 ist das Modellgebiet in 3 parallele wassergesättigte Schichten mit unterschiedlichen Materialdaten gegliedert

- Schicht 1: Quartärer Grundwasserleiter GWL 110,  $0 \leq z < 13 \text{ m}$ ,
- Schicht 2: Braunkohle,  $-6 \text{ m} \leq z \leq 0 \text{ m}$ ,
- Schicht 3: Tertiärer Grundwasserleiter GWL 500,  $-17 \text{ m} < z \leq -6 \text{ m}$ .

Für die Modellierung ist die schattierte Fläche von Abb. 1 in ein quadratisches Netz unterteilt worden. In der einfachsten Modellversion haben die finiten Elemente die Abmessung  $0,5 \text{ m} \times 0,5 \text{ m}$ .

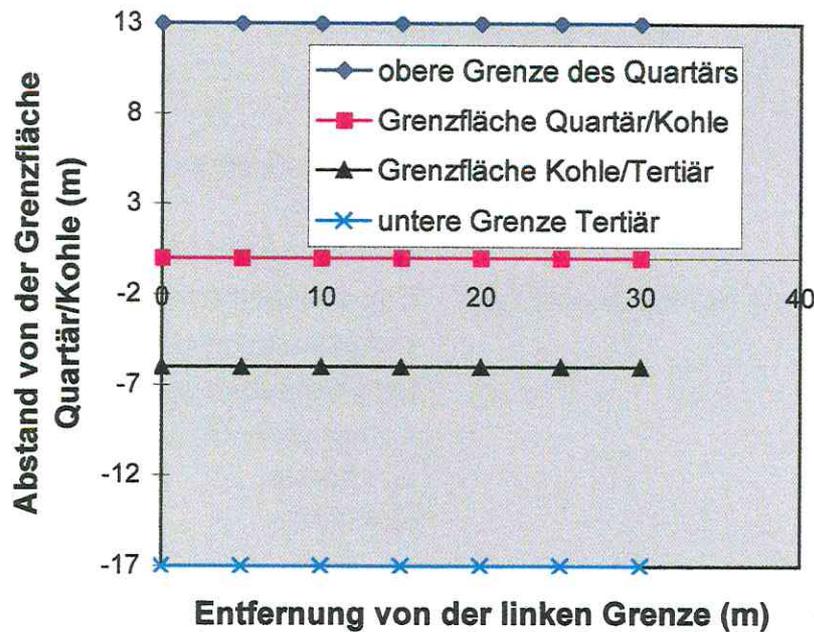


Abb. 1: Geometrie des Modellgebiets

### Materialdaten, Rand- und Anfangsbedingungen

Da cis-DCE diejenige Schadstoffkomponente von den von uns vermessenen chemischen Verbindungen ist, die die beste Wasserlöslichkeit aufweist und außerdem nur schwach von der Kohle adsorbiert wird, repräsentiert das Verhalten von cis-DCE in der Kohle für die Verunreinigung des Grundwassers gewissermaßen den ungünstigsten Fall. Die verwendeten Materialdaten sind in Tab. 1 dargestellt.

Tab. 1: Materialdaten, die für die Modellrechnungen verwendet wurden.

| Schicht         | Fluß<br>hydraulische<br>Leitfähigkeit<br>$K_f$<br>[ $10^{-4}$ m/s] | Transport  |   |  |                               |  |                                   |
|-----------------|--|--|---|--|-------------------------------|--|-----------------------------------|
|                 |  | longitudinale<br>Dispersivität<br>$\beta_L$<br>[m] | transversale<br>Dispersivität<br>$\beta_T$<br>[m] | molekulare<br>Diffusion<br>$D_0$<br>[ $10^{-9}$ m <sup>2</sup> /s] | Adsorption<br>$\kappa$<br>[-] | Reaktion<br>$\lambda$<br>[ $10^{-5}$ s <sup>-1</sup> ] | Porosität<br>$\varepsilon$<br>[-] |
| Quartär         | 20,0   | 5  | 0,5   | 1  | 0                             | 0  | 0,3                               |
| Braun-<br>kohle | 0,01   | 0,5  | 0,05  | 1  | 10,0                          | 0  | 0,3                               |
| Tertiär         | 0,2  | 5  | 0,5   | 1  | 0                             | 0  | 0,3                               |

Gemäß den Meßwerten der Vorstudien wurden als Randbedingungen 1. Art für einen stationären Fluß in Südost-Richtung folgende Annahmen bzgl. des hydraulischen Potentials gemacht.

Quartär: linker Rand ( $x = 0$ )  $h = 75,00$  m, rechter Rand ( $x = 30$  m),  $h = 74,99$  m,

Tertiär: linker Rand  $h = 74,80$  m, rechter Rand  $h = 74,79$  m.

Folgende Randbedingungen 1. Art für den Transport wurden verwendet.

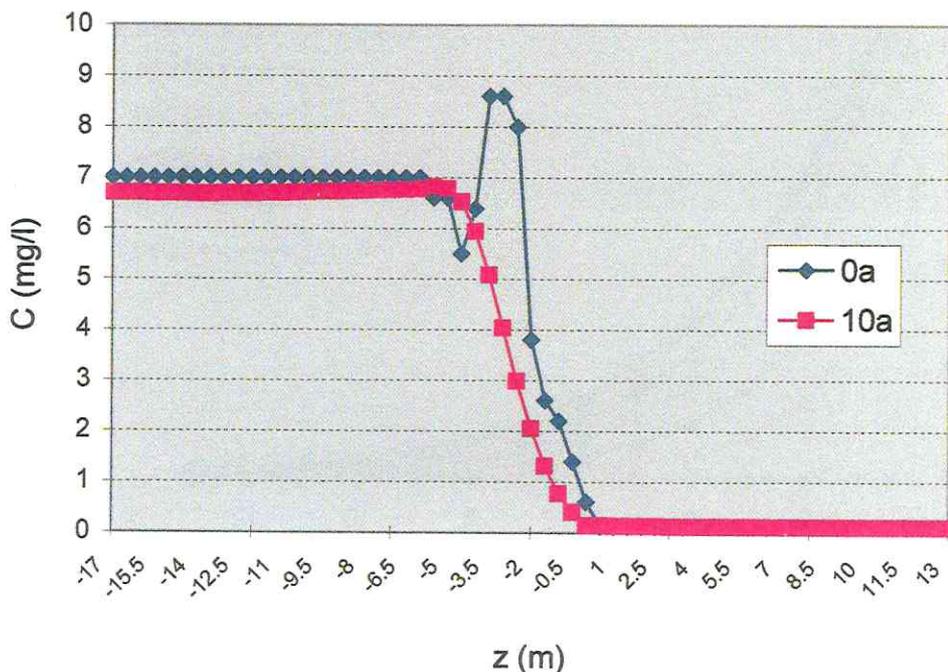
Quartär:  $C = 0,12$  mg/l am linken Rand ( $x = 0$  m,  $0,5$  m  $\leq z \leq 13,0$  m),

$C = 7,0$  mg/l am rechten Rand ( $x = 0$  m,  $-17$  m  $\leq z \leq -6,5$  m).

Ziel der Modellierung ist das Studium des instationären Transports einer zum gegenwärtigen Zeitpunkt vorgegebenen Konzentrationsverteilung in der Kohleschicht. Dabei ist insbesondere die Entwicklung der Konzentration nahe der Grenzschicht Quartär/Kohle interessant. Um den Einfluß der cis-DCE-Verteilung in der Kohle zu ermitteln, wurde eine Konzentrationsverteilung entsprechend den Messungen in Saf Bit 6/97 (berechnet aus den Feststoffkonzentrationen dividiert durch den Verteilungskoeffizient) mit folgenden Konzentrationen  $C$  (im Wasser) an den Knotenpunkten des Kohleflözes für alle  $x$  vorgegeben:

| $z$ [m]    | 0,0 | -0,5 | -1,0 | -1,5 | -2,0 | -2,5 | -3,0 | -3,5 | -4,0 | -4,5 | -5,0 | -5,5 | -6,0 |
|------------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $C$ [mg/l] | 0,6 | 1,4  | 2,2  | 2,6  | 3,8  | 8,0  | 8,6  | 8,6  | 6,4  | 5,5  | 6,6  | 6,6  | 7,0  |

Korrespondierend zu den Randbedingungen wurden als Anfangsbedingungen 0,12 mg/l im Quartär und 7,0 mg/l im Tertiär angenommen. Abb. 2 zeigt die Konzentrationsverteilung am Beginn der zu untersuchenden Desorption der Kohleschicht.

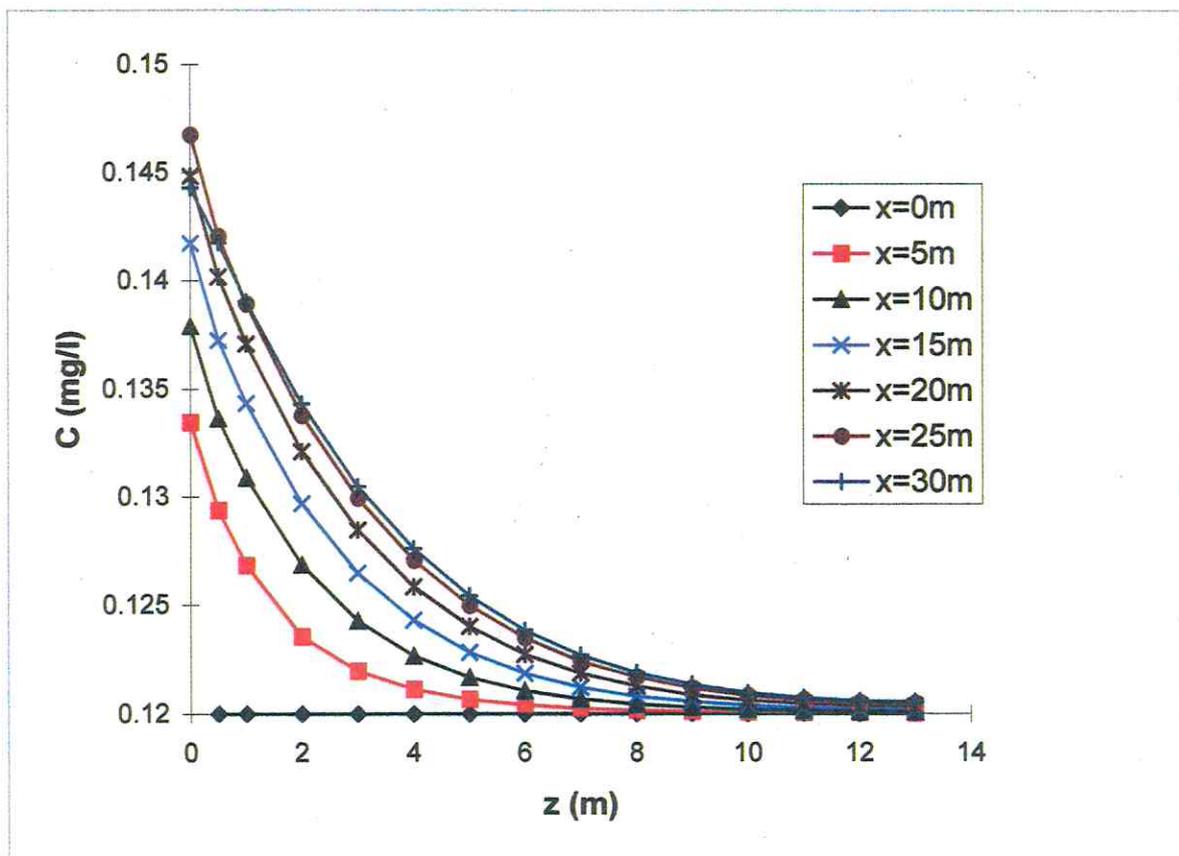


**Abb. 2:** Anfangskonzentration von c-DCE im vollständigen Modellbereich und Konzentrationsverteilung nach 3650d (10a) im Vertikalschnitt  $x = 25$  m

### Ergebnisse der Modellierung

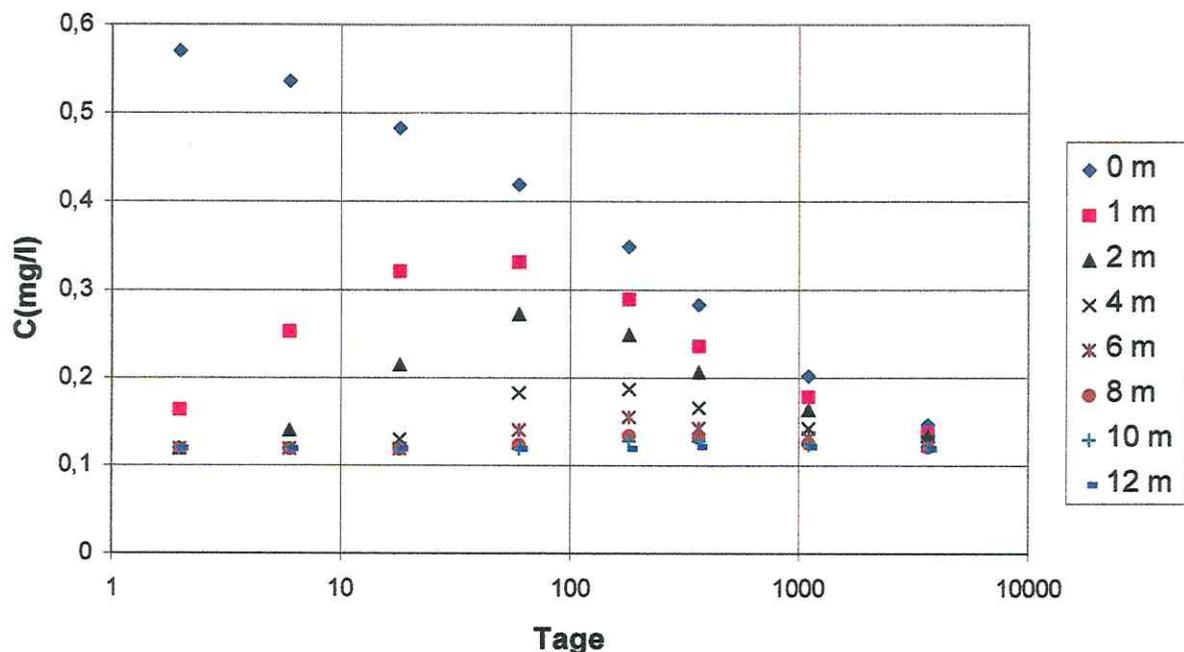
Als ein Ergebnis der Berechnung mit den diskutierten Eingangsparametern ist in Abb. 2 die Konzentrationsverteilung am Ort  $x = 25$  m 10 Jahre (3650 d) nach Beginn der Desorption dargestellt. Der Konzentrationspeak in der Kohle hat sich danach durch vertikale Advektion in größere Tiefen verlagert, weil das hydraulische Potential im Tertiär niedriger ist.

Infolge Diffusion kann (trotz des Flusses vom Quartär durch die Kohle ins Tertiär) das Quartär durch die Schadstoffe der Kohle verunreinigt werden. In Abb. 3 ist die Konzentration in der Zone über der Grenzfläche Kohle/Quartär ( $z \geq 0$ ) für verschiedene vertikale Schnitte nach 10 Jahren dargestellt. Es ist zu sehen, daß die Konzentrationsverteilung im Quartär im wesentlichen durch die starke Advektion im Quartär in Ostrichtung (wachsendes  $x$ ) und Diffusion aus der Kohle begründet ist. Die Bereiche nahe der Grenzfläche ( $z = 0$ ) haben die höchsten Konzentrationen. Einige Meter über der Grenzfläche ist die Konzentration praktisch durch die Desorption unbeeinflusst.



**Abb. 3:** Vertikale Konzentrationsverteilung von c-DCE oberhalb der Grenzfläche Kohle/Quartär ( $z = 0$  m) nach 3650 d in verschiedenen Vertikalschnitten zwischen  $x = 0$  m und  $x = 30$  m

Die Entwicklung der Verunreinigung im Verlauf von 10 Jahren in verschiedenen Teufen bei  $x = 25$  m ist in Abbildung 4 halblogarithmisch dargestellt. Die höchsten Konzentrationen werden in den kohlenen Schichten bei  $x = 25$  m ca. 2 Monate nach Beginn der Desorption verzeichnet. Bei den oberen Schichten stellt sich das Maximum geringfügig später ein. Die 2 Monate entsprechen der Zeit, die benötigt wird, damit sich infolge der angenommenen hydraulischen Situation (Wasserfluß im Quartär im wesentlichen in Ostrichtung) die auf der linken Begrenzung ( $x = 0$  m) angenommene Randbedingung für die Konzentration bei  $x = 25$  m bemerkbar macht. Nach dieser Zeit wird die vorübergehend durch die Diffusion aus der Kohle angestiegene Konzentration im Quartär durch Zumischung mit dem schwach kontaminierten Wasser des linken Randes wieder abgebaut. Der Maximalwert der Konzentrationen im Quartär oberhalb von  $z = 0,5$  m beträgt im Verlauf von 10 Jahren nach Beginn der Desorption 0,39 mg/l.



**Abb. 4:** Durchbruchkurven von DCE in verschiedenen Schichten des Quartär im Schnitt  $x = 25$  m

Im Hinblick auf mögliche Sanierungsmaßnahmen besteht die Aufgabe darin, abzuschätzen, welche Situationen zu einer weiteren Vergrößerung der Konzentration im Quartär führen können. Je nach Parameterkombination und geometrischer Modifikation ist an den verschiedenen Orten des Quartär mit Konzentrationsdurchbruchkurven analog Abb. 4 zu rechnen, von denen jeweils die Maximalhöhen von besonderem Interesse sind. Anhand veränderter realistischer Parameter und anderer Modifikationen gegenüber dem diskutierten Grundmodell wurden diese Einflüsse durch Modellrechnung abgeschätzt.

Im folgenden wird diskutiert, welchen Einfluß jeweils ein Einflußfaktor auf die Berechnung der Konzentration gegenüber dem Grundmodell im Quartärbereich  $0 \leq z \leq 13$  m ausübt.

1. Die Verringerung der vertikalen Translationsgeschwindigkeit durch die Kohle auf  $v = 0$  bewirkt kurzfristig in den unteren Quartärschichten eine geringe Konzentrationserhöhung ( $C_{\text{Max}} = 0,4$  mg/l nach ca. 30 d).
2. Die gleichzeitige Erhöhung des Diffusionskoeffizienten in der Kohle um das 100-fache führt zu einer weiteren Konzentrationserhöhung ( $C_{\text{Max}} = 0,69$  mg/l nach ca. 10 a).
3. Die vollständige Umkehr der vertikalen Strömungsrichtung in der Kohle (d.h. Fluß vom Tertiär durch die Kohle ins Quartär) bewirkt die stärkste Konzentrationserhöhung ( $C_{\text{Max}} = 1,37$  mg/l nach ca. 10 a).
4. Die Verringerung des horizontalen Flusses im Quartär auf  $v = 0$  verhindert auch einen Transport infolge Dispersion. Die rein diffusiven Vorgänge in der Kohle und im Quartär führen gegenüber dem Grundmodell innerhalb von 5 a langfristig nur zu sehr geringen Konzentrationserhöhungen in den unteren Quartärschichten (das Maximum des Grundmodells wird nicht erreicht)
5. Die denkbaren Abbaureaktionen von TCE zu DCE in der Kohle und im Quartär führen zu keinen wesentlichen Konzentrationserhöhungen im Quartär, da die gemessenen TCE-Konzentrationen maximal in der Größenordnung der DCE-Konzentrationen liegen.

Erst wenn sich die hydraulische Situation in dem Sinne ändert, daß das hydraulische Potential des GWL 500 größer als das Potential im GWL 110 wird, können Desorptionsprozesse der Kohleschicht von Bedeutung für eine Konzentrationserhöhung im Quartär werden. Die Kontaminationsgefahr wird größer

- je größer die aufwärts gerichtete vertikale Geschwindigkeit durch das Kohleflöz ist,
- je geringer der Adsorptionskoeffizient ist,
- je näher das Konzentrationsmaximum des Sediments an der Quartärgrenze liegt,
- je höher das Konzentrationsmaximum im Sediment ist,
- je größer die Diffusionskoeffizienten in der flüssigen Phase sind und
- je größer die Dispersivitäten sind.

Sollte die Umkehr der Vertikalgeschwindigkeit des Wassers durch das Kohleflöz infolge hydrogeologischer Änderungen in der Umgebung (z.B. Flutung des Tagebaurestloches Goitzsche) tatsächlich eintreten, so steigen im Quartär vor allem die Konzentrationen der bisher dort schwach vertretenen Chlorethene, während die Chlor-

benzene, die bereits jetzt im Quartär stark vertreten sind, sich nur unwesentlich ändern werden. Die Ergebnisse der Modellrechnungen lassen sich dahingehend zusammenfassen, daß trotz des in der Kohle gespeicherten erheblichen Schadstoffpotentials eine wesentlich schlechtere Qualität des Grundwassers im Quartär als Ergebnis der Wechselwirkung mit dem Kohleflöz nicht zu erwarten ist.

## Literatur

- [1] DERMIETZEL, J. & CHRISTOPH, G. (1997): Untersuchungen zur Wechselwirkung Braunkohle/Grundwasser.- In: WEIß, H., TEUTSCH, G. & DAUS, B. (Hrsg.): Sanierungsforschung in regional kontaminierten Aquiferen (SAFIRA) - Bericht zur Machbarkeitsstudie für den Modellstandort Bitterfeld, UFZ-Bericht 27/1997, ISSN 0948-9452, Januar 1998, Leipzig, 99.
- [2] POPP, P. & MÖDER, M. (1997): Organische Analytik.- In: WEIß, WEIß, H., TEUTSCH, G. & DAUS, B. (Hrsg.): Sanierungsforschung in regional kontaminierten Aquiferen (SAFIRA) - Bericht zur Machbarkeitsstudie für den Modellstandort Bitterfeld, UFZ-Bericht 27/1997, ISSN 0948-9452, Januar 1998, Leipzig, 73.
- [3] DERMIETZEL, J., CHRISTOPH, G. AND KRAUß, G. (1998): The impact of a contaminated lignite seam on groundwater quality in the Bitterfeld region.- in: Groundwater Quality, Remediation and Protection, IAHS publication no. 250, 0 - 62
- [4] DIERSCH, H.-J. (1998): FEFLOW, Reference Manual, Wasy-GmbH, Berlin.
- [5] RUSKE, R., HÜBNER, J., BÖHME, O. & FALKE, P. (1997): Ergebnisse der geologisch-hydrogeologisch-geotechnischen Standorterkundung.- in: WEIß, H., TEUTSCH, G. & DAUS, B. (Hrsg.): Sanierungsforschung in regional kontaminierten Aquiferen (SAFIRA) - Bericht zur Machbarkeitsstudie für den Modellstandort Bitterfeld, UFZ-Bericht 27/1997, ISSN 0948-9452, Januar 1998, Leipzig, 99.
- [6] PTAK, T., TEUTSCH, G. AND KÜRNER, W. (1998): Ausbau von Grundwassermeßstellen für Multilevel-Grundwasserprobenahme und Flowmetermessungen.- In: WEIß, H., TEUTSCH, G. & DAUS, B. (Hrsg.): Sanierungsforschung in regional kontaminierten Aquiferen (SAFIRA) - Bericht zur Machbarkeitsstudie für den Modellstandort Bitterfeld, UFZ-Bericht 27/1997, ISSN 0948-9452, Januar 1998, Leipzig, 34-40

### 3.3 Modellierung von Abbaureaktionen in *in situ*-Sanierungsreaktoren

R. LIEDL, M. FINKEL, G. TEUTSCH

Lehrstuhl für Angewandte Geologie, Universität Tübingen, Sigwartstraße 10, 72076 Tübingen

#### Einführung

Ziel des SAFIRA-Vorprojekts „Standortbezogene Prinzipmodellierung verschiedener Sanierungsvarianten“ ist es, den Transport von Schadstoffen durch verschiedene Typen von *in situ*-Sanierungsreaktoren quantitativ zu beschreiben und aus den Ergebnissen Aussagen über die Effizienz des Reaktordesigns abzuleiten. Hierzu wurden u.a. auch Reaktoren betrachtet, deren Wirkungsweise auf chemischen oder mikrobiellen Abbau- bzw. Umbauprozessen beruht [1]. Hierzu zählen der Abbau von chlorierten Kohlenwasserstoffen (CKW) aufgrund von (i) Reduktion durch nullwertiges Eisen, z. B. in sogenannten „iron walls“ [2], (ii) katalytischer Hydrodehalogenierung [3], (iii) elektrochemischer Dechlorierung [4] sowie (iv) mikrobiologischen Prozessen [5]. Aus Sicht der Modellentwicklung ist festzuhalten, daß sich die Mehrzahl dieser Abbauprozesse jeweils mit Hilfe einer gewöhnlichen Differentialgleichung erster Ordnung beschreiben läßt. Hierzu gehören die sog. „Abbaukinetik n-ter Ordnung“ sowie die sog. „Langmuir-Hinshelwood-Kinetik“. Eine Ausnahme bildet der mikrobielle Abbau, für dessen Modellierung in der Regel komplexere Ansätze unter Verwendung von Differentialgleichungssystemen erforderlich sind [6]. Im Vorprojekt wird für die Abbaukinetik n-ter Ordnung und für die Langmuir-Hinshelwood-Kinetik eine Vorgehensweise entwickelt, die es erlaubt, die Sanierungseffizienz von *in situ*-Reaktoren zu beurteilen. Insbesondere wird untersucht, welche Mindest-Verweilzeiten von Schadstoffen im *in situ*-Reaktor gewährleistet sein müssen, um eine bestimmte Abstromkonzentration (z.B. vorgegebener Prüfwert) nicht zu überschreiten.

#### Modellansatz

##### Abbau n-ter Ordnung

Die Reaktionskinetik für Abbau n-ter Ordnung in einem Batch-Reaktor läßt sich allgemein durch die Modellgleichung

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{c}{c_{\text{Anf}}} \right) = - \lambda \left( \frac{c}{c_{\text{Anf}}} \right)^n \quad (1)$$

beschreiben. Dabei bezeichnen  $c = c(t)$  die Stoffkonzentration im Reaktor zur Zeit  $t$ ,  $c_{\text{Anf}}$  die Anfangskonzentration,  $\lambda$  die Abbaukonstante und  $n$  die Ordnung der Reaktionskinetik. Als Lösung erhält man die relative Konzentration

$$\frac{c}{c_{Anf}} = 2^{-t/t_{1/2}} \quad \text{für } n=1 \quad \text{bzw.} \quad \frac{c}{c_{Anf}} = \left[ 1 - (1 - 2^{n-1}) \frac{t}{t_{1/2}} \right]^{1/(1-n)} \quad \text{für } n \neq 1 \quad (2)$$

mit der Halbwertzeit

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} \quad \text{für } n=1 \quad \text{bzw.} \quad t_{1/2} = \frac{1 - 2^{n-1}}{(1-n)\lambda} \quad \text{für } n \neq 1 \quad (3)$$

Die zeitliche Konzentrationsabnahme ist in Abb. 1 für die Fälle  $0 < n < 1$ ,  $n = 1$  und  $n > 1$  dargestellt. Die gezeigten Kurven verdeutlichen, daß die Konzentrationen umso langsamer abnehmen, je höher die Ordnung der Reaktionskinetik ist. Das Langzeitverhalten ist im Fall  $n \geq 1$  dadurch gekennzeichnet, daß sich die Schadstoffkonzentration asymptotisch dem Wert Null nähert.

Demgegenüber kommt es im Fall  $n < 1$  nach einer endlichen Zeit  $t_0$  zu vollständigem Schadstoffabbau, wobei  $t_0/t_{1/2} = 1/(1-2^{n-1})$ . Insbesondere wird der vollständige Abbau umso schneller erreicht, je kleiner die Ordnung der Reaktionskinetik ist.

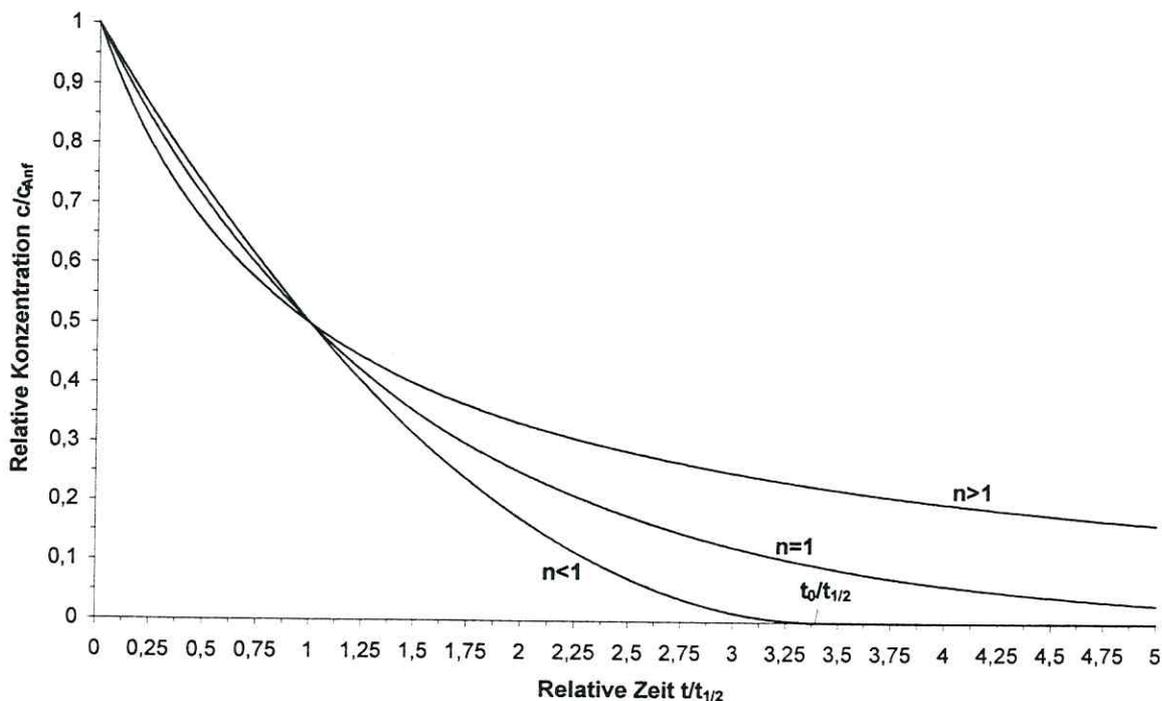


Abb. 1: Zeitliche Abnahme der Schadstoffkonzentration (Abbau  $n$ -ter Ordnung)

Die Ordnung  $n$  der Reaktionskinetik und die Halbwertzeit  $t_{1/2}$  lassen sich aus den Ergebnissen von Laborexperimenten (Batch-Reaktoren) durch Anpassung der Beziehung (2) an Konzentrationsmeßreihen ermitteln. Für die erforderlichen, umfangreichen Berechnungen stehen Standardverfahren zur Verfügung [7]. Im Fall  $n \neq 1$  ist

zu beachten, daß die ermittelten Halbwertzeiten von der Anfangskonzentration abhängen, also für andere Ausgangssituationen nicht übernommen werden können. Dies kann insbesondere dann relevant werden, wenn sich die Schadstoffkonzentration im Anstrom eines *in situ*-Reaktors von den im Labor verwendeten Anfangskonzentrationen unterscheidet. Damit wird entweder eine erneute experimentelle Bestimmung der Halbwertzeit unter entsprechend modifizierten Laborbedingungen oder eine Umrechnung unter Verwendung der Beziehung

$$\frac{t_{1/2,b}}{t_{1/2,a}} = \left( \frac{c_{Anf,b}}{c_{Anf,a}} \right)^{1-n} \quad (4)$$

für die Versuchsbedingungen „a“ und „b“ erforderlich. Das geschilderte Problem tritt lediglich im Fall  $n = 1$  nicht auf, d. h. die Halbwertzeit ist bei Abbau erster Ordnung stets unabhängig von der Anfangskonzentration.

#### Langmuir-Hinshelwood-Kinetik

Die Langmuir-Hinshelwood-Reaktionskinetik wird zur Modellierung von Abbauprozessen herangezogen, bei denen zu Beginn ein Verhalten wie beim Abbau nullter Ordnung, später wie beim Abbau erster Ordnung zu beobachten ist. Prozesse dieser Art treten bei katalytischen Reaktionen auf [8]. Einige Beispiele zur Anwendung der Langmuir-Hinshelwood-Kinetik bietet [3] bzgl. der Eignung von Palladium als Katalysator für den Abbau von CKW und polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK). Für einen Batch-Reaktor läßt sich die Langmuir-Hinshelwood-Kinetik in der Form

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{c}{c_{Anf}} \right) = - \frac{\lambda \frac{c}{c_{Anf}}}{1 + k \frac{c}{c_{Anf}}} \quad (5)$$

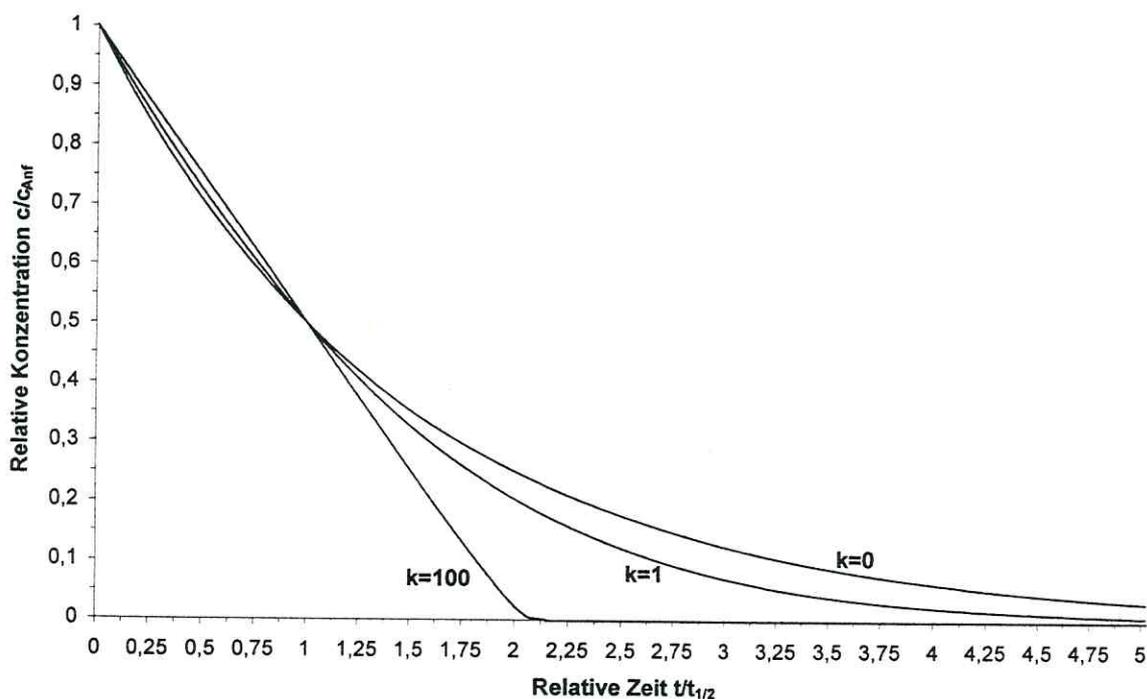
angeben. In Gl. (5) sind  $\lambda$  und  $k$  die Parameter der Reaktionskinetik. Der Parameter  $k$  kann dazu benutzt werden, um den Anteil von Abbaureaktionen nullter ( $k \rightarrow +\infty$ ) bzw. erster Ordnung ( $k = 0$ ) prozeßspezifisch zu variieren [9]. Als Lösung von Gl. (5) erhält man die implizite Darstellung

$$\frac{t}{t_{1/2}} = \frac{k \left( 1 - \frac{c}{c_{Anf}} \right) - \ln \frac{c}{c_{Anf}}}{\frac{k}{2} + \ln 2} \quad (6)$$

mit der Halbwertzeit

$$t_{1/2} = \frac{\frac{k}{2} + \ln 2}{\lambda} \quad (7)$$

Gl. (6) ist in Abb. 2 graphisch dargestellt. Für  $k = 1$  erkennt man den Übergang von einer Abbaukinetik nullter Ordnung („großes“  $k$ , z. B.  $k = 100$ ) für „kurze“ Zeiten zu einer Kinetik erster Ordnung ( $k = 0$ ) für „lange“ Zeiten. Dieser Übergang erfolgt umso früher, je kleiner  $k$  gewählt wird.



**Abb. 2:** Zeitliche Abnahme der Schadstoffkonzentration (Langmuir-Hinshelwood-Kinetik)

Die Bestimmung des Reaktionsparameters  $k$  und der Halbwertzeit  $t_{1/2}$  erfolgt analog der Vorgehensweise beim Abbau  $n$ -ter Ordnung durch eine bestmögliche Anpassung der Beziehung (6) an Meßreihen aus Laborexperimenten. Auch bei der Langmuir-Hinshelwood-Kinetik hängt die Halbwertzeit  $t_{1/2}$  von der Anfangskonzentration ab. Die Gl. (4) entsprechende Umrechnungsformel lautet hier

$$\frac{t_{1/2,b}}{t_{1/2,a}} = \frac{\frac{k}{2} \frac{c_{Anf,b}}{c_{Anf,a}} + \ln 2}{\frac{k}{2} + \ln 2} \quad (8)$$

## Prognose von Verweilzeiten in einem *in situ*-Reaktor

### Abbau n-ter Ordnung

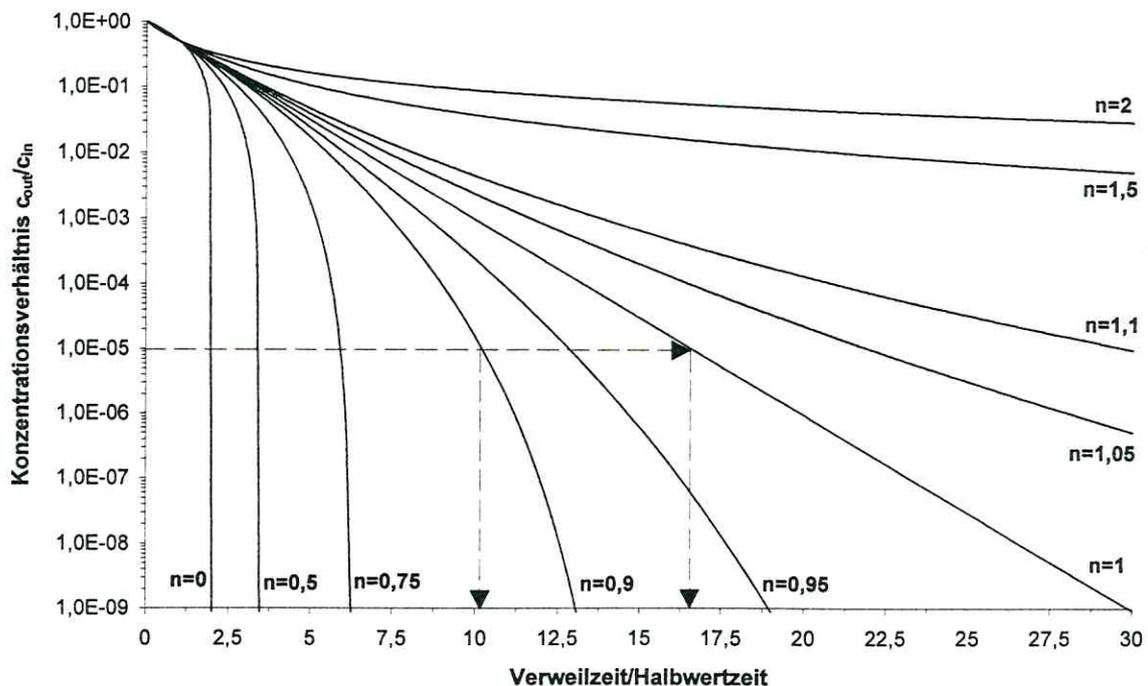
Für einen *in situ*-Reaktor kann Gl. (2) zur Bestimmung der Abstromkonzentration in leicht modifizierter Form übernommen werden. Hierzu ist  $t$  durch die Verweilzeit  $t_a$  des Schadstoffs im Reaktor zu ersetzen, wobei

$$t_a = \frac{L}{v_a} = \frac{L^2}{n_e K_f \Delta h} \quad (9)$$

mit  $L$  = Fließstrecke,  $v_a$  = Abstandsgeschwindigkeit,  $n_e$  = durchflußwirksame Porosität,  $K_f$  = hydraulische Durchlässigkeit (jeweils im Reaktor) und  $\Delta h$  = Potentialdifferenz zwischen Reaktoreinlaß und -auslaß. Für das Verhältnis aus Verweilzeit und Halbwertzeit ergibt sich damit

$$\frac{t_a}{t_{1/2}} = -\frac{\ln \frac{c_{out}}{c_{in}}}{\ln 2} \quad \text{für } n = 1 \quad \text{bzw.} \quad \frac{t_a}{t_{1/2}} = \frac{1 - \left(\frac{c_{out}}{c_{in}}\right)^{1-n}}{1 - 2^{n-1}} \quad \text{für } n \neq 1 \quad (10)$$

wobei  $c_{out}$  die Ab- und  $c_{in}$  die Anstromkonzentration bezeichnen.



**Abb. 3:** Ermittlung von Mindest-Verweilzeiten (Abbau n-ter Ordnung)

Abb. 3 zeigt diese beiden Beziehungen in halblogarithmischer Darstellung für unterschiedliche Werte der Ordnung der Reaktionskinetik. Aus Abb. 3 läßt sich die Verweilzeit ermitteln, die erforderlich ist, um eine bestimmte Abstromkonzentration (z.B. Prüfwert) nicht zu überschreiten. Dabei wird angenommen, daß die Ordnung

der Reaktionskinetik und die Halbwertzeit aus Laborversuchen bzw. aus der Literatur bekannt sind und die Anstromkonzentration im Feld gemessen wurde. Damit liegt das Verhältnis aus Abstrom- und Anstromkonzentration fest und bildet eine Zielvorgabe für die Grundwassersanierung. Für die ermittelte Ordnung der Reaktionskinetik läßt sich das zugehörige Verhältnis aus Verweilzeit und Halbwertzeit direkt aus Abb. 3 ablesen. Hieraus kann die erforderliche Mindest-Verweilzeit berechnet werden.

Diese Vorgehensweise ist in Abb. 3 für ein Konzentrationsverhältnis von  $10^{-5}$  illustriert, d. h. das Reaktorbauwerk soll die im Anstrom vorhandene Schadstoffkonzentration um 5 Größenordnungen reduzieren. In diesem Beispiel ergibt sich für  $n = 1$  ein zugehöriges Zeitverhältnis von ca. 16,6. Dies bedeutet, daß die Verweilzeit des Schadstoffs im Reaktor der 16,6-fachen Halbwertzeit entsprechen muß, um das Sanierungsziel zu erreichen. Liegt hingegen eine Reaktion der Ordnung  $n = 0,9$  vor, so verringert sich gemäß Abb. 3 die Verweilzeit auf das 10,2-fache der Halbwertzeit.

Allgemein zeigt Abb. 3, daß die Verweilzeit bei Abnahme des logarithmierten Konzentrationsverhältnisses  $\log(c_{out}/c_{in})$  - d.h. bei einer Verschärfung des Sanierungsziels- anwächst. Dieser Zusammenhang ist allerdings nur bei Abbau erster Ordnung ( $n = 1$ ) linear. Im Fall  $n > 1$  führt eine Verkleinerung des logarithmierten Konzentrationsverhältnisses  $\log(c_{out}/c_{in})$  zu einer überproportionalen Erhöhung der Verweilzeit, im Fall  $n < 1$  zu einer überproportionalen Verringerung.

### Langmuir-Hinshelwood-Kinetik

Die Vorgehensweise aus dem vorangegangenen Abschnitt läßt sich unmittelbar auf die Langmuir-Hinshelwood-Kinetik übertragen. Für das Verhältnis aus Verweil- und Halbwertzeit ergibt sich dabei

$$\frac{t_a}{t_{1/2}} = \frac{k \left( 1 - \frac{c_{out}}{c_{in}} \right) - \ln \frac{c_{out}}{c_{in}}}{\frac{k}{2} + \ln 2} \quad (11)$$

Diese Beziehung ist in Abb. 4 für verschiedene Werte des Reaktionsparameters  $k$  halblogarithmisch dargestellt.

Zur Bestimmung des Verhältnisses aus Verweil- und Halbwertzeit, das erforderlich ist, um im *in situ*-Reaktor eine vorgegebene Verringerung der Schadstoffkonzentration zu erzielen, kann die anhand Abb. 3 bereits erläuterte Vorgehensweise direkt übernommen werden.

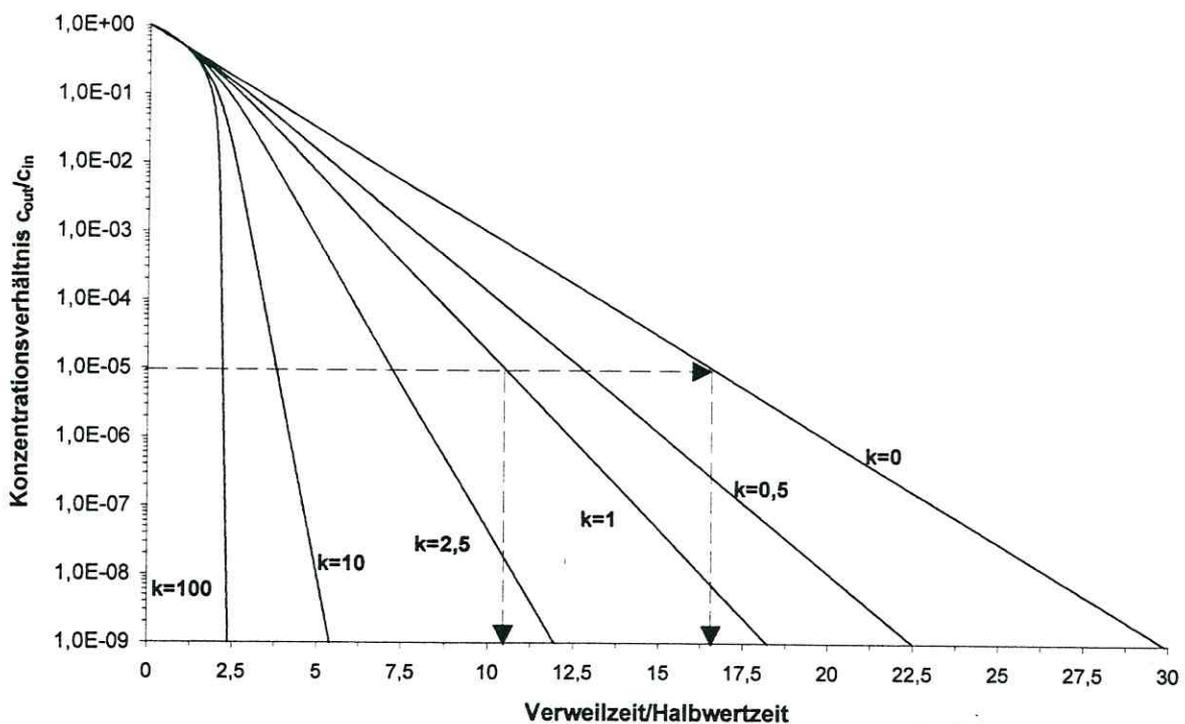


Abb. 4: Ermittlung von Mindest-Verweilzeiten (Langmuir-Hinshelwood-Kinetik)

### Zusammenfassung

Für Ab- und Umbauprozesse konnte eine Vorgehensweise entwickelt werden, die es für eine Reihe von Reaktortechnologien erlaubt, Mindestverweilzeiten abzuschätzen, die für eine geplante Verminderung der Schadstoffkonzentration im Grundwasser erforderlich sind. Die Quantifizierung der reaktiven Prozesse ist dabei sowohl mit einer Abbaukinetik  $n$ -ter Ordnung als auch mit der Langmuir-Hinshelwood-Kinetik möglich. Für beide Beschreibungsformen werden Modellgleichungen bzw. graphische Darstellungen bereitgestellt, die eine einfache Prognose der Mindest-Verweilzeiten zulassen.

Die im Rahmen dieses Projekts durchgeführten generellen Untersuchungen in bezug auf das Reaktordesign sollen im Rahmen des Projekts „Reaktiver Transport in Technischen Reaktoren“ fortgeführt und erweitert werden. Die Betrachtungen konzentrieren sich auf insgesamt fünf Reaktortypen, wobei der Vergleich der Effizienz sowohl einzelner als auch miteinander kombinierter Reaktorkomponenten von zentraler Bedeutung sein wird.

## Literatur

- [1] LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG (1996): Literaturstudie "Reaktive Wände". Teil I. pH-Redox-reaktive Wände. - Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung , Band 24.
- [2] GILLHAM R. W. & O'HANNESIN, S. F. (1994): Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron, *Ground Water* 32(6), 958-967.
- [3] SCHÜTH C. & REINHARD, M. (1998): Hydrodechlorination and hydrogenation of aromatic compounds over palladium on alumina in hydrogen-saturated water, *Applied Catalysis B: Environmental* 18, 215-221.
- [4] KOPINKE F.-D., MACKENZIE, K. & KÖHLER, R. (1997): Arbeiten zur elektrochemischen Dechlorierung von Chlorbenzen im Grundwasser.- In: Sanierungsforschung in regional kontaminierten Aquiferen.- In: WEIß, H., TEUTSCH, G. & DAUS, B. (Hrsg.): Sanierungsforschung in regional kontaminierten Aquiferen (SAFIRA) - Bericht zur Machbarkeitsstudie für den Modellstandort Bitterfeld, UFZ-Bericht 27/1997, ISSN 0948-9452, Januar 1998, Leipzig, 141-150.
- [5] BORDEN R.C. & BEDIENT, P. B. (1986): Transport of dissolved hydrocarbons influenced by oxygen-limited biodegradation - 1. Theoretical development. - *Water Resour. Res.* 22(13), 1973-1982.
- [6] SCHÄFER, W. (1992): Numerische Modellierung mikrobiell beeinflusster Stofftransportvorgänge im Grundwasser. - Schriftenreihe gwf Wasser Abwasser, Band 23, Oldenbourg Verlag, München.
- [7] PRESS W. H., TEUKOLSKY, S. A., VETTERLING, W. T. & FLANNERY, B. P. (1992): *Numerical Recipes in FORTRAN - The art of scientific computing.* - Cambridge University Press, 2<sup>nd</sup> ed.
- [8] KUMMER, N.-A. (1998): Hydrodehalogenierung und Hydrierung von (Chlor-) Kohlenwasserstoffverbindungen an verschiedenen Edelmetallkatalysatoren in wäßriger Lösung. - Diplomarbeit am Lehrstuhl für Angewandte Geologie und am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen (unveröffentlicht).
- [9] LEVENSPIEL, O. (1996): *The chemical reactor omnibook.* OSU Book Stores Inc., Corvallis.

### 3.4 Simulating the Migration of Biodegradable Contaminants

D. READ

*Enterpris Ltd., Philip Lyle Building, University of Reading, Whiteknights, Reading RG6 6BX, United Kingdom*

#### Introduction

The overall aim of the SAFIRA (**SA**nierungs-**F**orschung **I**n **R**eional kontaminierten **A**quiferen) Project, is to design and operate, for demonstration purposes, *in situ* reactors for site decontamination in the Bitterfeld/Wolfen district, Sachsen-Anhalt. An area of 25 km<sup>2</sup>, representing some 200 million m<sup>3</sup>, is affected, the contamination comprising a complex mixture of halogenated hydrocarbons, including high levels of c-DCE (> 100 ppm), TCE (> 10 ppm) and chlorobenzene (> 50 ppm). Vinyl chloride, perchloroethene and benzene, itself, are also widespread. Detailed chemical and hydrogeological investigations have revealed a clear stratification in which the local lignite horizons (Figure 1) exert an important control [1]. It is noteworthy that, whereas chlorinated aromatics tend to reside above the lignite, highest concentrations of the aliphatics are found within the seam, itself. This and the wide variation in hydrogeologic properties between the lignite horizon and the adjacent aquifers have important implications for predictive simulation and, ultimately, remediation of the groundwater zone.

The most important feature in developing a remediation strategy is to first assess the effectiveness of the indigenous microbial population with respect to the particular contaminant suite. 'Natural attenuation' may proceed via aerobic co-oxidation, anaerobic dechlorination or co-metabolism depending on the ambient conditions together with the bacteria, enzyme and substrate combinations. As a result of the SAFIRA study, there is now a wealth of experimental data from which a number of trends can be discerned. Numerical models are now required in order to extrapolate these observations to the appropriate spatial and temporal scales.

As a first step towards developing the necessary methodologies and tools, a review was carried out of the status of reactive transport modelling, focusing on chemical and biodegradation issues [2]. Specific objectives included establishing the current state of the art with respect to:

- numerical analysis of contaminant movement in heterogeneous porous media
- mechanistic treatment of biodegradation for persistent chlorinated hydrocarbons
- methodologies for optimising the design of *in situ* remediation measures

This chapter briefly summarises the findings of the review.

SafBit 2/96

relative Empfindlichkeiten

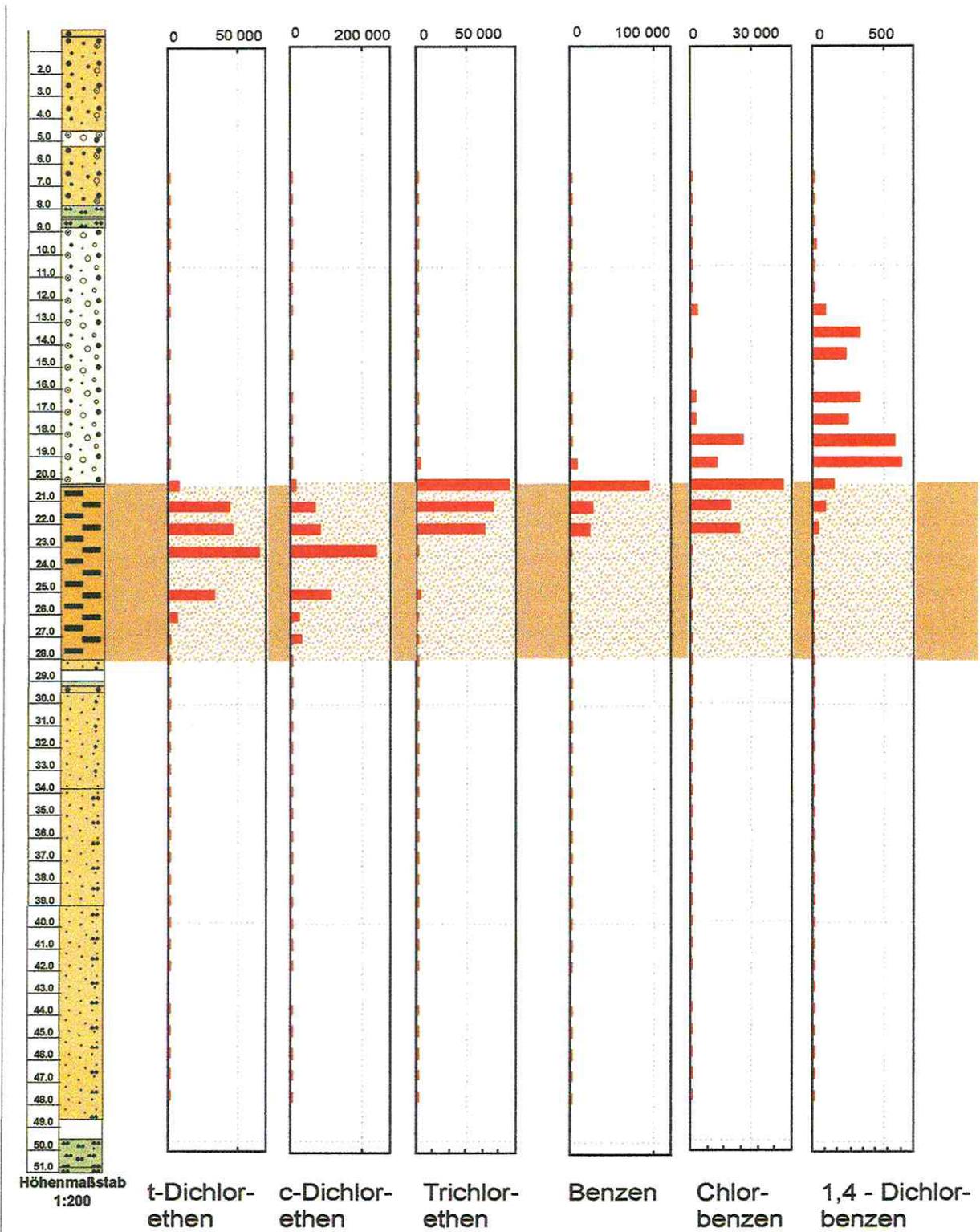


Figure 1: Contaminants extracted from the aquifer material [1, page 75]

## Simulating Chemical Transport

### Summary of Current Status

Simulating reactive transport of water-borne contaminants requires an adequate understanding of chemical, biological and hydrogeological processes acting in tandem. The dominant chemical factors likely to influence migration are; speciation in the aqueous phase, precipitation and dissolution, sorption/exchange and diffusion in response to chemical gradients. Microbial processes may act to catalyse abiotic reactions or modify the reaction pathways themselves. To the above must be added dispersion and flocculation of colloids (inorganic, organic, biota). An outline of current approaches to modelling such systems is included in [2].

Mathematical representation of the transport of solutes by advection, diffusion and kinematic dispersion is governed by the conservation of mass, energy and charge. The tools available were evaluated within the CHEMVAL Projects [3]. The overwhelming majority simulate chemical systems at equilibrium subjected to a constant velocity flow in one or, rarely, two dimensions. Two distinct protocols for coupling chemical reactions to transport equations have been followed. The direct or 'one-step' method [e.g. 4] involves solving mass action equations representing the chemical system and transport terms simultaneously, which restrict it to relatively simple chemical transport problems in one-dimension. Attempts to extend one-step models by incorporating reaction kinetics [e.g. 5] have largely been abandoned. By contrast, the indirect or two-step method [e.g. 6] employs discrete chemical and non-reactive transport modules, iterating between these to 'move' the evolving solution in space and time. This approach, though less rigorous, is inherently more flexible and, in principle, can be extended to highly complex chemical systems and transport pathways. For these reasons, two-step methods have gained increasing currency in recent years and are believed to offer the best prospects for advanced applications.

Evidence that particles in the colloid size range (1 - 1000 nm) are mobile in ground-water systems has increased steadily in the last decade [e.g. 7]. Transport equations for colloids may be sub-divided conveniently into three categories; hydrodynamic - dispersion, random walk and population balance models. The former operates by analogy with aqueous solutes, lends itself well to comparison of colloid and aqueous tracer breakthrough [e.g. 8] and is the method most commonly employed by workers in the field. Random walk models avoid the need to perform a mass balance on colloids by the use of statistical theory. They are used less commonly nowadays, since though they may adequately represent the thermal motion of ultra-fine particulates, they do not normally treat surface interactions in a mechanistic way. Population balance models are based on a number continuity equation which accounts for particle growth along a colloid size axis. Colloid charge or any other

property may be modelled by simply adding the appropriate axis. This type of model has been applied to colloidal transport of radionuclides [e.g. 9] with a reasonable degree of success.

At this level, the above approaches do not differentiate between colloids of different origin and may be applied to inorganic, organic or biological particles; the latter including bacterial species themselves and biopolymeric material arising from microbial cell lysis. Numerous algorithms have been used to solve colloid transport equations. These include analytical solutions to simple dispersion-filtration problems, finite difference, finite element and network models. The method of characteristics has also been employed to solve for colloid filtration processes and incorporated into the TRACR3D code [10].

The simulation of NAPL-contaminated sites depends upon solving a large number of strongly coupled and highly non-linear equations describing multi-phase (aqueous, non-aqueous, gas) flow and multi-component (organic mixtures) transport. The latter is subject to differential diffusion, advection, phase (e.g. volatilisation) and compositional (degradation) changes. The most extensively documented and widely used suite of codes is that based on TOUGH2 [11] which includes STMVOC and its derivative T2VOC. The latter, specifically designed for simulating the transport of organic contaminants in multiphase systems, has been coupled to ITOUGH2 as an aid to optimising remediation strategies.

#### Applicability to SAFIRA

Essential requirements for performing realistic simulations of organically contaminated sub-surface media are detailed characterisation of the waste, information on degradation pathways and an understanding of aquifer properties. The first requirement is very well met in the SAFIRA Project as a detailed inventory of the wastes has already been obtained. However, the analyses point to a complex assemblage of organics [1] and, thus, interactions within the waste suite cannot be ignored. Consequently, the inventory must be regarded as evolving with time.

The contamination is known to cover a very large area but is highly stratified with limited vertical mixing (Figure 1). The areal distribution of individual contaminants is difficult to constrain but the total inventory is likely to be less critical to the success of passive remediation than the source term available to flushing water. The latter will depend upon the solubility or partitioning of each pollutant, affinity for surfaces and, with time, natural attenuation (biodegradation). Solubility and water-solvent partitioning constants are available in the literature for the majority of organic pollutants present. Dissolved solvent concentrations in groundwater are often assumed to be governed by RAOULT's Law where the maximum concentration or 'effective solubility'

of a component is a function of its solubility as a pure phase and its mole fraction in the mixture. Establishing the equilibrium partitioning of organic compounds in this way will only be valid if source release is rapid relative to groundwater flow. Under such circumstances, a local equilibrium assumption (LEA) may be said to apply. As reported by WEIB *et al.*, [1], the lignite is both an important sink and source for contaminants. The LEA assumption is much less likely to hold true in the high permeability units overlying the lignite, where much of the contamination resides, than in the lignite itself. Variable source term models are required, therefore, allowing close coupling to changes in the water flow field. Further, given the large variation in measured permeability between the lignite and gravel units, multiple porosity models will be required and should be capable of simulating channelised flow.

Not all of the pollutants present in the Bitterfeld area can be treated as tracers. The more hydrophobic compounds, such as TCE, may exhibit almost conservative behaviour, in which case a detailed understanding of flow paths assumes greater importance than surface interactions. Other compounds, however, for example dichlorobenzene, may be strongly sorbed. In such cases, the kinetics of desorption are critical.

Zones of hydraulic stagnation may contain appreciable quantities of pollutants which are subject to release as flow conditions change. Therefore, the need for non-steady state solutions is evident. This limits the number of extant transport models which may be considered applicable to SAFIRA. In addition to TOUGH2 [11], VapourT, a finite element code which has been optimised for parallel computations [12] is worth investigating further.

Outside the nuclear sphere, biodegradation is the only means by which the contaminant mass may be reduced, as opposed to merely redistributed. Recently, however, it has been recognised that the agents of degradation may themselves facilitate migration. ZYSSET *et al.*, [13] provide a review of microbially-mediated transport models, the majority of which are restricted to one-dimension. As examples of current thinking, CORAPCIOGLU and KIM [14] discuss the potential for transport by bacterial colloids and SAIERS and HORNBERGER [15] outline a model for simulating bacteria-facilitated movement of DDT. Approaches to modelling biodegradation are discussed in the next section.

## Modelling Biodegradation

### Metabolic Biodegradation

Biodegradation models have been variously categorised in terms of the conditions under which they are thought to operate *i.e.* 'aerobic' versus 'anaerobic', the contaminants considered, (*e.g.* BTEX, PAH etc.), the modelling assumptions made or the mechanisms operating; principally whether the contaminants are actively metabolised by bacteria or broken down adventitiously by co-metabolic processes. Irrespective of conditions or contaminant(s), the overwhelming majority of extant biodegradation models start from a set of common assumptions which include the need for a source of carbon (substrate for reproduction), nutrients, such as nitrogen and phosphorus, electron acceptors (mainly oxygen, nitrate, sulphate) and appropriate conditions for bacterial growth (pH, temperature etc.)

In its strictest sense, bioremediation refers to the *productive* use of biodegradative processes to remove or detoxify pollutants. Where the degradation pathways are well understood, these processes can be predicted mathematically and controlled, at least in surface bioreactors. Generally, the most effective biodegradation of hydrocarbon compounds is mediated by aerobic bacteria. More recently, it has become apparent that anaerobic processes can also be effective given the appropriate conditions and, further, that bulk aerobic conditions in the near surface do not necessarily exclude the possibility of anaerobic degradation occurring at the microscopic level [*e.g.* 16].

In deeper groundwaters, anaerobic microorganisms are believed to offer considerable potential for the reductive dehalogenation of aromatic compounds. This is of relevance to SAFIRA as concentrations of chlorobenzenes (CB's) are high in the Bitterfeld region, monochlorobenzene (MCB) being the most prevalent. Levels of this compound exceed  $50 \text{ mg/dm}^3$  with 1,2- and 1,4-dichlorobenzene present at lower concentrations [1]. The possible fate of CB's in the subsurface includes volatilisation, abiotic and biological degradation. Less chlorinated compounds are characterised by higher vapour pressures, HENRY's Constants and solubilities whereas the more chlorinated members tend to bind strongly to solid particles. Desorption and subsequent degradation occurs fairly readily under aerobic conditions, via hydroxylation to chlorocatechol and, possibly, anaerobically via reductive dehalogenation. Modelling the breakdown is far from straightforward, however, particularly if a mixed anaerobic-aerobic process is deployed to take advantage of the more rapid aerobic degradation of lightly halogenated or dehalogenated intermediaries. The following approaches have been applied:

Instantaneous reactions. Where the rate of reaction is fast relative to groundwater velocity, local equilibrium may be assumed and simple

relationships employed to describe the fate of the contaminant plume. Such models are unlikely to hold true in the SAFIRA situation as groundwater flow in the main aquifer units is known to be fast [1].

First order decay. Biodegradation is treated in a manner analogous to radioactive decay [e.g 17]. The majority of experimental attenuation curves described in WEIB *et al.* [1] do not approximate to this type of relationship.

Monod kinetics. This describes the growth of bacterial cultures as a function of a limiting nutrient [18]. The method is the most widely used at present but, in all cases, the approach is purely empirical. Monod kinetics may be used with modification to describe both metabolic and co-metabolic breakdown, as discussed in the next section.

Michaelis-Menton kinetics. This is employed when the substrate is not regarded as a critical control on reaction progress [19]. Michaelis-Menton (M-M) based analysis is the most complex of those listed here and has the most demanding data requirements.

A number of hybrid modelling approaches have been invoked which utilise two or more of the above. For example, BIOPLUME III, which offers a choice of model at different points along a given biodegradation pathway [20].

Chlorinated aliphatic compounds, including the dichloroethenes (DCE) and trichloroethene (TCE), are among the most important contaminants at the SAFIRA study site. Partially chlorinated alkenes appear to be more susceptible to aerobic treatment whereas perchlorinated alkanes and alkenes are best degraded anaerobically. However, attempts to discover bacteria that metabolise the most prevalent contaminant, TCE, as a carbon and energy source have been unsuccessful. For this reason, emphasis in recent years has been devoted to co-metabolism, as discussed below.

#### Co-metabolic biodegradation

Co-metabolism describes the processes by which micro-organisms growing on one compound (primary substrate) produce an enzyme capable of fortuitously transforming another compound from which they cannot obtain energy for growth [21]. TCE is one of the most important contaminants which appears not to be used as a primary energy source for bacterial metabolism but which may be destroyed through co-metabolism under a wide variety of aerobic and anaerobic conditions. Different substrates including methane and toluene can induce oxygenase enzymes to convert TCE to TCE epoxide. The latter spontaneously degrades chemically to products that can be mineralised by microbes [22].

The difficulties in modelling metabolic breakdown are compounded in the case of co-metabolism since not only are the processes 'fortuitous' but also because they depend, by definition, on waste interactions. Thus, the addition of toluene, for example, may promote the co-metabolic decomposition of chlorinated aliphatics [22] but, equally, the presence of non-growth substrate may inhibit the metabolic degradation of the growth substrate itself. The result is a decrease of bacterial growth. Consequently, co-metabolism may be regarded as an inherently unsustainable process.

An ambitious kinetic co-metabolism model has been proposed by ELY *et al.*, [21]. Tested successfully against TCE degradation experiments, it was developed further in order to quantify the effects of different non-growth substrates on cells during co-metabolism. Unlike most M-M and Monod enzyme kinetics models it allows the specific activity of cells to vary. As with all such models, however, estimation and verification of parameters is system-specific and tracking the various feedback effects is difficult.

Other less complex models of competitive inhibition have been derived [e.g. 23] which, nevertheless, appear to describe the systems observed. The reality may be that various models may be used to retrospectively fit experimental results but few, if any, provide a genuine predictive capability.

Although there is no universally accepted methodology for modelling microbial systems, possibilities exist using experience from several different fields. The physical and chemical properties that are essential for modelling bioremediation of organic pollutants have already been compiled [e.g. 24]. In view of the fact that no site dataset will ever be complete, however, there will inevitably be a need for data estimation techniques [2].

## Methodology

In order to predict the rate of contaminant degradation and evolution of the plume, a SAFIRA model requires *de minimis*:

- adequate characterisation of the waste
- information on the dominant degradation pathways and rates
- a detailed understanding of aquifer properties.

The functional requirements of a SAFIRA transport tool are reasonably clear owing to the thoroughness of the pilot study [1]. The fact that the inventory and source term are not constant but evolve with time will need to be incorporated in the model. Extant approaches to simulating both metabolic and co-metabolic biodegradation are summarised in [2], from which the difficulty of simulating the transport of a complex

contaminant suite is apparent. Further, channelling through zones of enhanced conductivity together with the known stratification of the organics may well make the use of a three-dimensional solution unavoidable.

Whereas a number of the key components of a transport model suitable for SAFIRA exist, there is no bespoke model that would satisfy all requirements. The majority of groundwater codes were designed for purely aqueous flow together with transport of inorganic pollutants. They do not normally treat biodegradation. Conversely, models designed to simulate biodegradation tend to be empirical and are not readily transferable to different sites or systems.

It is suggested, therefore, that model development should concentrate initially on two representative compounds, one aliphatic the other aromatic, rather than the entire contaminant suite. TCE is extremely persistent and could be employed as a 'conservative' tracer against which to benchmark the degradation of another important pollutant, such as monochlorobenzene (MCB). Levels of both compounds are high in the Bitterfeld region but their distribution in vertical section is not the same. TCE is largely confined to the upper part of the lignite horizon whereas MCB straddles the interface between the lignite and the overlying sediments (Figure 1). Thus, a stepwise modelling programme could be envisaged as follows:

- i) Characterisation of flow hydraulics in a zone encompassing the postulated development of the contaminant plume.
- ii) Calibration of TCE movement against the water flow model.
- iii) Benchmarking of MCB transport against TCE, assuming the latter approximates to an 'ideal tracer'. Differentials may then be interpreted in terms of degradative loss and verified by consideration of the accompanying growth in concentrations of products.
- iv) Development of a mechanistic model of MCB breakdown.
- v) Consideration of parameter uncertainty, sensitivity studies and the possible effects of waste interaction.
- vi) Examination of role played by the lignite horizon.
- vii) Integration of the above with the results of complementary field, laboratory and modelling activities in order to guide design of the *in situ* remediation apparatus. This would include deriving alternative scenarios for future site evolution together with optimisation studies.

The SAFIRA Project affords an unique opportunity to develop models of biodegradation/natural attenuation and to test them at realistic scales. The results are likely to be of value well beyond the confines of the site chosen for the pilot study.

## References

- [1] WEIß, H., TEUTSCH, G. and DAUS, B. (1997). Sanierungsforschung in regional kontaminierten Aquiferen (SAFIRA). UFZ Bericht 27/1997, ISSN 0948-9452
- [2] READ, D. (1998). SAFIRA Project. Report on Transport Modelling. Internal SAFIRA Report.
- [3] READ, D. and FALCK, W.E. (1996). CHEMVAL2: A Co-ordinated Research Initiative for Evaluating and Enhancing Chemical Models in Radiological Risk Assessment: Final Report. CEC Report EUR 16648.
- [4] CARNAHAN, C.L. (1987). Simulation of Uranium Transport with Variable Temperature and Oxidation Potential: The Computer Program THCC. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 84: 713-721.
- [5] MACQUARRIE, K.T.B., SUDICKY, E.A. and FRIND, E.O. (1990). Simulation of Biodegradable Organic Contaminants in Groundwater. 1. Numerical Formulation in Principal Directions. Water Resour. Res., 26: 207-222.
- [6] YEY, G.T.(1994). User's Manual for LEHGC: A Lagrangian-Eulerian Finite Element Model of HydroGeoChemical Transport through Saturated-Unsaturated Media - Version 1.0. Sandia National Laboratories Report SAND93-7081.
- [7] JOHNSON, P.R. and ELIMELECH, M. (1995). Dynamics of Colloid Deposition in Porous Media: Blocking Based on Random Sequential Adsorption. Langmuir, 11: 801-812.
- [8] GRINDROD, P., EDWARDS, M.S., HIGGO, J.J.W. and WILLIAMS, G.M. (1996). Analysis of Colloid and Tracer Breakthrough Curves. J. Contam. Hydrol., 21: 243-253.
- [9] TRAVIS, B.J. and NUTTALL, H.E. (1985). A Transport Code for Radiocolloid Migration with an Assessment of an Actual Low Level Waste Site. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 44: 969-976.
- [10] TRAVIS, B.J. (1984). TRACR3D. A Model of Flow and Transport in Porous/Fractured Media. LANL Report LA-9667-MS.
- [11] PRUESS, K. (1991). TOUGH2 - A General Purpose Numerical Simulator for Multiphase Fluid and Heat Flow. LBL Report LBL-29400.
- [12] ZHANG, H. and SCHWARZ, F.W. (1995). Multispecies Contaminant Plumes in Variable Density Flow Systems. Water Resour. Res., 31: 837-847.
- [13] ZYSSET, A., STAUFFER, F. and DRACOS, T. (1994). Modelling of Reactive Groundwater Transport Governed by Biodegradation. Water Resour. Res., 30: 2423-2434.
- [14] CORAPCIOGLU, M.Y. and KIM, S. (1995). Modelling Facilitated Contaminant Transport by Mobile Bacteria. Water Resour. Res., 31: 2639-2647.
- [15] SAIERS, J.E. and HORNBERGER, G.M. (1996). Modelling Bacteria Facilitated Transport of DDT. Water Resour. Res., 32: 1455-1459.
- [16] ENZIEN, M.V., PICARDAL, F., HAZEN, T.C., ARNOLD, R.G. and FLIERMANS, C.B. (1994). Reductive Dechlorination of Trichloroethylene and Tetrachloroethylene under Aerobic Conditions in a Sediment Column. Appl. Environ Microbiol., 60: 2200-2204.

- [17] ZHENG, C. (1992). MT3D: A Modular Three-dimensional Transport Model. Version 1.5. Documentation and Users Guide. S. S. Papadopoulos and Associates.
- [18] SUDICKY E.A. and MACQUARRIE, K.T.B. (1989). Behaviour of Biodegradable Organic Contaminants in Random Stationary Hydraulic Conductivity Fields. Proc. Symp. 'Contaminant Transport in Groundwater.' Stuttgart, April, 1989.
- [19] KINRED, J.S. and CELIA, M.A. (1989). Contaminant Transport and Biodegradation. 2. Conceptual Model and Test Simulations. Water Resour. Res. 25: 1149-1159.
- [20] RIFAI, H.S., NEWELL, C.J., MILLER, R.N., TAFFINDER, S. and ROUNSAVILLE, M. (1995). Simulation of Natural Attenuation with Multiple Electron Acceptors. In: 'Intrinsic Bioremediation.' HINCHEE, R.E., WILSON, J.T. and DOWNEY, D.C. (Eds.). Battelle Press.
- [21] ELY, R.L., WILLIAMSON, K.J., HYMAN, M.R. and ARP, D.J. (1997). Co-metabolism of Chlorinated Solvents by Nitrifying Bacteria: Kinetics, Substrate Interactions, Toxicity Effects and Bacterial Response. Biotechnol. Bioeng., 54: 520-534.
- [22] HOPKINS, G.D., MUNAKATA, J., SEMIPRINI, L. and MCCARTY, P.L. (1993). Trichloroethylene Concentration Effects on Pilot Field-Scale In-Situ Groundwater Bioremediation by Phenol Oxidizing Microorganisms. Environ. Sci Technol., 27: 2542-2547.
- [23] SEMIPRINI, L., HOPKINS, G.D., ROBERTS, P.V. GRBIC-GALIC, D. and MCCARTY, P.L. (1991). A Field Evaluation of In-Situ Biodegradation of Chlorinated Ethenes: Part 3, Studies in Competitive Inhibition. Groundwater, 29: 239-250.
- [24] ECKENFELDER, W.W. JR. and NORRIS, R.D. (1993) Applicability of Biological Processes for Treatment of Soils. In 'Emerging Technologies in Hazardous Waste Management III'. TEDDER, D.W. and POHLAND, F.G. (Eds.). ACS Symp. Ser. 518.

## 4 Untersuchungen zum Schadstoffabbau

### 4.1 Die Mobile Testeinheit

B. FEIST

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Projektbereich Industrie- und Bergbaufolgelandschaften, Permoserstraße 15, 04318 Leipzig

Die Mobile Testeinheit (Abbildung 1), als „Fenster im Aquifer“ konzipiert, bietet die Möglichkeit, parallel 5 Verfahren zur Grundwassersanierung im halbertechnischen Maßstab zu erproben. Die Versuche werden in Säulen durchgeföhrt, wobei die Standardsäulen aus Edelstahl über eine Länge von 1 m und einen Durchmesser von 0,1 m bzw. 0,3 m verfügen. Um die Abbauvorgänge unter möglichst realitätsnahen Bedingungen zu testen, wird die gesamte Anlage klimatisiert und die anaeroben Bedingungen im Grundwasser aufrecht erhalten. Eine Pumpe fördert aus einer Grundwassermeßstelle aus ca. 20 m Teufe kontinuierlich 5 bis 10 l/h Grundwasser in den Vorratsbehälter der Anlage.

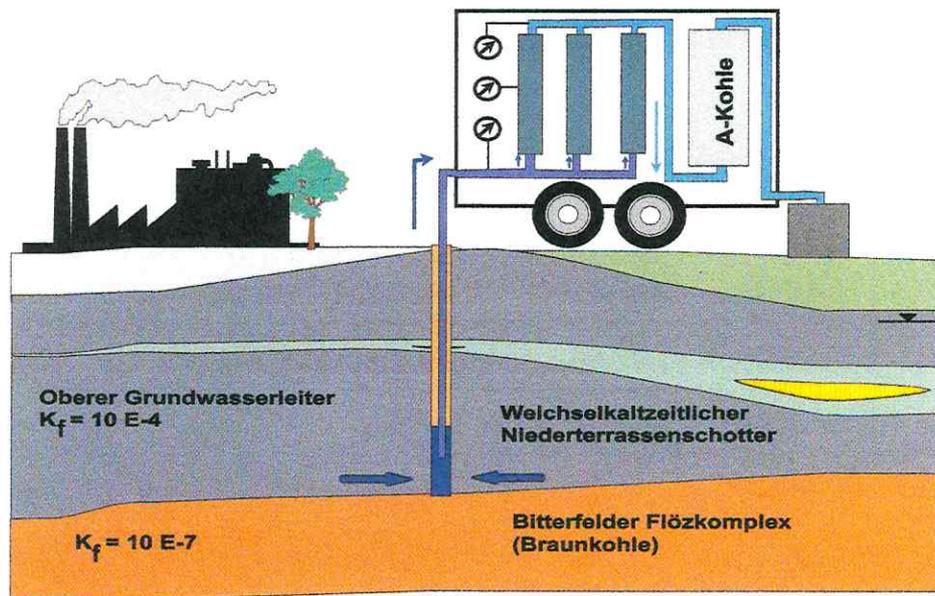


Abb. 1: Skizze der mobilen Testeinheit (nicht maßstäblich)

Die Fördermenge liegt über dem für den Betrieb der Versuchssäulen notwendigen Volumen, so daß durch einen ständigen Überlauf längere Verweilzeiten des Wassers in dem Vorratsbehälter vermieden werden. Aus dem Vorratsbehälter werden über Dosierpumpen die Versuchssäulen und die Apparaturen zur Messung von Sauer-

stoff, pH, Leitfähigkeit und Redoxpotential mit schadstoffbelastetem Grundwasser versorgt. Alles in der Anlage anfallende Abwasser wird in einem Sammelbehälter aufgefangen und über einen Aktivkohlefilter geleitet.

Die Mobile Testeinheit wurde Anfang März 1998 auf dem Standort in Bitterfeld aufgestellt und in Betrieb genommen. Das Grundwasser für die in der Anlage durchzuführenden Versuche wird aus der Grundwassermeßstelle Saf Bit 7/97 (Filterstrecke 20 m bis 21 m) gefördert.

Nach einem zweiwöchigen Probebetrieb der Mobilien Testeinheit ohne die Versuchssäulen wurden diese ab der 12. Kalenderwoche nacheinander zugeschaltet. Die Werte für pH und Leitfähigkeit stabilisierten sich wenige Stunden nach Einschalten der Anlage. Der pH-Wert des Grundwassers liegt zwischen 6,4 und 6,8, das Redoxpotential bei ca. -180 mV und die Leitfähigkeit zwischen 2,0 mS/cm und 2,2 mS/cm. Der Sauerstoffgehalt lag nach einer Woche konstant unter 10 µg/l. Die Konzentration an Chlorbenzen (Hauptkontaminant), die in den ersten beiden Wochen täglich einmal bestimmt wurde, wies in diesem Zeitraum bei einem Mittel von 39 mg/l geringe Schwankungen auf.

Die zeitliche Belegung der fünf Plätze für die Dekontaminationsversuche ist in der Tabelle 1 zusammengefaßt. Beschreibungen über Aufbau und Art der durchgeführten Versuche sind den jeweiligen Kapiteln zu entnehmen.

**Tabelle 1:** Belegung der Versuchsplätze in der Mobilien Testeinheit

| Säulenplatz<br>Nr. | durchgeführte Versuche |          |                         |             |
|--------------------|------------------------|----------|-------------------------|-------------|
|                    | Beginn                 | Ende     | Kurzbezeichnung         | siehe       |
| 1                  | 19.03.98               | 16.07.98 | sonochemischer Abbau    | Kapitel 4.2 |
| 1                  | 16.07.98               | 25.01.99 | Pt-Zeolithe             | Kapitel 4.3 |
| 2                  | 18.03.98               | -        | elektrochemischer Abbau | Kapitel 4.1 |
| 3                  | 26.03.98               | -        | autochthone Bakterien   | Kapitel 4.5 |
| 4                  | 18.03.98               | 19.11.98 | Aktivkohleadsorption    | Kapitel 4.4 |
| 4                  | 20.11.98               | 08.12.98 | Braunkohleadsorption    |             |
| 5                  | 31.03.98               | -        | Referenzsäule           | Kapitel 4.6 |

Die Probenahme für die zentral durchgeführte Analytik erfolgte einmal wöchentlich. Es wurden der Auslauf aller Versuchssäulen und der Zulauf des Vorratsbehälters der

Anlage beprobt. Bei Bedarf werden durch die Säulenbetreiber weitere Proben für eigene Untersuchungen genommen.

Die Werte des Zulaufes in dem Vorratsbehälter weisen für die Konzentration des Chlorbenzens (Hauptkontaminant) relativ hohe Schwankungen auf. Sie reichen von 15 mg/l bis 45 mg/l, wobei der Mittelwert der Belastung bei 27 mg/l liegt. Eine grafische Darstellung der Chlorbenzenwerte ist in Abbildung 2 zu sehen.

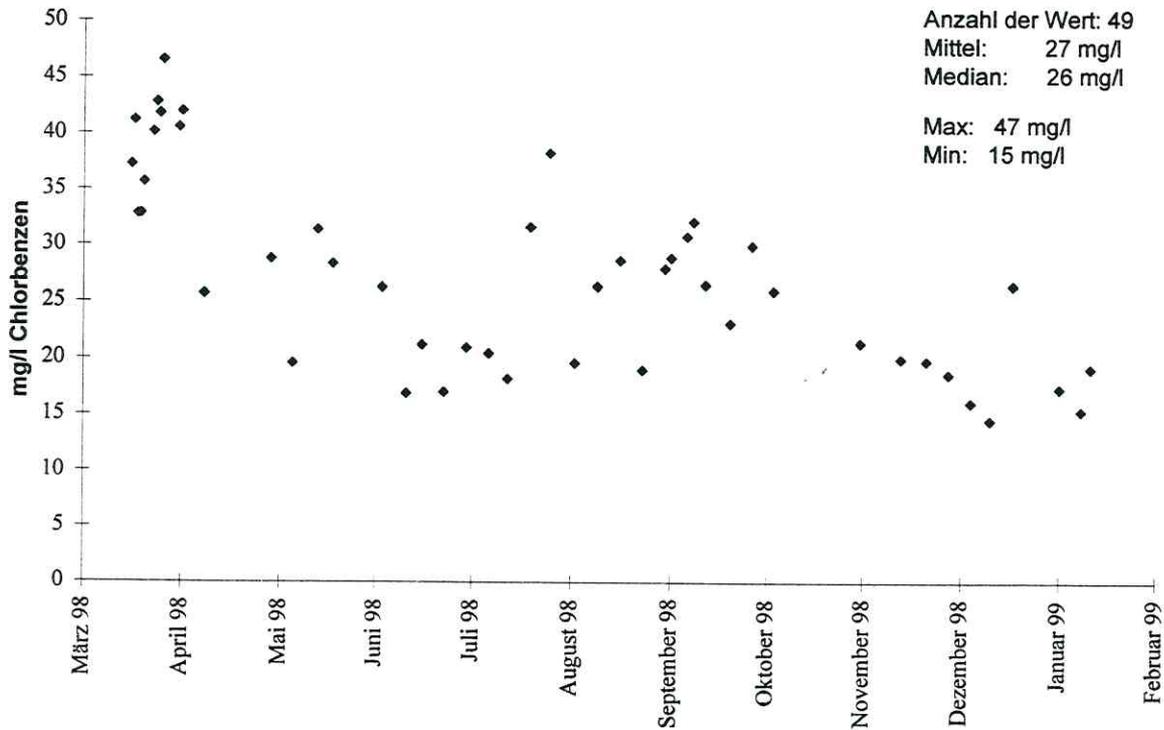


Abb. 1: Chlorbenzenkonzentrationen im Zulauf

## 4.2 Untersuchungen zur elektrochemisch-katalytischen Dehalogenierung in der mobilen Testeinheit

R. KÖHLER, F.-D. KOPINKE, K. MACKENZIE, U. ROLAND

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Sektion Sanierungsforschung, Permoserstraße 15, 04318 Leipzig

In Laborversuchen war eindeutig gezeigt worden, daß Chlorbenzol rein elektrochemisch nicht, aber an Palladiumkontakten reduktiv mit Wasserstoff vollständig dechloriert werden kann. Diese Hydrodechlorierung konnte sowohl unter Nutzung von extern zugeführtem als auch mit elektrochemisch *in situ* erzeugtem Wasserstoff nachgewiesen werden.



Die Erfahrungen, die bei der erfolgreichen Reduktion von Chlorbenzol in einem 20 l-Reaktor unter Laborbedingungen gesammelt wurden, dienten als Grundlage für die Erprobung des Moduls unter Feldbedingungen in der mobilen Testeinheit in Bitterfeld.

### Apparatetechnik

Als Ausgangsbasis für unseren Reaktor diente eine Zelle des Elektrolysesystems der Modulreihe ER der Firma *enViro-cell* (Oberursel). Der Reaktor (vgl. Abb. 1) ist als Durchflußreaktor ausgelegt, wobei das Grundwasser den Anoden- und Katodenraum nacheinander passiert. Die Trennung von Anoden- und Katodenraum ist durch ein Diaphragma aus geschäumtem PE realisiert, das elektrisch und hydraulisch durchlässig ist. Das Grundwasser durchströmt den Anodenraum vertikal von unten nach oben, wobei zwischen der Anode ( $\text{RuO}_2$  auf Ti) und der Katode ein Strom fließt und Wasserelektrolyse stattfindet. Um die gewünschte Strömung durch den Reaktor sicherzustellen, wurde das Diaphragma in seiner oberen Hälfte durch eine Teflonumwicklung abgedichtet. Das Wasser wird während der Anodenraumpassage mit Sauerstoff angereichert. Um den Anteil an parasitärem Stromfluß durch Reduktion von Sauerstoff im Katodenraum gering zu halten, ist zwischen Anoden- und Katodenraum eine Entgasungsvorrichtung eingebaut, die gasförmigen Sauerstoff ableitet. Nur gelöster Sauerstoff gelangt in den Katodenraum.

Der Katodenraum wird ebenfalls vertikal von unten nach oben durchströmt. Die dreidimensionale Katode besteht aus einem Edelstahlstab, umgeben von einer Mischung aus Elektrographit und Eisenspänen. Diese Eisenspäne wurden der Elektrographitschüttung als 'Vorsichtsmaßnahme' beigemischt, um eventuell den mit

dem Grundwasserstrom transportierten oder im Katodenraum entstehenden Schwefelwasserstoff zu binden. Die Katode dient vorrangig der Wasserstofferzeugung. Jedoch können reaktive, aliphatische CKWs hier bereits reduktiv dechloriert werden. Die Elektrographitschüttung füllt ca.  $\frac{2}{3}$  des Katodenraumes aus. Auf der Katode lagert als Trennschicht eine ca. 3 cm starke Schicht aus Glaskugeln. Im oberen Drittel des Katodenraumes befindet sich eine Schüttung von 700 g palladierter Aktivkohle (0,5 Ma% Pd, Degussa AG, Frankfurt; im folgenden Palladiumkontakt genannt). An diesem Palladiumkontakt (3,5 g Pd) wird der aus dem Katodenraum aufsteigende, elektrolytisch erzeugte Wasserstoff zur reduktiven Dechlorierung verwendet. Das Grundwasser verläßt den Reaktor am Katodenraumauslaß mit einer Restbeladung an gelösten Gasen (Wasserstoff und Sauerstoff) und chlorfreien Kohlenwasserstoffen.

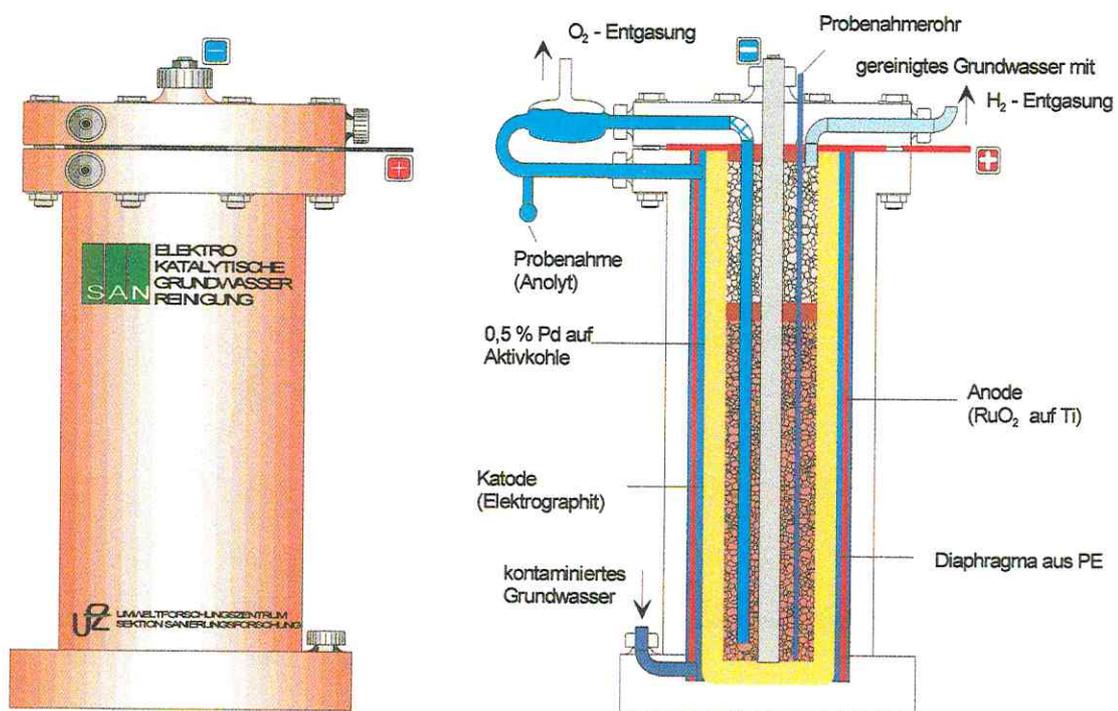


Abb. 1: Elektrokatalytischer Reaktor zur reduktiven Dechlorierung von Chlorbenzol

Die bisherige Betriebsdauer des Reaktors muß in mehrere Abschnitte unterteilt werden, da während des Betriebs einige Änderungen am apparativen Aufbau vorgenommen wurden: Der untere, elektrochemisch aktive Teil des PE-Diaphragmas wurde mit einer Kationenaustauschermembran (Nafion 450) beschichtet. Außerdem wurde die gesamte Katodenraumschüttung erneuert, wobei auf eine Eisenmischung zum Elektrographit verzichtet wurde.

## Erste Versuchsperiode (1. bis 63. Versuchstag)

### Feldbetrieb

Am 9. März 1998 wurde der Reaktor mit einem Grundwasservolumenstrom von 1,28 l/h und einer Stromstärke von 1 A (Zellspannung 5 V) in Betrieb genommen. Dies entspricht einer mittleren Verweilzeit des Grundwassers in der Kontaktschicht ( $\rho_{\text{Schüttung}} = 0,33 \text{ kg/l}$ ,  $\varepsilon \approx 0,75$ ) von ca. 75 min oder einer Kontaktbelastung von 0,6 v/vh. Die routinemäßig gemessenen Konzentrationsverläufe für Chlorbenzol und Benzol (Sektion Analytik des UFZ, Dr. Popp) vom 1. bis 180. Versuchstag sind in Abb. 2 dargestellt.

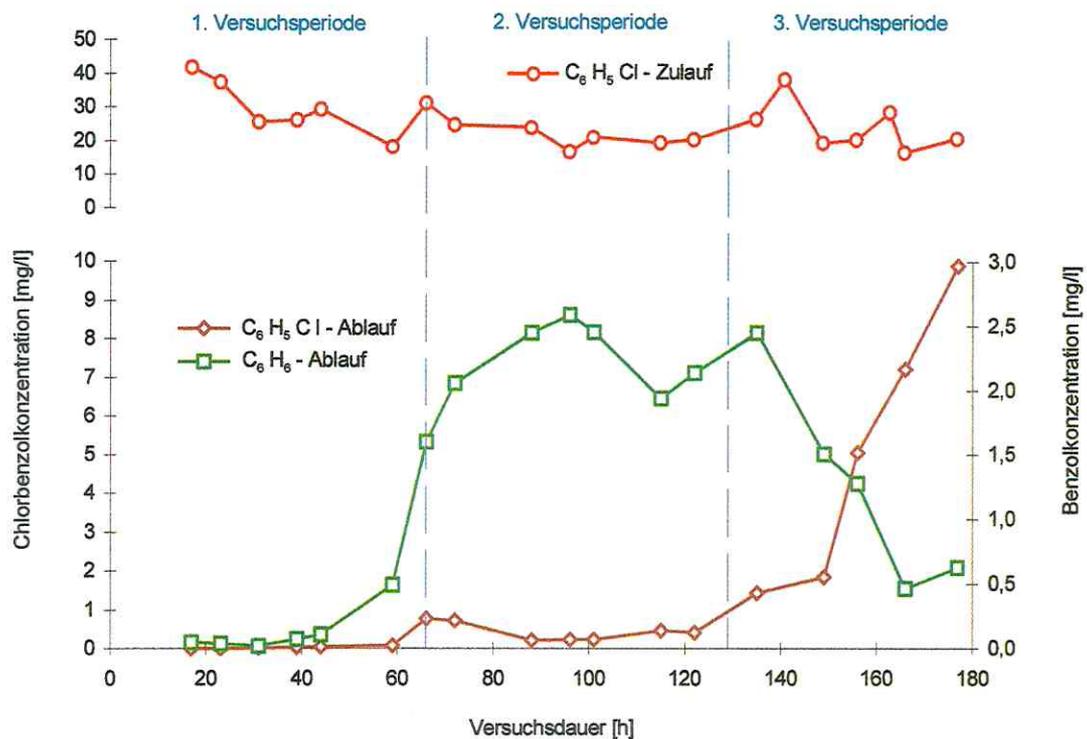


Abb. 2: Chlorbenzol- und Benzolkonzentrationsverläufe am Reaktorzu- und -ablauf

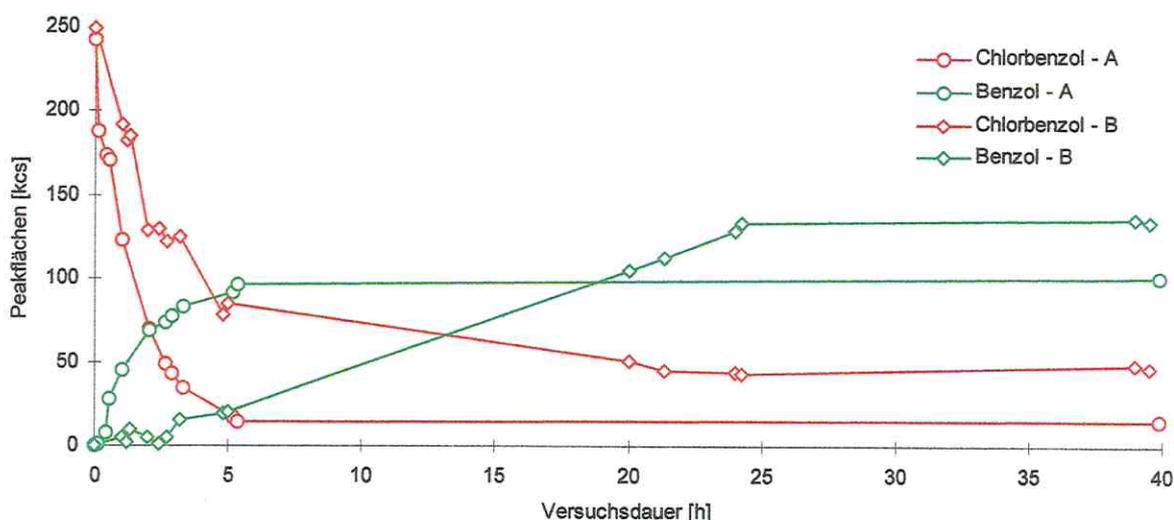
Bis etwa zum 50. Betriebstag wurden weder für Chlorbenzol noch für Benzol signifikante Konzentrationen am Reaktorausgang gefunden (Eliminierungsrate > 99,5 %). Dies allein sagt noch nichts über chemische Reaktionen aus, da beide Verbindungen an der Aktivkohle sorbiert werden.

Ab Betriebstag 59 trat Benzol als eindeutiger Beleg der reduktiven Dechlorierung am Reaktorausgang auf. Allerdings repräsentiert das Benzol über den gesamten Versuchszeitraum nur einen kleinen Teil des eliminierten Chlorbenzols. Die Extraktion

und eine Aktivitätsuntersuchung des „gebrauchten“ Palladiumkontaktes sollten weitere Informationen über das Reaktionsgeschehen liefern. Dafür wurden am 64. Tag Proben aus den Horizonten 0 - 5 cm (Probe A) und 15 - 20 cm (Probe B) Tiefe sowie eine Elektrographitprobe entnommen. Bei der Öffnung des Reaktors wurde beobachtet, daß die dem Elektrographitbett zugemischten Eisenspäne vorrangig im sauren Bereich des Katolyteinlaufs in Lösung gehen. Mit steigendem pH-Wert, d.h. mit zunehmender Verweilzeit im Katodenraum, wird das Eisen als Oxidhydrat oder Hydroxid wieder ausgefällt und lagert sich im gesamten Katodenraum des Reaktors ab. Diese Ablagerungen könnten eine negative Wirkung auf die Aktivität und Langzeitstabilität des Palladiumkontaktes haben. Ursprünglich hatten wir erwartet, daß das katodische Potential den Prozeß der Eisenkorrosion stark verzögern würde. Voluminöse rotbraune Ablagerungen selbst in den Abflußleitungen des Reaktors ließen jedoch deutlich erkennen, daß die Verockerung den Palladiumkontakt bereits durchdrungen hatte. Metallisches Eisen als Präventivmaßnahme zur Schwefelentfernung sollte, falls überhaupt sinnvoll, besser vor als in dem elektrochemischen Reaktor positioniert werden. In keinem Falle würde dieses Eisen gegen die Wirkung von Sulfid, das durch mikrobielle Sulfatreduktion in der Kontaktschüttung gebildet wird, schützen (siehe unten). Weiterhin wurden bei der Inspektion des Reaktors Salzablagerungen, v. a.  $\text{CaCO}_3$ , an der aktiven Diaphragmaoberfläche beobachtet. Diese erhöhen wahrscheinlich den elektrischen (und hydraulischen) Widerstand der Membran. Die Ausfällung von Carbonaten im Reaktor ist nur bei Störung der regulären Betriebsbedingungen, unter denen in weiten Teilen des Reaktors ein saures Milieu herrschen sollte, zu verstehen (siehe unten).

#### Aktivitätstests und Extraktion von Palladiumkontakt im Labor

Je 5 g des feuchten Palladiumkontaktes (= 2,6 g TS) wurden in Batchversuchen auf ihre katalytische Aktivität untersucht (Abb. 3). Die Aktivitätstests fanden unter Standardbedingungen statt (30 ppm Chlorbenzol, 1,2 l dest. Wasser, wasserstoffgesättigt, Magnetrührer). Beide Proben besitzen noch eine signifikante Dechlorierungsaktivität. Die Halbwertszeiten von 1,1 bzw. 2,4 h weisen auf einen leichten Aktivitätsverlust im Vergleich zum frischen Katalysator hin ( $\tau \leq 1$  h). Dies ist angesichts der beobachteten Verockerung nicht überraschend. Aus der Chloridbestimmung folgen Dechlorierungsumsätze von 87 bzw. 77 % (Probe A bzw. B), was mit den gaschromatographisch bestimmten scheinbaren Umsätzen des Chlorbenzols (einschließlich Sorption) von 94 % und 85 % gut übereinstimmt. Die Restkonzentrationen an unumgesetztem Chlorbenzol sind ebenso wie der Verlauf der Benzolkurve für Probe A nicht einfach zu erklären.



**Abb. 3:** Konzentrationsverläufe von Chlorbenzol und Benzol in den Batchversuchen mit Proben von gebrauchtem Katalysator des Reaktors nach 64 Tagen Betriebsdauer (A = Probe aus den oberen 5 cm Kontaktschüttung, B = Probe aus 15 - 20 cm Tiefe)

Für die Extraktion des Aktivkohlekontakts und Elektrographits wurden verschiedene Prozeduren getestet: a) die Extraktion mit Schwefelkohlenstoff bei 65 °C am Rückfluß, b) die Ultraschall-unterstützte Extraktion mit CS<sub>2</sub> und Methanol bei 25 °C, c) die 'Accelerated Solvent Extraction' (ASE 200 der Fa. DIONEX), sowie Kombinationen dieser Extraktionsverfahren. Die mehrstufige Methanolextraktion bei 120 bar und 150 °C mit Hilfe der ASE erwies sich im vorliegenden Fall als das effektivste Verfahren (höchste Extraktionsausbeuten), obwohl die drastischen Extraktionsbedingungen gerade für katalytisch aktive Proben die Gefahr unerwünschter chemischer Reaktionen bergen. Neben den erwarteten Verbindungen Chlorbenzol und Benzol enthielten die ASE-Extrakte Cyclohexan und Spuren von n-Hexan, Phenol und Chlorphenolen. Der Elektrographit enthielt nur vernachlässigbar geringe Produktmengen.

Benzol ist in allen Proben Hauptkomponente. Folgende Produktverhältnisse wurden gefunden: Benzol : Cyclohexan : Chlorbenzol = 1 : 0,37 : 0,53 im unteren (Anstrom-) Teil der Katalysatorschicht und 1 : 0,23 : 0,08 im oberen (Abstrom-)Teil, wobei die Benzolmenge in der Abstromprobe nur rund 14 % jener in der Anstromprobe betrug. Eine Bilanzierung der extrahierbaren Verbindungen ergab rund 5,9 g Benzol (zzgl. Cyclohexan) und 1,6 g Chlorbenzol, entsprechend 13,3 % bzw. 2,5 % der zugeführten Menge an Chlorbenzol (64 g). Daraus folgt ein Bilanzdefizit von ca. 85 %, das bisher nicht aufgeklärt wurde. Wir werten dies als Hinweis auf mikrobiologische Metabolisierung des Benzols und/oder Chlorbenzols als Folge- oder Parallelreaktion zur katalytischen Hydrodechlorierung. Inwieweit der anodisch erzeugte, gelöste Sauerstoff katodisch reduziert wird oder am Pd-Kontakt mit Wasserstoff rekombiniert,

ist nicht untersucht worden. Wir gehen davon aus, daß im Reaktor aerobe Bereiche existieren, in denen relativ schnelle mikrobiologische Umsetzungen stattfinden können. Da anodisch stets die starken Bakterizide Chlor und Hypochlorit erzeugt werden, sollten biotische Umsetzungen erst nach deren vollständiger Reduktion, also im Katodenraum und im Aktivkohlebett, möglich sein. Um Gewißheit über die Existenz einer mikrobiellen Besiedlung des Reaktors zu erhalten, wurden Keimzahlbestimmungen für verschiedene Feststoffproben durchgeführt (Sektion UMB des UFZ, Herr Lorbeer). Danach liegen sowohl im Elektrographit als auch in der Aktivkohle hohe Keimzahlen vor. Dieser Befund stützt unsere Vermutung über eine mikrobielle Komponente des Benzol- und/oder Chlorbenzolabbaus.

### **Zweite Versuchsperiode (64. bis 128. Versuchstag)**

Die Eliminierungsrate für Chlorbenzol ab dem 64. Versuchstag war weiterhin hoch ( $\geq 98\%$ ). Die Benzolkonzentration im Ablauf stellte sich auf rund 2,5 ppm ein, was ca. 18 % des zuströmenden Chlorbenzols entspricht. Nach 128 Betriebstagen fand eine zweite Inspektion des Reaktors statt, der eine Verstopfung im Reaktorauslaß durch nicht näher charakterisierten Schlamm vorausgegangen war. Die gesamte Katodenraumfüllung wurde prophylaktisch ausgebaut, mit Grundwasser gespült und ohne Veränderungen wieder eingebaut. Der Aktivitätstest einer Katalysatorprobe aus dem unteren Schichtbereich zeigte im Laborexperiment eine weitere Aktivitätsabnahme (Testbedingungen wie oben beschrieben,  $\tau_{1/2} \cong 4$  h, Umsetzungsgrad des Chlorbenzols 90 % nach 35 h). Die Extraktion der Aktivkohle ergab für den unteren (Anstrom-) Bereich Massenverhältnisse von Benzol : Cyclohexan : Chlorbenzol = 1 : 0,5 : 17 und für den oberen (Abstrom-) Bereich 1 : 0,15 : 1,15 (3 mal mehr Benzol als im Anstrombereich). Im Unterschied zur Beladung des Kontaktes nach 64 Betriebstagen ist hier nicht Benzol, sondern unumgesetztes Chlorbenzol Hauptkomponente.

Die Bilanzierung der Zuflüsse, Abflüsse und Aktivkohleextrakte bis zum 128. Versuchstag ergab für Chlorbenzol 103 g im Zulauf und 7,9 g im Extrakt (7,7 %) sowie für Benzol 3,6 g im Extrakt (5,0 %) und 4,5 g im Abfluß (6,3 %). Die verbleibende Bilanzlücke (81 %) schreiben wir wiederum mikrobiologischen Umsetzungen und - zu einem kleineren Teil - abiotischen Oxidationsreaktionen im Anodenraum zu. In der Folge trat eine fortschreitende Verschlechterung der Eliminierungsrate für Chlorbenzol, gekoppelt mit einer Verringerung der Benzolkonzentration im Auslauf ein. Beides deutet auf eine zunehmende Katalysatordeaktivierung hin. Die Parallelität zwischen Chlorbenzolzunahme und Benzolabnahme interpretieren wir als Hinweis darauf, daß hier die katalytische Dechlorierung einem mikrobiologischen Angriff auf den aromatischen Ring vorgeschaltet ist.

Die Annahme von mikrobieller Aktivität im Katodenraum wird durch ein weiteres Experiment gestützt: Eine sauerstoffgesättigte Nährlösung (1 l, 30 ppm Chlorbenzol) wurde im Batchversuch mit einigen mg der flockigen Ablagerungen aus dem Reaktorauslauf inkubiert. Nach drei Tagen war kein Chlorbenzol in der Lösung mehr nachweisbar. Allerdings waren auch keine Metabolite durch GC-MS- (Methylenchlorid-Extrakt) und HPLC-Analyse nachweisbar. Der niedrige AOX-Wert der Lösung (126 µg/l entsprechend 1,4 % der Anfangskonzentration) zeigt eine nahezu vollständige Dechlorierung an. In einem ähnlichen Batchexperiment mit Leitungswasser an Stelle von chloridreicher Nährlösung wurde nach 7 Tagen ebenfalls vollständige Eliminierung des Chlorbenzols gefunden, gekoppelt mit einer Wiederfindung von 85 % des eingesetzten Chlors als Chlorid (AOX-Wert: 112 µg/l).

UV-spektroskopische Untersuchungen der Lösung zeigten eine deutliche pH-Wertabhängigkeit des Spektrums. Die Extinktion im Wellenlängenbereich um 200 nm nimmt mit steigendem pH-Wert (6 bis 11) zu, was als Hinweis auf funktionalisierte Kohlenwasserstoffe, z. B. oligomere Phenole, interpretiert werden kann.

### **Dritte Versuchsperiode (128. bis 180. Versuchstag)**

#### Katalysatordeaktivierung und mögliche Ursachen

Nach rund 6 Monaten Betriebszeit wurde der erste Langzeitversuch des Reaktors in der mobilen Testeinheit beendet. Der Reaktor wurde demontiert und auf betriebsbedingte Veränderungen hin untersucht. Dabei wurden wiederum Salzablagerungen am Diaphragma, besonders stark im unteren, weniger intensiv durchströmten Teil beobachtet (Abb. 4).

Da im Anodenraum unter regulären Betriebsbedingungen stets ein saures Milieu herrscht, so daß keine Carbonatablagerungen auftreten dürften, vermuten wir als deren Ursache eine lokale Alkalisierung während Betriebsstörungen (z.B. Verstopfung) oder als Folge eines Filmeffektes an der Diaphragmaoberfläche. Letzterer könnte auftreten, wenn der untere Bereich des Katodenbettes unzureichend durchströmt wird und infolgedessen alkalische Bereiche entstehen. Im mit Teflon beschichteten, elektrochemisch passiven Teil des Diaphragmas waren keinerlei Ablagerungen erkennbar.

Aktivitätstest mit Katalysatorproben aus unterschiedlichen Schichttiefen zeigten eine weitgehende Desaktivierung des Pd-Kontaktes. Um mögliche Ablagerungen auf dem Pd-Kontakt zu entfernen, wurde dieser mehrmals mit 20 %-iger Salzsäure und destilliertem Wasser gewaschen. Die Waschprozedur regenerierte teilweise die Sorptionsaktivität der Aktivkohle ( $K_{d, MCB} \approx 10^3$ , im Vergleich zu  $> 10^4$  für frische Aktivkohle), jedoch nicht ihre katalytische Aktivität.



Abb. 4: Salzablagerungen auf der Diaphragmaoberfläche (Analytseite)

Eine Pd-Bestimmung mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (Sektion Analytik des UFZ, Dr. Morgenstern) ergab identische Werte für eine gewaschene Probe aus dem Reaktor und eine ungebrauchte Referenzprobe, so daß Pd-Verluste als Ursache für die Katalysatordesaktivierung ausgeschlossen werden können. Abbildung 5 zeigt den Verlauf dieses ersten Langzeitversuchs im Überblick als Eliminierungsrate für Chlorbenzol über der Betriebszeit.

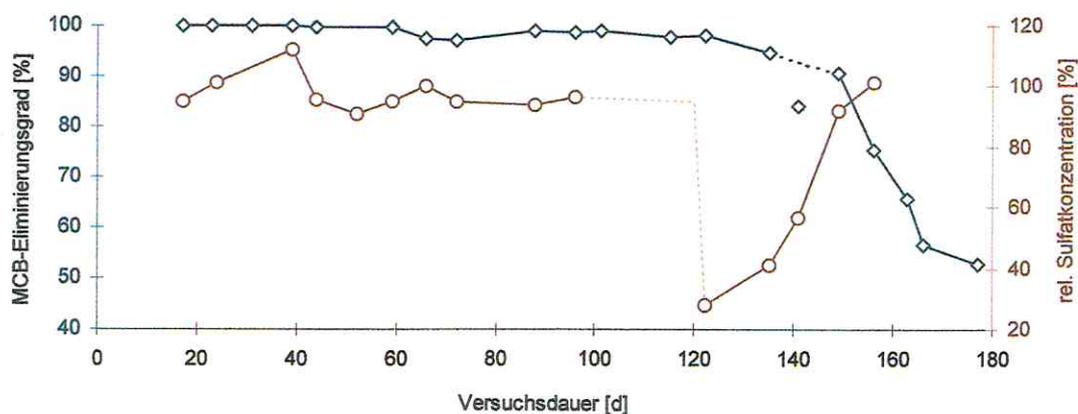


Abb. 5: Eliminierungsrate für Chlorbenzol im elektrokatalytischen Reaktor und relative Sulfatkonzentration an dessen Auslauf

Einen Hinweis auf die mögliche Ursache für den Leistungsabfall des Reaktors nach 120 Tagen entnehmen wir der Analyse der anorganischen Grundwasserbestandteile,

die routinemäßig in Abständen von 1 bis 4 Wochen durchgeführt wurde (Sektion Analytik des UFZ, Dr. Wennrich). Am 121. Versuchstag wurde ein drastischer Abfall der Sulfatkonzentration von 800 mg/l im Zulauf auf 220 mg/l im Reaktorauslauf gemessen, während unter normalen Bedingungen Zulauf- und Auslaufkonzentration nahezu gleich waren ( $\pm 5\%$ ). Die vermutlich mikrobielle Sulfatreduktion führt zu Schwefelverbindungen (u.a. Sulfid), die als äußerst wirksame Katalysatorgifte bekannt sind. Die Antwort auf diese Katalysatorvergiftung wird wegen der Pufferwirkung der Aktivkohle verzögert sichtbar.

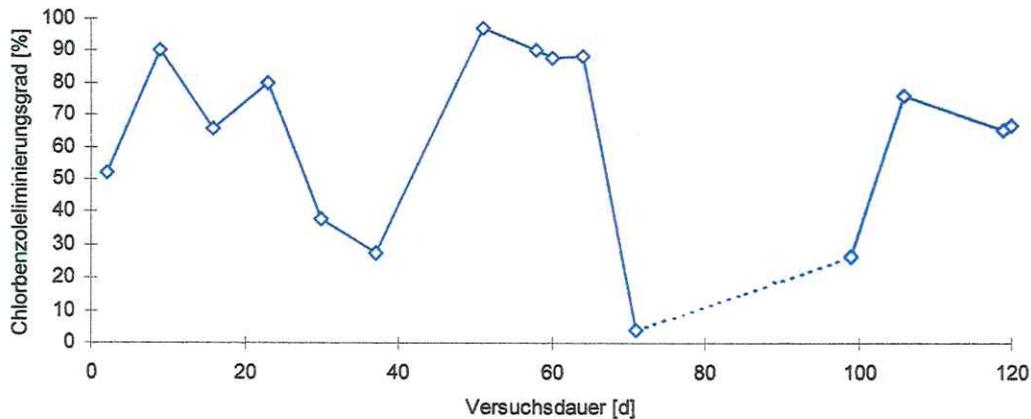
Über die Ursache der plötzlich aktivierten Sulfatreduktion können wir nur spekulieren. Eine mögliche Erklärung ist das Ausbleiben der Zufuhr von gelöstem Sauerstoff in den Katodenraum während einer längeren Unterbrechung des Grundwasserflusses durch den Reaktor infolge Verstopfung. Während dieser Zeit lief die Elektrolyse und damit die Wasserstoffproduktion weiter, so daß ausreichend Reduktionsmittel, aber kein Inhibitor für die Sulfatreduktion zur Verfügung stand. Eine weitere Ursache für die Katalysatordesaktivierung könnte das Aufwachsen eines Biofilms sein.

### **Apparative Änderungen im Reaktor**

Um die im ersten Feldversuch erkannten Probleme beheben zu können, wurde zunächst eine kurze Laborversuchsphase eingeschoben. Als ungünstig hatte sich der geringe hydraulische Widerstand des PE-Diaphragmas erwiesen, wodurch eine bevorzugte Querdurchströmung an Stelle der beabsichtigten vertikalen Durchströmung des Reaktors auftreten konnte. Durch Aufbringen einer hydraulisch undurchlässigen Kationenaustauschermembran (Nafion 450) auf das PE-Diaphragma konnte das Problem der Querströmungen gelöst werden. Auf die Einbringung von Eisen als Schwefelfänger wurde für den weiteren Betrieb verzichtet.

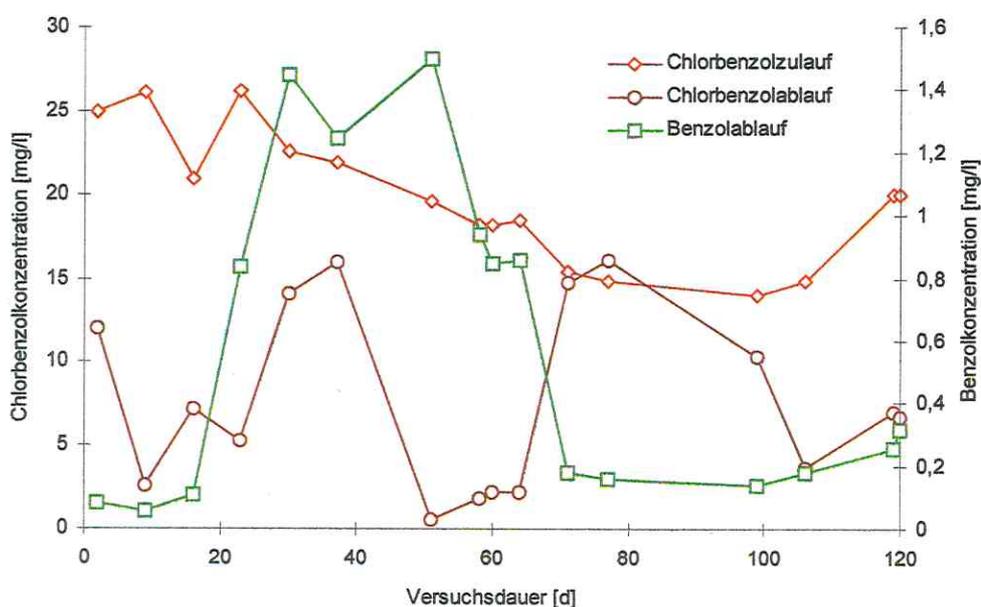
### **Vierte Versuchsperiode (1. bis 65. Versuchstag nach Umbau)**

Am 24. September 1998 wurde die vierte Versuchsperiode in der mobilen Testeinheit begonnen. Wegen der Neufüllung des Reaktors mit Elektrographit und Pd-Kontakt begannen wir die Zählung der Betriebstage im Feldversuch erneut mit eins. Der Grundwasserstrom betrug 1,9 l/h. Nach vier Tagen Reaktorspülung wurde die Wasserelektrolyse eingeschaltet (5 V/1 A). Die Konzentrationsverläufe von Chlorbenzol und Benzol sind in den Abbildungen 6 und 7 dargestellt.



**Abb. 6:** Chlorbenzoleliminierung im elektrokatalytischen Reaktor, 4. und 5. Versuchsperiode

Die hohe Chlorbenzolkonzentration im Reaktorablauf zu Beginn der 4. Versuchsperiode zeigt, daß das Rückhaltepotential der Aktivkohleschüttung (ohne Elektrolyse) relativ gering ist, was durchaus mit den in Laborexperimenten für frische Aktivkohle gemessenen Sorptionskoeffizienten übereinstimmt. Nach dem Start der Elektrolyse wird Chlorbenzol zu 90 % eliminiert. Zu diesem Zeitpunkt sollte der biotische Beitrag zur Eliminierungsrate noch gering sein, weil während der Spülphase anoxische Bedingungen im Reaktor geherrscht haben. Die Eliminierung von Chlorbenzol ist in dieser Phase vollständig auf abiotische, elektrochemische oder katalytische, Reaktionen zurückzuführen.



**Abb. 7:** Chlorbenzol- und Benzolkonzentrationsverläufe am Reaktorzu- und -ablauf

Benzol wird erst mit einer Verzögerung von einigen Tagen im Reaktorauslauf gefunden. Seine maximale Konzentration von 1,5 ppm liegt ebenso wie in den vorangegangenen Versuchsperioden weit unter der stöchiometrischen Konzentration bei Hydrodechlorierung des Chlorbenzols.

Zwischen dem 23. und 38. Betriebstag wurde ein deutlicher Rückgang der Eliminierungsrate auf 30 - 40 % beobachtet. Nach dem 51. Betriebstag stieg sie ohne erkennbaren Grund erneut auf Werte zwischen 90 % und 99 % an. Im gleichen Zeitraum fiel die Benzolkonzentration im Auslauf von 1,5 ppm auf 0,2 ppm. Die fehlende Korrelation zwischen Chlorbenzoleliminierung und Benzolbildung spricht für einen zusätzlichen Abbauweg, zusätzlich zur reinen Hydrodechlorierung, für den wir auch hier aerobe mikrobiologische Prozesse favorisieren.

#### **Fünfte Versuchsperiode (65. bis 120. Versuchstag nach Umbau)**

Es war nicht das primäre Ziel dieses Versuches, lange, stabile Betriebsperioden zu realisieren, sondern Erkenntnisse über unterschiedliche Betriebsregime zu gewinnen. Deshalb wurde am 65. Betriebstag trotz hoher Eliminierungsrate der Pd-Kontakt ausgebaut und durch eine Kiesfüllung (4 - 15 mm) ersetzt. Der entnommene Katalysator zeigte in Labortests keine Hydrodechlorierungsaktivität mehr. Beim Ansäuern wurde  $H_2S$  freigesetzt. Die erste Analyse nach Entfernung des Pd-Kontakts am 71. Versuchstag zeigte einen vollständigen Durchbruch von Chlorbenzol (Zulauf: 15,4 ppm, Ablauf: 14,8 ppm). Dieser Befund spricht in Verbindung mit der Desaktivierung des Hydrodechlorungskatalysators eindeutig für einen direkten mikrobiologischen Angriff auf das Chlorbenzol. Eine vorgeschaltete Dechlorierungsstufe ist nicht erforderlich. Träger der biologischen Aktivität ist offenbar ausschließlich das Aktivkohlebett (2 l Volumen) und nicht der elektrochemisch aktive Katodenraum (6 l Volumen). Dies ist plausibel, weil zumindest Teile des Katodenraums äußerst ungünstige Milieuverhältnisse aufweisen (Anwesenheit von Hypochlorit,  $pH \geq 3$ ). Gleichzeitig belegen diese Ergebnisse, daß die anodische Oxidation keinen wesentlichen Beitrag zur Chlorbenzoleliminierung leistet.

In der Folge (77. bis 99. Betriebstag) wurde ein leichter Anstieg der Eliminierungsrate beobachtet, der wahrscheinlich auf eine zunehmende mikrobielle Besiedlung des Kiesbettes zurückzuführen ist.

Es ist mehr von akademischem als von praktischem Interesse, daß auch ohne Pd-Kontakt die Benzolkonzentration im Auslauf signifikant über jener im Zulauf liegt (Ablauf: 0,18 - 0,14 ppm, Zulauf:  $0,09 \pm 0,01$  ppm). Dies könnte auf einen kleinen Anteil an direkter elektrochemischer Hydrodechlorierung an der Graphitkatode hindeuten. Um unsere Arbeitshypothese weiter abzusichern, wurde der ausgebaut Pd-

Kontakt zusammen mit der desaktivierten Kontaktcharge des ersten Versuches (zus. 1400 g) nach zusätzlicher Vergiftung mit Schwefelwasserstoff am 99. Betriebstag erneut in den Reaktor eingebaut und der Versuch unter gleichen Bedingungen fortgesetzt. Bereits bei der nächsten Probenahme am 106. Betriebstag wurde ein Anstieg der Eliminierungsrate auf 76 % festgestellt. Leider kam es in der folgenden Woche erneut zu Verstopfungen am Reaktorausgang ( $d_i = 0,6$  cm) durch Kohlepartikel und Schlammaustrag, die zu Reinigungsarbeiten zwangen. An dieser Stelle muß darauf hingewiesen werden, daß als Verstopfung bereits ein Druckanstieg um 10 kPa bezeichnet wird, da die Anodenraumentgasung nur mit einer Wassersäule von 1 m Höhe abgesichert ist. Elektrographitschüttung und vergifteter Pd-Kontakt wurden ausgebaut und mit gereinigtem Grundwasser gewaschen. Nach Wiedereinbau am 114. Betriebstag wurde die Anodenraumentgasung geschlossen, so daß auch der gasförmige Sauerstoff durch den Reaktor transportiert wird. Wir erhoffen uns durch diese Maßnahme eine höhere Betriebssicherheit im „elektrochemisch-biologischen“ Regime.

Der pH-Wert des elektrochemisch behandelten Grundwassers wird in der Regel nur wenig verändert. Einem mittleren pH-Wert des Zulaufs von  $6,46 \pm 0,18$  stand ein Ablaufwert von  $6,13 \pm 0,23$  in der 4. und 5. Versuchsperiode gegenüber. Nach Wiedereinbau des vergifteten Kontaktes trat eine Tendenzumkehr ein: Der pH-Wert des ablaufenden Grundwassers lag um 0,3 Einheiten über dem des Zulaufs.

### Auswertung der AOX-Bestimmungen

Nachdem sich die Hinweise auf mikrobiologische Aktivität im elektrokatalytischen Reaktor verdichtet hatten, wurden ab dem 140. Betriebstag (3. Versuchsperiode) AOX-Bestimmungen der Anolytlösungen und des Reaktorauslaufs durchgeführt (Sektion Analytik des UFZ, Dr. Flachowsky). Eine Zusammenstellung der Daten zeigt Tabelle 1.

Tab. 1: Vergleich von Chlorbenzolkonzentrationen und AOX-Werten während der 3. Versuchsperiode (Angaben in mg/l)

| Versuchstag<br>(vor Umbau) | Chlorbenzol<br>im |               | AOX (als % von $Cl_{MCB}$ )<br>im |               |
|----------------------------|-------------------|---------------|-----------------------------------|---------------|
|                            | Reaktorzulauf     | Reaktorablauf | Anolyt                            | Reaktorablauf |
| 140                        | 38,4              | 6,1           | 8,6 ( 71)                         | 6,5 (340)     |
| 163                        | 28,7              | 9,9           | 9,3 (103)                         | 4,1 (130)     |
| 170                        | 16,7              | 7,2           | 7,0 (133)                         | 4,5 (200)     |
| 177                        | 21,0              | 9,9           | 3,6 ( 55)                         | 2,7 ( 86)     |

Die AOX-Werte der Anolytlösungen streuen in einem weiten Bereich und sind schwer verständlich. Relativwerte > 100 % bedeuten, daß im Anodenraum eine Chlorierung organischer Verbindungen stattgefunden hat; umgekehrt bedeuten Relativwerte < 100 % eine oxidative Dechlorierung. Beides erscheint uns in diesem Umfang unwahrscheinlich. Die Anolytprobe mit dem höchsten AOX-Gehalt (9,3 mg/l) wurde durch Strippen mit Stickstoff von leicht flüchtigen Verbindungen (incl. Chlorbenzol) befreit. Der danach verbleibende AOX-Gehalt (2,3 mg/l) ist polaren Verbindungen zuzuordnen, die erst im Anodenraum gebildet werden. Die Spannweite der AOX-Werte im Reaktorauslauf reicht von 86 % bis 340 % der gaschromatographisch bestimmten Chlorbenzolkonzentration. In der Tendenz deuten diese Werte auf weitere CKW neben Chlorbenzol im Reaktorauslauf hin. Einzelne CKW, z. B. Chlorphenole, konnten jedoch nicht nachgewiesen werden.

In Tabelle 2 sind einige Chlorbenzolkonzentrationen und AOX-Werte aus der 4. und 5. Versuchsperiode gegenübergestellt. Die AOX-Werte am Ausgang des Anodenraums sind annähernd konstant ( $9,2 \pm 0,5$  mg/l). Sie korrelieren nicht mit der fallenden Tendenz der Chlorbenzolkonzentration im Zulauf (26 - 15 mg/l) und sie liegen stets signifikant (um 1,5 - 4,5 mg/l) über der Konzentration an gebundenem Chlor aus dem Chlorbenzol. Die Möglichkeit der anodischen Chlorierung organischer Verbindungen in Gegenwart hoher Chloridkonzentrationen ist bekannt. Es stellt sich jedoch die Frage, welche Verbindungen chloriert werden, da das Chlorbenzol selbst im Anodenraum nicht umgesetzt wird (vgl. Tab. 2, 71. und 77. Versuchstag). Auch ein Anteil an hochmolekularem DOC von wenigen mg/l, wie er häufig in Grundwässern auftritt, kann schwerlich AOX-Werte von bis zu 4,5 mg/l erklären.

**Tab. 2:** Vergleich von Chlorbenzolkonzentrationen und AOX-Werten während der 4. und 5. Versuchsperiode (Angaben in mg/l)

| Versuchstag<br>(nach Umbau) | Chlorbenzol |        | AOX (AOX - Cl <sub>MCB</sub> ) |           |
|-----------------------------|-------------|--------|--------------------------------|-----------|
|                             | Zulauf      | Ablauf | Anolyt                         | Ablauf    |
| 16                          | 20,9        | 7,15   | 8,7 (2,1)                      | n.b.      |
| 23                          | 26,2        | 5,2    | 9,8 (1,6)                      | 2,7 (1,1) |
| 30                          | 22,5        | 14,1   | 9,7 (2,6)                      | 6,8 (2,3) |
| 37                          | 21,9        | 16,0   | 9,0 (2,1)                      | 8,0 (2,9) |
| 51                          | 19,6        | 0,6    | 8,9 (2,7)                      | 1,0 (0,8) |
| 58                          | 18,2        | 1,8    | 9,7 (3,9)                      | 1,7 (1,1) |
| 64                          | 18,5        | 2,2    | 9,5 (3,7)                      | 3,0 (2,3) |
| 71                          | 15,4        | 14,8   | 9,3 (4,5)                      | 9,2 (4,5) |
| 77                          | 14,9        | 16,1   | 8,2 (3,5)                      | 8,3 (3,2) |

Analog zum Anolyt enthält der Reaktorablauf einen AOX-Überschuß, über den Gehalt an gebundenem Chlor des unumgesetzten Chlorbenzols hinaus (0,8 - 4,5 mg/l). Dieser Überschuß ist um so kleiner, je effektiver die katalytische Dechlorierung arbeitet (51. und 58. Versuchstag). Das heißt, die neu erzeugten CKW unterliegen, zumindest teilweise, ebenfalls der katalytischen Hydrodechlorierung.

Die Aufklärung der Verbindungsklasse, der dieser AOX-Gehalt zuzuordnen ist, stellt eine wichtige Aufgabe zukünftiger Arbeiten dar.

### **Zusammenfassung**

Der Bericht stellt die Ergebnisse eines Feldversuchs zur Grundwasserreinigung mit einem Elektrolysereaktor (Leistung 5 W) in der mobilen Testeinheit des UFZ dar. Der Reaktor wurde über einen Versuchszeitraum von insgesamt 300 Tagen mit einem Durchsatz von rund 11.000 l Bitterfelder Grundwasser und sehr unterschiedlichen Regimes betrieben.

Die ursprünglich beabsichtigte Hydrodechlorierung von Chlorbenzol an einem Palladiumkatalysator wurde bei längerem Reaktorbetrieb durch aerobe mikrobiologische Prozesse verdrängt. Die Grundlage dafür liefern der durch Wasserelektrolyse *in situ* erzeugte Sauerstoff und der Katalysatorträger Aktivkohle. Das Zusammenspiel dieser Faktoren führte zeitweise zu einer überraschend hohen Eliminierungsleistung für Chlorbenzol (> 98 % bei einer Kontaktbelastung von 0,6 v/vh).

Als Nebenprodukt der Elektrolyse des chloridreichen Bitterfelder Grundwassers entstehen zusätzliche chlorierte Verbindungen, die als AOX-Wert erfaßt wurden, deren Ursprung aber bisher nicht erklärt werden konnte.

Die hier beschriebenen Feldversuche mit einem kommerziellen Katalysator dienen als Vorstufe für die Anwendung von neuartigen Hydrodechlorierungskatalysatoren, die sich gegenwärtig noch in der Laborerprobung befinden.

### 4.3 Aquasonolyse von Chlorbenzol – Untersuchungen zum Scale-up

J. HOFMANN\*, B. ONDRUSCHKA\*\*

\* *Institut für Nichtklassische Chemie an der Universität Leipzig, Permoserstr. 15, 04303 Leipzig,*

\*\* *Institut für Technische Chemie, Friedrich-Schiller-Universität, Lessingstraße 12, D-07743 Jena*

Der Abbau von Chlorbenzol durch Ultraschall im Grundwasser –die sogenannte Aquasonolyse– wurde in einem Reaktor der mobilen Testeinheit untersucht. Basierend auf den Ergebnissen im Labormaßstab [1] folgten in dieser Phase Untersuchungen zur Maßstabsvergrößerung. Bei der detaillierten Untersuchung des Abbaus von Chlorbenzol und des Einflusses unterschiedlicher Reaktionsparameter wurden die Parameter ermittelt, bei denen die höchste Effektivität, d.h. mit geringstem Energieaufwand die höchste Abbaurate erzielt werden kann. Aus den Labor-experimenten wurden für den Versuch im Reaktor der mobilen Testeinheit die folgenden Parameter abgeleitet:

- Die Ultraschallfrequenz von 850 kHz liegt im optimalen Frequenzband für den aquasonolytischen Abbau von Schadstoffen (200 bis 900 kHz).
- Bei einem gegebenen Schwingerdurchmesser von 54 mm erhöht sich bis ca. 80 W die Abbaugeschwindigkeit linear mit der Ultraschalleistung. Darüber steigt die Geschwindigkeit wesentlich langsamer und nicht mehr linear mit der Leistung an, so daß die Effektivität absinkt. Mit ca. 40 W Ultraschalleistung liegt der Schwinger im optimalen Bereich.
- Durch die Verwendung eines Planschwingers wurde ein homogenes Feld im Ultraschallreaktor ausgebildet. Bei Konvex- und Konkavschwängern sind die Felder inhomogener und die Effektivität deutlich niedriger.
- Es wurde mit Impulsschall (Impuls : Pause Verhältnis 1 : 3, Impulslänge: 0,25 s) gearbeitet, da die Effektivität des Ultraschalls sich um 30 % erhöht, wenn anstelle einer Dauereinstrahlung Ultraschallimpulse von 0,05 bis 0,5 Sekunden eingestrahlt werden.

Weitere die Aquasonolyse positiv beeinflussende Parameter, wie z.B. Argon als gelöstes Gas, sind aus technischen oder ökonomischen Gesichtspunkten nicht realisierbar. Da die Schadstoffkonzentration im Grundwasser unter 50 mg/l liegt, ist die Abbaureaktion 1. Ordnung.

Für die Untersuchungen zur Aquasonolyse von Chlorbenzol wurde ein Reaktionsrohr der mobilen Testeinheit entsprechend modifiziert, im Labor diskontinuierlich getestet und anschließend in der mobilen Testeinheit eingesetzt.

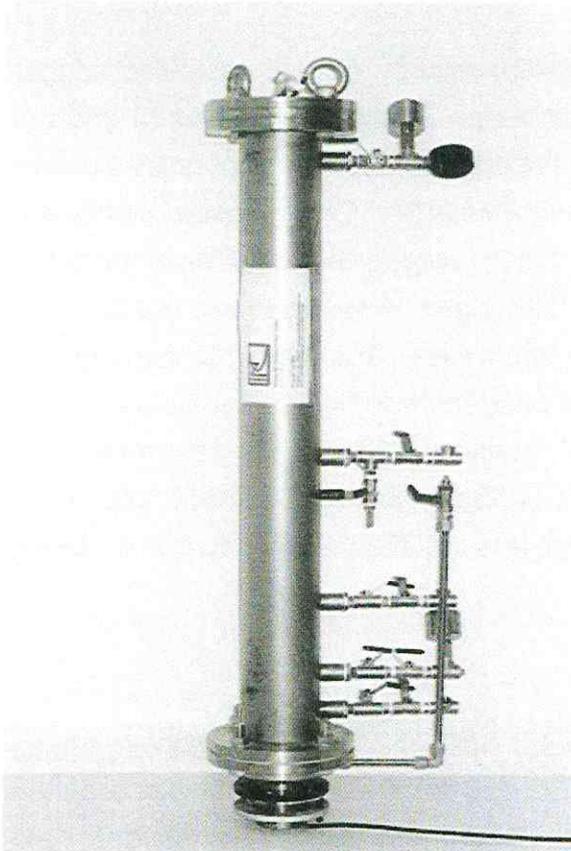
### **Abbau von Chlorbenzol im Reaktionsrohr der mobilen Testeinheit im diskontinuierlichen Betrieb**

Für diesen Versuch wurde am Boden des Reaktionsrohres der Ultraschallschwinger (BL 820, Fa. Meinhardt Ultraschalltechnik) über einen Adapter angeflanscht und am oberen Flansch eine Einrichtung zur volumetrischen Messung von entstehenden Gasen angebracht. Nach dem Befüllen mit kontaminiertem Grundwasser wurde der Ultraschallschwinger in Betrieb genommen. Nach vorgegebenen Reaktionszeiten wurden über eine der seitlich angebrachten Öffnungen Wasserproben entnommen und diese headspace-gaschromatographisch analysiert. Aus dem Konzentrations-Zeit-Verlauf für Chlorbenzol wurde die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ( $k$ ) für den Abbau nach 1. Ordnung mit  $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$  bestimmt. Sie liegt in der anhand der Vorversuche im Labormaßstab abgeschätzten Größenordnung. Während des Ultraschalleintrages stieg die Temperatur des Wassers im Reaktionsrohr nur 1 Kelvin über die Umgebungstemperatur.

### **Test des Ultraschallschwingers – Prüfung des Ultraschallfeldes**

Vor dem Einsatz des Ultraschallschwingers BL 820 im Reaktionsrohr der mobilen Testeinheit wurde dessen Ultraschallfeld vermessen, um zu prüfen, ob das Feld optimal an den Reaktionsraum des Reaktionsrohres angepaßt ist:

Der Ultraschallschwinger wurde dazu an einen Glasreaktor von ca. 80 cm Höhe, 20 cm Tiefe und 100 cm Breite, der mit einer wäßrig-alkalischen Lösung von Luminol (3-Aminophthalhydrazid, Aldrich) gefüllt war, angeflanscht. Die durch den Ultraschall über die akustische Kavitation freigesetzten oxidativen Spezies (vorwiegend OH-Radikale und Wasserstoffperoxid) führen zu einer chemischen Umsetzung des Luminols, die mit einem blauen Leuchten verbunden ist (Chemolumineszenz) [2]. Die Lumineszenz wurde fotografiert. Die Stärke des Ultraschallfeldes ist proportional der Lumineszenz bzw. der Helligkeit auf dem Foto. Wie aus Abbildung 1 ersichtlich, hat das intensive Ultraschallfeld eine Länge von ca. 70 - 80 Zentimeter. Nahe dem Ultraschallschwinger hat das Feld einen Durchmesser von ca. 5 bis 6 cm, der mit zunehmender Entfernung vom Schwinger kontinuierlich abnimmt. Die in diesem Glasreaktor beobachtete Schallfeldgeometrie kann auf das Reaktionsrohr der mobilen Testeinheit übertragen werden.



*Foto des Ultraschallreaktors*



*Ultraschallfeld  
im Reaktor*

**Abb. 1:** Aufbau des Reaktionsrohres der mobilen Testeinheit und Ultraschallfeld des Ultraschallschwingers

### **Aquasonolyse im Reaktionsrohr der mobilen Testeinheit (kontinuierlicher Betrieb)**

Das Reaktionsrohr der mobilen Testeinheit hat einen Durchmesser von 100 mm und eine Länge von 1000 mm. Die Dosierung des kontaminierten Grundwassers erfolgt über eine seitlich am Adapter angebrachte Öffnung, so daß die Reaktorsäule von unten nach oben durchströmt wird. In der Reaktorsäule befinden sich keine weiteren Einbauten zur Beeinflussung der Strömungsverhältnisse und der Ultraschallfeldgeometrie. Um ein homogenes Ultraschallfeld im Reaktionsrohr zu garantieren, muß der Schwinger am Boden des Reaktors angeflanscht werden. Zur Verbindung von Reaktorsäule und Ultraschallschwinger wurde ein entsprechender Adapter gebaut. Das behandelte Grundwasser wird über die vorgesehene Entnahmeöffnung am Kopf des Reaktionsrohres entnommen.

Auf der Basis der Ergebnisse der Laborexperimente und des diskontinuierlichen Testlaufes wurden entsprechende Reaktionsparameter (Strömungsgeschwindigkeit, Beschallungsart) vorgegeben.

### Ultraschallschwinger

Die bisher von der Fa. Meinhardt angebotenen Schwinger sind zur wechselseitigen Polarisierung der Keramik im Schwinger auf der Wasserseite mit einem Silberspiegel ausgestattet. Da beim Betrieb über mehrere Wochen bzw. Monate der Silberspiegel mechanische Verschleißerscheinungen zeigte und außerdem eine Auflösung bzw. Zerstörung des Spiegels durch Grundwasserbestandteile befürchtet werden mußte, wurde der Schwinger auf der mit dem Grundwasser in Kontakt tretenden Seite mit einer Edelstahloberfläche versehen.

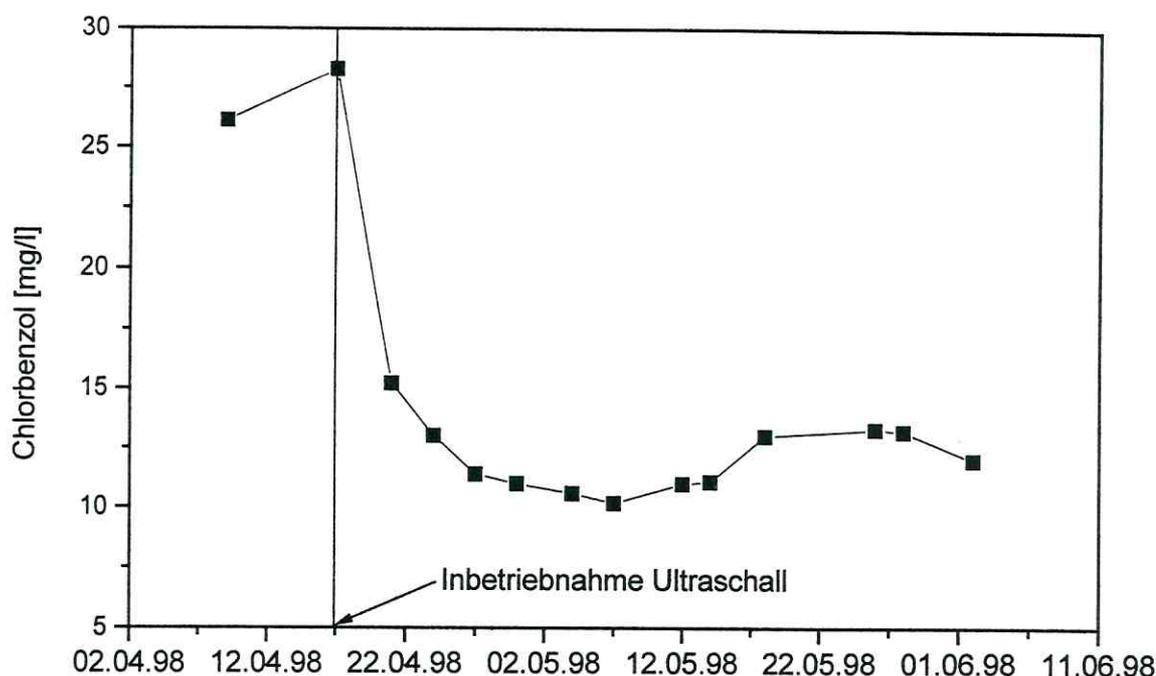
### **Ergebnisse und Diskussion**

Im Zeitraum vom 17.04.1998 bis zum 10.06.1998 wurde in der mobilen Testeinheit der aquasonolytische Abbau von Chlorbenzol im Grundwasser des Modellstandortes Bitterfeld untersucht. Während des kontinuierlichen Versuches wurde die Konzentration der Schadstoffe Benzol, Chlorbenzol und der Dichlorbenzole in vorgegebenen Zeitabständen gaschromatographisch bestimmt.

Da die Reaktorsäule keine strömungstechnischen Einbauten besitzt und der Ultraschall zu einer intensiven Durchmischung des Reaktorinhaltes führt, kann die Reaktorsäule als idealer kontinuierlicher Rührkessel aufgefaßt werden. Während des Betriebes können die entsprechenden Konzentration-Zeit-Verläufe am Reaktorausgang beobachtet werden (vgl. Abbildung 2). Es werden drei Phasen unterschieden: ohne Ultraschall verläßt das Grundwasser den Reaktor mit den gleichen Schadstoffkonzentrationen wie am Eingang (Phase 1). Zu Beginn der 2. Phase wird die Reaktion gestartet (der Ultraschall in Betrieb genommen) und die Konzentration der Ausgangs- bzw. Schadstoffe sinkt am Reaktorausgang kontinuierlich ab (17.04.1998 - 23.04.1998), bis in der 3. Phase der stabile (stationäre) Zustand erreicht wird. Mit den in dieser Phase erzielten Umsetzungsgraden kann der Reaktor kontinuierlich weiter betrieben werden.

Der ermittelte Konzentration-Zeit-Verlauf für Chlorbenzol ist in Abbildung 2 dargestellt.

In der 3. Phase erreichen die Konzentrationen der Dichlorbenzole und des Chlorbenzols am Reaktorausgang ca. 50 % der Konzentration am Reaktorzulauf. Die zu beobachtenden Konzentrationsschwankungen werden durch veränderte Eingangskonzentrationen hervorgerufen.



**Abb. 2:** Konzentration-Zeit-Verlauf des Chlorbenzols am Reaktorausgang während des kontinuierlichen Versuchs in der mobilen Testeinheit

Die Konzentration-Zeit-Funktion von Benzol zeigt ein vollständig anderes Erscheinungsbild: Die Konzentration am Reaktorausgang ist um ca. 20 % höher als am Zulauf. Aufgrund der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Benzols (höherer Dampfdruck bzw. niedrigerer Siedepunkt als Chlorbenzol, geringere Polarität und damit geringere Wasserlöslichkeit/Hydrophilie) wird Benzol bei gleichen Bedingungen schneller aquasonolytisch abgebaut als Chlorbenzol, da das Benzol schneller in die Kavitationsblasen gelangt und sein Partialdruck in den Blasen höher ist. Kontrollexperimente haben gezeigt, daß die Geschwindigkeitskonstante der Aquasonolyse von Benzol größer ist als die von Chlorbenzol. Da aber Benzol als Intermediat beim Abbau von Chlorbenzol mit Ultraschall gebildet und damit ständig nachgeliefert wird, steigt am Reaktorausgang die Benzolkonzentration im Vergleich zum Reaktoreingang an. Der Effekt ist deshalb stärker, da die Konzentration des Chlorbenzols um mehr als eine Größenordnung höher ist als die des Benzols. Benzol entsteht aus Chlorbenzol durch thermische Spaltung der C-Cl-Bindung unter den in den Kavitationsblasen herrschenden drastischen Bedingungen und Ab-sättigung des gebildeten Radikals durch Wasserstoff.

Obwohl in gleicher Weise aus den Dichlorbenzolen das Chlorbenzol gebildet wird, aber die Konzentration der Dichlorbenzole deutlich niedriger als die des Chlor-

benzols ist, werden bei der Konzentration-Zeit-Funktion des Chlorbenzols keine solchen Effekte beobachtet.

Während des kontinuierlichen Versuches zur Aquasonolyse wurde die Schadstoffkonzentration auf ca. 50 % des Ausgangswertes verringert. Durch eine höhere Ultraschalleistung bzw. durch Modifizierungen des Reaktorsystems (z.B. mehrere hintereinander geschaltete Schwinger) könnte ein deutlich höherer Umsatz erzielt werden. Da der für den vollständigen Abbau der Schadstoffe notwendige Energieverbrauch hoch ist, muß der Ultraschall mit einem weiteren Abbauverfahren kombiniert werden. Da die Ultraschallbehandlung von kontaminiertem Grundwasser mit einem schnell realisierbaren und geringem technischen Aufwand verbunden ist – für die Behandlung mit Ultraschall müssen lediglich Bohrlöcher abgeteuft werden, in die die Ultraschallschwinger eingebracht werden – eignet sich diese Methode für Havariefälle.

## Literatur

- [1] ONDRUSCHKA, B., HOFMANN, J. & STRUPPE, H. G. (1997): Voruntersuchungen zum sonochemischen Abbau von Schadstoffen in Grundwässern. In: WEIß, H., TEUTSCH, G. & DAUS, B. (Hrsg.): Sanierungsforschung in regional kontaminierten Aquiferen (SAFIRA) - Bericht zur Machbarkeitsstudie für den Modellstandort Bitterfeld, UFZ-Bericht 27/1997, ISSN 0948-9452, Januar 1998, Leipzig, 151-154
- [2] C. PERTIER, M.-F. LAMB, A. FRANCONY, A. BENAHCENE, B. DAVID, V. RENAUDIN, N. GONDREXON (1994): Sonochemical degradation of phenol in dilute aqueous solution: comparison of the reaction rates at 20 and 487 kHz, J. Phys. Chem. 98, 10514 - 10520

#### **4.4 Zeolith-gestützte Katalysatoren – Ergebnisse aus der mobilen Testeinheit**

C. SCHÜTH

*Universität Tübingen, Geologisches Institut, Sigwartstraße 10, 72070 Tübingen*

##### **Einleitung**

Ziel des Projekts „Zeolith-gestützte Katalysatoren zur Hydrodehalogenierung und Hydrierung von Schadstoffen im Grundwasser“ ist es, die Langzeitstabilität von Edelmetallkatalysatoren zur reduktiven Dehalogenierung und Hydrierung halogenierter aromatischer und aliphatischer Chlorkohlenwasserstoffgemische für den Einsatz unter Atmosphärendruck und Grundwassertemperaturen im Feldeinsatz zu überprüfen.

Im Rahmen dieses Projekts wurden in der Zeit von 17.07.1998 – 06.10.1998 und vom 06.10.1998 – 27.01.1999 zwei Säulenversuche in der mobilen Testeinheit auf dem SAFIRA-Standort durchgeführt. Als Katalysator wurde ein pelletierter Zeolith Y-200 mit einer Palladiumbelegung von 1 wt% eingesetzt (Degussa AG, Hanau). Gegenstand dieses Berichts sind die Ergebnisse dieser Vorversuche.

##### **Verfahrensgrundlage**

Grundlage des Verfahrens ist die katalytische Hydrodehalogenierung und Hydrierung von aliphatischen und aromatischen chlorierten Kohlenwasserstoffen (CKW) mit Palladium und Wasserstoff. Das Reduktionsmittel Wasserstoff wird über einen externen Wasserstoffgenerator zugegeben.

Das Hauptproblem, welches bisher eine Anwendung dieses Verfahrens in der Praxis verhindert, ist die schnelle Deaktivierung von Edelmetallkatalysatoren durch ionische Grundwasserinhaltsstoffe. Die Langzeitstabilität ist jedoch Voraussetzung für einen wirtschaftlichen und damit konkurrenzfähigen Einsatz dieser Methode. Durch die Wahl eines mikroporösen stark hydrophoben Trägermaterials, Zeolithe vom Typ Y, soll eine wesentliche Erhöhung der Stabilität der Edelmetallkatalysatoren erreicht werden.

##### **Dimensionierung und Materialien**

Die beiden Versuche wurden in Säule 1 der mobilen Testeinheit durchgeführt. Im folgenden sind die Säulen-, Füllungs- und Betriebsparameter aufgelistet.

Säule 1 mobile Testeinheit:

|                   |                      |
|-------------------|----------------------|
| Säulendimensionen | 100 cm x 10 cm       |
| Säulenvolumen     | ~ 7,9 l              |
| Probennahmepunkte | 5, 10, 20, 30, 50 cm |
| Material          | Edelstahl            |

Katalysatorfüllung

|                   |                        |
|-------------------|------------------------|
| Hersteller        | Degussa AG, Hanau      |
| Trägermaterial    | Zeolith Y-200          |
| Aktive Komponente | Palladium 1 wt%        |
| Aussehen          | zylindrische Extrudate |
| Körnung           | ca. 2 mm x 3 mm        |
| Schüttdichte      | ca. 500 g/l            |

Betriebsparameter**Versuch 1**

|                    |                         |
|--------------------|-------------------------|
| Versuchszeitraum   | 17.07.1998 – 06.10.1998 |
| Katalysatorfüllung | 750 g                   |
| Porosität          | ~ 50 %                  |
| Porenvolumen       | ~ 750 ml                |
| Durchfluß          | ~ 1 l/h                 |
| Kontaktzeit        | ~ 45 min                |

**Versuch 2**

|                    |                         |
|--------------------|-------------------------|
| Versuchszeitraum   | 06.10.1998 – 27.01.1999 |
| Katalysatorfüllung | 250 g                   |
| Porosität          | ~ 50 %                  |
| Porenvolumen       | ~ 250 ml                |
| Durchfluß          | ~ 1 l/h (im Mittel)     |
| Kontaktzeit        | ~ 15 min (im Mittel)    |

**Versuchsdurchführung**

Die Säule wurde während der gesamten Betriebszeit beider Versuche von unten nach oben mit einer Flußrate von ca. 1 l/h durchströmt. Die Betreuung der Säule mit Probennahme und Analytik wurde vom UFZ im Rahmen der routinemäßigen Beprobungsintervalle der Versuche in der mobilen Testeinheit durchgeführt. In der Regel erfolgte eine Beprobung pro Woche wobei der Säuleneingang und der Säulenausgang beprobt wurden. Am Ende der Versuchszeit wurde die Säule geöffnet und

die Katalysatorfüllung beprobt. Diese Proben wurden extrahiert, um die Beladung des Katalysatormaterials zu bestimmen.

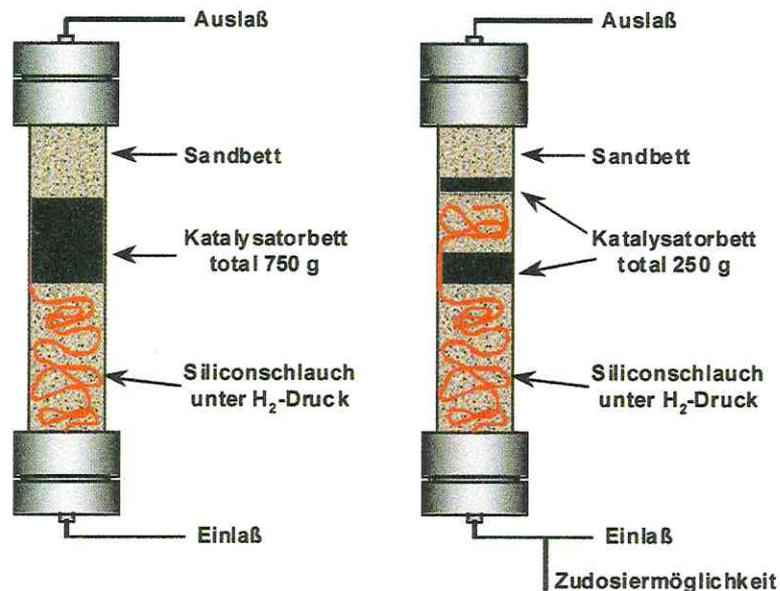


Abb. 1: Versuchsaufbau in der mobilen Testeinheit. Links: Versuch 1. Rechts: Versuch 2.

Der Versuchsaufbau beider Versuche ist in Abb. 1 dargestellt. In den unteren Teil der Säule wurde jeweils ein Sandbett eingefüllt, in dem ein Siliconschlauch verlegt wurde. Dieser an einem Ende verschlossene Siliconschlauch wurde am anderen Ende an einen Wasserstoffgenerator angeschlossen und so unter einem konstanten Wasserstoffdruck gehalten (ca. 1 bar). Wasserstoff wird dann durch den Siliconschlauch in das vorbeifließende Wasser abgegeben. Darüber wurde der Katalysator eingebaut. In Versuch 1 waren dies 750 g. In Versuch 2 wurden 250 g Katalysator in zwei Lagen eingebaut und zwischen den beiden Lagen zusätzlich der Siliconschlauch verlegt. Darüber hinaus wurde beim zweiten Versuch am Einlaß der Säule eine Zudosiermöglichkeit geschaffen. Hier wurden im zweiten Versuch einmal pro Woche ca. 5 l einer 5 - 10 g/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Lösung innerhalb von ca. 2 Stunden durch die Säule gepumpt.

### Ergebnisse Versuch 1

Bei der eingestellten Pumprate von ca. 1 l/h und einer angenommenen Porosität der Katalysatorschüttung von ca. 50 % werden für den Austausch eines Porenvolumens im Katalysatorbett ca. 45 Minuten benötigt. Die resultierenden Fließgeschwindigkeiten liegen im Bereich von ca. 6,1 m/d (Annahme: Gesamtporosität der Säule 50 %). Im Versuchszeitraum vom 17.07.1998 – 06.10.1998 wurden entsprechend ca. 2300 Porenvolumen in der Katalysatorfüllung ausgetauscht.

Zu Versuchsbeginn über einen Zeitraum von ca. 10 Tagen gingen die Chlorbenzolgehalte im Säuleneluat bis in den Bereich der Nachweisgrenze von 0,01 mg/l zurück. Der Benzolgehalt als Produkt der Dehalogenierung des Chlorbenzols stieg in dieser Zeit von ca. 0,05 mg/l auf ca. 4 mg/l. Danach kam es zu einem Rückgang der Abbauleistung bis zur vollständigen Deaktivierung nach ca. 30 Tagen (Abb. 2).

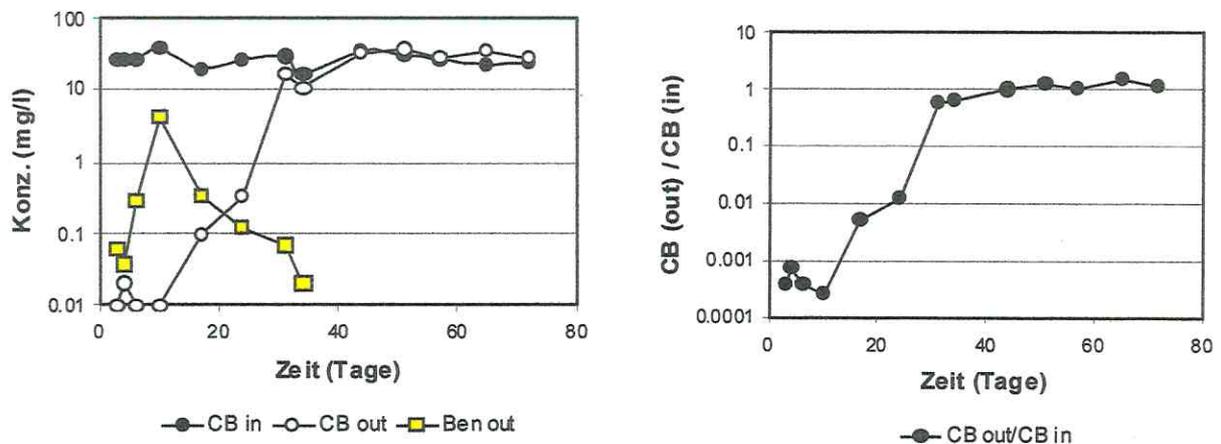


Abb. 2: Ergebnisse des 1. Versuchs in der mobilen Testeinheit. Nach ca. 10 Tagen Rückgang der Katalysatoraktivität bis zur vollständigen Deaktivierung nach ca. 30 Tagen. **Links:** Eingangs- und Ausgangskonzentrationen (in, out) für Chlorbenzol (CB) und Benzol (Ben). **Rechts:** Verhältnis der Chlorbenzolausgangskonzentration zur Eingangskonzentration.

Der Rückgang der Abbauleistung war begleitet von einer verstärkten Gasentwicklung in der Säule mit einem deutlichen  $H_2S$  Geruch. Am 06.10.1998 wurde der Versuch beendet und die Säule geöffnet. Im Bereich des Siliconschlauchs wurde eine deutliche schwärzliche Verschleimung festgestellt, die als bakterieller Bewuchs gedeutet wurde. In diesem schwärzlichen Belag wurden von der Sektion Mikrobiologie im UFZ sulfatreduzierende Bakterien nachgewiesen. Das bei der Sulfatreduktion freiwerdende  $H_2S$  gilt als ein starkes Katalysatorgift und wird für die vollständige Deaktivierung des Katalysators verantwortlich gemacht.

## Ergebnisse Versuch 2

Beim zweiten Versuch in der mobilen Testeinheit sollte gezielt das Wachstum sulfat-reduzierender Bakterien in der Katalysatorsäule verhindert werden. Dazu wurden einmal pro Woche ca. 5 l einer wässrigen  $H_2O_2$  Lösung (5 – 10 g/l) innerhalb von 2 Stunden durch die Säule gespült. Damit sollten anaerobe Mikroorganismen abgetötet werden.

Außerdem wurden nur ca. 250 g des zeolithgestützten Katalysators in zwei Schichten in die Säule eingebaut (Abb. 1). Bei einer Pumprate von 1 l/h resultieren Kontakt-

zeiten im Katalysatorbett von ca. 15 min. Im Versuchszeitraum vom 06.10.1998 – 27.01.1999 wurden entsprechend 10.500 Porenvolumen im Katalysatorbett ausgetauscht. In der Analytik wurde routinemäßig auch Cyclohexan als Produkt des Chlorbenzolabbaus miterfaßt.

Die bisher vorliegenden Analysen zeigten, daß innerhalb der ersten 88 Tage die Abbauleistung des Katalysators zwar Schwankungen aufweist, jedoch keine Anzeichen einer Deaktivierung erkennbar sind (Abb. 3).

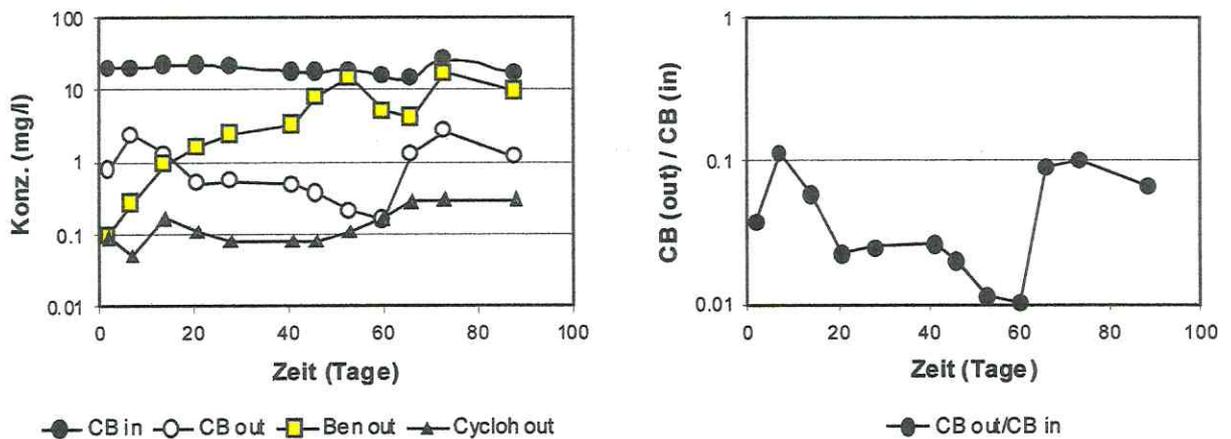


Abb. 3: Ergebnisse des 2. Versuchs in der mobilen Testeinheit. Die Abbauleistung des Katalysators weist Schwankungen auf, es sind jedoch keine Anzeichen einer Deaktivierung erkennbar. **Links:** Eingangs- und Ausgangskonzentrationen (in, out) für Chlorbenzol (CB), Benzol (Ben) und Cyclohexan (Cyclo). **Rechts:** Verhältnis der Chlorbenzolausgangskonzentration zur Eingangskonzentration.

In den 15 Minuten Kontaktzeit werden zwischen 3 und 7 Halbwertszeiten erreicht. Diese Schwankungen können verschiedene Gründe haben. Es könnte z. B. durch Wasserstoffblasenbildung eine Verringerung des durchströmten Porenvolumens mit entsprechend kürzeren Kontaktzeiten auftreten. Auch Schwankungen der Pumprate, die nicht unmittelbar kontrollierbar ist, können zu veränderlichen Kontaktzeiten führen. Es ist jedoch kein Trend nachlassender Katalysatoraktivität erkennbar, so daß eine zunehmende Deaktivierung des Katalysators während der Versuchszeit als unwahrscheinlich erscheint.

Eine Chlorbenzol-Massenbilanz des Versuchs wurde über den Vergleich der Chlorbenzol-Eingangsmasse mit der Masse von Chlorbenzol und seiner Abbauprodukte (Benzol, untergeordnet Cyclohexan) im Ausgang vorgenommen (Abb. 3 und 4).

Dabei zeigte sich, daß zu Versuchsbeginn nur Bruchteile der nach der Abbauleistung im Auslaß zu erwartenden Benzolgehalte gefunden wurden, die aber kontinuierlich ansteigen. Nach ca. 50 Tagen liegen die Massenbilanzen bis zum Versuchsende zwischen ca. 50 % und 120 %. Diese starken Schwankungen könnten wiederum mehrere Ursachen haben, wie etwa die leichte Flüchtigkeit des Benzols und der Zeit zwischen der Probennahme vor Ort und der Laboranalytik. Es ist jedoch anzunehmen, daß nach etwa 50 Tagen eine relativ ausgeglichene Massenbilanz für Chlorbenzol erreicht wird.

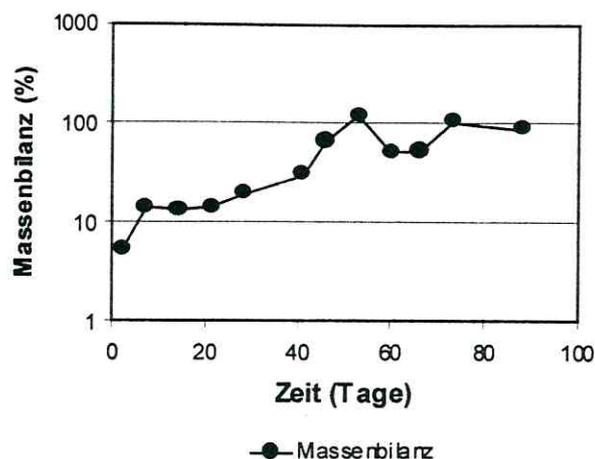


Abb. 4: Massenbilanz des 2. Versuchs in der mobilen Testeinheit. Errechnet aus der Summe der quantifizierten Stoffe im Auslass im Vergleich zum Einlass.

Die deutlich zu geringen Benzolgehalte im Auslaß zu Versuchsbeginn können nur mit einer Sorption des Benzols im Katalysatorträgermaterial erklärt werden. Es ist bekannt, daß hydrophobe Zeolithe vom Typ Y mehrere Gewichtsprozent Benzol sorbieren können. Bei Annahme eines durchschnittlichen Chlorbenzolgehalt im Einlaß von 20 mg/l und einem Fluß von 1 l/h über 50 Tage die gesamte im Auslaß fehlende Benzolmasse im Katalysator sorbiert wird, wäre dies eine Masse von ca. 20 g (berechnet über die Integration der Durchbruchkurve bis zum 50. Tag). Bei einer Katalysatormasse von 250 g wäre somit eine Belegung von etwa 8 Gewichtsprozent erreicht (ein Wert der im Bereich des theoretisch zu erwartenden Wertes liegt). Ergebnisse der Extraktion der Zeolithe liegen noch nicht vor.

Neben den Hauptprodukten Benzol und Cyclohexan wurden bei diesem zweiten Versuch auch eine Reihe weiterer Produkte in geringeren Konzentrationen im Säuleneluat nachgewiesen. Im wesentlichen waren dies Phenole und Chlorphenole in maximalen Konzentrationen von 0,5 mg/l. Es ist anzunehmen, daß diese Produkte eine Folge der Wasserstoffperoxid-Spülungen sind.

### Schlußbewertung

Die beiden Versuche in der mobilen Testeinheit haben gezeigt, daß prinzipiell die zeolithgestützten Katalysatoren auch unter den Bedingungen des SAFIRA-Standesortes eingesetzt werden können. Auch die Form der Wasserstoffzugabe über einen

externen Wasserstoffgenerator und einen angeschlossenen Siliconschlauch unter Wasserstoffdruck hat sich in dieser ersten Auslegung bewährt.

Zu beachten sind jedoch insbesondere biologische Prozesse wie Sulfatreduktion, die im ersten Versuch zu einer vollständigen Deaktivierung des Katalysators geführt haben. Können mikrobiologische Prozesse mit geeigneten Maßnahmen ausgeschlossen werden, sollten Standzeiten von mindestens einigen Monaten möglich sein. Die Spülung des Katalysators mit  $H_2O_2$  im zweiten Versuch bewirkte zwar eine effektive Unterdrückung mikrobiologischer Aktivität, es treten jedoch unerwünschte oxidierte Reaktionsprodukte in geringen Konzentrationen auf. Hier soll in anschließenden Versuchen nach anderen Möglichkeiten einer Kontrolle der Mikrobiologie gesucht werden.

## 4.5 Sorptionsbarrieren durch Aktivkohle – Ergebnisse aus der mobilen Testeinheit

P. GRATHWOHL

Universität Tübingen, Geologisches Institut, Sigwartstraße 10, 72070 Tübingen

### Einleitung

Ein Ziel des Projekts „Beeinflussung von *in situ*-Reaktoren durch grundwasser-spezifische Parameter am Beispiel der *in situ*-Aktivkohlefiltration“ ist es, den Einfluß grundwasserspezifischer Parameter (z.B. partikelgetragener Schadstofftransport, „plugging“, „fouling“ z.B. durch kolloidale Ton- und Kohlepartikel) auf die Abreinigungsleistung der Reaktoren zu bestimmen. Diese Größen sind wichtig für die Dimensionierung und die Langzeitstabilität aller durchströmten Reaktoren und sollen am Beispiel der *in situ*-Aktivkohlefiltration untersucht werden.

Im Rahmen dieses Projekts wurde in der Zeit von Anfang März (10. KW) bis zum 16.11.98 ein Säulenversuch mit einer Aktivkohlefüllung in der mobilen Testeinheit auf dem SAFIRA-Standort durchgeführt. Gegenstand dieses Berichts sind die Ergebnisse dieses Vorversuches.

### Verfahrensgrundlage

Grundlage des Verfahrens ist die Sorption von in der wäßrigen Phase gelösten Schadstoffen auf Aktivkohle. Dadurch werden die Schadstoffe aus dem Wasser entfernt. Die Aktivkohlefiltration ist zwar eine seit langem bekannte und bewährte Methode der Wasseraufbereitung - zum mehrjährigen Betrieb unter *in situ* Bedingungen im Grundwasser liegen allerdings noch keine Erfahrungen vor.

### Dimensionierung und Materialien

Der Versuch wurde in Säule 4 der mobilen Testeinheit durchgeführt. Im folgenden sind die Säulen-, Füllungs- und Betriebsparameter aufgelistet.

#### Säule 4 mobile Testeinheit:

|                   |                      |
|-------------------|----------------------|
| Säulendimensionen | 100 cm x 28 cm       |
| Säulenvolumen     | ~ 61,6 l             |
| Probennahmepunkte | 5, 10, 20, 30, 50 cm |
| Material          | Edelstahl            |

Aktivkohlefüllung (Herstellerangaben)

|                       |   |
|-----------------------|---|
| Typ                   | Adako AGK 303                           |
| Hersteller            | Adako Pica Aktivkohlen GmbH, Düsseldorf |
| Rohstoff              | Holz                                    |
| Aktivierungsverfahren | Dampf                                   |
| Aussehen              | granular (Bruchkohle)                   |
| Körnung               | 1-3 mm                                  |
| Rütteldichte          | 370 g/l                                 |
| Aschegehalt           | ~ 10 %                                  |

Betriebsparameter

|                   |                         |
|-------------------|-------------------------|
| Versuchszeitraum  | 01.04.1998 – 16.11.1998 |
| Aktivkohlefüllung | ~ 23 kg                 |
| Porosität         | ~ 50 %                  |
| Porenvolumen      | ~ 30 l                  |
| Durchfluß         | ~ 1 l/h (im Mittel)     |
| Kontaktzeit       | ~ 30 h (im Mittel)      |

**Versuchsdurchführung**

Die Säule wurde während der gesamten Betriebszeit von unten nach oben mit einer Flußrate von ca. 1 l/h durchströmt. Die Betreuung des Langzeitversuchs sowie die Probennahme und Analytik wurde vom UFZ im Rahmen der routinemäßigen Beprobungsintervalle der Versuche in der mobilen Testeinheit durchgeführt. In der Regel erfolgte eine Beprobung pro Woche wobei der Säuleneingang und der Säulenausgang beprobt wurden. Zusätzlich wurden bei zwei Probennahmen horizontierte Wasserproben aus den Probennahmepunkten entlang der Säule entnommen.

Am Ende der Versuchszeit wurde die Säule geöffnet und die Aktivkohlefüllung horizontal beprobt. Diese Proben wurden extrahiert, um die Beladung der Aktivkohle zu bestimmen.

**Ergebnisse Wasserproben**

Bei der eingestellten Pumprate von ca. 1 l/h und einer angenommenen Porosität der Aktivkohleschüttung von ca. 50 % werden für den Austausch eines Porenvolumens in der Säule ca. 30 Stunden benötigt. Die resultierenden Fließgeschwindigkeiten liegen im Bereich von ca. 80 cm/d. Im Versuchszeitraum vom 01.04.1998 – 16.11.1998 wurden entsprechend ca. 180 Porenvolumina in der Säule ausgetauscht.



In der Anfangszeit des Pumpbetriebs in dem der mobilen Testeinheit angeschlossenen Brunnen könnte es zu einem Austrag von belasteten Braunkohlepartikeln aus dem Aquifer gekommen sein. Werden diese Braunkohlepartikel in der Aktivkohlesäule nicht zurückgehalten und desorbieren nur unvollständig, werden wiederum geringe Schadstoffkonzentrationen im Säuleneluat festgestellt.

Beide Mechanismen sollten sich nur in der Anfangsphase des Säulenbetriebs auswirken, wie es sich auch in den Versuchsergebnissen gezeigt hat. Welcher Mechanismus für die geringen Chlorbenzolgehalte im Eluat zu Versuchsbeginn verantwortlich ist, kann hier nicht geklärt werden. Dieser Punkt bedarf deshalb bei den nachfolgenden Versuchen weiterer Untersuchungen.

### **Ergebnisse Aktivkohleextraktion**

Am Versuchsende wurde die Säule geöffnet und die Aktivkohle beim Ausbau horizontal beprobt. Proben wurden entnommen bei 0 - 5 cm, 10 cm, 15 cm, 20 cm, 30 cm, 40 cm, 50 cm, 70 cm und 90 cm. Zur Probennahme wurden ca. 5 - 7 g Aktivkohle in 20 ml Headspacegläser gegeben, in denen sich bereits 10 ml Methanol befand und welche sofort mit Teflon-beschichteten Septen verdeckelt wurden. Zur Extraktion wurden diese Proben für 2 Wochen in einem auf ca. 50°C aufgeheiztem Sandbad gelagert. Anschließend wurde ein Aliquot des Methanols mit Cyclohexan ausgeschüttelt. Dem Cyclohexan wurde Naphthalin als interner Standard zugegeben. Die Quantifizierung erfolgte mittels GC-MS.

Nur aus der am Säuleneingang entnommenen Aktivkohleprobe (0 - 5 cm) konnten signifikante Chlorbenzolgengen (ca. 318 µg/g) und geringe Mengen an 1,4-Dichlorbenzol und 1,2-Dichlorbenzol extrahiert werden. Darüber (10 cm) liegen die Chlorbenzolgehalte bereits im Bereich der Nachweisgrenze. In den anderen Proben wurden keine Schadstoffe nachgewiesen (Tab. 1).

Nimmt man an, daß die Konzentration von 318 µg/g repräsentativ für den gesamten Aktivkohlebereich zwischen 0 und 5 cm ist, so wären dort nur ca. 364 mg Chlorbenzol sorbiert (Volumen in 5 cm der Säule ca. 3,1 l; Rütteldichte der Aktivkohle 370 g/l).

Bei durchschnittlichen Chlorbenzolkonzentrationen von ca. 20 mg/l, einer Pumprate von 1 l/h und einem Versuchszeitraum von 225 Tagen müßten in der Säule jedoch 108 g Chlorbenzol sorbiert sein. Die Wiederfindungsrate liegt demnach nur bei ca. 0,35 %. Diese geringe Wiederfindungsrate war für Methanol auch zu erwarten. Ziel der Extraktion war nur die Bestimmung der Eindringtiefe der Schadstoffe in das Aktivkohlebett.

| Probe  | CB        | 1,4-DCB   | 1,2-DCB   |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 0-5 cm | 318 µg/g  | 0,72 µg/g | 0,15 µg/g |
| 10 cm  | 0,01 µg/g | n.n.      | n.n.      |
| 15 cm  | n.n.      | n.n.      | n.n.      |
| 20 cm  | n.n.      | n.n.      | n.n.      |
| 30 cm  | n.n.      | n.n.      | n.n.      |
| 40 cm  | n.n.      | n.n.      | n.n.      |
| 50 cm  | n.n.      | n.n.      | n.n.      |
| 70 cm  | n.n.      | n.n.      | n.n.      |
| 90 cm  | n.n.      | n.n.      | n.n.      |

Tab. 1: Ergebnisse der Extraktion der horizontal entnommenen Aktivkohleproben. 0 cm = Säuleneingang. Nachweisgrenze 0,005 µg/g.

### Schlußbewertung

Nach einer Betriebszeit von über 7 Monaten und ca. 180 ausgetauschten Porenvolumen ist festzustellen, daß der Schadstoffcocktail im Grundwasser des SAFIRA-Standortes durch granuläre Aktivkohle effektiv entfernt wird. In keinem Fall war auch nur annähernd ein Durchbruch der Schadstoffe festzustellen. Sorbierte Schadstoffe konnten nur bis zu 10 cm vom Säuleneingang entfernt nachgewiesen werden.

In der Anfangsphase des Versuchs treten jedoch geringe Schadstoffkonzentrationen im Eluat auf. Dies geht vermutlich auf einen partikelgetragenen Transport der Schadstoffe im Aktivkohlefilter zurück. Gerade dieser Punkt bedarf weiterer Untersuchungen.

#### 4.6 Anaerober Abbau von Chlorbenzenen unter halbtechnischen Bedingungen in der mobilen Testeinheit

H. LORBEER, C. VOGT, L. WÜNSCHE

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Sektion Umweltmikrobiologie, Permoserstraße 15, 04318 Leipzig

##### Einführung und Zielstellung

Die Fähigkeit der autochthonen Bakteriozönose eines schadstoffbelasteten Aquifers im Raum Bitterfeld, Monochlor- und Dichlorbenzene unter anaeroben, der realen Situation im Aquifer weitgehend entsprechenden Bedingungen abzubauen, wurde 1997 in Mikrokosmenversuchen im Labor nachgewiesen (UFZ-Bericht 27/1997). Durch Zugabe des Elektronenakzeptors Nitrat (im natürlichen Aquifer nicht nachweisbar) konnte der Schadstoffabbau beschleunigt werden: Nach einer Kulturdauer von 40 Tagen waren über 95 % des eingesetzten Monochlorbensens (MCB) und 1,4-Dichlorbensens (1,4-DCB) umgesetzt bzw. modifiziert.

Die Nutzung von Nitrat als anaerober Elektronenakzeptor hätte bei Sanierungsverfahren entscheidende Vorteile: Nitrate sind gut löslich und sehr mobil im Aquifer. Reaktionsprodukt eines vollständigen Nitratumsatzes kann molekularer Stickstoff sein - eine unbedenkliche Verbindung. Außerdem ist die Biomasseproduktion bei der anaeroben Nitratatmung geringer im Vergleich zu aeroben Abbauprozessen, womit sich die Gefahr einer Absenkung der hydraulischen Durchlässigkeit des Aquifers durch bakteriellen Aufwuchs verringert.

In der mobilen Testeinheit (on site-Anlage im kontaminierten Areal in Bitterfeld) sollten die Ergebnisse der Laboruntersuchungen unter *in situ*-nahen Bedingungen im halbtechnischen Maßstab bestätigt und quantitative Kennziffern für die Projektierung einer Pilotanlage erarbeitet werden.

##### Material und Methoden

- Befüllung der Säule 3 der mobilen Testeinheit (nutzbare Länge: 1 m) mit 7,8 l autochthonem Aquifermaterial aus 18 - 20 m Tiefe. Wassergehalt im Reaktor ca. 28 %, daraus resultiert ein Arbeitsvolumen der Säule von 2,2 l (Bezugswert für die Festlegung/Berechnung der Verweilzeit). Dosierung von Original-Grundwasser mit variierender Zulauftrate.
- Zudosierung von Nitrat/Phosphat-Lösung (Zusammensetzung: 16 mM KNO<sub>3</sub> und 0,21 mM Phosphatpuffer pH 6,7, ab Dezember 1998 (231 d) nur KNO<sub>3</sub>-Lsg. mit

16 mM KNO<sub>3</sub>) über separate Dosierpumpe (Anteil an der Gesamtdosierung um 20 %)

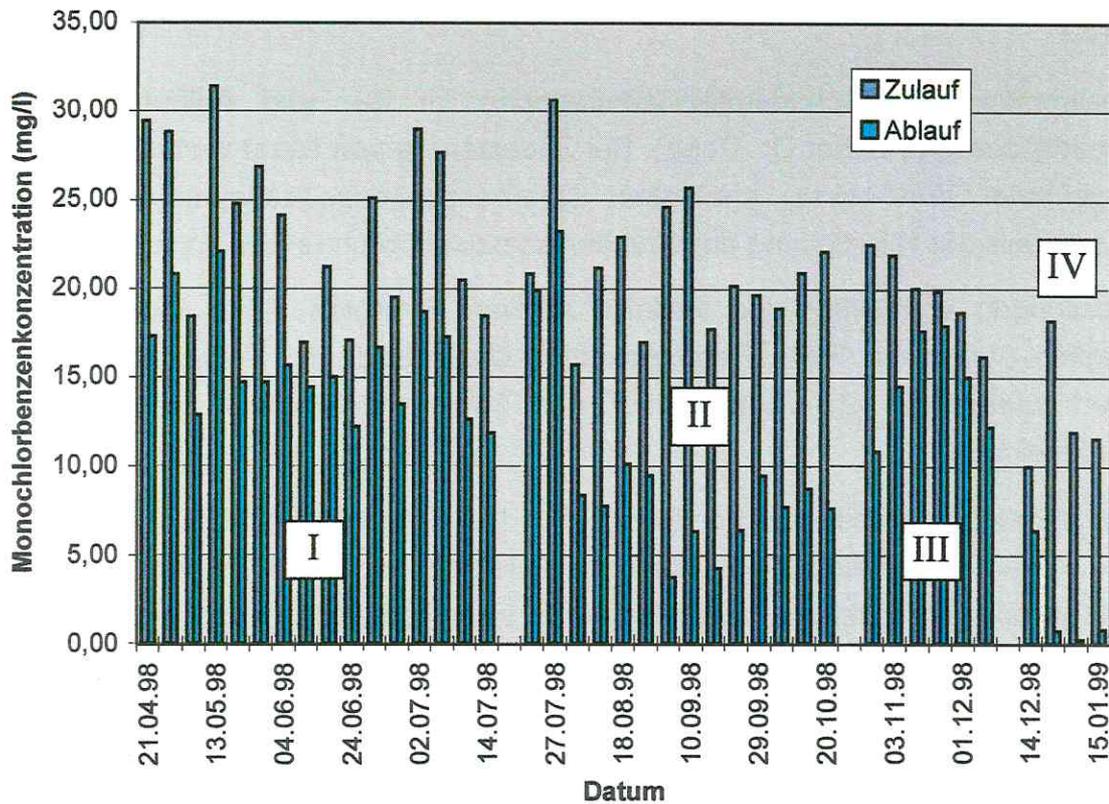
- Bestimmung der Schadstoffkonzentrationen im Zu- und Ablauf der Säule (Headspace-GC, Labor Dr. Popp). Bei Zudosierung von Nitrat wurden die für das zugeführte Grundwasser ermittelten Chlorbenzenkonzentrationen entsprechend des Anteils der Nitratlösung am Grundwasserzulauf rechnerisch korrigiert.
- Messungen von Nitrat und weiterer Anionen erfolgten durch Ionenchromatographie (Labor Dr. Riis), Redoxpotential, O<sub>2</sub>-Partialdruck, Temperatur und pH-Wert wurden im Zu- und Ablauf der Säule kontinuierlich gemessen und aufgezeichnet.
- Bestimmung mikrobiologischer Parameter: Die Gesamtzellzahlen wurden im Zu- und Ablauf der Säule nach Fluorochromierung mit DAPI mittels fluoreszenzmikroskopischer Zählung, koloniebildende Einheiten (KBE) auf R2A/100-Agar (3 Parallelen je Verdünnungsstufe) ermittelt. *Most probable numbers* für Denitrifizierer wurden mit 5 Parallelen je Verdünnungsstufe in entsprechenden Anreicherungsmedien nach 100 d Inkubation bei Raumtemperatur bestimmt.

## Ergebnisse und Diskussion

Der Versuchsbetrieb in der mobilen Testeinheit begann im April 1998 und war bei Redaktionsschluß für diesen Bericht (31.1.1999) noch nicht abgeschlossen. Die bisherige Versuchsperiode umfaßte ca. 9 Monate und verlief in vier experimentellen Phasen:

- I Kontrolle 1 (ohne Nitratdosierung)
- II Nitratdosierung 1 (Verweilzeit in der Säule 4 d)
- III Kontrolle 2 (Versuchsbetrieb im Bypass, ohne Nitratdosierung)
- IV Nitratdosierung 2 (Verweilzeit in der Säule 12 d)

Die Ergebnisse zum Schadstoffabbau in den vier experimentellen Phasen sind in den Abbildungen 1 und 2 dargestellt.

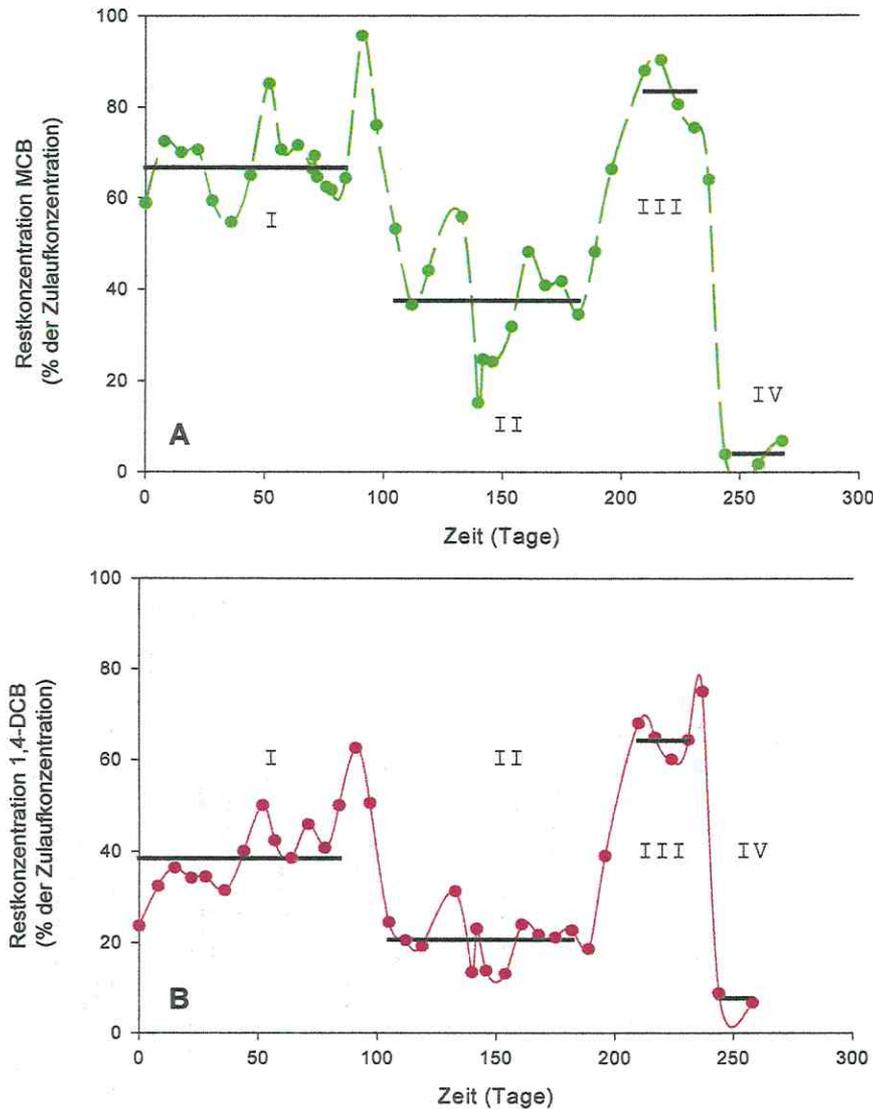


**Abb. 1:** Abnahme von Monochlorbenzenen in unterschiedlichen Phasen der Versuchsdurchführung in Säule 3 der mobilen Testeinheit. Die Konzentration im Zulauf wurde entsprechend des zudosierten Anteils Nitratlösung rechnerisch korrigiert. Versuchsphasen: I Kontrolle 1, ohne Zudosierungen; II Nitratdosierung 1, Verweilzeit 4 d; III Kontrolle 2; IV Nitratdosierung 2, Verweilzeit 12 d. Weitere Erläuterungen siehe Text.

### Phase I (Kontrolle 1)

In dieser Phase sollten die Verhältnisse im Aquifer weitgehend simuliert, die Arbeitsweise der Säule 3 in der mobilen Testeinheit unter diesen Bedingungen untersucht und Referenzdaten für die Experimente zur Optimierung des Abbaus der Chloraromaten (Zugabe von Elektronenakzeptoren) gewonnen werden.

Die Säule wurde von unten nach oben mit Originalgrundwasser mit einer Fließgeschwindigkeit durchströmt, die dem ca. 2,5fachen der für den Aquifer ermittelten Fließgeschwindigkeit ( $0,2 \text{ m d}^{-1}$ ) entspricht. Mit dem Grundwasser wurden ständig autochthone Mikroorganismen in die Säule eingetragen (Besiedlungsdichte des Grundwassers gleichbleibend bei knapp  $1 \times 10^6$  Zellen/ml).



**Abb. 2:** Restkonzentrationen der Schadstoffe Monochlorbenzen (A) und 1,4-Dichlorbenzen (B) im Ablauf der Versuchssäule. Zu den Phasen I-IV siehe Abb.1 und Text. Horizontale Linien charakterisieren die Mittelwerte der jeweiligen Versuchsphase nach Einstellung eines stabilen Zustandes.

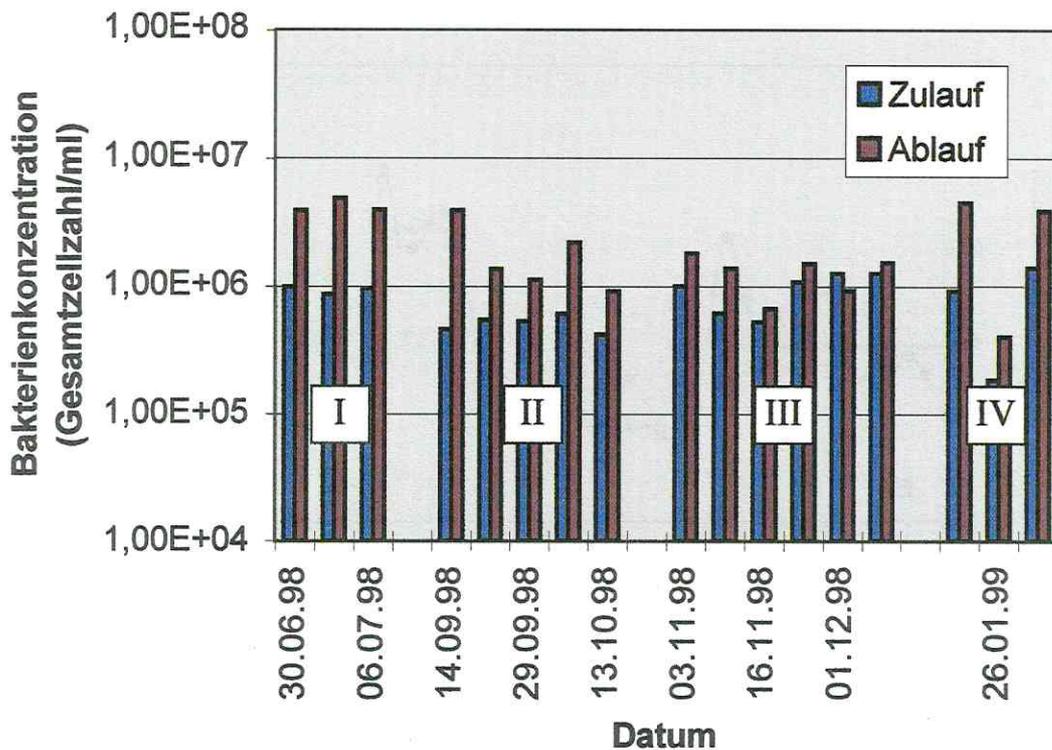
Nach Einpegelung eines stabilen Betriebszustandes stellten sich folgende Werte für die ständig gemessenen abiotischen Milieufaktoren ein:

|                                  |                                     |
|----------------------------------|-------------------------------------|
| pH- Wert:                        | 6,6 - 6,7                           |
| Temperatur:                      | 14 - 16°C                           |
| Redoxpotential:                  | 158 mV im Zulauf, -145 mV im Ablauf |
| Gelöst-Sauerstoff-Konzentration: | 0 % Sättigung                       |

Die absoluten Konzentrationen der Schadstoffe im Zu- und Ablauf schwankten erheblich, sowohl für MCB (Abb. 1) als auch für 1,4-DCB. Im Durchschnitt stellten sich scheinbare Abbaugrade von ca. 33 % für MCB (Abb. 2A) und ca. 62 % für 1,4-

DCB (Abb. 2B) ein. In der als Referenzsäule für alle anderen Versuchssäulen der mobilen Testeinheit betriebenen Säule 5 (Sektion Hydrogeologie) wurden bei anscheinend gleicher Versuchsanstellung, lediglich bei kürzerer Verweilzeit, deutlich geringere Abnahmen der Chlorbenzenkonzentrationen festgestellt (siehe Kapitel 4.7).

Über die gesamte Phase I wurde ein deutlicher Zuwachs an Mikroorganismen beobachtet: Im Säulenablauf lagen die Gesamtzellzahlen nahezu konstant um das 2-4fache über den Zellzahlen im zulaufenden Grundwasser (Abb 3).



**Abb. 3:** Bakterienkonzentrationen im Zu- und Ablauf der Säule 3 der mobilen Testeinheit. (Die Zulaufwerte wurden bei Nitratdosierung rechnerisch korrigiert). Zu den Phasen I-IV siehe Abbildung 1 und Text.

Für die unerwartet hohen Abnahmen der Chlorbenzenkonzentrationen in dieser Versuchsphase können mehrere, sehr unterschiedliche Ursachen in Frage kommen und diskutiert werden:

- Verluste an Chlorbenzenen, bedingt durch die Spezifik des Reaktors und seiner Peripherie (Entweichen der hochflüchtigen Substanzen, Diffusion durch die Schlauchwandungen)
- Aerober Abbau im Reaktor selbst oder in der Peripherie durch unkontrollierten Eintrag von Sauerstoff in minimalen Konzentrationen (Diffusion durch die

Schlauchwandungen, Eindringen in das der Säule nachgeschaltete Probenahmegefäß, undichte Stellen im gesamten System). Gegen die Präsenz von Sauerstoff sprechen allerdings die niedrigen Redoxpotentiale im System ( $< 160$  mV) und die Ergebnisse der kontinuierlichen Messung der Gelöst- $O_2$ -Konzentrationen im Zu- und Ablauf (0 % Sättigung bei Messungen mit Sauerstoffelektroden).

- Unkontrollierte Reaktionen im nachgeschalteten Probenahmegefäß (lange Standzeiten, bedingt durch die geringen Durchflußraten)

Durch Veränderungen im Versuchsaufbau (Bypass-Schaltung) wurde der Einfluß einiger dieser Faktoren experimentell überprüft (siehe Abschnitt zu Versuchsphase III, Versuchsbetrieb mit Bypass).

Tab. 1: Anzahl vermehrungsfähiger denitrifizierender und aerober Bakterien im Zu- und Ablauf der Säule 3, Versuchsphasen I und II

| Datum    | MPN Denitrifizierer |                   | KBE Aerobe Bakterien<br>(R2A/100-Agar) |                     |
|----------|---------------------|-------------------|--|---------------------|
|          | Zulauf              | Ablauf            | Zulauf                                 | Ablauf              |
| 30.06.98 | $2,3 \times 10^3$   | $8,5 \times 10^4$ | $2,8 \times 10^4^*$                    | $3,2 \times 10^5^*$ |
| 06.07.98 | $5,0 \times 10^3$   | $3,0 \times 10^5$ | $4,0 \times 10^3^*$                    | $2,6 \times 10^5^*$ |
| 23.07.98 | $2,3 \times 10^3$   | $2,8 \times 10^4$ | $1,6 \times 10^3^*$                    | $1,1 \times 10^6^*$ |
| 22.09.98 | $2,0 \times 10^4$   | $5,0 \times 10^4$ | $1,1 \times 10^5$                      | $3,9 \times 10^5$   |

\* Daten aus dem Labor Dr. Krauß (Sektion Hydrogeologie)

### Phase II (Nitratdosierung, Verweilzeit 4 d)

Anaerobe Zudosierung von Nitrat-Lösung führte bei unveränderter Verweilzeit zu einer Absenkung der Restkonzentrationen an Chlorbenzenen im Säulenablauf (Abb. 1 und 2). Gemittelt über die gesamte Versuchsphase wurden Abbaugrade von ca. 63 % bei MCB (Abb. 2A) bzw. ca. 80 % bei 1,4-DCB (Abb. 2B) erreicht. Hinweise auf die Bedeutung der metabolischen Aktivität der denitrifizierenden Komponente der autochthonen Bakteriozönose ergaben sich in den Phasen I und II aus der Zunahme von denitrifizierenden Bakterien (Tab.1), für Phase IV liegen vergleichbare Ergebnisse noch nicht vor.

Die in Abb. 4 ausgewiesenen, im Vergleich zu Versuchsphase 1 geringeren Zelldichten im Zulauf resultieren zum Teil aus der Verdünnung des zudosierten Grundwassers mit der Nitratlösung.

### Phase III (Versuchsbetrieb im Bypass)

Zur Abschätzung unkontrollierter, durch den Aufbau des Reaktors und seiner Peripherie einschließlich der verwendeten Materialien bedingter Einflüsse auf die Schadstoffeliminierung, wurde durch eine Bypass-Schaltung der eigentliche Reaktor überbrückt. Zur Erhaltung des biodegradativen Potentials innerhalb der Säule wurde diese mit einem anaeroben Gemisch aus Grundwasser und Nitrat-Lösung kontinuierlich durchströmt, ohne daß analytische Bestimmungen vorgenommen wurden.

Die MCB-Konzentration im Ablauf stieg in dieser Phase rasch an und erreichte nach Einstellung eines Gleichgewichtszustandes durchschnittlich 83 % der Zulaufkonzentration (bei verdoppelter Dosiergeschwindigkeit im Vergleich zu den Phasen I und II). Das Verschwinden von MCB ist damit etwa 50 % geringer als in Kontrollphase I. Erst eine weitere Kontrollphase mit Bypassbetrieb kann eindeutig Auskunft geben, inwieweit eine Beziehung zwischen Strömungsgeschwindigkeit und MCB-Verlusten in den Schläuchen und in der Probenahmeflasche besteht.

### Phase IV (Nitratdosierung 2, Verweilzeit 12 d)

Durch Verlängerung der Verweilzeit im Reaktor um den Faktor 3 auf 12 d konnten, bei sonst unveränderten Bedingungen, die Ergebnisse der Schadstoffeliminierung weiter verbessert werden. Der Abbaugrad stieg auf > 93 % bei MCB (Abb. 2A) bzw. > 91 % bei 1,4-DCB (Abb. 2B), die absoluten Schadstoff-Restkonzentrationen lagen bei 0,6 mg MCB bzw. 0,02 mg 1,4-DCB im Liter sanierten Grundwassers.

Die im Überschuß zudosierte Nitratmenge sicherte eine ausreichende Verfügbarkeit des Elektronenakzeptors ab. Die aktuellen Restkonzentrationen im Ablauf (100 mg Nitrat/l) lagen in einem für die Qualität von Grundwasser nicht unbedenklichen Bereich und zeigen die Notwendigkeit einer Prozeßoptimierung in dieser Hinsicht an.

### **Ausblick**

Bis zum planmäßigen Abschluß der Versuchsarbeiten in der Säule 3 der mobilen Testeinheit (30.3.1999) sind Arbeiten zur weiteren Optimierung des Prozeßregimes (Bestimmung minimaler Verweilzeiten bei optimaler Schadstoffeliminierung und minimalem Nitratsatz) sowie eine weitere Kontrollphase vorgesehen.

Das in der mobilen Testeinheit ermittelte optimale Prozeßregime wird mit Inbetriebnahme des entsprechenden Reaktors in der Pilotanlage im Langzeitversuch erprobt und modifiziert.

**Danksagung**

Die Autoren danken Herrn Rost für den Aufbau der Reaktorperipherie, Frau Täglich und Herrn Dr. Feist für die Betreuung der Anlage und Probenahme vor Ort sowie Frau Häusler für ihre zuverlässige technische Assistenz. Herrn Dr. Popp und Frau Oppermann danken wir für die Analytik der Chlorbenzene, Herrn Dr. Riis und Frau Remer für die Bestimmung der Anionen.

#### 4.7 Untersuchungen zum Abbau von Chloraromaten im Grundwasser und im Aquifer

J. DERMETZEL, G. KRAUß

*UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Sektion Hydrogeologie, Theodor-Lieser-Str. 4, 06210 Halle*

K. SEIFERT

*Universität Leipzig, Fakultät für Biowissenschaften, Pharmazie und Psychologie - Interdisziplinäre Isotopenforschung, Permoserstraße 15, 04318 Leipzig*

##### Einleitung

Der mikrobielle Abbau von Chlorbenzenen mit Rein- und Mischkulturen ist seit den achtziger Jahren sowohl unter aeroben [1, 2] als auch unter anaeroben [3 - 5] Bedingungen untersucht worden. Auch mit realen Abwässern liegen aus dem Sonderforschungsbereich 193 an der TU Berlin positive Ergebnisse vor [6, 7]. Voraussetzung für die vollständige Mineralisierung ist die Spaltung der C-Cl-Bindung(en). Nach gegenwärtigem Kenntnisstand über den Reaktionsmechanismus [8] erfolgt die Dechlorierung in Gegenwart von Sauerstoff **nach** der Spaltung des aromatischen Ringes. Mit steigendem Chlorierungsgrad steigt die Stabilität des  $\pi$ -Elektronensystems gegen oxidativen Abbau. Dagegen werden reduktive enzymatische Angriffe durch anaerobe Mikroorganismen zunehmend begünstigt. Beim anaeroben Abbau von Chloraromaten findet eine schrittweise reduktive Dechlorierung statt, die beim Monochlorbenzen endet [9].

Folgerichtig sollte für ein Abwasser, das ein Gemisch aus höher und niedrig chlorierten Benzenen enthält, eine zweistufige Behandlung mit anaerober Dechlorierung und einer nachgeschalteten aeroben Stufe zum Abbau der niedrig chlorierten Benzene das Verfahren der Wahl sein [7].

Mit den vorliegenden Untersuchungen sollte geprüft werden, ob diese Strategie prinzipiell auch auf die Sanierung kontaminierter Grundwässer übertragbar ist.

Das Konzentrationsverhältnis der Aromaten im quartären Grundwasser des Untersuchungsgebietes (viel Chlorbenzen neben wenig Dichlorbenzenen und Benzen) legt den Schluß nahe, daß im Aquifer ein anaerober Abbauprozess stattfindet, der auf der Stufe des Chlorbenzens einen vorläufigen Abschluß erreicht. Bei dieser Ausgangssituation sollte folglich die Stimulierung des aeroben Abbaupotentials gute Erfolgsaussichten haben.

## **Versuchsdurchführung**

### Laborversuche: BSB-Messungen

Die Untersuchungen zur aeroben Degradation der Schadstoffe im Bitterfelder Grundwasser, vorzugsweise von Chlorbenzen, erfolgte durch Bestimmung des biologischen Sauerstoffbedarfs BSB5 (nach DIN 38409 H-52) bei 20°C mit dem Gerät OxiTop Control der Firma WTW. Dabei wird der Sauerstoffverbrauch einer Wasserprobe mit einem Volumen von 365 oder 432 ml respirometrisch ermittelt und in Zeitabständen von einer Stunde gespeichert. Auf diese Weise kann die Kinetik der sauerstoffverbrauchenden Prozesse verfolgt werden. In geeigneten Zeitabständen wurden die Konzentrationen der organischen Kontaminanten durch Probenahme aus den BSB-Flaschen ermittelt. Nach dem Abklingen der Sauerstoffverbrauchskurve wurde den Proben erneut Chlorbenzen in definierter Menge zugefügt und Sauerstoffverbrauch sowie Konzentrationsänderungen verfolgt.

Schließlich wurde die Vollständigkeit des Abbaus von Chlorbenzen durch Ermittlung von Kohlenstoff- und Chlorbilanzen überprüft. Nähere experimentelle Angaben dazu sind den entsprechenden Abschnitten zu entnehmen.

### Versuche in der mobilen Testeinheit

Die Sektion Hydrogeologie betreut den Reaktor 5 als Referenzversuch. Es sollen eventuelle Veränderungen der Grundwasserinhaltsstoffe bei der Passage von einem Meter Aquifer (Durchmesser: 30 cm) bei einer realitätsnahen Flußrate beobachtet werden. Der Versuch dient damit gleichzeitig der Absicherung der Ergebnisse aus parallel laufenden Reaktoren. Die Füllung des Reaktors mit Aquifermaterial aus SAFIRA-Bohrkernen der Grundwassermeßstellen Saf Bit 3/97, 4/97, 5/97 und 6/97 (Pegelkreuz) aus den Teufen 16 - 19 m erfolgte am 31.03.1998.

Die Grundwasser-Flußrate wurde auf den niedrigsten Wert eingestellt, der mit der systemeigenen Pumpe erreicht werden kann (0,55 l/h). Bei einer angenommenen Porosität des Reaktormaterials von 0,28 beträgt das Porenvolumen 19,8 l, entsprechend einer mittleren Verweilzeit der mobilen Phase von 36 h. Da damit die standorttypische Abstandsgeschwindigkeit des Grundwassers von 0,2 m/Tag, entsprechend einer mittleren Verweilzeit im Rohr von 5 Tagen, nicht realisiert werden kann, wurde ab 37. KW die Flußrate auf 0,17 l/h verringert.

## Ergebnisse

### Orientierende BSB-Versuche mit Grundwasser aus unterschiedlichen Grundwassermeßstellen

Es wurden drei Versuchsreihen zur Ermittlung des biologischen Sauerstoffbedarfs von Bitterfelder Grundwasser aus den Grundwassermeßstellen Saf Bit 15/97 (Filter: 19,5 - 21,5 m), Saf Bit 16/97 (35 - 38 m) und GWM 19/92 (23,9 - 31,9 m) durchgeführt.

Die orientierenden Versuche lieferten ein differenziertes Bild über das aerobe Abbaupotential in den untersuchten Grundwassermeßstellen.

Im Grundwasser der Meßstelle Saf Bit 15/97 waren nach 10 Tagen keine Chloraromaten mehr nachweisbar. Nach der Zugabe von Chlorbenzen als einziger C-Quelle mit einer Konzentration von 30 mg/l wird etwa die gleiche Sauerstoffverbrauchskinetik beobachtet wie am Anfang. Der zur vollständigen Mineralisierung theoretisch erforderliche BSB-Wert wird nach 15 Tagen annähernd erreicht. Chlorbenzen ist schon nach fünf Tagen nicht mehr nachweisbar.

Die Wasserprobe aus dem tertiären Aquifer (Saf Bit 16/97) enthält im Gegensatz zum quartären Wasser wenig Chloraromaten und dafür höhere Konzentrationen an aliphatischen CKW, wie cis- und trans-1,2-Dichlorethen (cDCE, tDCE) und Trichlorethen (TCE). Eine deutliche Konzentrationsabnahme der Schadstoffe wurde nur nach der ersten Meßperiode festgestellt. Insbesondere der Gehalt an aliphatischen CKW stagniert auf hohem Niveau. Die Zugabe von Chlorbenzen als einziger C-Quelle bewirkt nur einen geringen Effekt bezüglich des Sauerstoffverbrauchs, der über zwei Meßperioden nur 10 - 15 % des berechneten Wertes erreicht.

Die Grundwassermeßstelle GWM 19/92 auf dem Gelände des Chemie-Parks Bitterfeld enthält sowohl Chloraliphaten als auch Chloraromaten in hohen Konzentrationen und darüber hinaus Rückstände aus der Dimethoat-Produktion. Mit Ausnahme der ersten fünf Tage wurde kein Sauerstoffverbrauch beobachtet, auch nicht nach Zugabe von Natriumacetat oder Chlorbenzen. Ein mikrobiologisches Abbaupotential konnte in dieser Probe nicht festgestellt werden.

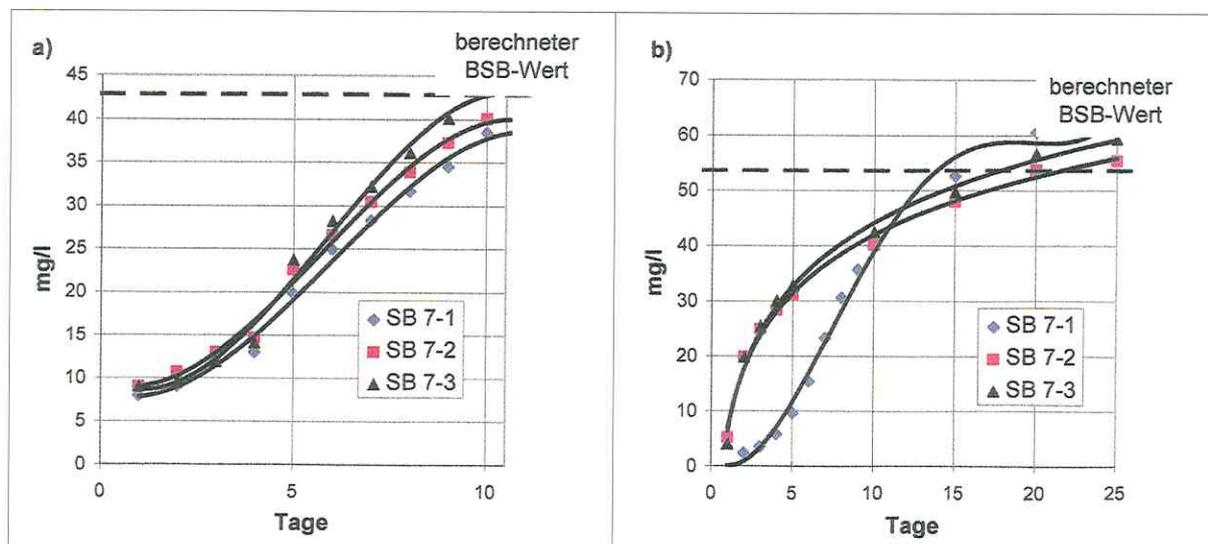
Die Parallelität von Sauerstoffverbrauch und Abnahme der Chloraromaten-Konzentration im quartären Grundwasser legt den Schluß nahe, daß eine Mineralisierung zu den Endprodukten CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und HCl stattfindet. Die weiteren Untersuchungen konzentrierten sich daher auf die Stoffbilanz des Chlorbenzen-Abbaus im quartären Grundwasserleiter.

### Kohlenstoffbilanz des Chlorbenzen-Abbaus

Mit Hilfe von Isotopen-Tracermethoden ist es möglich, die Reaktionswege von Einzelstoffen in einem Vielstoffgemisch aufzuklären. Als Tracer zur Ermittlung der Kohlenstoffbilanz beim aeroben Abbau von Chloraromaten diente  $^{14}\text{C}$ -Chlorbenzen (uniform markiert). Die Durchführung der Tracerversuche und der Aktivitätsmessungen erfolgte in enger Zusammenarbeit mit der Universität Leipzig, Fakultät für Biowissenschaften, Pharmazie und Psychologie - Interdisziplinäre Isotopenforschung. Die pro Versuch eingesetzte Aktivität lag fast zwei Größenordnungen unter der zulässigen Freigrenze (für  $^{14}\text{C}$ : 500.000 Bq).

Die Tracerversuche erfolgten mit Grundwasser aus der Meßstelle Saf Bit 7/97, das vor Ort in sterilisierte Flaschen abgefüllt wurde. Damit wurden BSB<sub>5</sub>-Versuchsreihen bei 20°C mit je 365 ml Wasser in zwei bis vier parallelen Ansätzen pro Grundwassermeßstelle durchgeführt. Es wurde der Sauerstoffverbrauch respirometrisch bestimmt und im 5-Tage-Rhythmus Analysen-Proben, die  $^{14}\text{C}$ -Aktivität im Wasser und in dem absorbierten Kohlendioxid mittels Flüssigszintillationstechnik (LSC) gemessen. Am Versuchsende erfolgte eine vollständige Bilanzierung der  $^{14}\text{C}$ -Aktivitätsverteilung in den Kompartimenten Wasser, Kohlendioxid und Biomasse.

Abbildung 1 zeigt die Sauerstoffverbrauchskinetik für die original belastete Probe (a: 23 mg/l Chlorbenzen + 0,3 mg/l Dichlorbenzene) und nach neuer Zugabe von Chlorbenzen (b: 30 mg/l). Es konnten 91 % der eingesetzten  $^{14}\text{C}$ -Aktivität wiedergefunden werden, davon 68 % im  $\text{CO}_2$ , 16 % in der Lösung und 7 % im Bioschlamm. Bei dem in Lösung befindlichen Anteil handelt es sich nicht um die Ausgangssubstanz.

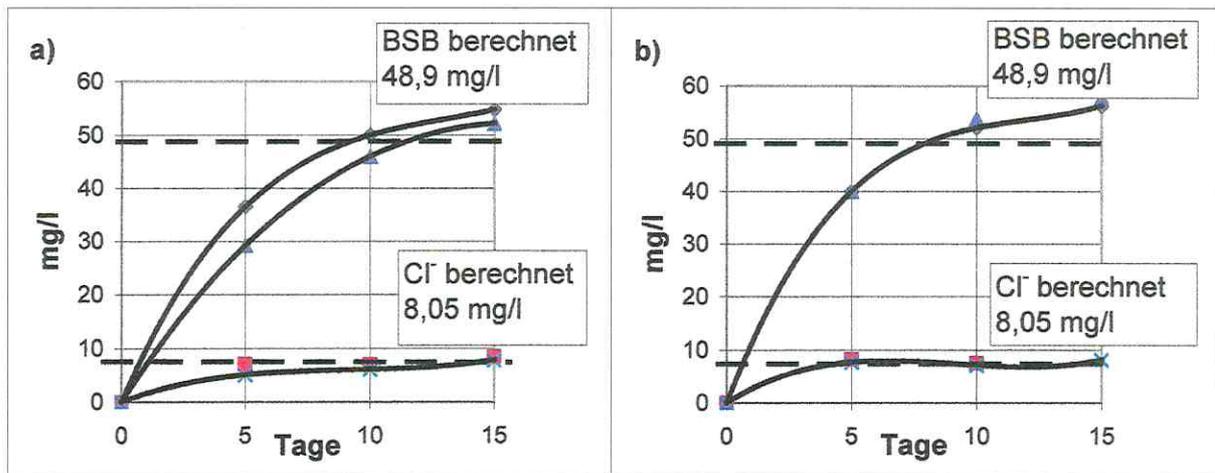


**Abb. 1:** Sauerstoffverbrauch der Originalprobe (a) und nach Zugabe von Chlorbenzen mit einer Anfangskonzentration von 30 mg/l (b)

Aus Sicht der Kohlenstoffbilanz ist damit der experimentelle Nachweis für eine aerobe Degradation von Chlorbenzen durch die im Grundwasser vorhandenen autochthonen Mikroorganismen erbracht worden. Die erforderliche Reaktionszeit bei 20°C beträgt 10 - 30 Tage und dürfte auch bei der etwas niedrigeren Grundwassertemperatur mit ausreichender Geschwindigkeit verlaufen.

### Chlorbilanz des Chlorbenzen-Abbaus

Wegen des hohen Chlorid-Gehaltes im Grundwasser der Grundwassermeßstelle Saf Bit 7/97 ist der analytische Nachweis der Chloridneubildung aus Chlorbenzen ungenau. Beim vollständigen Abbau von Chlorbenzen mit einer Konzentration von 30 mg/l liegt die theoretische Konzentrationszunahme nur in der Größenordnung von 2 % des natürlichen Chloridgehaltes (450 - 470 mg/l). Deshalb erfolgte eine Absenkung des originären Chloridgehaltes auf weniger als ein Fünftel durch Verdünnung der Proben. Abbildung 2 zeigt die Ergebnisse der BSB-Messungen und der Konzentrationserhöhung von Chlorid über drei Meßperioden.



**Abb. 2:** BSB (obere Kurve) und Chloridbildung (untere Kurve) mit Grundwasser Saf Bit 7/97 nach Zugabe von Chlorbenzen (25,5 mg/l)  
a) nach Verdünnung mit destilliertem Wasser  
b) nach Verdünnung mit Nährlösung

Bei vollständigem Abbau des Chlorbenzens wäre ein BSB von 48,9 mg/l und eine Chlorid-Neubildung von 8,05 mg/l zu erwarten.

In beiden Fällen erreicht die Chloridbildung schon nach fünf Tagen den theoretischen Wert, während der Sauerstoffverbrauch erst nach mehr als 15 Tagen abgeschlossen ist. Das steht in Übereinstimmung mit den einleitend zitierten reaktionsmechanistischen Vorstellungen zur oxidativen Dehalogenierung von Chloraromaten, nach

denen die Dechlorierung in einem frühen Stadium des Abbaus, als erster Schritt nach der Ringspaltung stattfindet.

Es ist bemerkenswert, daß der Chlorbenzenabbau selbst nach einer Verdünnung der Originalprobe um den Faktor 5 (siehe Abb. 2a) nicht wesentlich langsamer abläuft als nach Zugabe von Nährsalzlösung (2b). Demnach ist die Degradation nicht durch den Mangel an essentiellen Elementen limitiert.

#### Abbau von 1,4- und 1,2-Dichlorbenzen

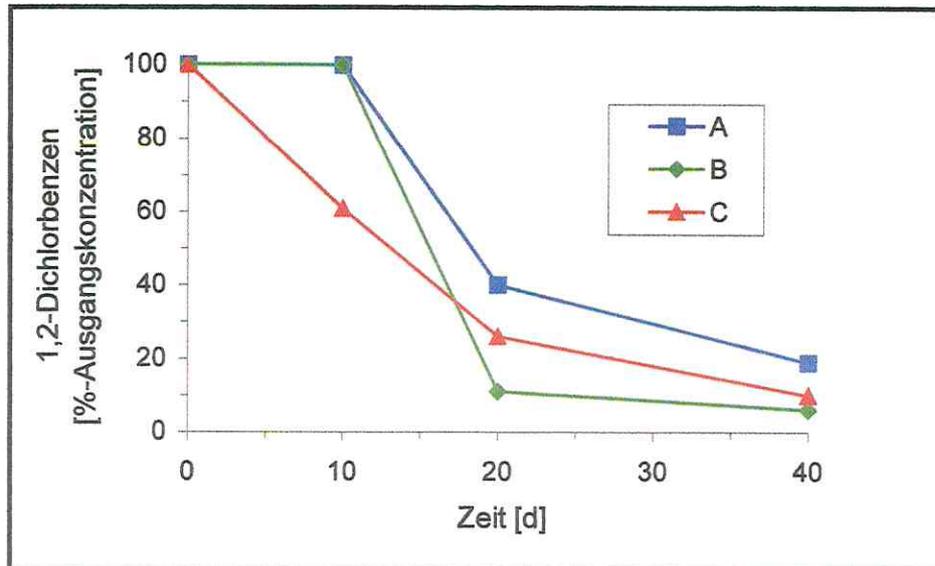
Erste Untersuchungen haben gezeigt, daß die Grundwässer bis  $10^5$  KBE/ml und die Sedimente bis zu  $10^6$  KBE/g Trockengewicht mit autochthonen Bakterien besiedelt sind. Neben aeroben Bakterien dominieren denitrifizierende-, eisen- sowie mangan-reduzierende Bakterien bei den ökophysiologischen Gruppen. Trotz hoher Sulfatgehalte war die Abundanz sulfatreduzierender Mikroorganismen sehr niedrig [10].

Im Grundwasser aus der Meßstelle Saf Bit 15/97 (quartärer Grundwasserleiter) wurden unter zahlreichen aeroben Varianten und denitrifizierenden Bedingungen schadstoffabbauende habitatspezifische ökophysiologische Gruppen nachgewiesen. Abbauraten und -geschwindigkeiten waren je nach gewählten Milieufaktoren (z.B. unterschiedlichen Redoxbedingungen) für den Stoffwechsellyp der beteiligten bakteriellen physiologischen Gruppe und der Struktur der angebotenen Chloraromaten deutlich unterschiedlich. Monochlorbenzen konnte in allen Versuchsansätzen nach 10 Tagen nicht mehr nachgewiesen werden. Auch für 1,4-Dichlorbenzen (1,4-DCB) trifft dies je nach Wahl des oxidierenden/denitrifizierenden Mediums nach 10 bzw. 20 Tagen zu.

Erste Versuchsreihen belegen, daß die Geschwindigkeit der Konzentrationsabnahme für den am schwersten abbaubaren Wirkstoff 1,2-Dichlorbenzen (1,2-DCB), durch Zugabe von Ammoniumsalz ins aerobe Milieu am besten stimuliert werden kann (Abb. 3, Kurve B).

Nach 20 tägiger Inkubation betrug die Konzentration von 1,2-DCB unter ammonium-oxidierenden Bedingungen nur noch 11 % und nach 40 Tagen waren nur noch 6 % des Schadstoffes nachweisbar. In den Sterilkontrollen wurde über den gesamten Untersuchungszeitraum im Rahmen der analytischen Fehlergrenze keine Konzentrationsabnahme der Chlorbenzene gemessen. In weiteren Experimenten soll untersucht werden, ob ein vollständiger Abbau bis zu  $\text{CO}_2$ , HCl und Wasser stattfindet. Mit der Anreicherung dieser Mikroorganismen wurde begonnen.

Durch Applikation von leicht assimilierbaren organischen Hilfssubstraten wie Acetat und Lactat zu den Versuchsvarianten (Abb. 3) konnte keine Steigerung des Degradationspotentials sowie der Abbaugeschwindigkeit erreicht werden.

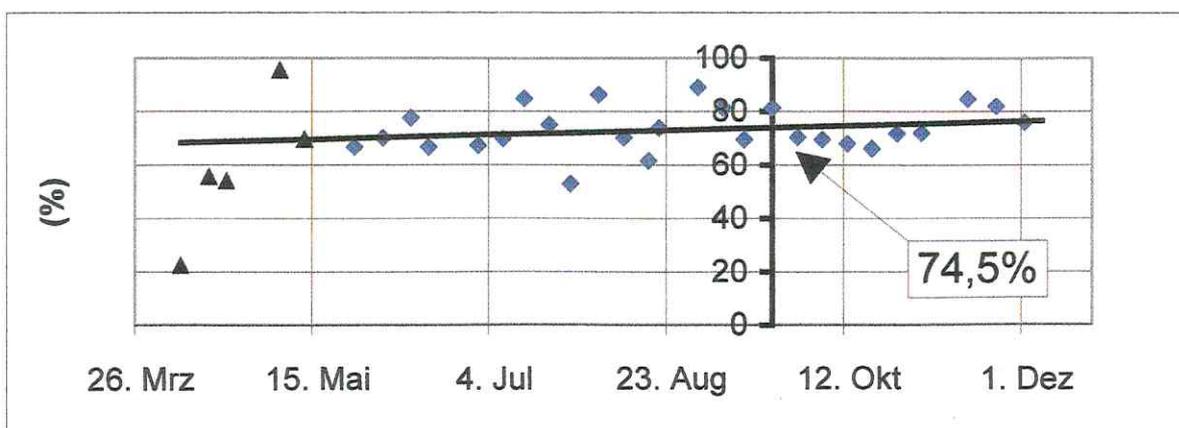


**Abb.3:** Abbau von 1,2 Dichlorbenzen (10 mg/l) durch habitatspezifische autochthone ökophysiologische Bakteriengruppen im Grundwasser von Saf Bit 15/97 (je 3 Replicates, je 5 ml in 10 ml Headspace-Gläschen, 14°C, im Dunkeln, Sterilkontrollen = 100 % der Ausgangskonzentration)  
 A = aerob; B = aerob, + Ammonium; C = anaerob, + Nitrat (Elektronenakzeptor)

#### Ergebnisse des Referenzversuches in der mobilen Testeinheit

Etwa sechs Wochen nach Beginn des Versuches hatten sich in der Säule 5 stationäre Verhältnisse bezüglich der Schadstoffkonzentrationen eingestellt. Die Verringerung der Flußrate um den Faktor 3 im letzten Quartal hatte keine erkennbaren Auswirkungen.

Die Trendlinien für die Quotienten der Ablauf-/Zulaufkonzentrationen von Benzen und Chlorbenzen zeigen einen weitgehend konstanten Verlauf und liegen nahe dem Wert 1 (bzw. 100 %). Im Falle des 1,4-DCB stellt sich dagegen über einen Zeitraum von mehr als sechs Monaten zwischen Zulauf- und Ablaufkonzentrationen ein annähernd konstantes Verhältnis von 0,75 ein (Abb. 4).



**Abb. 4:** Verhältnis Ablauf/Zulaufkonzentrationen für 1,4-Dichlorbenzen (Zulauf = 100 %)

Wenn man die Datensätze der letzten drei Monate als Stichproben einer Grundgesamtheit interpretiert, erhält man die in Tabelle 1 zusammengefaßten Mittelwerte mit ihren Standardabweichungen.

Bei dieser Betrachtungsweise sind die Unterschiede der Zulauf- und Ablaufkonzentrationen für Benzen und Chlorbenzen nicht signifikant, aber für 1,4-DCB ergibt sich eine statistisch gesicherte Konzentrationsdifferenz von 80 µg/l.

**Tab. 1:** Mittelwerte und Standardabweichungen der Zu- und Ablaufkonzentrationen für Benzen, Chlorbenzen und 1,4-Dichlorbenzen im Zeitraum 14.09. - 2.12.1998

| Konzentrationen (mg/l) | Zulauf | Standardabweichung | Ablauf | Standardabweichung |
|------------------------|--------|--------------------|--------|--------------------|
| Benzen                 | 0,114  | ± 0,016            | 0,116  | ± 0,012            |
| Chlorbenzen            | 22,96  | ± 2,82             | 21,68  | ± 3,06             |
| 1,4-Dichlorbenzen      | 0,312  | ± 0,045            | 0,232  | ± 0,029            |

Limitierender Faktor für die Reaktionsgeschwindigkeit in der Säule dürfte die geringe Besiedlungsdichte mit geeigneten Mikroorganismen sein, so daß die Abbaukinetik wahrscheinlich unabhängig von der Substratkonzentration verläuft (also 0. Ordnung bezüglich 1,4-DCB). Das Ergebnis ist als vorläufig anzusehen, liefert aber erstmals einen experimentellen Hinweis über die Geschwindigkeit natürlich ablaufender Dechlorierungsreaktionen von Chloraromaten im Aquifer. Es unterstützt die These, daß die im Untersuchungsgebiet anzutreffenden hohen Chlorbenzen- und Chloridkonzentrationen zumindest anteilig das Ergebnis eines stufenweisen Abbaus höher chlorierter Vorläufer sind.

### Schlußfolgerungen

Die autochthone Biozönose des quartären GWL (Saf Bit 7/97 und 15/97) im Bitterfelder Untersuchungsgebiet enthält Spezialisten, die in der Lage sind, den dominierenden Schadstoff Chlorbenzen aerob abzubauen.

Bei erneuter Zugabe von Chlorbenzen (30 mg/l) in das Grundwasser wird dieses als einzige Kohlenstoff- und Energiequelle akzeptiert und innerhalb von 15 bis 25 Tagen quantitativ abgebaut. Der Verbleib des Kohlenstoffs konnte durch Isotopentracerversuche nahezu vollständig aufgeklärt werden. Etwa zwei Drittel werden in Form von Kohlendioxid mineralisiert. Das organisch gebundene Chlor wurde unter den gleichen Reaktionsbedingungen im Rahmen der analytischen Fehlergrenze quantitativ als Chlorid wiedergefunden.

Der aerobe Abbau von 1,4- und 1,2-Dichlorbenzen scheint ebenfalls vollständig zu verlaufen, wenn auch mit geringerer Geschwindigkeit. In beiden Fällen ist der Mangel an Sauerstoff die Hauptursache für die Inhibierung der Chloraromaten-Abbaureaktionen im Aquifer.

Die Ergebnisse des Referenzversuchs unter den anaeroben Bedingungen in der mobilen Testeinheit zeigen starke zeitliche Schwankungen der Grundwasserbelastung, die eine Erkennung signifikanter Unterschiede zwischen Zulauf- und Ablaufkonzentrationen erschweren. Nur für 1,4-Dichlorbenzen konnte am Ausgang der 1 m langen Säule eine signifikante Konzentrationsabnahme nachgewiesen werden, die auf mikrobiologische Dechlorierungsreaktionen im Aquifermaterial schließen lassen.

Die Ergebnisse sind ermutigend für eine aerobe *in situ*-Sanierungsstrategie auf der Stufe des Chlorbenzens nach vorangegangener anaerober Dechlorierung der mehrfach chlorierten Aromaten durch spontan ablaufende mikrobiologische Prozesse ('natural attenuation') im Aquifer.

## Literatur

- [1] REINEKE, W. & KNACKMUSS, H.-J. (1984): Microbial metabolism of haloaromatics: isolation and properties of a chlorobenzene-degrading bacterium.-Appl. Environ. Microbiol. 47, 395-402
- [2] REINEKE, W. & KNACKMUSS, H. J. (1988): Microbial degradation of haloaromatics.- Ann. Rev. Microbiol. 42, 263-287.
- [3] MOHN, W. W. & TIEDJE, J. M. (1992): Microbial reductive dehalogenation.- Microbiol. Rev. 56, 482-507
- [4] RAMANAND, K., BALBA, M. T. & DUFFY, J. (1993): Reductive dehalogenation of chlorinated benzenes and toluenes under methanogenic conditions.- Appl. Environ. Microbiol. 59, 3266-3272
- [5] SAHM, H. (1986): Anaerobic degradation of halogenated aromatic compounds.- Microbiol. Ecology 12, 147-153
- [6] NOWAK, J., SCHÄFER, M., HEGEMANN, W., DILL, S., KIRSCH, N., STAN, H.J., KÄMPFER, P., DOTT, W., SOMMER, C., SPIEB, E. & GÖRISCH, H. (1993): Abbau chlorierter Benzole in Wirbelbettreaktoren unter Berücksichtigung der Populationszusammensetzung.- gwf Wasser-Abwasser 134, 379-385
- [7] NOWAK, J., HEGEMANN, W., DILL, S., KIRSCH, N. & STAN, H.J (1993): Abbau chlorierter Benzole in Reaktoren mit methanogenem Flußsediment.- gwf Wasser-Abwasser 134, 739-744
- [8] FRITSCH, W. (1998): Umwelt-Mikrobiologie - Grundlagen und Anwendungen, Gustav Fischer Verlag Jena, 1998, 85

- [9] HOLLIGER, C., SCHRAA, G., STAMS, A.J.M., & ZEHNDER, A.J.B. (1992): Enrichment and properties of an anaerobic mixed culture reductively dechlorinating 1,2,3-trichlorobenzene to 1,3-dichlorobenzene.- *Appl. Environ. Microbiol.* 58, 1636-1644
- [10] WÜNSCHE, L., LORBEER, H., HARD, B, KRAUß, G., WENDTLAND, K. D., & FLACHOWSKY, J. (1997): Mikrobielle Besiedlungsdichten und Schadstoffabbau-potentiale autochthoner Bakterien belasteter Aquifere im Raum Bitterfeld.- In: WEIß, H., TEUTSCH, G. & DAUS, B. (Hrsg.): Sanierungsforschung in regional kontaminierten Aquiferen (SAFIRA) - Bericht zur Machbarkeitsstudie für den Modellstandort Bitterfeld, UFZ-Bericht 27/1997, ISSN 0948-9452, Januar 1998, Leipzig, 118-126



## 5 Planung und Bau der Pilotanlage

R. TRABITZSCH

*UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Projektbereich Industrie- und Bergbaufolgelandschaften, Permoserstraße 15, 04318 Leipzig*

### Einleitung

Die standortspezifische Machbarkeitsstudie 1997 [1] erbrachte den Nachweis der prinzipiellen Eignung des Modellstandortes in Bitterfeld. In einer sich unmittelbar anschließenden Projektphase wurde zur Schaffung der Planungssicherheit ein detailliertes Standorterkundungsprogramm durchgeführt. Parallel dazu wurden die wissenschaftlichen Testreihen im Labor und in einer mobilen Versuchsanlage fortgesetzt und um weitere Abbauverfahren erweitert.

Mit den erzielten Ergebnissen konnten in einer ingenieur-technischen Studie die grundsätzlichen Anforderungen und Randbedingungen für die konstruktive und anlagentechnische Gestaltung des Bauwerks, wie z.B.:

- Lage, Grundriß, Geometrie und Tiefe des Bauwerkes
- Verfahren zur Herstellung
- Fassungsart für kleine und mittlere Wassermengen
- Durchströmung der Reaktoren
- Paralleler Einsatz mehrerer Verfahren
- Möglichkeit der Kombination unterschiedlicher Verfahren und Verfahrensstufen bei Optimierung der Verfahrensbedingungen
- Vor-Ort-Montage und Demontage
- Fertigungstechnische Vereinfachung durch Herstellung von mehrfach verwendbaren Einzelementen
- Begehbarkeit für Instandhaltungs- und Wartungsarbeiten sowie für Probenahmen
- Analytik, Bilanzierung, Qualitätssicherung
- Sicherheitstechnische und prozeßspezifische Erfordernisse
- Genehmigungs- und vergaberechtliche Gesichtspunkte
- Abwassertechnische Anforderungen
- Umsetzbarkeit auf andere Standorte
- Langzeitstabilität
- Technologische und verfahrensspezifische Möglichkeit zur Optimierung und Adaptionen bei Änderungen der Randbedingungen

abgeleitet und erstmals bau- und anlagentechnische Lösungsansätze formuliert werden.

Die Auswertung dieser Studien führte zur Entscheidung zugunsten einer Anlage aus 5 Senkschächten mit vertikal durchströmten Reaktorsäulen und jeweils 2 horizontalen Filterbrunnensträngen statt eines horizontal durchströmten „funnel and gate“ Systems.

### **Herstellung der Pilotanlage**

Entsprechend der Aufgabenstellung und ingenieur-technischen Vorplanung wurden im Rahmen des SAFIRA-Projektes am Bitterfelder Standort 5 Senkschächte mit jeweils 2 Horizontal-Filterbrunnen geplant und errichtet.

Das SAFIRA-Bauvorhaben in Bitterfeld gliederte sich dabei in 3 Abschnitte:

1. Herstellung der Senkschächte und horizontalen Wasserfassungen [2]
2. Ausrüstung der Senkschächte
3. Betriebsgebäude

#### Herstellung der Senkschächte und horizontalen Wasserfassungen

Die Positionierung der SAFIRA-Pilotanlage ist in der Weise erfolgt, daß die Schadstoffe des unmittelbaren Grundwasserabstroms aus dem Kontaminationsbereich der ehemaligen Chemie AG mittels horizontaler Wasserfassung gezielt dem höchstkontaminierten Bereich des Aquifers entnommen und den Reaktoren zugeführt werden. Diese Reaktoren werden in einem vertikalen Schachtbauwerk aufgenommen, welches ohnehin konstruktive Voraussetzung für die Herstellung der horizontalen Wasserfassung ist.

Für die Herstellung dieses vertikalen Schachtbauwerkes standen 2 Möglichkeiten zur Verfügung:

- die Vor-Ort-Bauweise oder
- die Fertigteilbauweise.

Da die erste Variante technisch und wirtschaftlich nur bei Durchmessern größer 3 m vorteilhaft ist, wurden vorgefertigte Schachtsegmente verwendet. Damit konnte zugleich auf eine aufwendige und flächenintensive Baustelleneinrichtung in Bitterfeld verzichtet werden.

Die im Betonwerk aus hochfestem und hochverdichtetem Beton B 45 (HS-Zement) hergestellten Schachtsegmente mit einer Höhe von 2,5 m, einem Innendurchmesser von 3 m und einer Wanddicke von 30 cm wurden im ausgehärtetem Zustand mit Spezialfahrzeugen zum SAFIRA-Standort transportiert und montiert.

Zeitgleich mit der Fertigung der Betonröhren liefen am Standort umfangreiche Vorbereitungsarbeiten.



**Abb. 1:** Baugrundaushub und Herstellung der Belastungsfundamente

So ist das Niederbringen eines Schachtes nur mit zusätzlicher mechanischer Belastung möglich. Diese wird durch Belastungsfundamente und darauf montierten hydraulischen Pressen und Kraftübertragung über vorgehaltene Druckstücke realisiert. Das Belastungsfundament mit den Abmessungen 5 m x 5 m x 2 m wurde so ausgeführt, daß es zum einen das Bauwerk im Betriebszustand gegen Auftrieb sichert und zum anderen als Vorschacht nutzbar ist. Auf die Sohle dieses Vorschachtes wurden die ersten beiden Schachtelemente, der sogenannte Schneidschuh und das untere Betonsegment eingesetzt. Die Stöße von Schneidschuh und Betonsegment sowie alle weiteren Elemente sind mittels Epoxidharz verklebt worden und damit kraftschlüssig und dichtend verschlossen.

Ferner wurden zur Verstärkung der Segmentstöße die Rohrenden mit einem außenanliegendem Flachstahlfalz versehen. Nach einer Aushärtezeit von ca. 12 h konnte der Schacht mittels Auflast über die hydraulischen Pressen und Druckstück sukzessive bis auf die jeweilige Arbeitsebene in den Untergrund abgesenkt werden.

Die gezielte Belastung auf die Schachtsegmente bewirkte eine gleichmäßige Abwärtsbewegung, bei der die Schachtunterseite stets tiefer lag als der Bodenaushub.

Mit diesem Vorgehen wird eine stabile Führung erreicht, die Grundbruch und das Abweichen von der Lotrechten verhindert.



**Abb. 2:** Betonsegment mit Schachtwanddurchführung

Die anfallenden Verdrängungsmassen wurden mittels eines Seilbaggers im Schutz der Schachtsegmente ausgekoffert, bauseits entwässert und anschließend entweder entsorgt oder zur künftigen Verwendung als Reaktormaterial in Containern zwischengelagert.

Aufgrund der hydrogeologischen und hydrochemischen Standortverhältnisse sollte das Schachtbauwerk mindestens 2 m in die geologische Barriere (Kohleflöz) einbinden. Um die entsprechende Teufe größer 20 m erreichen zu können, wurden zur Reduzierung der Mantelreibung mit den Schachtsegmenten Injektionsrohre mitgeführt. Diese waren seitlich an der Schachtaußenwand befestigt und ermöglichten das Abschmieren des Schachtmantels in Höhe des Schneidschuhs.

Nach Erreichen des Zielhorizontes von ca. 23,5 – 24,5 m unter Geländeoberkante wurde unterhalb des Schneidschuhs ein Hohlraum zur Aufnahme des nachträglich einzubringenden Unterwasser-Sohlbeton ausgebaggert.

Dieser Bauabschnitt des Einbringens einer wasserdichten bzw. wasserundurchlässigen Verbindung zwischen Sohle und Schachtwand wurde durch den Einsatz eines Tauchers überwacht.



**Abb. 3:** Tauchereinsatz

Er kontrollierte, ob die schrägen Innenflächen des Schneidschuhs freilagen und spülte gegebenenfalls das noch restlich verbliebene Bodenmaterial mittels Hochdruckaggregaten frei. Dies war insofern von Bedeutung, da nach Fertigstellung des Schachtes und nach dem Lenzen des Brunnens der durch das anstehende Grundwasser auftretende Auftrieb von der Sohle auf die Betonsegmente über diese Schräge abgeleitet werden muß. Bevor der Unterwasserbeton eingebracht werden konnte, mußte zusätzlich Wasser in den Schacht gefüllt werden, um einen hydrostatischen Überdruck gegenüber dem Grundwasser zu erzielen.

Der Unterwasserbeton wurde nach dem Kontraktorverfahren eingebracht. Dabei wurde der Schacht mit dem unten aus den Standrohren austretenden Beton nach oben bis ca. 23 m unter Geländeoberkante aufgefüllt. Nach Aushärtung des Unterwasserbetons und nach dem Lenzen des Schachtes wurde zusätzlich eine 30 cm starke Ausgleichssohle aufgebracht. Diese nimmt einen Pumpensumpf auf, dient als

Montagefläche zum Bohren der horizontalen Brunnen und das Stahlgerüst für die Reaktoren wird darauf befestigt

In dieser Bauweise wurde jeder der fünf Senkschächte errichtet. Die Senkschächte wurden in einer Linie, senkrecht zur Grundwasserfließrichtung, von Norden beginnend nacheinander in Richtung Süden errichtet. Im folgenden werden noch einmal die wichtigsten Daten der Senkschächte zusammengefaßt:

- Schachtachsenabstand jeweils 19 m
- Ausbautiefe des Schachtes ca. 23 m unter Geländeoberkante, wobei der Schacht ca. 2 m im Kohlehorizont einbindet
- Material der Schachtsegmente Spezialbeton B 45
- Beton- und Fugendichtmaterial Epoxidharz
- Innendurchmesser Schacht 3000 mm
- Höhe eines Schachtsegmentes 2500 mm
- Wandstärke Senkschacht 300 mm
- Sohlenstärke Unterwasserbeton 1500 mm
- Sohlenstärke Ausgleichssohle 300 mm
- Schneidschuh Innendurchmesser 3000 mm, Außendurchmesser 3700 mm, Höhe 500 mm
- Pumpensumpf 400 x 400 x 400 mm.

Sämtliche Arbeiten zur Schachtherstellung sowie die Bohr- und Ausbauarbeiten der Horizontalfilterbrunnen wurden auf Anordnung der Tiefbau-Berufsgenossenschaft unter Anwendung der besonderen Arbeitsschutzrichtlinien und Unfallverhütungsvorschriften für Arbeiten in kontaminierten Bereichen (ZH 1 1/183 Anhang 3) durchgeführt, durch meßtechnische Dauerüberwachung begleitet und erforderten eine Bewetterung des Schachtes. Da während der gesamten Bohrarbeiten für die Brunnenstränge kontaminiertes Grundwasser in den Schacht eintrat, wurde außerdem mit Schutzanzügen gearbeitet.

Voraussetzung für den Einbau horizontaler Brunnenstränge sind Durchgangsöffnungen, sogenannte Schachtwanddurchführungen, die im Zuge der Schachtherstellung im Betonwerk einbetoniert worden sind.

Der Bohrvorgang wurde mit dem Durchstoßen der an der Schachtaußenwand befindlichen Berstscheibe begonnen, nachdem der Innenflansch der Schachtwanddurchführung gelöst wurde. Das Vortreiben des Bohrrohres erfolgt über ein Hydraulik-Pumpenaggregat, welches auf einer über der Ausgleichssohle eingebauten Montagebühne montiert wurde. Dieses hydraulische Bohrgerät ist innerhalb des Schachtes verspannt und besteht aus zwei Druck- und Zugzylindern mit einer Gesamtvortriebskraft von 1500-2000 kN.



**Abb.: 4:** Baustelleneinrichtung für horizontale Wasserfassung mit Vortriebseinrichtung

An der jeweils ersten Rohrtour befindet sich ein konischer und geschlitzter Bohrkopf, der zunächst die Berstscheibe sprengt und in den beim weiteren Vortreiben in den Aquifer infolge des hydrostatischen Druckes des Grundwassers das zu verdrängende Material eintritt. Über ein Rücklaufgestänge, das in einer Trennplatte des Bohrkopfes verschraubt ist, wurde das Aquifermaterial in das Schachtinnere abgeleitet und von dort aus über Pumpen nach oben zur weiteren Behandlung gefördert. Bis zur geplanten Bohrlänge wurden die Bohrröhre und Anlagenteile der Reihe nach nachgeschoben. Danach wurde das wiederverwendbare Zubehör (u.a. Rücklaufgestänge) herausgeschraubt und in das Schachtinnere zurückgezogen. Damit die Filterrohre eingebaut werden konnten, mußten die Öffnungen des im Gebirge verbleibenden Bohrkopfes verschlossen werden. Die eingebauten Filterrohre und deren Verbindungselemente (Führungen, Abstandshalter, Trennscheiben) wurden entsprechend den Standortbedingungen aus korrosionsgeschütztem Stahl gefertigt. Gemeinsam mit dem Filterrohr wurde ein Hohlgestänge für die spätere Kieseinspülung eingebaut. Zum Abschluß des Filtereinbaus wurde das zum Schachtinneren liegende Filterende gegen die Bohrröhrenwand abgedichtet und abgestützt.

Der Filterkiesmantel, dessen Korngröße bereits während des Einbaus der Rohrtour durch Siebanalysen an den Verdrängungsmassen bestimmt wurde, ist nach einem durch PREUSSAG entwickelten Verfahren eingebracht worden.

Dabei wird der Filterkies in einem Druckwasserstrom über ein Schleusensystem in den Ringraum zwischen Rohrtour und Filter. Das Wasser tritt anfangs über die Filterschlitz des Strangendes in das Filterrohr und von dort zum Schachtinneren und nach dem stufenweisen Ziehen der Bohrröhre, in den Grundwasserleiter aus. Gleichzeitig lagert sich der mitgeführte Filterkies um das Filterrohr ab, wobei von Schleusenammer zu Schleusenammer, der Ringraum allmählich verfüllt wird.

Zum Abschluß der Verkiesung wurde das Ende des Filterstranges in die Schachtwanddurchführung eingepaßt und abgedichtet sowie mit einem Formstück und einem Kugelhahn verschlossen, der während des Betriebes vom Schachtinneren bedient werden kann.

Nach der Fertigstellung der Horizontalfilterbrunnen wurde eine Entsandung zur Entfernung von möglicherweise vorhandenen Feinkornanteil durchgeführt. Die Entsandungsprozesse wurden umfassend überwacht (siehe Tabelle 1).

In jedem Senkschacht sind 2 horizontale Filterstränge von je 10 m Länge in einem Winkel von  $60^\circ$  zueinander und einem Bohrdurchmesser von 370 mm sowie einem Filterdurchmesser von 180 mm in einer Teufe von 19,5 m (Brunnenachse) eingebaut. Das Filterrohrmaterial ist ein hochlegierter Stahl (Werkstoff-Nr. 1.4475).



**Abb. 5:** Senkschacht mit horizontalen Brunnensträngen

Tab. 1: Überwachung der Horizontalbrunnenentsandung

| Entnahme      | T(°C) | LF<br>[µS/cm] | pH-Wert | AOX<br>[µg/l] | Q [m <sup>3</sup> /h] | Q <sub>ges</sub> [m <sup>3</sup> ] | max.Abs. | Bemerkungen                                       |
|---------------|-------|---------------|---------|---------------|-----------------------|------------------------------------|----------|---|
| Schacht 5 1/2 | 11,9  | 1965          | 7,25    | 4620          | 40,00                 |                                    |          | Pumpzeit: ca. 50 min mit ca. 15 m <sup>3</sup> /h |
| Schacht 5 1/2 | 11,2  | 1966          | 6,87    | 3700          | 15,00                 | 253                                | 0,78     | Pumpzeit: ca. 6 h mit ca. 40 m <sup>3</sup> /h    |
| Schacht 4 1   | 12,3  | 2020          | 6,59    | 4000          | 13,20                 |                                    |          | Strang 1 (süd-westlich gerichtet)                 |
| Schacht 4 1   | 13,0  | 2020          | 6,48    | 3055          | 11,43                 |                                    |          | Strang 2 (nord-westlich gerichtet)                |
| Schacht 4 1   | 13,0  | 2040          | 6,47    | 3055          | 11,89                 | 119                                | 0,20     | 11,89 Durchschnitt                                |
| Schacht 4 2   | 12,8  | 2150          | 6,53    | 3770          | 12,42                 |                                    |          |   |
| Schacht 4 2   | 12,8  | 2100          | 6,58    | 4115          | 12,39                 |                                    |          | 12,39 Durchschnitt                                |
| Schacht 4 2   | 12,8  | 2070          | 6,59    | 3995          | 12,29                 | 116                                | 0,22     | Pumpzeit: 9 h 22 min                              |
| Schacht 3 1   | 12,6  | 2030          | 6,96    | 1390          | 12,73                 |                                    |          |   |
| Schacht 3 1   | 12,4  | 2040          | 6,84    | 1465          | 12,73                 |                                    |          |   |
| Schacht 3 1   | 12,3  | 2050          | 6,96    | 1530          | 12,73                 | 105                                | 0,13     | Pumpzeit: 8 h 15 min                              |
| Schacht 3 2   | 12,4  | 1833          | 6,91    | 2060          | 12,69                 |                                    |          |   |
| Schacht 3 2   | 12,4  | 2010          | 6,89    | 1975          | 12,69                 | 166                                | 0,13     | Pumpzeit 13 h 5 min                               |
| Schacht 2 1   | 12,5  | 2810          | 6,71    | 2630          | 12,73                 |                                    |          |   |
| Schacht 2 1   | 11,8  | 2180          | 6,63    | 2365          | 11,12                 |                                    |          | 11,33 Durchschnitt                                |
| Schacht 2 1   | 11,3  | 2140          | 6,65    | 2220          | 11,44                 | 108                                | 0,19     | Pumpzeit: 9 h 30 min                              |
| Schacht 2 2   | 12,7  | 2230          | 6,70    | 2455          | 10,67                 |                                    |          |   |
| Schacht 2 2   | 12,8  | 2180          | 6,73    | 2480          | 10,67                 |                                    |          |   |
| Schacht 2 2   | 12,9  | 2150          | 6,76    | 2005          | 11,79                 | 113                                | 0,20     | 11,29 Durchschnitt<br>Pumpzeit: 10 h              |
| Schacht 1 1   | 11,6  | 2390          | 7,13    | 1370          | 14,00                 |                                    |          |   |
| Schacht 1 1   | 12,7  | 2170          | 7,06    | 1010          | 13,71                 |                                    |          | 13,47 Durchschnitt                                |
| Schacht 1 1   | 12,4  | 2130          | 7,07    | 1030          | 13,24                 | 128                                | 0,15     | Pumpzeit: 9 h 30 min                              |
| Schacht 1 2   | 11,4  | 2190          | 7,16    | 1270          | 13,89                 |                                    |          | 9,50 Durchschnitt                                 |
| Schacht 1 2   | 12,7  | 2070          | 7,05    | 1165          | 13,89                 |                                    |          | Pumpzeit: 10 h                                    |
| Schacht 1 2   | 10,7  | 2070          | 7,20    | 1160          | 6,40                  | 95                                 | 0,18     | abfiltrierbare Stoffe: 6,8 mg/l                   |
| Summe:        |       |               |         |               |                       | 1202                               |          |   |

### Ausrüstung der Senkschächte

Die im Labor- und halbtechnischen Maßstab erfolgreich getesteten Verfahren zum Abbau des Bitterfelder Schadstoffcocktails sollen in einer Pilotanlage unter *in situ*-Bedingungen ihre Leistungsfähigkeit demonstrieren und optimiert werden. Die baulichen Voraussetzungen zur Forschung im Feldmaßstab wurden durch die oben beschriebenen Senkschächte mit den Horizontalfilterbrunnen geschaffen. Dabei gelangt das kontaminierte Grundwasser über die Brunnenfilterstränge aus ca. 19 m Tiefe in die Reaktionszonen.

In einer ersten Phase des SAFIRA-Projektes werden zunächst Reaktoren für 8 verschiedene Verfahren wie folgt installiert:

| Schacht-Nr: | Reaktor-Nr: | Verfahren   | Institution                                |
|-------------|-------------|---|--|
| 1           | III         | Mehrstufiger mikrobiologischer Abbau  | TNO (Niederlande)                          |
| 2           | V           | Mikrobiologie auf hochporösen Trägern<br><i>in situ</i> -Sorptions Barrieren                          | TU Dresden<br>Uni Tübingen                 |
| 3           | II          | Elektrokatalytische Dehalogenierung<br>Oxidative Vollmetallkatalyse<br>Zeolith-geträgerte Pd-Katalyse | UFZ Leipzig<br>INC Leipzig<br>Uni Tübingen |
| 4           | IV          | Kombinierte Reaktoren Fe <sup>0</sup> , ORC,<br>Aktivkohle  | Uni Kiel                                   |
| 5           | I           | Anaerober mikrobiologischer<br>Schadstoffabbau  | UFZ Leipzig                                |

Auf der Grundlage der verfahrenstechnischen Entwicklungsarbeiten und den gegebenen bautechnischen Rahmenbedingungen wurde die Dimensionierung, Anordnung und technische Ausrüstung der vertikal durchströmten Reaktionszonen unter Beteiligung der einzelnen Forschergruppen, dem künftigen Betreiber (UFZ) und den Ingenieurbüros geplant und umgesetzt (Abb. 6).

### *Stahlbau*

Der technologische Stahlbau umfaßt Bedien- bzw. Arbeitsbühnen, Steigleitern, Befestigungs- und Verbindungselemente sowie einen Bergungsschacht. Die Bühnenkonstruktion wurde als verschraubte, feuerverzinkte Stahlkonstruktion eingebaut.



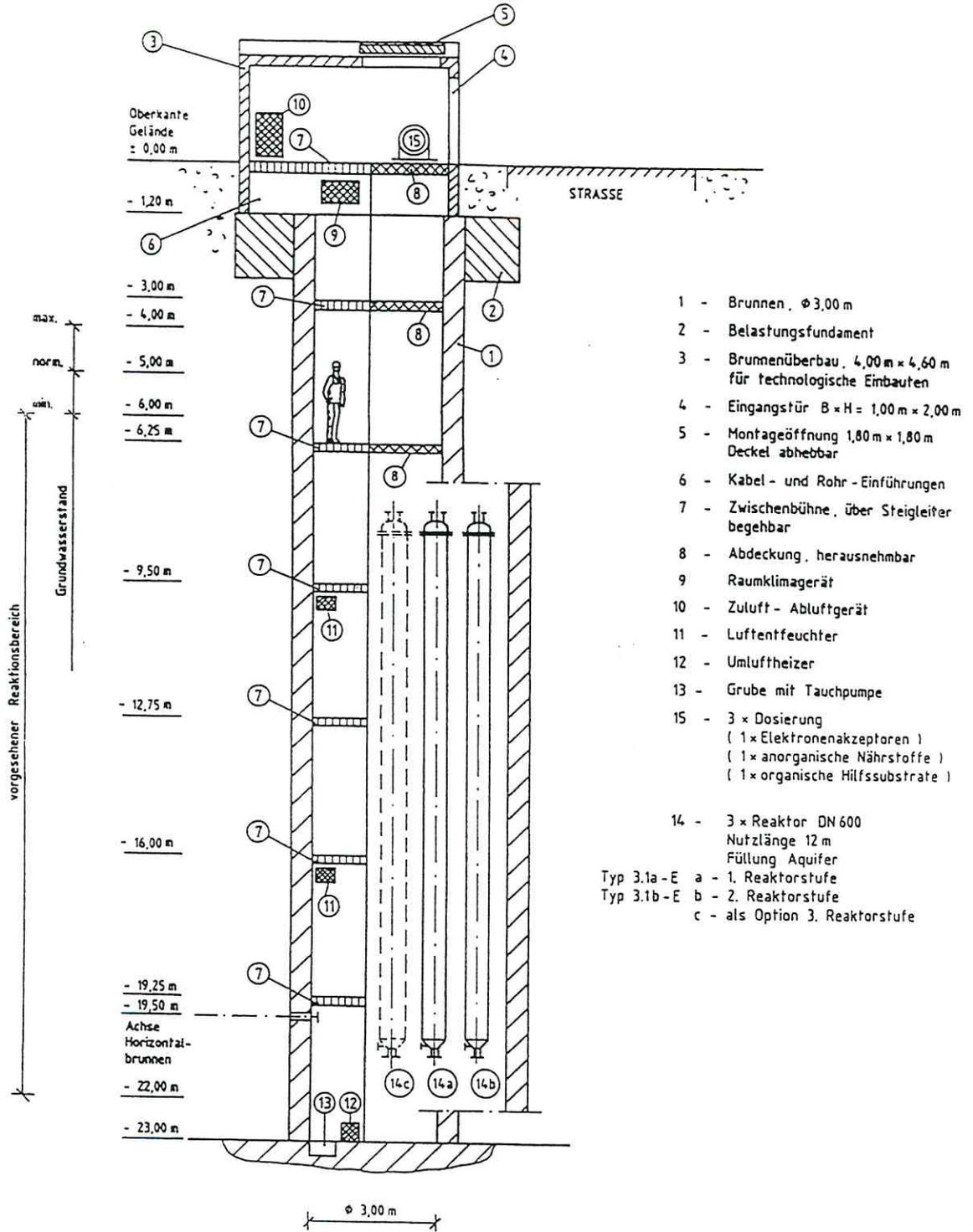
Die Bühnen, bestehend aus ebenfalls verzinkten Gitterrosten und Riffelblechabdeckungen, wurden von unten nach oben montiert, indem von der Brunnensohle beginnend, Stützen gesetzt wurden. In einem einheitlichen Abstand von 3,25 m folgen die jeweils nächsten Bühnen, die über wechselseitig angebrachte Steigleitern erreichbar werden.

### *Reaktoren*

Parallel zu den Stahlbauarbeiten wurden die Segmentreaktoren entsprechend den Verfahrenskonzepten werkseitig gefertigt (Abbildung 8-12). Nach Fertigstellung und Anlieferung der Reaktoren zum Standort wurden diese mittels Großgeräten in das Stahlgerüst des Schachtbauwerkes eingehangen (Abbildung 7).

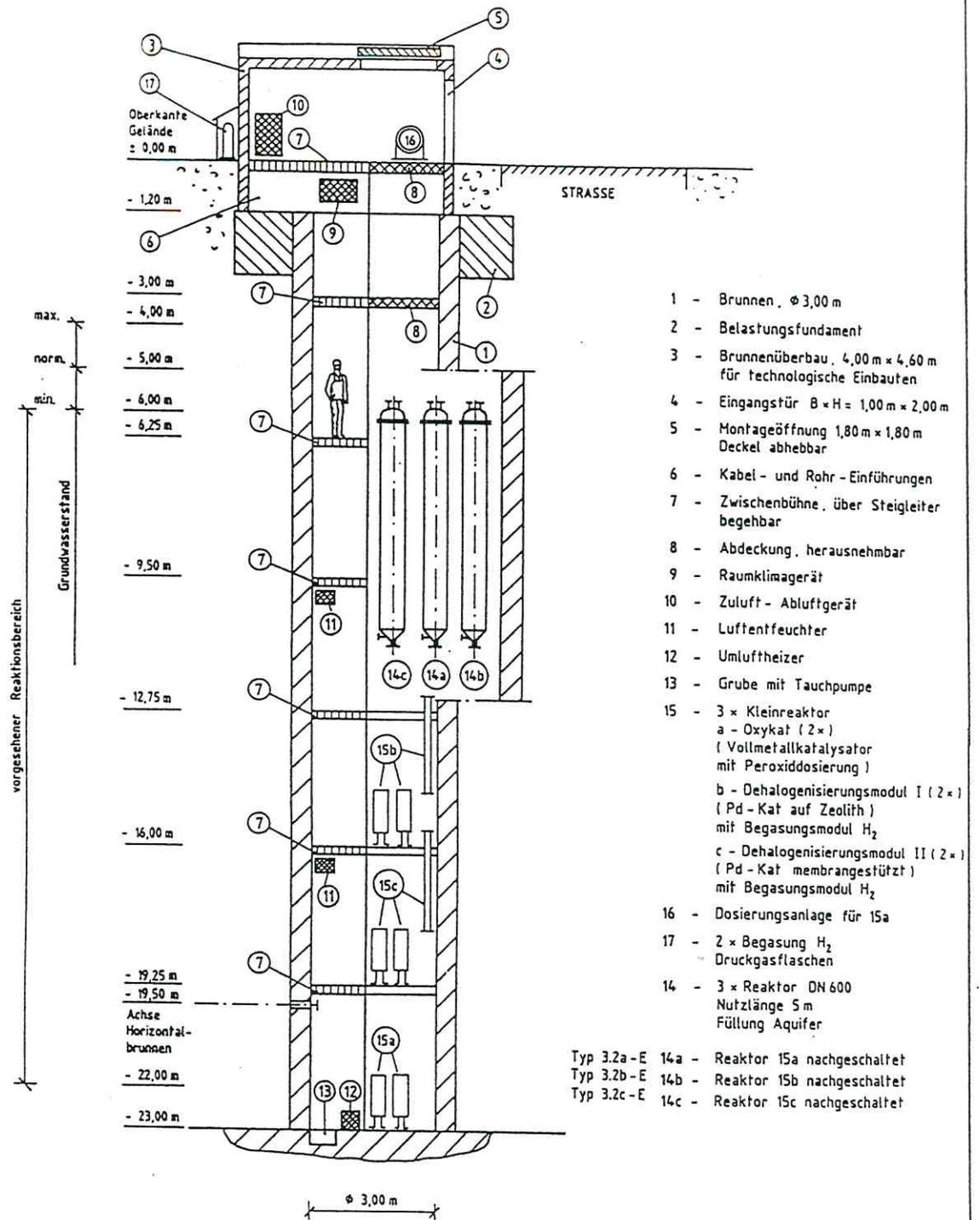


**Abb. 7:** Reaktoreinbau



|                                |             |          |   |  |  |
|--------------------------------|-------------|----------|---|--|--|
| c überarbeitet 17.03.99 Rügner |             |          | Objekt<br><b>Safira - Projekt</b><br>Phase Ausführungsplanung |  |  |
| b Reaktor geä. 16.11.98 Rügner |             |          |   |  | Bezeichnung<br><b>Längsschnitt Reaktor I</b><br>(Prinzipdarstellung) |
| a Reaktor geä. 30.09.98 Rügner |             |          |   |  |  |
| ZJ                             | Herstellung | Datum    | Prüfer  | Lichtdruck-Nr.<br><b>78 946 - 31 c</b> |  |
| 1998                           | Tag         | Monat    | Name  |  |  |
| Bearb.                         | 17.09.      | RÜGNER   | Rügner  |  |  |
| Gepr.                          | 18.09.      | KRÖTZSCH | Krötzsch  |  |  |
|                                |             |          |   | Maßstab<br><b>1: 100</b>               | Blatt<br><b>10</b>   |

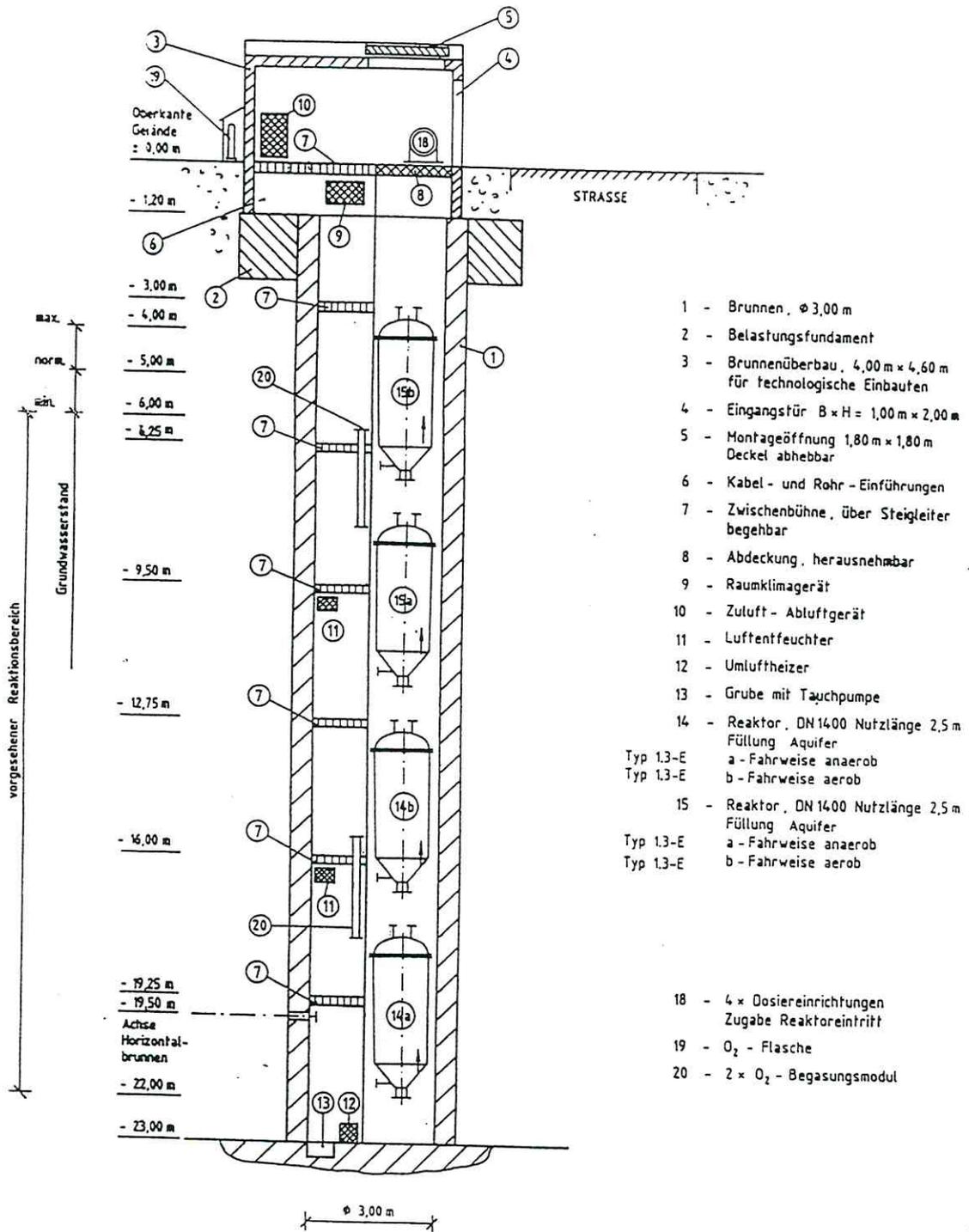
Abb. 8: Längsschnitt Reaktor I



„ b “ - Einbauhöhe Reaktoren DN 600 geändert

|        |  |        |  |                         |  |                          |  |                       |
|--------|--|--------|--|-------------------------|--|--------------------------|--|-----------------------|
|        |  |        |  | Objekt                  |  | Safira - Projekt         |  |                       |
|        |  |        |  | Benennung               |  | Phase Ausführungsplanung |  |                       |
|        |  |        |  | Längsschnitt Reaktor II |  | ( Prinzipdarstellung )   |  |                       |
| 1998   |  | Tag    |  | Name                    |  | Lerngruppen-Nr.          |  | 78946 - 32 c<br>1:100 |
| Bearb. |  | 17.09. |  | RÜger                   |  |                          |  |                       |
| Entw.  |  | 18.09. |  | Krißtsch                |  |                          |  |                       |
| Begr.  |  |        |  |                         |  |                          |  |                       |

Abb. 9: Längsschnitt Reaktor II



- 1 - Brunnen,  $\varnothing$  3,00 m
- 2 - Belastungsfundament
- 3 - Brunnenüberbau, 4,00 m x 4,60 m für technologische Einbauten
- 4 - Eingangstür B x H = 1,00 m x 2,00 m
- 5 - Montageöffnung 1,80 m x 1,80 m Deckel abhebbar
- 6 - Kabel- und Rohr-Einführungen
- 7 - Zwischenbühne, über Steigleiter begehbar
- 8 - Abdeckung, herausnehmbar
- 9 - Raumklimagerät
- 10 - Zuluft- Abluftgerät
- 11 - Luftentfeuchter
- 12 - Umluftheizer
- 13 - Grube mit Tauchpumpe
- 14 - Reaktor, DN 1400 Nutzlänge 2,5 m Füllung Aquifer  
Typ 1.3-E a - Fahrweise anaerob  
Typ 1.3-E b - Fahrweise aerob
- 15 - Reaktor, DN 1400 Nutzlänge 2,5 m Füllung Aquifer  
Typ 1.3-E a - Fahrweise anaerob  
Typ 1.3-E b - Fahrweise aerob
- 18 - 4 x Dosiereinrichtungen Zugabe Reaktoreintritt
- 19 - O<sub>2</sub> - Flasche
- 20 - 2 x O<sub>2</sub> - Begasungsmodul

|  |   |          |   |        |   |      |  |            |   |       |  |               |               |       |  |         |       |       |   |      |  |  |  |      |        |       |  |      |        |          |  |       |  |  |  |
|--|---|----------|---|--------|---|------|--|------------|---|-------|--|---------------|---------------|-------|--|---------|-------|-------|---|------|--|--|--|------|--------|-------|--|------|--------|----------|--|-------|--|--|--|
| <table border="1"> <tr> <td>Objekt</td> <td colspan="3">Safira - Projekt Phase Ausführungsplanung</td> </tr> <tr> <td>Bestellung</td> <td colspan="3">Längsschnitt Reaktor III (Prinzipdarstellung)</td> </tr> <tr> <td>Lieferung-Nr.</td> <td colspan="3">78 946 - 33 b</td> </tr> <tr> <td>Masstab</td> <td>1:100</td> <td>Blatt</td> <td>-</td> </tr> </table>  |   |          |   | Objekt | Safira - Projekt Phase Ausführungsplanung |      |  | Bestellung | Längsschnitt Reaktor III (Prinzipdarstellung) |       |  | Lieferung-Nr. | 78 946 - 33 b |       |  | Masstab | 1:100 | Blatt | - |      |  |  |  |      |        |       |  |      |        |          |  |       |  |  |  |
| Objekt   | Safira - Projekt Phase Ausführungsplanung     |          |   |        |   |      |  |            |   |       |  |               |               |       |  |         |       |       |   |      |  |  |  |      |        |       |  |      |        |          |  |       |  |  |  |
| Bestellung   | Längsschnitt Reaktor III (Prinzipdarstellung) |          |   |        |   |      |  |            |   |       |  |               |               |       |  |         |       |       |   |      |  |  |  |      |        |       |  |      |        |          |  |       |  |  |  |
| Lieferung-Nr.  | 78 946 - 33 b                                 |          |   |        |   |      |  |            |   |       |  |               |               |       |  |         |       |       |   |      |  |  |  |      |        |       |  |      |        |          |  |       |  |  |  |
| Masstab  | 1:100   | Blatt    | - |        |   |      |  |            |   |       |  |               |               |       |  |         |       |       |   |      |  |  |  |      |        |       |  |      |        |          |  |       |  |  |  |
| <table border="1"> <tr> <td>Rev.</td> <td>Datum</td> <td>Name</td> <td></td> </tr> <tr> <td>b</td> <td>17.03.99</td> <td>Rüger</td> <td></td> </tr> <tr> <td>a</td> <td>30.09.98</td> <td>Rüger</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Zz</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>1998</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Rev.</td> <td>17.09.</td> <td>Rüger</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Rev.</td> <td>18.09.</td> <td>Krätzsch</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Supr.</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </table> |   |          |   | Rev.   | Datum                                     | Name |  | b          | 17.03.99                                      | Rüger |  | a             | 30.09.98      | Rüger |  | Zz      |       |       |   | 1998 |  |  |  | Rev. | 17.09. | Rüger |  | Rev. | 18.09. | Krätzsch |  | Supr. |  |  |  |
| Rev.   | Datum   | Name     |   |        |   |      |  |            |   |       |  |               |               |       |  |         |       |       |   |      |  |  |  |      |        |       |  |      |        |          |  |       |  |  |  |
| b  | 17.03.99                                      | Rüger    |   |        |   |      |  |            |   |       |  |               |               |       |  |         |       |       |   |      |  |  |  |      |        |       |  |      |        |          |  |       |  |  |  |
| a  | 30.09.98                                      | Rüger    |   |        |   |      |  |            |   |       |  |               |               |       |  |         |       |       |   |      |  |  |  |      |        |       |  |      |        |          |  |       |  |  |  |
| Zz   |   |          |   |        |   |      |  |            |   |       |  |               |               |       |  |         |       |       |   |      |  |  |  |      |        |       |  |      |        |          |  |       |  |  |  |
| 1998   |   |          |   |        |   |      |  |            |   |       |  |               |               |       |  |         |       |       |   |      |  |  |  |      |        |       |  |      |        |          |  |       |  |  |  |
| Rev.   | 17.09.  | Rüger    |   |        |   |      |  |            |   |       |  |               |               |       |  |         |       |       |   |      |  |  |  |      |        |       |  |      |        |          |  |       |  |  |  |
| Rev.   | 18.09.  | Krätzsch |   |        |   |      |  |            |   |       |  |               |               |       |  |         |       |       |   |      |  |  |  |      |        |       |  |      |        |          |  |       |  |  |  |
| Supr.  |   |          |   |        |   |      |  |            |   |       |  |               |               |       |  |         |       |       |   |      |  |  |  |      |        |       |  |      |        |          |  |       |  |  |  |

Abb. 10: Längsschnitt Reaktor III



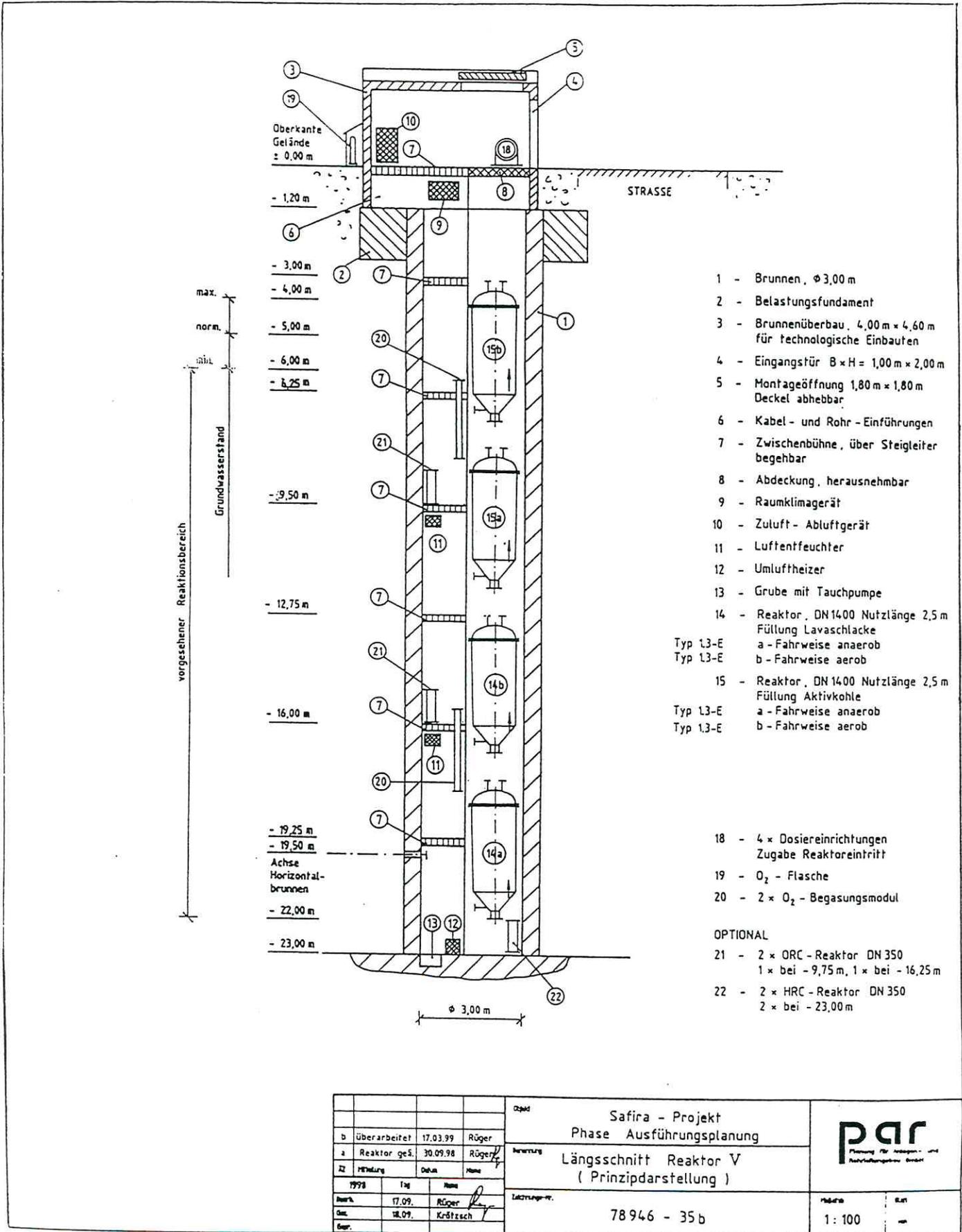


Abb. 12: Längsschnitt Reaktor V

Zur Aufhängung dienen jeweils 4 an den Reaktoren angebrachten Auflagepratzen. Diese werden in der Höhe variabel auf seitliche Gegenpratzen des Stahlgerüsts aufgesetzt.

Die Reaktoren sind mit zahlreichen Stützen versehen, u.a. für:

- Rohrleitungsanschlüsse (Medienein- und Medienaustritt, Rückspülmöglichkeit)
- Rohrleitungsanschlüsse für den Eintrag gasförmiger Medien und Dosierstoffe
- eine Vor-Ort-Probenahme
- die Entlüftung
- das Sicherheitsventil
- für Druck- und Temperaturmessung.

Die Reaktoren sind für einen Nenndruck von 6 bar ausgelegt, wohingegen der maximale Betriebsdruck an der Brunnensohle 3,3 bar (max. Überdruck) beträgt. Die Fahrweise durch die Reaktoren erfolgt während des Forschungsbetriebes von unten nach oben, für die Rückspülung ist eine Befahrung sowohl von oben als auch von unten möglich.

### *Pumpen*

Das aus den horizontalen Wasserfassungen (1 und/oder 2) anfallende Grundwasser wird über einen Schmutzfänger und Grob- und/oder Feinfilter zum Verteiler einer Pumpengruppe geleitet. Ein Element dieser Gruppe ist eine Membranpumpe mit einem Leistungsbereich von 4 l/h, regelbar auf 10 %, und fördert das Wasser zu Analysezwecken über Kapillarröhrchen in das Laborgebäude. Diese wird in allen 5 Bauwerken gleichermaßen verwendet.

Das für die Reaktordurchströmung erforderliche Grundwasser wird über den 2. Teil der Gruppe wie folgt gefördert:

- Reaktor 1: 1 Membranpumpe 4 l/h, regelbar auf 10 %
- Reaktor 2: 3 Membrankolbenpumpen mit jeweils 403 l/h, regelbar auf 1 %
- Reaktor 3, 4, 5: je 1 Membranpumpe 16 l/h, regelbar auf 10 %.

Alle verwendeten Pumpen sind auf die 3-fache Fördermenge durch Wechseln der Pumpenköpfe aufrüstbar, ausgenommen die Membrankolbenpumpen

### *Brunnenüberbauten*

Für jedes Schachtbauwerk wurde ein Brunnenüberbau errichtet. In diesem Gebäude werden weitere wesentliche Bestandteile der Ausrüstung aufgenommen:

- Sicherheits- und Überwachungstechnik
- E / MSR Technik
- Bewetterungsanlage
- Armaturen und Versorgungsleitungen
- Bergungsgerät.

Die Brunnenüberbauten besitzen eine abnehmbare Dachluke mit einer lichten Öffnung von 1,80 m x 1,80 m. Darüber wird eine Auswechslung bzw. die Befüllung der Reaktoren ermöglicht.

### Betriebsgebäude

Mit der Inbetriebnahme der Pilotanlage wird zudem ein Betriebsgebäude zur Verfügung stehen, das die Forschungstätigkeit am Bitterfelder Standort für den geplanten Zeitraum von 10 - 15 Jahren unterstützt und gewährleistet. Dabei handelt es sich um ein eingeschossiges, nichtunterkellertes Gebäude in modularer Raumzellenbauweise mit einem Vorfertigungsgrad von 90%. Es umfaßt eine Fläche von ca. 370 m<sup>2</sup> und ist in 5 Teilanlagen konzipiert:

- Labor- und Probenvorbereitungsraum  
(u.a. für die zentrale Analytik der Hauptkontaminanten mittels Headspace-Gaschromatographie; für die Bestimmung der Summenparameter AOX und TOC/DOC; für die Erfassung der Anionen mittels Ionenchromatographie und für die Bestimmung der Eisenspezies mittels Photometrie; Durchführung der ökotoxikologischen Wirkungstests)
- Elt-/MSR-Raum (verfahrenstechnische Steuerung und Überwachung der Prozeßabläufe)
- Prozeßsimulationsraum (u.a. Präsentation von Forschungsergebnissen)
- Büroräume
- Sanitärräume.

Bauweise und Ausrüstung dieses Betriebs- und Laborgebäude ermöglichen die Überwachung und Steuerung des Pilotanlagenbetriebes, die chemisch-analytische und Wirkungskontrolle der Versuche und die Bereitstellung von Arbeitsmöglichkeiten für die beteiligte Wissenschaftler.

### **Danksagung**

Für die ausgesprochen gute Zusammenarbeit bei der Planung und Errichtung der SAFIRA-Pilotanlage möchten wir uns bei folgenden Firmen bedanken:

- Geologische Forschung und Erkundung GmbH - GFE GmbH; Halle
- Ingenieurbüro Dr. Bäse - IBD; Borsdorf
- Leipziger Ingenieurbüro für Verkehrs-, Tiefbau und Umweltschutz GmbH - LIB GmbH; Leipzig
- Planung für Anlagen- und Rohrleitungsbau GmbH - par GmbH; Leipzig
- DSD Rohrtechnik Delitzsch GmbH
- PREUSSAG Wasser und Rohrtechnik GmbH Spezialtiefbau, Niederlassung Schkeuditz
- PREUSSAG Spezialtiefbau GmbH, Niederlassung Zwingenberg
- NOELL Umweltdienste GmbH; Niederlassung Leipzig
- Dräger Medizin System Technik GmbH – Dräger; Geschäftsstelle Leipzig
- Honeywell AG; Leipzig.

Unser besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Jürgen Klein, Hattingen, für seine wertvollen Hinweise zur Realisierung der SAFIRA-Pilotanlage.

### **Literatur**

- [1] WEIß, H., TEUTSCH, G., & DAUS, B. (Hrsg): Sanierungsforschung in regional kontaminierten Aquiferen (SAFIRA) – Bericht zur Machbarkeitsstudie für den Modellstandort Bitterfeld, UFZ-Bericht 27/1997, ISSN 0948-9452, Januar 1998, Leipzig
- [2] HÜPER, G. (1993): Horizontale Wasserfassungen, Anwendung, Stand der Technik.-Technik für die Umwelt, Bd. – Wasser und Boden, 11/93



- ### Zeichenerklärung
- PKW - Stellflächen (bindemittelloser Oberbau)
  - Fahrbahn (bindemittelloser Oberbau)
  - Bankett (Schotterrasen)
  - Eingangsbereich (Betonplattenbelag)
  - Grünfläche (Rasenansaat)
  - Fahrbahn (Asphaltbauweise)
  - Hochbordstein n. DIN 483, Form H 15 x 30 auf 3 cm abgesenkter Bord
  - Tiefbordstein n. DIN 483, Form T 10 x 25
  - Regelquergefälle
  - Muldenrinne aus Betonsteinpflaster 10x10x10, 3-reihig mit StraBenablauf 300x500 und ca. 5 m Sickersröhrlig vorhandene Geländeöhhe
  - geplante StraBenöhhe (s. Deckenhöhhenplan)
  - unveränderliche Höhe
  - vorhandene und geplante Anlagen
  - Reaktorschächte S1-S5 (OK Fußb. = 79.84 mÜNN) mit Brunnenüberbau und je 2 Horizontalfilterbrunnen
  - Grundwasserbeobachtungspegel unterfluriger Ausbau
  - Pegel bauzeitl. sichern u. umbauen; beanzte Platzverhältnisse bei Medienverlegung!
  - Grundstückseinfriedung
  - Schienenschiebelsor m. Streifenfundament zur Aufn. der Laufschiene, 80 cm tief
  - Schmutzwasserleitung DN 150, vorh.
  - Regenwasserleitung DN 150, vorh.
  - Trinkwasserleitung DN vorh.
  - Gasleitung DN 50, vorh.
  - Elektrokabel, geortet u. eingemessen
  - Fernmelde- u. Signalleitung, vorh.
  - Schmutzwasserleitung DN 150, geplant
  - Hausanschluß Gas, geplant (Komplettleistung GSA)
  - Hausanschluß Trinkwasser, geplant
  - Sammelleitung Vernetzungsleitungen
  - Ableitung ger. Prozeßwasser, vorh.
  - Prozeß- und Spülwasser (Leistung Ausrüstungsteil)
  - Außenbeleuchtung m. Mastaufsatzleuchte Außenwandleuchte
  - Fernmeldekabel, gepl. (Leistg. Telekom)
  - Schlüsseldepot (Feuerwehr) und Zuleitung
  - Eit.-Anschlußschrank (Leistung MEAG) und Eit.-Leitung

Südliche Grundstücksfläche ist hier nicht dargestellt, da keine Bebauung erfolgt  
 Die Flurstücksgrenzen wurden nach der Flurkarte 1:2000 Gemarkung Bitterfeld, Flur 10 und nach der Bestandskarte 1:1000 der DB AG digitalisiert.  
 Für genaue Geometrie der Grenzen kann keine Gewähr übernommen werden.

**UFZ - Umweltforschungszentrum**  
 Leipzig - Halle GmbH

**GFE** Geologie und Umwelttechnik GmbH

Geologische Forschung und Erkundung GFE GmbH

**Alle Höhen in (m ü. NN)!**

**Leipziger Ingenieurbüro GmbH**  
 Podewitz Str. 10-16 04109 Leipzig  
 Telefon: 0341/9055-00 Fax: 0341/905580

| Datum       |        | Name |      | Projekt                                 |                              |
|-------------|--------|------|------|---|------------------------------|
| Bearbeiter  | 04. 99 |      |      | SAFIRA Bitterfeld                       |                              |
| Gezeichnet  | 04. 99 |      |      | Versuchsanlage zur Grundwasserreinigung |                              |
| Geprüft     |        |      |      | Lageplan - Straßenbau                   |                              |
| Änderungen: |        |      |      |   |                              |
| Datum       | Nr.    | Nr.  | Änd. |   |                              |
| 01. 99      |        |      |      | Verschleiß/Betriebsgebäude              | Proj.-Nr. 489 36 1 Bl.-Nr. 1 |
|             |        |      |      | Maßstab 1:500                           | S.S.1999 489LA3.PIC          |

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH  
Projektbereich Industrie- und Bergbaufolgelandschaften  
Permoserstraße 15  
D-04318 Leipzig  
Telefon 0341/235-2127  
Telefax 0341/235-2126