Beurteilung des Abbauverhaltens von CKWs an Altlastenstandorten mittels Einzelstoff-Isotopenanalyse (CSIA) und Grundwasserdatierung

Teil 2: Fallstudien

Christoph Aeppli, Helena I.F. Amaral, Christiane Wermeille, Christoph Wenger, Rolf Kipfer, Michael Berg

Zusammenfassung

Chlorierte Ethene wie Perchlorethen (PCE) und Trichlorethen (TCE) gehören zu den häufigsten organischen Grundwasser-Schadstoffen und können an vielen Altlastenstandorten nachgewiesen werden. Zur Beurteilung des natürlichen Selbstreinigungspotenzials solcher Standorte muss sowohl die Effizienz wie auch die Zeitskala des mikrobiellen Schadstoffabbaus untersucht werden. Die Einzelstoffisotopenanalyse (CSIA), eine neue Methode basierend auf Verschiebungen molekularer Verhältnisse stabiler Isotopen ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$), kann Aufschluss über Art und Ausmaß des vorherrschenden Transformationsprozesses in kontaminierten Aquiferen geben. In Kombination mit Grundwasserdatierung mittels der ^3H - ^3He Methode können *in-situ* Abbauraten bestimmt werden. In dieser Arbeit wurde das Potenzial dieser zwei Methoden an fünf repräsentativen PCE Altlastenstandorten mit unterschiedlichen hydrogeologischen und geochemischen Verhältnissen evaluiert. Während in einem anoxischen Aquifer mit langsamen Fließgeschwindigkeiten das Ausmaß des einstufigen sowie des vollständigen PCE Abbaus quantifiziert und entsprechende Transformationsraten bestimmt werden konnten, wurden an Standorten mit mittleren Fließgeschwindigkeiten und heterogenen Redoxverhältnissen Zonen mit effizienter PCE Dechlorierung identifiziert. An oxischen Standorten mit schnellen Fließgeschwindigkeiten bestätigten konstante Isotopenverhältnisse, dass lediglich Verdünnungsprozesse zur Konzentrationsabnahme entlang des Fließpfades führen und keine natürlichen Selbstreinigungsprozesse in signifikantem Ausmass ablaufen. In allen Fällen trugen CSIA und Grundwasserdatierung entscheidend zur Beurteilung der PCE/TCE Altlastenstandorte bei.

1 Einleitung

In der Schweiz sind zurzeit über 40.000 belastete Depo-nien, Industrie- und Gewerbe- sowie Unfallstandorte als Altlastenverdachtsflächen registriert. Davon sind voraussichtlich rund 4.000 gemäss der 1998 in Kraft gesetzten Altlastenverordnung sanierungsbedürftig. Am häufigsten ist das Schutzgut Grundwasser betroffen, wobei ein grosser Teil der Kontaminationen durch chlorierte Ethene (CEs) verursacht wird. Rund 20% der Messstellen des schweizerischen Grundwas-

ser-Überwachungsnetzes (NAQUA) zeigen Verunreinigung durch PCE oder TCE [1].

Bei der Sanierung von mit CEs kontaminiertem Grundwasser gewinnen *in-situ* Verfahren im Vergleich zu *ex-situ* Massnahmen zunehmend an Bedeutung. Diese Methoden beruhen darauf, die Schadstoffe direkt im Untergrund durch natürlichen mikrobiellen Abbau zu eliminieren (oft auch „Natural Attenuation“ oder kurz NA genannt). Solche Verfahren sind meist kostengünstiger und z.T. auch effektiver als *ex-situ* Verfahren, wie Aushub und Reinigung des verunreinigten Bodenmaterials. Die Herausforderung für NA basierende Sanierungsmassnahmen ist es jedoch, einen schlüssigen Nachweis des PCE Abbaus im Grundwasser zu erbringen, welcher über reduktive Dechlorierung und via die toxischen Zwischenprodukte *cis*-1,2-Dichloroethene (cDCE) und Vinylchlorid (VC) zu un-toxischem Ethen oder CO_2 führt. Diesen Nachweis ist mit Konzentrationsdaten alleine oft nur sehr schwer zu erbringen.

Die Einzelstoffisotopenanalyse (Compound-specific Stable Isotope Analysis, CSIA), welche auf der Bestimmung von Isotopenverhältnissen beruht, ist dabei ein geeignetes Hilfsmittel, Schadstofftransformationsprozesse zu identifizieren und quantifizieren. Die in den einzelnen Schadstoffmolekülen vorhandenen Anteile an leichten und schweren stabilen Isotopen (z.B. ^{12}C und ^{13}C) liefern Informationen über den Schadstoffabbau. Mit CSIA können Abbauprozesse somit entkoppelt von Schadstoffkonzentration und Massenbilanz identifiziert und quantifiziert werden. Kennt man zudem die mittlere Fließgeschwindigkeit des Grundwassers, lassen sich sogar Abbauraten bestimmen. Dies erlaubt eine Prognose über die Zeitskala des natürlichen Selbstreinigungspotenzials. Die Grundlagen dieses Konzeptes der kombinierten Anwendung von CSIA und Grundwasserdatierung werden im begleitenden Artikel erläutert [2].

Das Ziel dieser Arbeit ist es, die kombinierte Anwendung von CSIA und Grundwasserdatierung zur Beurteilung von Altlastenstandorten zu evaluieren. Fünf repräsentative Standorte mit unterschiedlichen geochemischen und hydrogeologischen Bedingungen wurden untersucht. Sie umfassen Aquifere mit unterschiedlichen Redoxverhältnissen (oxisch bis sulfatreduzierend), Grundwasserfließgeschwindigkeiten (von 2 bis 300 m yr^{-1}) sowie maximaler Schad-

stoffkonzentrationen (von < 10 bis $> 1.000 \mu\text{mol l}^{-1}$). In allen Fällen halfen CSIA und Grundwasserdatierung, das Abbauverhalten der CEs zu charakterisieren. Die vorgestellten Methoden bilden eine wichtige Grundlage bei der Wahl von optimalen Sanierungsmassnahmen.

2 Methoden

2.1 Probenahme

Für die Probenahme von CEs für Konzentrations- und Isotopenanalyse wurden nach ausreichendem Vorpumpen (min. drei Volumen der Beprobungsstellen) drei 120 ml Glasflaschen vollständig gefüllt (ohne überstehenden Luftraum) und mit einem Teflonseptum verschlossen. Bis zur Messung wurden die Proben bei 4°C gelagert. Für die Grundwasserdatierung mittels ^3H und ^3He -Messung wurden Wasserproben direkt ab der Tauchpumpe in Kupferrohre überführt (1,2 m lang, i.d. 0,4 cm, ca. 45 ml Wasser), welche auf Aluminiumrahmen befestigt und durch spezielle Klemmen gasdicht verschlossen werden können [3]. Die Kupferrohre wurden vor dem Schließen der beiden Rohrenden mit mehreren Litern Probe durchspült. Für die Analyse von Nitrat, Sulfat und Chlorid wurden unfiltrierte Proben ohne Konservierung in Polyethylen Flaschen abgefüllt. Die Proben für die Analyse von gelöstem Eisen wurden vor Ort filtriert ($0,45 \mu\text{m}$), auf $\text{pH} < 2$ angesäuert und in Polyethylen Flaschen aufbewahrt.

2.2 Analytische Methoden

CE Konzentrationen wurden mittels „Direct Aqueous Injection“ (DAI) GC/MS Messungen quantifiziert [4]. Die Messunsicherheit betrug $< 10\%$. Die C Einzelstoff-Isotopenanalyse der CEs wurde gemäß Literatur [5] durchgeführt. Mit dieser Methodik werden die CEs aus einer Probe von 25 ml Grundwasser in einer Purge-and-Trap Apparatur angereichert, zum Gaschromatographen überführt, aufgetrennt und in einer Durchfluss-Verbrennungseinheit (940°C) zu CO_2 oxidiert. Nach der Trocknung der entstandenen Gase werden die Isotopensignaturen von CO_2 schließlich im Isotopenverhältnis Massenspektrometer (IRMS, Delta V, Thermo Scientific) bestimmt. Eine wichtige Voraussetzung für die Ermittlung von präzisen Isotopenverhältnissen ist eine gute gaschromatographische Trennung der einzelnen Substanzen (Peaks), da dem IRMS lediglich CO_2 zugeführt wird, welches anschließend nicht mehr von verschiedenen Substanzen unterschieden werden kann. Die Isotopenverhältnisse werden in der Delta-Notation als Abweichung zur Standardsubstanz VPDB angegeben:

$$(1) \quad \delta^{13}\text{C} = \left(R^{\text{Probe}} / R^{\text{VPDB}} - 1 \right) \cdot 1000\%$$

wobei R^{Probe} und R^{VPDB} den Verhältnissen des schweren Isotops zum leichten Isotop ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) in der Probe und in der Standardsubstanz VPDB entsprechen. Die typische Messunsicherheit betrug $\pm 0,5\%$.

Zur Grundwasserdatierung wurden ^3H und ^3He Konzentrationen nach Standardprotokollen gemessen [3]. Helium wird dabei aus den Wasserproben unter Hochvakuum extrahiert. Nach dem Entgasen werden die Kupferrohre wieder gasdicht verschlossen und für die spätere Analyse des aus dem Tritium-Zerfall gebildete $^3\text{He}_{\text{trit}}$ aufbewahrt. Nach rund zehn Wochen werden dann gemäß [3] das gebildete $^3\text{He}_{\text{trit}}$ und die ^3H -Konzentration bestimmt. Die Messunsicherheit der Grundwasserdatierung liegt bei einem Fehler von maximal ± 1 Jahr.

Für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit, pH, gelöstem Sauerstoff und Redox-Potenzial wurden potentiometrische Elektroden verwendet (WTW, Weilheim/DE). Nitrat-, Sulfat- und Chloridkonzentrationen wurden mittels Ionenchromatographie bestimmt. Gelöstes Eisen wurde mittels ICP-OES (inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy) quantifiziert.

2.3 Berechnungen

Folgende Größen wurden aus den Kohlenstoff-Isotopensignaturen ($\delta^{13}\text{C}$) und Grundwasseraltern (τ_{gw}) berechnet: die isotopische Massenbilanz über alle CEs ($\delta^{13}\text{C}_{\Sigma(\text{CEs})}$; Gleichung 2), das Ausmaßes der Transformation für die PCE-zu-TCE (B_{PCE} ; Gleichung 3) sowie die komplette Dechlorierung ($B_{\Sigma(\text{CEs})}$; Gleichung 4), und die Abbaurate erster Ordnung für die PCE-zu-TCE Dechlorierung (k_{PCE} ; Gleichung 5):

$$(2) \quad \delta^{13}\text{C}_{\Sigma(\text{CEs})} = \delta^{13}\text{C}_{\text{PCE}} \cdot x_{\text{PCE}} + \delta^{13}\text{C}_{\text{TCE}} \cdot x_{\text{TCE}} + \delta^{13}\text{C}_{\text{TCE}} \cdot x_{\text{TCE}} + \delta^{13}\text{C}_{\text{cDCE}} \cdot x_{\text{cDCE}} + \delta^{13}\text{C}_{\text{VC}} \cdot x_{\text{VC}}$$

$$(3) \quad B_{\text{PCE}} = 1 - \left(\frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{PCE}} + 1000}{\delta^{13}\text{C}_{\text{PCE}}^{\text{Herd}} + 1000} \right)^{1000/\varepsilon_{\text{PCE}}}$$

$$(4) \quad B_{\Sigma(\text{CEs})} = 1 - \left(\frac{\delta^{13}\text{C}_{\Sigma(\text{CEs})} + 1000}{\delta^{13}\text{C}_{\Sigma(\text{CEs})}^{\text{Herd}} + 1000} \right)^{1000/\varepsilon_{\Sigma(\text{CEs})}}$$

$$(5) \quad \ln(1 - B_{\text{PCE}}) = -k_{\text{PCE}} \cdot (\tau_{\text{gw}} - \tau_{\text{gw}}^{\text{Herd}})$$

Die aufgeführten Gleichungen werden im begleitenden Artikel [2] besprochen. Für die Berechnungen wurden folgende Wertebereiche der isotopischen Anreicherungs-faktoren ε verwendet: ε_{PCE} von -2% bis -7% für die PCE-zu-TCE Transformation (typischer Bereich für mikrobielle Mischkulturen), sowie $\varepsilon_{\Sigma(\text{CEs})}$ von -22% bis -51% für die komplette vierstufige PCE Dechlorierung (typischer Bereich für einen Feldstandort) [6].

3 Diskussion der Feldstudien

Die hier besprochenen Feldstudien repräsentieren Altlastenstandorte, welche folgenden drei häufig anzutreffenden Situationen entsprechen:

- (i) Signifikante CE Transformation kann über weite Bereiche der Schadstofffahne festgestellt werden (Standort I),
- (ii) CE Transformation findet lediglich in lokal begrenzten reaktiven Zonen statt (Standorte IIa und IIb), und
- (iii) CEs werden nicht abgebaut, und die Schadstoffe werden nur durch Transport- und Verdünnungsprozesse verringert (Standorte IIIa und IIIb).

3.1 Signifikante CE Transformation im Aquifer

Standort I: ehemalige chemische Reinigung

Auf dem Areal von Standort I (Abbildung 1A) war von 1940 bis 1987 eine chemische Reinigung in Betrieb. Ab den 1950er Jahren wurden für die Reinigungsanlagen 1.000 bis 2.000 l PCE pro Monat eingesetzt. Neben kleineren dokumentierten Schadensfällen flossen 1969 wegen eines defekten Lösungsmittel tanks große Mengen an PCE in den Untergrund. Die Kontamination wurde in den 1980er Jahren bei der Neuüberbauung des Areals entdeckt. Hydrogeologisch befinden sich am Standort zwei übereinander gelagerte Aquifere, welche durch eine undurchlässige tonige Schicht voneinander abgegrenzt sind. Die CE Kontamination befindet sich ausschließlich im oberen Aquifer, welcher vorwiegend aus postglazialen Flusssedimenten besteht, jedoch mit Kieslinsen durchsetzt ist. Ein geringer hydraulischer Gradient (0,3 %) im Bereich des Schadstoffherdes und schlechte hydraulische Durchlässigkeiten (1×10^{-5} bis 8×10^{-5} m/s) führen im oberen Aquifer zu beinahe stagnierenden hydrogeologischen Verhältnissen mit langsamen Grundwasser-Fließgeschwindigkeiten (Größenordnung 1 m yr^{-1}). Eine detaillierte Diskussion und Beurteilung von Standort I ist in [6] zu finden.

Resultate und Diskussion

Im untersuchten Aquifer herrschen reduzierende Bedingungen ($\text{O}_2 < 0.3 \text{ mg l}^{-1}$, $\text{NO}_3^- < 0.25 \text{ mg l}^{-1}$, $\text{Fe(II)} > 2 \text{ mg l}^{-1}$, $\text{SO}_4^{2-} < 5 \text{ mg l}^{-1}$), welche die reduktive Dechlorierung von PCE begünstigen. Tatsächlich wird PCE entlang des betrachteten Fließpfades zunehmend dechloriert, wobei am Ende der Fließstrecke hauptsächlich VC vorliegt (Abbildung 1B, 1C). Die damit einhergehende starke Verschiebung der PCE Isotopensignaturen $\delta^{13}\text{C}_{\text{PCE}}$ von -23 ‰ im Herd auf $+4 \text{ ‰}$ bei der Messstelle P13b (Abbildung 1D) zeigt, dass die Abnahme der PCE Konzentration entlang des Fließpfades hauptsächlich auf Dechlorierung und nicht bloß auf Verdünnung zurückzuführen ist. Da sich die $\delta^{13}\text{C}_{\text{PCE}}$ Werte entlang des gesamten Transektes veränderten, kann gefolgert werden, dass PCE-Dechlorierung entlang der ganzen Strecke (und nicht nur lokal) erfolgt. Der Fortschritt der PCE Transformation B_{PCE} kann mittels Rayleigh-Gleichung (Gleichung 3) quantifiziert werden. Entlang des betrachteten Transektes (Abbildung 1D) resultieren zunehmende B_{PCE} Werte von bis zu $> 99 \text{ ‰}$ in P13b und KB3b. Am Ende der Fließstrecke (KB6b, P16) ist PCE schließlich nicht mehr nachweisbar. Dieses Resultat widerspiegelt die Situation im gesamten Aquifer, wo B_{PCE} -Werte von $> 60 \text{ ‰}$ für 28 von 31 Beobachtungsbrunnen berechnet wurden [6]. Es kann also gefolgert werden, dass PCE am Standort I effizient abgebaut wird.

Die Grundwasserdatierung zeigt eine Zunahme der Grundwasseralter von Südwest nach Nordosten. Entlang des betrachteten Fließpfades nimmt das Grundwasseralter vom Schadstoff-Herd zur Messstelle KB6b um 9 Jahre zu (Abbildung 1D), und es resultieren durchschnittliche Grundwasser-Fließgeschwindigkeiten

Abbildung 1: Standort I

- (A) Übersichtskarte mit totalen CE Konzentrationen (schraffierte Flächen), Beobachtungsbrunnen (Kreise), Gebäude (Umrisse) und Piezometerhöhen (geschraffelte Linie, mit Höhe in m.ü.M.). Die strichpunktuelle Linie und die ausgefüllten Kreise markieren den in (B-D) wiedergegebenen Transekt.
- (B) Totale CE Konzentration (Kreise) und Sauerstoffgehalt (schraffierte Flächen; anoxisch: $\text{O}_2 < 0.5 \text{ mg/l}$, suboxisch: $\text{O}_2 0.5\text{--}2 \text{ mg/l}$, oxisch: $\text{O}_2 > 2 \text{ mg/l}$).
- (C) Relative Anteile von PCE und Transformationsprodukten.
- (D) Isotopensignaturen (Symbole, linke y-Achse), isotopische Massenbilanz (geschraffelte Linie und Stern-Symbole, linke y-Achse) und Grundwasseralter (Säulen, rechte y-Achse) entlang des Transektes. Der horizontale Balken markiert die Quellen PCE-Signatur ($\pm 1 \text{ ‰}$). Die analytischen Unsicherheiten sind kleiner als der Größe der Symbole ($\pm 1 \text{ ‰}$).

Abbildung modifiziert nach [6].

von 2 bis 5 yr^{-1} . Dass beispielsweise bei der Messstelle P13b noch älteres Wasser vorhanden ist (20 Jahre älter als im Herd), zeigt die Heterogenität des Aquifers. Da jedoch von jeder Messstelle die Grundwasseralter (und somit PCE Aufenthaltszeiten) sowie die Isotopenwerte (und somit B_{PCE} -Werte) bestimmt wurden, stellt diese Heterogenität keine Limitierung für die Berechnung der PCE Transformationsraten dar.

Die Kombination von CSIA und Grundwasserdatierung ermöglicht daher die Berechnung von *in-situ* PCE Abbauraten. Dazu wurde die PCE Aufenthaltszeit gegen das logarithmische Ausmaß der PCE Transformation aufgetragen (Gleichung 5), wobei PCE Transformationsraten von $k_{\text{PCE}} = 0,27 \pm 0,09 \text{ yr}^{-1}$ resultierten (Abbildung 2A). Dies entspricht kurzen PCE Halbwertszeiten von 2 bis 4 Jahren. Man beachte, dass sich diese Halbwertszeiten nur auf gelöstes PCE im Grundwasserstrom und nicht auf die unbekannte Menge des als Phase vorliegenden PCE Reservoirs im Schadstoffherd beziehen. Die *in-situ* bestimmte Transformationsrate am Standort I liegt im unteren Bereich der bisher publizierten PCE Abbauraten von 0,15 bis 3,7 yr^{-1} [7].

Die Zeitskala der kompletten Dechlorierung von PCE zu untoxischen Produkten (Ethen und/oder CO_2) wurde anhand der isotopischen Massenbilanz der Substanzen PCE, TCE, cDCE und VC ermittelt (Gleichung 2). Die nahezu konstant bleibenden $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma(\text{CEs})}$ Werte entlang des betrachteten Fließpfades weisen auf keine signifikante Dechlorierung von VC hin (Abbildung 1D). Betrachtet man jedoch den gesamten Aquifer, können bei einigen Proben größere Verschiebungen in der isotopischen Massenbilanz von bis zu 25 % beobachtet werden. Dies entspricht einer berechneten kompletten Dechlorierung $B_{\Sigma(\text{CEs})}$ von $55 \pm 18 \%$ [6]. Kombiniert man diese Werte mit gemessenen Grundwasser-Aufenthaltszeiten, resultieren geringfügige Abbauraten von $k_{\Sigma(\text{CEs})} = 0,04 \pm 0,04 \text{ yr}^{-1}$ (Abbildung 2B).

Berücksichtigt man für diese Berechnung nur die vier Messstellen mit den größten $B_{\Sigma(\text{CEs})}$ -Werten, resultiert eine Abbaurate von $0,18 \pm 0,13 \text{ yr}^{-1}$, was signifikant kürzeren Halbwertszeiten von $8,5 \pm 6,5 \text{ yr}$ entspricht (Abbildung 2B). Vereinzelt scheinen also Zonen mit günstigen Bedingungen für komplette PCE Dechlorierung vorhanden zu sein.

Beurteilung des Standortes I

Sowohl die Redox-Bedingungen als auch die mikrobiologischen Verhältnisse ermöglichen CE Transformation im gesamten Aquifer. Gelöstes PCE wird effizient mit Halbwertszeiten von 2–4 Jahren zu TCE dechloriert. Obwohl auch Zonen mit günstigen Bedingungen für komplette PCE Dechlorierung identifiziert werden konnten, weist der Standort jedoch nur geringes Potenzial zur kompletten Dechlorierung (d.h. über VC hinaus zu untoxischen Produkten) auf. Dieser Prozess wird sehr wahrscheinlich durch die Verfügbarkeit von Elektronendonatoren, die vorhandene mikrobielle Gemeinschaft oder die Zeit limitiert, und stellt somit keinen effizienten NA Prozess für den Standort dar. Die anoxischen Verhältnisse im Aquifer dürften auch die Oxidation der Zwischenprodukte cDCE und VC beeinträchtigen. Überlässt man diesen Standort weiterhin sich selbst, werden diese toxischeren CE – vor allem VC – mit hoher Wahrscheinlichkeit weiter akkumulieren. Hingegen könnte es interessant sein, eine Stimulierung der vorhandenen mikrobiellen Prozesse an diesem Standort zu prüfen („Enhanced Natural Attenuation“, ENA), da offensichtlich das Potenzial zur kompletten PCE Dechlorierung vorhanden ist.

3.2 Lokal begrenzte CE Transformation

Standort IIa: Lösungsmittel Umschlagplatz

Auf dem Areal von Standort IIa (Abbildung 3A) werden seit 1968 große Mengen an Lösungsmitteln, Benzin und Diesel umgeschlagen. Die beschriebene Grund-

Abbildung 2: PCE Abbauraten am Standort I

- (A) Ausmaß an PCE-Transformation (B_{PCE} ; Gleichung 3) logarithmisch aufgetragen gegen die PCE Fließzeit. Die Steigung der Gerade entspricht der Abbaurate erster Ordnung ($k_{\text{PCE}} = 0,27 \pm 0,09 \text{ yr}^{-1}$; Gleichung 5; 95 % Konfidenzintervall).
- (B) Abbaurate für komplette PCE Dechlorierung ($k_{\Sigma(\text{CEs})} = 0,04 \pm 0,04 \text{ yr}^{-1}$), ermittelt aus $B_{\Sigma(\text{CEs})}$ (Gleichung 4) und Aufenthaltszeiten. Die Rate ermittelt aus den vier Messstellen mit den größten $B_{\Sigma(\text{CEs})}$ -Werten ist $k_{\Sigma(\text{CEs})} = 0,18 \pm 0,13 \text{ yr}^{-1}$ (punktierte Linie). Die offenen Kreise entsprechen Messstellen mit konstanten isotopischen Massenbilanzen.

Abbildung modifiziert nach [6].

A Standort IIa

Abbildung 3: Standort IIa

(A) Übersichtskarte mit Schadstofffahne,
(B) CE Konzentrationen und Sauerstoffgehalt,
(C) relative Anteile von PCE und Transformationsprodukten, und
(D) Isotopensignaturen und Grundwasseralter entlang des ausgewählten Transektes.

Siehe Legende zu Abbildung 1 für Details.
Abbildung modifiziert nach [8].

wasserkontamination dürfte deshalb aus mehreren Punktquellen bestehen, die auf Entladung und Verschüttung zurückzuführen sind. 1986 wurden unter den Umschlagplätzen Auffangwannen installiert, um neuen Grundwasserkontaminationen vorzubeugen. Hydrogeologisch ist der Standort ein Schotteraquifer, der durch eine undurchlässige Schicht in 10–15 m Tiefe abgedichtet wird. Sowohl die hydraulische Durchlässigkeit (K -Werte von 1×10^{-4} bis $2 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$) wie auch der hydraulische Gradient (rund 3 ‰) sind 5- bis 10-mal größer als am Standort I. Eine detaillierte Diskussion und Beurteilung des Standortes ist in [8] zu finden.

Resultate und Diskussion

Bereits im mutmaßlichen Schadstoffherd (Messstelle KB5) trägt cDCE 60 % zur gesamten CE Konzentration bei. Eine Transformation von PCE muss also bereits an dieser Stelle stattfinden. Dazu passend liegt die isotopische Massenbilanz $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma(\text{CEs})}$ rund 10 ‰ über der PCE Isotopensignatur, was auf eine Transformation der PCE Abbauprodukte und/oder auf Nachlieferung von unabgebautem, isotopisch leichtem PCE aus Phase (DNAPL) zurückzuführen sein dürfte. Auf dem kurzen Fließweg von KB5 nach KB2 kann eine schnelle Abnahme der Summen-Konzentration aller CEs beobachtet werden (Abbildung 3B) und PCE verschwindet vollständig (Abbildung 3C). Bei KB2 weist der Standort ausgesprochen anoxische, sulfatreduzierende Zonen auf ($\text{O}_2 < 0.1 \text{ mg l}^{-1}$, $\text{NO}_3^- < 0.25 \text{ mg l}^{-1}$, $\text{Fe(II)} > 1 \text{ mg l}^{-1}$, $\text{SO}_4^{2-} < 5 \text{ mg l}^{-1}$). Die reduzierenden Bedingungen wurden sehr wahrscheinlich durch eine zusätzliche Benzin-Grundwasserkontamination verursacht, welche bei KB2 nachgewiesen werden konnte.

In dieser anoxischen Zone bei KB2 findet reduktive CE Dechlorierung statt. Dies zeigen nicht nur die Konzentrationsdaten, sondern auch die Isotopensignaturen (Abbildung 3D): cDCE, VC sowie $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma(\text{CEs})}$ werden aufgrund der Transformationsprozesse deutlich an ^{13}C angereichert. Mit der isotopischen Massenbilanz von KB2 und (Gleichung 3) kann ein $B_{\Sigma(\text{CEs})}$ -Wert von $43 \pm 16 \%$ berechnet werden, was einer beträchtlichen PCE-zu-Ethen Transformation entspricht. Nahe der Schadstoffquelle ist also eine reaktive Zone mit effizientem CE Abbau vorhanden.

In Abstrom trifft man eine andere Situation an: bei KB8 sind die Bedingungen wieder oxisch (mit $\text{O}_2 = 2 \text{ mg l}^{-1}$, $\text{NO}_3^- = 3 \text{ mg l}^{-1}$, $\text{SO}_4^{2-} = 22 \text{ mg l}^{-1}$), und die Transformation von PCE und TCE wird somit verhindert. Dies zeigt auch PCE bei KB8, welches denselben $\delta^{13}\text{C}$ -Wert wie im Schadstoffherd aufweist (Abbildung 3D). Dies bedeutet, dass PCE vom Schadstoffherd zu KB8 ohne reduktive Dechlorierung transportiert wurde. Jedoch deutet der große Anteil an VC in KB8 darauf hin, dass zwischen KB2 und KB8 zumindest ein Teil des cDCE zu VC reduziert wurde. Da jedoch bei KB8 der $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma(\text{CEs})}$ -Wert nur 3 ‰ über dem Quellen PCE $-\delta^{13}\text{C}$ Wert liegt, wird VC nicht weiter zu Ethen reduziert. Dieser Isotopenshift ist allenfalls als beginnende VC Oxidation interpretierbar, da ϵ -Werte für diesen Prozess (–3 ‰ bis –8 ‰ [9]) signifikant kleiner sind als für die VC Reduktion (–22 ‰ bis –31 ‰ [9]). Bei KB8 mischen sich also möglicherweise sowohl oxische (PCE-haltige) wie auch anoxische (cDCE- und VC-haltige) Schadstofffahnen. Da verschiedene Punktquellen auf dem Areal nachgewiesen wurden, ist diese Annahme plausibel.

Die Grundwasseralter sind im Bereich der Gebäude (RB6, KB2, KB5) nicht signifikant unterschiedlich. Zwischen diesem Gebiet und der abstromigen Messstelle

KB8 liegen jedoch rund 10 Jahre Grundwasser-Fließzeit. Wegen der langen Fließzeit zwischen Quelle und KB8 würde es auch nach einer allfälligen Sanierung des Schadstoffherdes Jahrzehnte dauern, bis bei KB8 die Grenzwerte der CE Konzentrationen unterschritten würden.

Beurteilung des Standortes IIa

Verschiedene mögliche Punktquellen, mehrere Eintragsereignisse und das Fehlen eines engmaschigen Überwachungsnetzes erschweren die detaillierte Beurteilung dieses Standortes. Trotzdem können mit CSIA und Grundwasserdatierung wichtige Erkenntnisse zum Abbau der Schadstoffe am Standort gewonnen werden. Der Standort IIa weist in unmittelbarer Nähe zum Schadstoffherd beginnendes Selbstreinigungspotenzial auf, und in anaeroben Zonen um KB2 wird PCE zunehmend mikrobiell zu TCE, cDCE und VC dechloriert. Obwohl dieser Prozess erstaunlich effizient ist (PCE-zu-Ethen Dechlorierung von $43 \pm 16\%$), ist er wahrscheinlich lokal zu begrenzt, und so erreichen beachtliche Frachten an Schadstoffen die oxische Zone im Abstrom. Eine Transformation von PCE und TCE ist dort weitgehend ausgeschlossen und die Substanzen werden nur noch transportiert, wobei die Isotopensignaturen konstant bleiben. Obwohl cDCE und VC unter oxischen Bedingungen grundsätzlich abgebaut werden könnten, scheint dieser Prozess am Standort IIa nicht effizient abzulaufen, und die VC Konzentration bei KB8 ist immer noch rund 30-mal höher als der WHO Richtwert für Trinkwasser [10]. Somit kann VC Oxidation nicht als effizienter *Natural Attenuation* Prozess von VC betrachtet werden.

Standort IIb: Industriegebiet

Im Gebiet des Standortes IIb (Abbildung 4A) verwendeten mehrere Firmen chlorierte Lösungsmittel. Hydrogeologisch ist der Standort sehr heterogen. Die aus Pumpversuchen ermittelten K-Werte liegen zwischen 1×10^{-5} bis $7 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ bei einem durchschnittlichen hydraulischen Gradienten von 1,5 %. Da keine Grundwasserdatierungen durchgeführt wurden, konnten diese Werte und die angenommene Fließrichtung nicht auf ihre Plausibilität und eventuelle Saisonalität überprüft werden. Als weitere Einschränkung waren keine Messstellen im angenommenen Abstrom der Verunreinigung (südwestlich P11) zugänglich. Somit beschränkten sich die Untersuchungen auf einen relativ kleinen Teil der Schadstofffahne.

Resultate und Diskussion

Entlang des betrachteten Transektes nimmt die Gesamtkonzentration der CEs um mehr als drei Größenordnungen ab (Abbildung 4B). Beim Schadensherd (P11) konnten außerordentlich hohe Konzentration von über $140.000 \mu\text{g l}^{-1}$ gemessen werden, was auf das Vorhandensein einer DNAPL hinweist. Mit Ausnahme der Messstellen P13 und P16 trägt cDCE den überwiegenden Teil zur CE Totalkonzentration bei (Abbildung 4C). Da die Primärkontamination mit großer Wahrscheinlichkeit nicht cDCE war, muss also mikrobielle Transformation vorliegen. Die dafür notwendigen günstigen Redox-Bedingung sind vorhanden, mit tiefen O_2 Gehalten ($\text{O}_2 < 2 \text{ mg l}^{-1}$) in allen, und nitrat- bis sulfatreduzierenden Bedingungen in der Mehrzahl der Messstellen.

Die Isotopendaten deuten auf reduktive CE Dechlorierung entlang des beobachteten Transektes hin. So-

A Standort IIb

Abbildung 4: Standort IIb.

(A) Übersichtskarte mit Schadstofffahne, (B) CE Konzentrationen und Sauerstoffgehalt,

(C) relative Anteile von PCE und Transformationsprodukten, und

(D) Isotopensignaturen und entlang des ausgewählten Transektes.

Siehe Legende zu Abbildung 1 für Details. Abbildung modifiziert nach [8].

wohl die $\delta^{13}\text{C}$ Werte von TCE, als auch von cDCE und VC nehmen auf dem Fließpfad P2-P5-P6 um 3 ‰ bis 10 ‰ zu (Abbildung 4D). Da TCE unter natürlichen Bedingungen nicht oxidiert wird, und da sub-oxische bis sulfatreduzierende Bedingungen vorherrschen, muss demnach reduktive Dechlorierung für diese ^{13}C Anreicherung verantwortlich sein.

Im Gegensatz zu den Abbauprodukten weist PCE jedoch eine konstante Isotopensignatur auf. Dies kann mehrere Gründe haben:

- die vorhandenen Bakterien dechlorieren PCE mit einem nicht signifikanten ϵ_{PCE} Wert [11],
- PCE (mit konstantem $\delta^{13}\text{C}$ -Wert) wird kontinuierlich aus der DNAPL, welche ein unbekanntes Ausmaß hat, nachgeliefert, so dass die Isotopenfraktionierung durch Massentransfer-Limitierung maskiert wird [12], oder
- die hohe PCE Konzentration inhibiert eine effiziente mikrobielle PCE Dechlorierung.

Für das letzte Szenario spricht, dass PCE am Rande der Schadstofffahne bei P15 (wo die CE Konzentrationen tief sind) um 5 ‰ isotopisch angereichert ist, was einer signifikanten PCE-Transformation B_{PCE} von $67 \pm 27\%$ entspricht. Während also reduktive Dechlorierung isotopisch nachgewiesen werden kann, scheint in der Schadstofffahne eine Limitierung dieser Reaktion vorhanden zu sein.

Die Effizienz der an Standort IIb stattfindenden reduktiven Dechlorierung wurde anhand der isotopischen Massenbilanz ermittelt. Entlang des betrachteten Transektes waren die $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma(\text{CEs})}$ -Werte sozusagen konstant, mit maximaler Abweichung von 3 ‰ bei P6 und P15 (Abbildung 4D). Dies entspricht einem nahezu

vernachlässigbaren PCE-zu-Ethen Abbau $B_{\Sigma(\text{CEs})}$ von $11 \pm 7\%$ (Gleichung 4). Die beobachtete CE Dechlorierung scheint also nicht über VC hinauszugehen, sondern wird zur Akkumulation von toxischen CEs führen.

Beurteilung des Standortes IIb

Obwohl an diesem Standort CEs Transformation stattfindet, sind offensichtlich vor allem Transport- und Verdünnungsprozesse für die Konzentrationsabnahme entlang des betrachteten Fließpfades verantwortlich. Lokal auftretende anoxische Verhältnisse ermöglichen zwar reduktive Dechlorierung bis VC, jedoch nicht vollständig bis zu Ethen. Inhibierung oder sonstige Limitierung scheinen eine effiziente CE Reduktion zu behindern. Oxidative Prozesse sind wegen den reduzierenden Grundwasserverhältnissen von untergeordneter Bedeutung. Die beobachteten CE Transformationsprozesse führen daher nicht zu einer Selbstreinigung des Standortes. Die hohen Anteile an PCE Abbauprodukten an der CE Gesamtkonzentration (87 % cDCE in P11) weisen jedoch darauf hin, dass (außerhalb des betrachteten Transektes) effiziente CE Transformation möglich ist. Es bleibt abzuklären, ob dieser Prozess durch geeignete ENA Maßnahmen eventuell zu CE Transformation bis hin zu Ethen stimuliert werden kann.

Keine signifikante CE Transformation

Standort IIIa: ehemalige Entfettungsanlage

Am Standort IIIa (Abbildung 5A) wurde von 1964 bis 1983 über 5.000 Tonnen PCE zur Entfettung verwendet. Durch lecke Betonrohre und Abscheideanlagen gelangten in den Betriebsjahren unbekannte Mengen

A Standort IIIa

Abbildung 5: Standort IIIa

- (A) Übersichtskarte mit Schadstofffahne, (B) CE Konzentrationen und Sauerstoffgehalt, (C) relative Anteile von PCE und Transformationsprodukten, und (D) Isotopensignaturen und Grundwasseralter entlang des ausgewählten Transektes.

Siehe Legende zu Abbildung 1 für Details. Abbildung modifiziert nach [8].

an PCE in den Untergrund. Im Jahre 2003 wurde der vermutete Schadensherd ausgekoffert und gleichzeitig versuchte man, das den Aquifer mittels „Pump-and-Treat“ (Nasskohlefilter) zu reinigen. Die heterogene Aquifermatrix besteht aus einer rund 8 m mächtigen Schicht postglazialer fluvialer Lockergesteine (Kiese und Sande), welche einen undurchlässigen Molassefelsen überdecken. Während der Auskoffierung fand man auf dieser Stauerschicht liegende Fett- und PCE-Lachen. Der hydraulische Gradient ist mit 0,1 % eher gering, doch die guten Durchlässigkeitswerte des Aquifers erlauben schnelle Grundwasser-Abstandsgeschwindigkeiten (ca. 150–300 m yr⁻¹). Eine detaillierte Diskussion und Beurteilung des Standortes ist in [8] publiziert.

Resultate und Diskussion

Entlang des betrachteten Fließpfades sinkt die Konzentration der CE auf ca. 5 % des Werts am Schadstoffherd (Abbildung 5B). PCE stellt den größten Anteil an der CE Konzentration in allen abstromigen Messstellen. Wie die nahezu gleich bleibenden relativen Anteile der CE Konzentrationen zeigen wird PCE nur unwesentlich transformiert (Abbildung 5C). Dies ist in Übereinstimmung mit konstanten PCE Isotopensignaturen, welche entlang des gesamten Fließpfades im Bereich des PCE- $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes am Schadstoffherd liegt (Abbildung 5D).

Mittels Grundwasserdatierungen wurden Abstandsgeschwindigkeiten von 150–300 m yr⁻¹ bestimmt. Diese schnellen Fließgeschwindigkeiten sowie die jungen Grundwasseralter begünstigen (sub)oxische Verhältnisse im gesamten Aquifer (Abbildung 5B) und behindern somit reduktive CE Transformation.

In der etwas oberstromig des Schadstoffherdes liegenden Messstelle KB00/7 ist cDCE das Hauptpro-

dukt. Die Lage dieser Messstelle (im Gebäude mit Entfettungsanlage) legt die Vermutung nahe, dass organisches Material durch die Messstellen-Bohrung ins Grundwasser gelangen konnte, was günstige Bedingungen für PCE Dechlorierung schuf. Tatsächlich liegen hier nitratreduzierende Bedingungen vor. Die angereicherten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von PCE und cDCE bestätigen den Befund der reduktiven Dechlorierung (Abbildung 5D). Der Einfluss dieser reaktiven Zone ist jedoch nur von lokaler Bedeutung, wie die PCE dominierten CE Konzentrationen sowie die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Abstrom zeigen.

Beurteilung des Standortes IIIa

Die abnehmende CE Konzentration entlang des Fließpfades ist nicht auf die Transformation, sondern hauptsächlich auf Verdünnungsprozesse zurückzuführen. Das an einigen Messstellen beobachtete TCE und cDCE stammt aus lokal beschränkter mikrobieller PCE Transformation in einer anoxischen Zone. Diese Transformation ist über den ganzen Standort hinweg gesehen irrelevant und geschieht nur in unmittelbarer Umgebung der Quelle. Im weiteren Abstrom des Schadensherdes sind oxische Bedingungen vorherrschend, welche PCE Transformationsprozesse behindern. Das Selbstreinigungs-Potenzial dieses Standortes ist also gering, und es werden sehr wahrscheinlich weitere Sanierungsmassnahmen nötig sein, um die CE Kontamination zu beheben. Sollte es jedoch gelingen, die Schadstoffemission vom Schadstoffherd zu unterbinden, würden die schnellen Grundwasser-Abstandsgeschwindigkeiten innert ca. 10 Jahren zu einer erheblichen Abnahme der CE Konzentrationen im Aquifers führen.

A Standort IIIb

Abbildung 6: Standort IIIb

- (A) Übersichtskarte mit Schadstofffahne,
- (B) CE Konzentrationen und Sauerstoffgehalt,
- (C) relative Anteile von PCE und Transformationsprodukten, und
- (D) Isotopensignaturen und Grundwasseralter entlang des ausgewählten Transektes.

Siehe Legende zu Abbildung 1 für Details. Abbildung modifiziert nach [8].

Standort IIIb: ehemaliger Gewerbestandort

Auf dem Areal des Standortes IIIb (*Abbildung 6A*) waren in verschiedenen nicht mehr existierenden Gebäuden Gewerbebetriebe tätig, welche CE verwendet hatten. Eine historische Rekonstruktion der Primärkontaminationen ist nicht mehr möglich. Flusswasser infiltriert den Schotteraquifer, welcher eine Mächtigkeit von ca. 20 m aufweist. Die hydraulische Durchlässigkeit des untersuchten Aquifers ist rund $5 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$, und der hydraulische Gradient 0,3 %. Die Messstellen sind nur in den oberen 5 m des Aquifers verfiltert, sodass der Grundwasser-Stauer nicht erreicht wird. Eine detaillierte Diskussion und Beurteilung des Standortes ist in [8] zu finden.

Resultate und Diskussion

Die Konzentration der CE nehmen entlang des betrachteten Fließpfades von P11 nach P3 und von KB4 nach PS stetig ab (*Abbildung 6B*). Die relativen Anteile der CE ändern sich signifikant entlang des betrachteten Transektes (*Abbildung 6C*), was das Vorhandensein von CE Transformation vermuten lässt. Im Gegensatz zu diesen Konzentrationsänderungen weisen die Isotopenwerte sämtlicher CE erstaunlich konstante Werte auf (*Abbildung 6C*). Dies legt den Schluss nahe, dass auf dem Fließpfad keine signifikante Dechlorierung stattfindet. Die oxischen Verhältnisse, welche durch Infiltration von Flusswasser verursacht werden, scheinen also reduktive PCE und TCE Dechlorierung zu verhindern. Oxische Bedingungen werden auch durch schnelle Grundwasser-Fließgeschwindigkeiten von 200 m yr^{-1} (ermittelt mit Grundwasserdatierung; *Abbildung 6D*) begünstigt.

Die Abnahme des cDCE Anteils zwischen P11 bis KB3 und zwischen P4 und PS kann mit oxischem Abbau entlang des Fließpfades erklärt werden. Die cDCE Konzentrationen bei P3 und PS waren jedoch zu klein, um diesen Prozess isotopisch nachzuweisen.

Rund 1 km im Abstrom des Standortes befindet sich eine Grundwasser Pumpstation („PS“ in *Abbildung 6A*). Es stellt sich die Frage, ob die Kontamination im betrachteten Areal die Quelle des PCE in PS ist. Da sowohl auf dem Areal wie auch in PS identische $\text{PCE-}\delta^{13}\text{C}$ Werte gemessen wurden, kann nicht ausgeschlossen werden, dass in der Pumpstation gemessenes PCE aus dem untersuchten Areal stammt. Die große Fließdistanz zwischen Areal und Pumpwerk (3 Jahre Fließzeit; bestimmt mit Grundwasserdatierung), sowie die nicht wesentlich tieferen PCE Konzentration im Pumpwerk im Vergleich zu den auf dem Areal gemessenen PCE Gehalten legen aber eine Mischung mit anderen Schadstofffahnen höher Konzentrationen nahe. Diese Vermutung ist plausibel, da Isotopensignaturen von bekanntem technisch gebräuchlichem PCE sehr nahe beieinander liegen ($\text{PCE-}\delta^{13}\text{C}$ -Werte für Schadstoffherde der hier untersuchten fünf Standorte: -26 ‰ bis -23 ‰; Studie über PCE unterschiedlicher Hersteller: -37 bis -23 ‰ [13]). Außerdem sind andere PCE Schadensfälle in der Nähe des untersuchten Areals bekannt.

Beurteilung des Standortes IIIb

Das Vorhandensein von cDCE, sowie die im Vergleich zu den PCE Isotopensignaturen schwereren isotopischen Massenbilanzen, zeugen von lokalen Zonen mit mikrobieller CE Transformation. Diese reduzierenden Zonen scheinen jedoch außerhalb des betrachteten Gebietes zu liegen, und können nicht direkt nachgewiesen werden, da die Messstellen nur im oberen Teiles des Aquifers verfiltert sind. Die konstanten Isotopenwerte sämtlicher Substanzen zeigen auf, dass im betrachteten Teil des Aquifers primär Verdünnungen für die Konzentrationsänderungen verantwortlich sind. Mehrheitlich oxischen Bedingungen verhindern den Abbau von PCE und TCE, könnten aber für oxidativen Abbau von cDCE und VC verantwortlich sein. Weiter deuten Isotopendaten darauf hin, dass Standort IIIb einen Einfluss auf die PCE-Kontamination von PS haben könnte. Sehr wahrscheinlich sind jedoch auch andere Schadensfälle für diese Verunreinigung verantwortlich.

4 Schlussfolgerungen

Das Abbauverhalten von CE wurde an fünf Standorten untersucht. Während beim ersten Aquifertyp (Standort I) sowohl das Ausmaß des einstufigen und des vollständigen PCE Abbaus quantifiziert als auch entsprechende Transformationsraten bestimmt werden konnten, wurde am zweiten Standorttyp (IIa und IIb) CSIA zur Identifizierung von CE Transformation in begrenzten anaeroben Stellen eingesetzt. Am dritten Aquifertyp (IIIa und IIIb) bestätigten konstante Isotopenverhältnisse, dass lediglich Verdünnungsprozesse zur Konzentrationsabnahme entlang des Fließpfades führen und keine natürlichen Selbstreinigungsprozesse in signifikantem Ausmaß ablaufen. Die Grundwasserdatierung hat sich an allen Standorten als äußerst hilfreiche Methodik erwiesen um geeignete Sanierungsmassnahmen zu definieren. Eine Zusammenfassung der untersuchten Standorte und der Schlussfolgerungen aus Isotopenanalysen und Grundwasserdatierung ist in *Tabelle 1* aufgeführt.

Die Mehrwerte von CSIA und Grundwasserdatierung an den drei beschriebenen hydraulischen/geochemischen Situationen können wie folgt zusammengefasst werden:

- Transformation. Langsame Grundwasser-Fließgeschwindigkeiten begünstigen die zur CE Transformation benötigten reduzierenden Bedingungen in der Schadstofffahne. Mittels CSIA und Grundwasserdatierung lässt sich ermitteln, ob die Transformation effizient und vollständig ist, und auf welcher Zeitskala natürliche Selbstreinigung zu einem CE Abbau am Standort führt.
- Lokal begrenzte Transformation. Lokale reduzierende Bedingungen ermöglichen CE Transformation. Diese führen zu messbaren Isotopenverschiebungen. Ein großer Teil der Schadstofffracht wird jedoch unter mehrheitlich oxischen Verhältnissen lediglich transportiert und nicht abgebaut. CSIA

und Grundwasserdatierung zeigen auf, wie effizient die lokale CE-Transformation ist. Diese Information hilft, geeignete Sanierungsmassnahmen (z.B. Biostimulation, ENA) zu definieren und einzuleiten.

- Keine Transformation. Schnelle Fließgeschwindigkeiten und oxische Verhältnisse verhindern eine effiziente CE Transformation. Die Grundwasserdatierung führt zu einem vertieften hydrogeologischen Verständnis des Aquifers und liefert wichtige Informationen, mit welcher Zeitdauer nach einer allfälligen Sanierung der Quelle für den Abbau der Schadstofffahne zu rechnen ist.

Während in allen drei Fällen CSIA und Grundwasserdatierung zur Beurteilung der PCE/TCE Altlastenstandorte entscheidend beitrugen, liegt das Potenzial der Kombination dieser beiden Methoden vor allem in der Identifikation von PCE/TCE Abbauprozessen und der *in-situ* Bestimmung von Abbauraten in anoxischen Aquiferen. Die Kombination von CSIA und Grundwasserdatierung kann auch zur Ermittlung von Abbauraten anderer gängiger Grundwasserschadstoffe (z.B. MTBE, BTEX, u.a.) eingesetzt werden. CSIA und Grundwasserdatierung sind somit wichtige und effiziente Hilfsmittel, um das Abbauverhalten von Schadstoffen an Altlastenstandorten zu charakterisieren.

Danksagung

Diese Arbeit wurde durch das Schweizerische Bundesamt für Umwelt (BAFU), Sektion Boden finanziert und begleitet. Folgende Personen haben zur Bearbeitung der Standorte beigetragen: Urs Ziegler, Daniel Rickli (BAFU); Martin Brehmer, Martin Würsten (Kanton Solothurn); Jürg Krebs, Olivier Kissling (Kanton Bern); Andreas Hofmann (Stadt Dietikon); Johannes Dollinger, Kaspar Arn (Geotechnisches Institut AG); Jürgen Abrecht (Geotest AG); Thomas Gubler (magma AG); André Olschewski (R+R Burger und Partner); Rolf Gloor (Bachema AG); Felix Bühler (BMG Engineering AG) und Thomas Eisenlohr (Jäckli AG, Zürich). René P. Schwarzenbach (ETH Zürich, Departement Umweltwissenschaften), Thomas B. Hofstetter, Eduard Höhn (Eawag, Dübendorf/Schweiz) und Olaf A. Cirpka (Universität Tübingen/Deutschland) haben wertvolle wissenschaftliche Impulse zu dieser Arbeit gegeben. Jakov Bolotin und Caroline Stengel (Eawag, Dübendorf/Schweiz) leistete Unterstützung bei der Probenahme und Analytik.

Literatur

- [1] Muralt, R.; Kilchenmann, S.; Guhl, F.; Cornaz, S.; Herold, T.; Clavien, D.; Kozel, R., NAQUA - Grundwasserqualität in der Schweiz. Bundesamt fuer Umwelt, Wald und Landschaft / Bundesamt fuer Wasser und Geologie (Hrsg.): Bern, 2004.

Tabelle 1:

Zusammenfassung der untersuchten Standorte und der Schlussfolgerungen aus Isotopenanalysen und Grundwasser-Datierung (GW-Datierung).

	CE Transformation (Standort I)	lokale CE Transformation (Standorte IIa–b)	keine CE Transformation (Standorte IIIa–b)
Standort-Charakterisierung			
Fließgeschwindigkeiten ^{a)}	2–5 m/yr	30–50 m/yr ^{b)}	150–300 m/yr
Redox-Verhältnisse	SO ₄ ²⁻ reduzierend	oxisch bis SO ₄ ²⁻ -reduzierend	oxisch
Maximale Isotopenverschiebung $\Delta\delta^{13}\text{C}$ und resultierendes Ausmass PCE Dechlorierung (B)			
$\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{PCE}} (\text{B}_{\text{PCE}})^{\text{c)}$	28 ‰ (>99 ‰)	IIa: nicht signifikant ^{e)} IIb: 5 ‰ (67±27 ‰)	IIIa: 2 ‰ (42±33 ‰) IIIb: nicht signifikant
$\Delta\delta^{13}\text{C}_{\Sigma(\text{CEs})} (\text{B}_{\Sigma(\text{CEs})})^{\text{d)}$	25 ‰ (55±18 ‰)	IIa: 17 ‰ (43±16 ‰) IIb: 3 ‰ (11±7 ‰ bis)	nicht signifikant
Mehrwert von CSIA und Grundwasserdatierung			
CSIA	Quantifizierung von PCE Dechlorierung im gesamten Aquifer	Identifikation von reaktiven Zonen mit kompletter CE Dechlorierung	Hinweis auf nicht vorhandenen CE Abbau
GW-Datierung	Bestimmung von CE Abbauraten	Zeitskala für Fahnenreinigung bei Quellenstopp	Zeitskala für Fahnenreinigung bei Quellenstopp

a) Bereich der gemessenen ³H-³He Grundwasser Abstandsgeschwindigkeiten.

b) keine Grundwasserdatierung für Standort IIb vorhanden.

c) Maximales Ausmass an PCE Dechlorierung, berechnet aus PCE- $\delta^{13}\text{C}$ -Veränderung gegenüber dem Wert am Schadstoffherd (Gleichung 3).

d) Maximales Ausmass der kompletten PCE-zu-Ethen Dechlorierung, berechnet aus Veränderung der isotopischen Massenbilanz ($\delta^{13}\text{C}_{\Sigma(\text{CEs})}$) gegenüber dem PCE- $\delta^{13}\text{C}$ Wert am Herd (Gleichung 4).

e) Bezieht sich auf KB8. Bei KB2 war PCE vollständig dechloriert und konnte nicht mehr gemessen werden.

- [2] Aeppli, C.; Amaral, H. I. F.; Kipfer, R.; Berg, M.; Wermeille, C.; Wenger, C., Beurteilung des Abbauverhaltens von CKWs an Altlastenstandorten mittels Einzelstoff-Isotopenanalyse (CSIA) und Grundwasserdatierung. Teil 1: Grundlagen. *altlasten spektrum*, 2011, Heft 3, S. 105ff.
- [3] Beyerle, U.; Aeschbach-Hertig, W.; Imboden, D. M.; Baur, H.; Graf, T.; Kipfer, R., A mass spectrometric system for the analysis of noble gases and tritium from water samples. *Environ. Sci. Technol.* 2000, 34, (10), 2042-2050.
- [4] Aeppli, C.; Berg, M.; Hofstetter, T. B.; Kipfer, R.; Schwarzenbach, R. P., Simultaneous quantification of polar and non-polar volatile organic compounds in water samples by direct aqueous injection-gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 2008, 1181, (1-2), 116-124.
- [5] Zwank, L.; Berg, M.; Schmidt, T. C.; Haderlein, S. B., Compound-specific carbon isotope analysis of volatile organic compounds in the low-microgram per liter range. *Anal. Chem.* 2003, 75, (20), 5575-5583.
- [6] Aeppli, C.; Hofstetter, T. B.; Amaral, H. I. F.; Kipfer, R.; Schwarzenbach, R. P.; Berg, M., Quantifying in situ transformation rates of chlorinated ethenes by combining compound-specific stable isotope analysis, groundwater dating, and carbon isotope mass balances. *Environ. Sci. Technol.* 2010, 44, (10), 3705-3711.
- [7] Suarez, M. P.; Rifai, H. S., Biodegradation rates for fuel hydrocarbons and chlorinated solvents in groundwater. *Biorem. J.* 1999, 3, 337-362.
- [8] Amaral, H. I. F.; Aeppli, C.; Berg, M.; Kipfer, R., Assessing the transformation of chlorinated ethenes in aquifers with limited potential for natural attenuation: added values of compound-specific carbon isotope analysis and groundwater dating. *Chemosphere* 2011, doi:10.1016/j.chemosphere.2011.06.063.
- [9] Abe, Y.; Aravena, R.; Zopfi, J.; Shouakar-Stash, O.; Cox, E.; Roberts, J. D.; Hunkeler, D., Carbon and chlorine isotope fractionation during aerobic oxidation and reductive dechlorination of vinyl chloride and cis-1,2-dichloroethene. *Environ. Sci. Technol.* 2009, 43, (1), 101-107.
- [10] WHO, Guidelines for drinking-water quality. 3rd ed.; World Health Organization: Geneva, 2004; Vol. 1: Recommendations.
- [11] Cichocka, D.; Imfeld, G.; Richnow, H. H.; Nijenhuis, I., Variability in microbial carbon isotope fractionation of tetra- and trichloroethene upon reductive dechlorination. *Chemosphere* 2008, 71, (4), 639-648.
- [12] Aeppli, C.; Berg, M.; Cirpka, O. A.; Holliger, C.; Schwarzenbach, R. P.; Hofstetter, T. B., Influence of mass-transfer limitations on carbon isotope fractionation during microbial dechlorination of trichloroethene. *Environ. Sci. Technol.* 2009, 43, (23), 8813-8820.
- [13] van Warmerdam, E. M.; Frape, S. K.; Aravena, R.; Drimmie, R. J.; Flatt, H.; Cherry, J. A., Stable chlorine and carbon isotope measurements of selected chlorinated organic solvents. *Appl. Geochem.* 1995, 10, (5), 547-552.

Anschrift der Autoren:

Michael Berg, Rolf Kipfer
Eawag, Wasserforschungs-Institut des ETH-Bereichs,
CH-8600 Dübendorf, Schweiz
Tel. +41-1-823 5078, E-Mail: michael.berg@eawag.ch

Christoph Aeppli
Dept of Marine Chemistry and Geochemistry,
Woods Hole Oceanographic Institution,
Woods Hole, MA 02543, USA
Tel.: +1-508-289 3698, E-Mail: caeppli@whoi.edu

Helena I. F. Amaral
National Laboratory of Energy and Geology (LNEG), Alfragide,
2721-866 Amadora, Portugal
Tel. +351-210 924 626, E-Mail: helena.amaral@ineti.pt

Christoph Wenger, Christiane Wermeille
Bundesamt für Umwelt BAFU, CH-3003 Bern, Schweiz
Tel.: +41-31-322 9371, E-Mail: christoph.wenger@bafu.admin.ch