

Grenzen der Grundwassersanierung von Tetrachlorethenschadensfällen (PER) mit Pump- and-Treat (P&T): am Beispiel eines Rotliegendesandsteins der Kreuznachformation

*M. Sc. Uwe Boester, Prof. Dr. Michael Altenbockum, Prof. Dr. Thomas R. Rüde,
Aachen*

Inhaltsübersicht

		Rdnr.
1	Einleitung	1 – 5
2	Geologische Standortbeschreibung und Untersuchungsmethoden	6 – 20
2.1	Röntgendiffraktometrie (XRD)	9
2.2	Thermogravimetrie (TGA)	10 – 12
2.3	Kontaktwinkelmessung	13 – 16
2.4	Durchflusszellenversuche	17 – 20
3	Versuchsergebnisse und -auswertung	21 – 45
3.1	XRD-Analysen und mineralische Probenzusammensetzung	23 – 25
3.2	Einfluss der Tonminerale auf die PER-Mobilität	26 – 29
3.3	Benetzende Phase im Grundwasserleiter	30 – 34
3.4	PER-Austrag und prognostizierte Sanierungszeiten	35 – 45
4	Schlussfolgerungen für die P&T-Sanierung am Standort	46 – 51
5	Zusammenfassung	52 – 54

Schlagwortübersicht nach Rdnr.

Bad Kreuznach 4, 6 ff., 52 ff.	Relative Mobilität 38, 53
Benetzende Phase 13 f., 30 ff., 46 ff.	Röntgendiffraktometrie (XRD) 9, 23 ff.
DNAPL 1 ff., 53	Rotliegendesandstein 7 ff., 23 ff.
Gesteinszusammensetzung 9, 23 ff., 47	Sanierungseffizienz P&T 35 ff.
Kluftgrundwasserleiter 4, 7 f., 51 ff.	Sanierungslaufzeiten 51, 53
Kreuznachformation 4, 6 ff., 52 ff.	Schadstoffmobilität 1 ff., 38, 53
Laborversuche 9 ff.	Tetrachlorethen (PER) 3
Oberflächenbenetzung 13 f., 30 ff., 47, 53	Thermogravimetrie (TGA) 14, 34 ff.
P&T-Sanierung 1 ff., 46 ff.	Tonminerale 9, 23 ff.
PER-Mobilität 1 ff., 26 ff., 35 ff.	Triaxialzellenversuche 17 ff., 35 ff.

1 Einleitung

- 1 Die weite Verbreitung von Grundwasserschäden mit sogenannten DNAPLs (dense non-aqueous phase liquids) ist seit Jahrzehnten bekannt und stellt insbesondere in Bezug auf Fragen zu Ausbreitung und Verbleib der Schadstoffe im Grundwasserleiter eine Herausforderung für die Grundwassersanierung dar (Fetter et al. 2018 [11], Altenbockum 2015 [2], Kueper et al. 2014 [24], Jo et al. 2010 [20], Bauer 1991 [4]). DNAPL-Schadensfälle gehören trotz des wissenschaftlichen Fortschritts und einer Vielzahl möglicher Sanierungsverfahren noch immer zu den zeit- und kostenintensiven Schadensfällen. Der Grund dafür ist, dass diese Stoffe mit dem Aquifermaterial, den hydraulischen Gegebenheiten und ihrer Löslichkeit im Grundwasser Umweltinteraktionsmöglichkeiten haben, die eine Entfernung erschweren. So können DNAPLs als eigene Phase in vadose und phreatischer Zone auftreten, gelöst vorliegen oder die Oberflächen des Aquifermaterials benetzen und nur schwer zugänglich sein (Altenbockum et al. 2017 [3], Ostrom et al. 1999 [33], 2003, Taylor et al. 2001 [43], 2004 [44], Dierolf 1997 [10], Pennel et al. 1994, Kueper et al. 1993 [22], Weber et al. 1991 [47]). Aufgrund ihres komplexen Umweltverhaltens im Grundwasserleiter führt die Freisetzung dieser Schadstoffe zu umfangreichen Boden- und Grundwasserschäden, deren Sanierung meist sehr lange Zeiträume von mehreren Jahrzehnten umfasst. Dabei sind sowohl die ursprüngliche Freisetzung als auch die sekundäre Mobilisation der Schadstoffe aus dem Boden bzw. Aquifermaterial von Bedeutung (Bradford et al. 1997 [5], 1999 [6], 2000 [7], Illangasakare et al. 1995). Weil DNAPLs eine Wasserlöslichkeit aufweisen, die oberhalb der Grenzwerte für die Trinkwassernutzung liegen und das Grundwasserleitermaterial benetzen können, wäre die Herdsanierung der Schadensfälle das angestrebte Sanierungsverfahren. Aufgrund der Phasenmobilität und den daraus resultierenden umfangreichen Verunreinigungen würde das aber einen erheblichen Aufwand darstellen und ist in Festgesteinsgrundwasserleitern nicht möglich. Zudem zeigte sich, dass die Rückstände im Fest- oder Lockergestein von DNAPLs ausreichen, um die Schadstoffe als Umwelttracer zu nutzen (Van Breukelen & Rolle 2012, Hellou et al. 2011 [17], Godin et al. 2004 [15], Rao et al. 2000 [37], Hofstee et al. 1997 [18], Alloway et al. 1995, Burris et al. 1995 [8], Cook et al. 1995 [9], Mackay et al. 1985 [31]).
- 2 Wegen dieser Interaktionscharakteristiken von DNAPLs mit Boden- und Grundwasserleitermaterialien wurden im Labor und im Feld verschiedene Sanierungsverfahren entwickelt. Diese tragen den unterschiedlichen Benetzungsszenarien, dem Drei-Phasen-Fluss (DNAPL-Wasser-Gas) und verschiedenen Materialien sowie Fest- und Lockergesteinen Rechnung. Diese Versuche an teilweise und vollständig von DNAPLs benetzten Medien zei-

gen, dass zu einer Entfernung der Schadstoffe aus Sand, Schluff und Ton eine Aushebung des Schadensherdes am effektivsten ist. Sollte das nicht möglich sein, wie beispielsweise in Festgesteinsgrundwasserleitern, muss mit langen Sanierungszeiten, geringer Sanierungseffizienz und einem hohen Anteil an residualer Phase gerechnet werden. Insbesondere in Klufftgrundwasserleitern ist deshalb die Einbeziehung der hydraulischen Eigenschaften und natürlicher Heterogenitäten entscheidend. Um den geologischen Gegebenheiten, dem Schadstoffinventar und deren Kombination gerecht zu werden, sind verschiedene Untersuchungsmethoden notwendig. Die bekannten Problemstellungen in der DNAPL-Sanierung im Festgestein sind bisher nicht grundsätzlich gelöst und bedürfen einer Einzelfalluntersuchung am jeweiligen Schadensstandort (Altenbockum et al. 2017 [3], Suchomel et al. 2014 [41], Van Breukelen et al. 2012, Wu & Changwen 2011 [49], Kueper et al. 1993 [22], Weber et al. 1991 [47]).

Tetrachlorethen (PER) ist ein DNAPL, das aufgrund seiner entfettenden Eigenschaft zur Reinigung von Oberflächen in der Textilindustrie, im metallverarbeitenden Gewerbe, Wäschereien und im militärischen Bereich verwendet wird. Aufgrund dieser vielfältigen Anwendungsbereiche ist eine Vielzahl von Sanierungsfällen bekannt, die auf Havarien, unachtsame Anwendung und fehlendes Bewusstsein über die Schadstoffeigenschaften zurückzuführen sind (Fetter et al. 2018 [11], Kueper et al. 2014 [24], 1993 [22], Mackay et al. 1985 [31]). Die Wechselwirkung von PER mit der Aquifermatrix und die Löslichkeit des Schadstoffes in Wasser sorgen dafür, dass über weite Strecken im Abstrom die Prüf- und Schwellenwerte überschritten werden. Zusätzlich führen der Phasenpool oder residuale PER-Gehalte in der Aquifermatrix zur nachhaltigen Schadstoffbelastung des Grundwassers. Geklüftete Festgesteine sind für die Sanierung von PER-Schadensfällen komplizierter zu erfassen als Lockergesteine. Eine Herdsanierung kommt meist aufgrund des hohen Aufwands nicht in Frage und die hydraulische Situation eines Doppelkontinuums aus Klüften und Matrix erschwert den hydraulischen PER-Austrag. Ein häufig verwendetes Verfahren zur Sanierung an solchen Standorten ist Pump-and-Treat (P&T). Oftmals wird das Verfahren als Sicherung einer Schadstofffahne genutzt. Dies kann zur Gefahrenabwehr notwendig sein (Trinkwassergewinnung), auch wenn eine Dekontamination des Grundwasserleiters ohne zusätzliche Verfahrens Anpassungen oder ein iterativer Brunnenbetrieb aufgrund der Sicherung nicht möglich sind. Solche Sicherungsmaßnahmen können Jahrzehnte dauern und sind nicht geeignet den Schadensfall zu sanieren (Altenbockum et al. 2017 [3], Kueper & Gerhard 2014 [23], Kueper et al. 2014 [24], Van Breukelen et al. 2012, Wu & Changwen 2011 [49], US EPA 2002 [51], Russel & Rabideau 2000, US EPA 1996 [50], Neumaier & Weber 1994 [32], Kueper et al. 1993 [22], Weber et al. 1991 [47]).

- 4 Hier soll an einem Beispiel gezeigt werden, dass an bereits weitreichend untersuchten Standorten bestimmte Fragen über Umweltverhalten und Verbleib von PER im Untergrund offenbleiben. Durch Laboruntersuchungen und deren Skalierung auf den Schadensfall kann eine Beurteilung der Sanierungsdauer einer P&T-Sanierung ermöglicht werden. Beim vorliegenden Schadensfall handelt es sich um die ehemalige US-Marshall-Kaserne in Bad Kreuznach. Dort gelangten aufgrund von Handhabungsfehlern sowie Überfüllungen der chemischen Reinigung der Kaserne über ca. zwei Jahre insgesamt etwa 100 Tonnen PER in den Untergrund. Im Jahr 1986 wurde in umliegenden Trinkwasserfassungen die PER-Kontamination festgestellt und es wurden Sofortmaßnahmen zum Schutz der Trinkwassergewinnung umgesetzt sowie eine zusätzliche Aufbereitungstechnik durch den Wasserversorger installiert. Die Sanierung des großflächigen Grundwasserschadens war nicht das primäre Ziel der Sofortmaßnahmen, sondern der Schutz der Trinkwassergewinnung. Deshalb wurde 2006 eine ganzheitliche Lösungsstrategie zum Umgang mit der Grundwasserverunreinigung angestrebt. Dazu wurde ein geologisch-hydrogeologisches Systemverständnis benötigt, das durch die hydraulische Charakterisierung und Erstellung eines hydrogeologischen Modells erreicht wurde (Altenbockum et al. 2017 [3], Altenbockum 2015 [2]).
- 5 Trotz der damit zusammenhängenden umfangreichen Untersuchungen der Grundwasserhydraulik am Standort, der Schadstoffmobilität und der Sanierungschancen der verunreinigten Matrix konnte der Verbleib des größten Teils des eingetragenen PER nicht geklärt werden. P&T-Maßnahmen werden in der Altlastenbearbeitung seit Langem zur Grundwassersanierung eingesetzt und können als umfangreich erprobtes Verfahren kosteneffizient erstellt werden. Da sie darüber hinaus zur Sicherung von Wasserfassungen geeignet sind, wurden sie am Standort verwendet und trotz später erfolgtem Bodenaushub weiter betrieben (Sicherung). PER kann sich an die Bodenmatrix oder das Aquifermaterial (Tone, Organik etc.) binden und benötigt dadurch sehr lange Zeiträume zur Erreichung des Sanierungsziels, wenn dieses überhaupt erreicht werden kann. Denn nach über 30 Jahren P&T-Sanierung sind aktuell (2017) erst ca. 3 % der 100 Tonnen PER zurückgewonnen. Deshalb wurden zusätzlich die mineralogische Zusammensetzung zweier Faziesbereiche des Aquifers am Standort ermittelt sowie Thermogravimetrie-Messungen (TGA), Kontaktwinkelmessungen und Durchflusszellenversuche durchgeführt, die die Möglichkeit der Entfrachtung der Aquifermatrix abschätzen sollten, um eine zeitliche Perspektive für die P&T-Sanierung ohne Verfahrensanpassungen darzustellen (Fetter et al. 2018 [11], Zeisberger 2015 [52], LUBW 2012 [28], 2010, 2014,, LANUV NRW 2009 [25], Zeisberger et al. 2009 [53], LUA NRW 2006 [26], US EPA 2002 [51], US EPA 1996 [50], Macdonald & Kavanough 1994 [30]).

2 Geologische Standortbeschreibung und Untersuchungsmethoden

Der Standort des PER-Schadensfalls befindet sich im Osten von Rheinland-Pfalz, südwestlich der Landeshauptstadt Mainz, im Landkreis Bad Kreuznach und im Nordosten des Saar-Nahe-Beckens. Das Saar-Nahe-Becken stellt eine der größten innervarisischen Senken dar. Heute wird es in weiten Teilen von tertiären und quartären Sedimenten überdeckt (Haneke et al. 2011 [16]). Die Sedimente des Rotliegenden sind auf einer Fläche von ca. 100 × 40 km aufgeschlossen und alle beschriebenen Untersuchungen beziehen sich auf die jüngsten Rotliegendensedimente, die zur Kreuznach-Formation und Standenbühl-Formation gehören. Im Untersuchungsgebiet überlagern teilweise tertiäre und quartäre Tone sowie Sande die Formationen (Stollhofen 1998 [38], 2007). 6

Die Standenbühl-Formation besteht aus intensiv rot gefärbten, feinklastischen Sedimenten. Ton- und Feinsandsteine zeigen eine für die Formation typische Wechsellagerung, wobei kleine Korngrößen überwiegen. Trockenrisstrukturen, Belastungsmarken und Regentropfeneindrücke sind häufig auf den Schichtflächen erhalten. Petrographisch zeigen sich in den Bohrkernproben aber auch im Aufschluss kreisrunde weiße Flecken. Dünn-
schliffuntersuchungen haben ergeben, dass es sich bei diesen Flecken um Kieselsäurezementationen handelt (Gengenbach 2012 [14]). Im Kontrast zu den Gesteinen der Standenbühl-Formation sind die ebenfalls roten Sedimentgesteine der Kreuznach-Formation wesentlich grobkörniger ausgebildet. Wechsellagerungen sind auch hier typisch, allerdings weisen die Sandsteinlagen deutlich größere Mächtigkeiten bis in den Meterbereich auf. Hinzu kommen große Schrägschichtungseinheiten. Die in dieser Formation auftretenden kreisrunden weißen Flecken in der Matrix und an Klüften orientierten Entfärbungen können hier auf Eisenoxidlösung infolge von Reduktionsprozessen zurückgeführt werden. Eine Kieselsäurezementation konnte nicht festgestellt werden (Gengenbach 2012 [14], Strack & Stapf 1980 [40]). 7

Innerhalb der beiden beschriebenen Formationen bildet sich der für die weitere Bearbeitung relevante und mit PER verunreinigte Grundwasserleiter aus. Regional stellt dieser Grundwasserleiter eine Hauptressource für die Trinkwasserversorgung dar und hat entsprechende Bedeutung (Altenbockum 2015 [2], Fürst et al. 1987 [13]). 8

2.1 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Zur Analyse des Mineralbestands der beiden Faziesbereiche wurden aus jedem Bereich Gesteinsbruchstücke repräsentativ für die Bohrkernproben aus den beiden Formationen genommen. Nach der Probenahme wurden beide 9

20 Minuten lang mit einer McCrone-Mühle gemahlen, die Ethanol als Kühlmittel verwendete. Zu 4 g Probenmaterial wurde jeweils 1 g Korund als interner Standard zugegeben und nach dem Mahlvorgang das Material nochmals mit einem Mörser aufgearbeitet sowie gesiebt (200 μm). Zur XRD-Analyse wurde ein Bruker D8 Advance mit Cu-Anode ($\lambda\text{CuK}\alpha = 1,54 \text{ \AA}$) verwendet und bei 40 kV und 40 mA betrieben. Neben einem zweiten Graphit-Monochromator wurde auch ein Scintillationszähler genutzt, der bei Messbedingungen von $2\text{-}92^\circ 2\Theta$ und $0,02^\circ$ Schrittweite und 5 s Schritten arbeitete. Zur Auswertung des Signals wurde die Rietveld-Analyse mit dem Programm BGMN verwendet (Kleeberg & Bergmann 1998 [21], Taut et al. 1998 [42]).

2.2 Thermogravimetrie (TGA)

- 10 Insgesamt wurden aus Bohrkernscheiben mit 10 cm Durchmesser im Übergang einer feinkörnigen Sandsteinfazies zu einem Tonstein, der die Tonsteinklasten in der Formation repräsentiert, zwölf kleine Bohrkernkerne mit 3 mm Durchmesser gebohrt (Abb. 1). Acht dieser Proben wurden vier Wochen lang in PER eingelegt, um sie aufzusättigen, und weitere vier Proben wurden nicht behandelt, um eine trockene Referenzmessung durchzuführen.



- 11 **Abb. 1:** Tonstein- und feinkörnige Sandsteinprobe ($\text{Ø} = 10 \text{ cm}$), aus denen zwölf TGA-Proben mit 3 mm Durchmesser hergestellt wurden (Mitte oben)
- 12 Die nicht aufgesättigten Gesteinsproben (259-262) und die PER-gesättigten (254-248) und (263-267) wurden im Labor mit einer ASTA 449 F3 Jupiter der Firma Netsch untersucht. Alle Proben wurden mit dem gleichen Temperaturprogramm gemessen. Der Aufheizvorgang endete bei 400°C , nachdem

die Proben von Raumtemperatur in Schritten von 10 K/min aufgeheizt wurden. Die Abkühlung von 10 K/min endete bei 50 °C. Die Auswertesoftware für die Messungen wurde vom Hersteller des Messgeräts (Netsch Proteus) bereitgestellt, um die DSC-Signale (differential scanning calorimetry) auswerten zu können.

2.3 Kontaktwinkelmessung

Zur Messung der Kontaktwinkel wurden zunächst zehn Bohrkern mit einem Durchmesser von 12 mm und einer Länge von 3 cm aus einer entsprechend dicken Scheibe der feinkörnigen Sandsteinfazies gebohrt. Leider hielt die grobkörnige Sandsteinfazies der Beanspruchung des Bohrvorgangs nicht stand, sodass für diese Fazies fünf sogenannte „powder beds“ gepackt wurden. Dabei handelt es sich um Glaszylinder, die mit auf 200 µm gemahlenem Gesteinspulver des Probenmaterials gefüllt wurden. Diese Zylinder (Ø = 8 mm; l = 50 mm) sind nach unten mit einem gesinterten Glasfilter verschlossen, sodass sie das Probenmaterial zurückhalten, aber flüssigkeitsdurchlässig sind. Gefüllt wurden die powder beds auf einer extra dafür angefertigten Vorrichtung, die den Glaszylinder aufrecht hält und es ermöglicht, über eine Vakuumpumpe einen Unterdruck von unten anzulegen, sodass beim Verdichten der Probe mit einem Kolben ein möglichst gleichmäßiger Materialeinbau gewährleistet wird. Die Kontaktwinkelmessungen wurden an zehn Bohrkernen und fünf powder beds mit einem Kontaktwinkelmessgerät und Tensiometer DCAT-21 (Dataphysics) durchgeführt.

Die jeweilige Probe wird im DCAT-21 in einen Probenhalter eingespannt und in einen Vorratsbehälter, der in einem Metallrahmen bei 25 °C gehalten wird und die zu messende Flüssigkeit enthält, eingetaucht (Abb. 2).



15 **Abb. 2:** Messung der Flüssigkeitsaufnahme, um die Kapillarkonstante und die Kontaktwinkel von PER und Wasser bestimmen zu können

Die Messung bestimmt die Gewichtszunahme (m) der Probe über die Versuchszeit durch den Oberflächenkontakt der Probe mit dem Flüssigkeitsreservoir. Um zunächst die Kapillarkonstante (c) für die einzelnen Probenkörper zu bestimmen und dann in einem zweiten Schritt die Kontaktwinkel berechnen zu können, wurden alle Proben jeweils doppelt mit Hexan, PER und Wasser durchgemessen. Hexan ist nicht benetzend und hat einen Kontaktwinkel (ϑ) von 0° . Außer der Messung der Massezunahme pro Zeiteinheit (m/t) wurden die Oberflächenspannungen $'Y_{lv}$, die Dichten ρ und ihre Viskositäten η aus der Literatur entnommen. Zur Kontaktwinkelberechnung wurde die Methode nach Washburn verwendet (Weber & Stanjek 2012 [48], Washburn, 1921 [46]):

$$c = \frac{m^2 \times \eta}{t \times \cos \vartheta \times 'Y_{lv} \times \phi^2}$$

Nach Bestimmung der Kapillarkonstante wurde die Gleichung umgestellt, sodass der Kontaktwinkel berechnet werden konnte. Sowohl für die Bohrkernkerne als auch die powder beds wurde der jeweilige Kontaktwinkel der beiden Fluide im Aquifermaterial ermittelt:

$$\vartheta = \cos \frac{m^2 \times \eta}{t \times c \times 'Y_{lv} \times \phi^2}$$

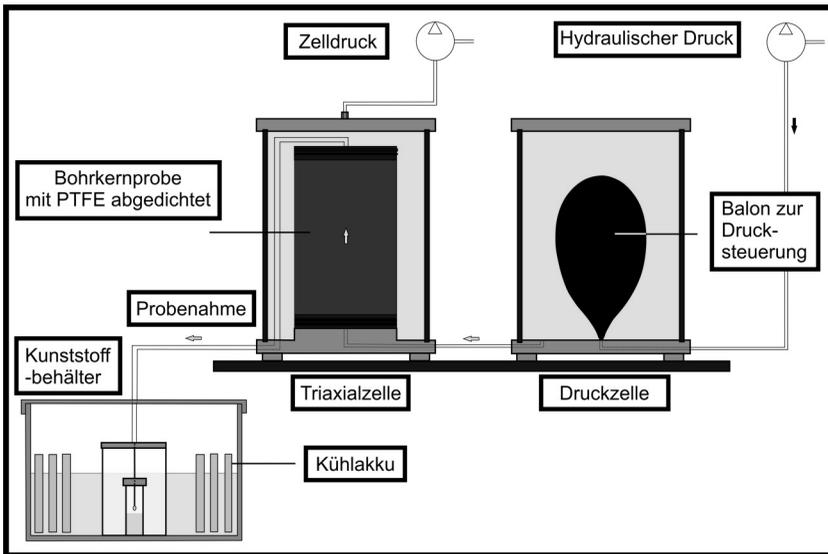
2.4 Durchflusszellenversuche

Aus den vorliegenden Bohrkernen des Untersuchungsstandorts wurden zwischen Bohrmeter 36 und 38 vier Bohrkernproben mit jeweils 10 cm Länge entnommen – je zwei für die feinkörnige und für die grobkörnige Sandsteinmatrix. Vier Bohrkernproben waren notwendig, weil zwei verschiedene Versuchssituationen für beide Faziesbereiche durchgeführt werden sollten. Zunächst ging es um die Situation der P&T-Sanierung der Gesteinsmatrix nach dem Schadstoffeintrag. Dazu wurden zwei Proben (fSst1 und cSst2) mit PER gesättigt. In einem Exsikkator wurden die fSst1 und cSst2 in einem PER-Bad aufbewahrt und der PER-Stand im Gefäß regelmäßig erhöht. Im Anschluss wurden die beiden Proben jeweils in eine Durchflusszelle eingebaut, deren Aufbau der DIN 18139-1 entspricht. Ziel des Experiments war es, Wasser durch die PER-gesättigten Bohrkernkerne zu pressen, um die Schadstoffaufnahme bzw. den Schadstoffaustrag durch Wasser zu bestimmen. Dazu wurden die Durchlässigkeitsbeiwerte der Proben mit Wasser vor Beginn des Experiments und während des Experiments gemessen. Wie in Abb. 3 gezeigt, wird über einen Kompressor von außen der Durchströmungsdruck angelegt, der immer 0,2 bar unterhalb des Umgebungs-

16

17

drucks in der Druckzelle ist, die dafür sorgt, dass keine Randumläufigkeiten um den Bohrkern herum entstehen können. Aus älteren Versuchen war bekannt, dass PER die typische Latexhülle um den Bohrkern (Verminderung der Randumläufigkeit) sehr schnell angreift. Daher wurden die Mantelflächen der Kerne mit Epoxidharz überzogen und die Kerne in PER-beständigere Vitonhüllen gegeben. Das durch den Kern gepresste Flüssigkeitsvolumen tropfte direkt in eine Probenflasche, die in einem Wasserbad bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gehalten wird. Dadurch kann PER nicht entgasen und die Probenflasche kann im Labor direkt zur Gaschromatographie (GC) aus dem Gefäß gezogen werden. Der Versuch wurde parallel für die Proben fSst1 (feinkörnig) und cSst2 (grobkörnig) durchgeführt. Die Proben aller Versuche wurden gaschromatographisch in einem externen Labor analysiert.



18 **Abb. 3:** Versuchsaufbau für die Durchflussversuche an PER-gesättigten Bohrkernproben (fSst1 und cSst2)

19 Um erstmalig neben der Durchströmung PER-gesättigter Kerne auch den umgekehrten Fall der Durchströmung eines wassergesättigten Kerns mit PER untersuchen zu können, musste der Versuchsaufbau etwas modifiziert werden. Aufgrund der starken Lösungseigenschaften von PER gegenüber den meisten Kunststoffen und auch Plexiglas wurde der Druckzylinder des Versuches durch einen Edelstahlzylinder ausgetauscht. Zusätzlich musste

die Dichtigkeit des Vorlagebehälters/der Druckzelle gewährleistet sein und auch Schlauchmaterial genutzt werden, das die PER-Belastung aushält (Abb. 4). Es wurden dann die beiden Proben fSst3 und cSst4 in die Druckzellen, die ebenfalls mit Epoxidharz ummantelt worden waren, in die Durchflusszellen wie beschrieben eingebaut und zunächst mit Wasser durchströmt (gesättigt). Die Durchlässigkeitsbeiwerte der Kerne wurden während der Sättigung bestimmt. Ein Austausch der Flüssigkeitsvorlagebehälter durch die Edelstahlzylinder leitete dann zum Durchströmungsversuch von wassergesättigten Probenkörpern mit PER über. Die weitere Vorgehensweise und die Analytik entsprachen dem oben beschriebenen Versuchablauf.

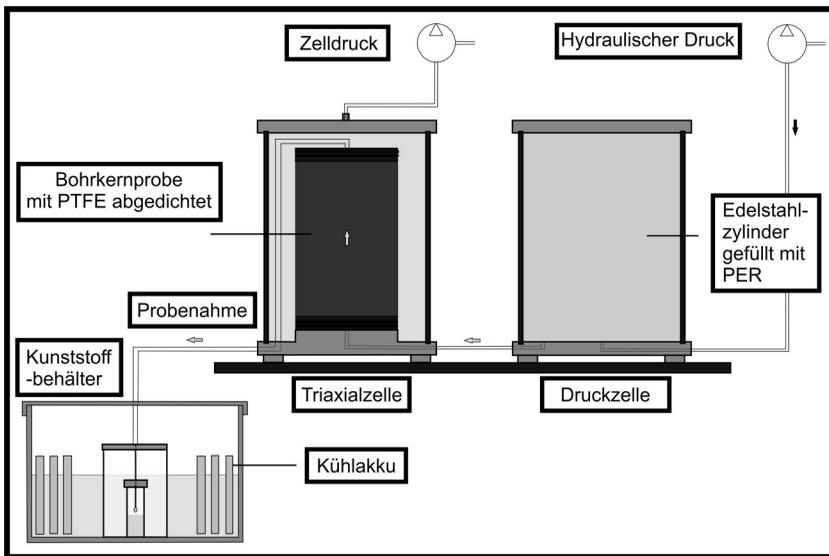


Abb. 4: Veränderter Versuchsaufbau für die Durchflussversuche an wassergesättigten Bohrkernproben (fSst3 und cSst4) 20

3 Versuchsergebnisse und -auswertung

Nach jahrelanger Bearbeitung des Grundwasserschadens in Bad Kreuznach und vielen Versuchen, die am Standort, im Labor mit Aquifermaterial und darüber hinaus (Feldversuche, etc.) durchgeführt wurden, erklären die bisher noch nicht angewendeten Verfahren die Schadstoffmobilität gut und in Übereinstimmung mit den bisherigen Ergebnissen. Die mineralogische Zusammensetzung des Aquifers, die TGA-Analyse und die Kontaktwinkel- 21

messungen zeigen, dass die Unterschiede im Material und die Interaktion mit den gesteinsbildenden Mineralen nicht bedeutend sind, der Kontaktwinkel und die Benetzungssituation im Gestein die PER-Mobilität aber stark beeinflussen. Die Durchflusszellenversuche stellen die Emissions- und die Sanierungssituation nach und können aus Laborversuchen mögliche Sanierungszeiträume prognostizieren. Es zeigt sich, dass die Praxistests Hochrechnungen erlauben, die mit den bisherigen Sanierungsergebnissen am Standort übereinstimmen.

- 22 Insgesamt ist die Skalierung von Laborversuchen auf das Gesamtsystem eines Standortes schwierig. In diesem Fall liegen jedoch Informationen und Modellvorstellungen zum Standort vor, die die Zusammensetzung des Grundwassersystems aus zwei Medien – Klüfte und Matrix – beschreibt. Damit ist die entscheidende Rolle der Schadstoffe in der Matrix und der Schadstoffmobilisierung aus der Matrix für die Grundwassersanierung insgesamt entscheidend (Wägerle 2018 [45], Altenbockum et al. 2017 [3], Altenbockum 2015 [2]).

3.1 XRD-Analysen und mineralische Probenzusammensetzung

- 23 Die Ergebnisse der XRD-Analysen zeigt Tabelle 1. In beiden Faziesbereichen sind Quarz und Albit die wesentlichen gesteinsbildenden Minerale und machen zusammen ca. 70 % des Materials aus. Darüber hinaus weisen beide Proben Calcit, Muskovit, Smektit und Hämatit auf. Die rote Farbe der gesamten Formation ist auf den Hämatitgehalt von 1-1,5 % zurückzuführen. Die Unterschiede der Mineralzusammensetzungen liegen in den etwas unterschiedlichen Konzentrationen in den Glimmer- und Tonmineralen. So ist in der grobkörnigen Fazies mehr Muskovit, weniger Albit und deutlich mehr Smektit sowie Mikroklin und Kaolin enthalten. In der feinkörnigen Fazies sind Kaolin und Mikroklin nicht nachzuweisen. Dem gegenüber stehen Gehalte an Orthoklas und Chlorit, die keine Entsprechung in der feinkörnigen Matrix finden.

Tab. 1: Ergebnisse der XRD-Analysen beider Faziesbereiche

Mineralzusammensetzung	grobkörnige Fazies [wt-%]		feinkörnige Fazies [wt-%]	
	Mit Standard	Normalisiert	Mit Standard	Normalisiert
Korund (interner Standard)	20,58	-	20,59	-
Quarz	44,18	55,63	44,25	55,72
Calcit	3,80	4,78	3,81	4,80
Ankerit	-	-	-	-
Orthoklas	-	-	4,36	5,49
Muskovit	6,69	8,42	4,54	5,72
Albit	9,53	12,00	14,01	17,64
Mikroklin	5,19	6,53	-	-
Smektit	7,05	8,88	3,77	4,75
Hämatit	1,12	1,41	0,84	1,06
Kaolin	1,86	2,34	-	-
Chlorit	-	-	3,83	4,82
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00

24

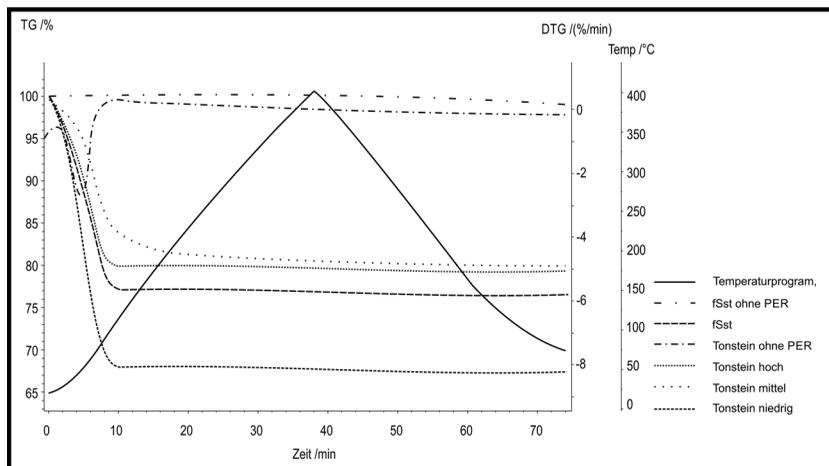
Die Tonminerale zeigen, dass die beiden Faziesbereiche unterschiedlichen Ablagerungsbedingungen in einem fluviatilen Milieu zuzuordnen sind. In einem fluviatil-deltaischen Sandstein ist durch die Veränderung des Flussbetts sowie Transgressions- und Regressionsphasen eine deutliche Veränderung der Mineralzusammensetzung im Gestein die typische Folge (Stollhofen 2007 [39], Stollhofen 1998 [38], Folk 1980 [12], Pettijohn 1975 [36]).

25

3.2 Einfluss der Tonminerale auf die PER-Mobilität

Der Grund für TGA-Analysen an zwölf Proben aus den Tonsteinklasten und den Sandsteinzonen in den Bohrkernen liegt in der Mineralzusammensetzung. Da Dreischicht-Tonminerale PER in ihre Zwischenschichten einbauen könnten, wurde dies als ein möglicher Verbleib des PER im Aquifer ausgemacht. Insgesamt lassen sich die zwölf Analysen in generalisierte Messverläufe zusammenfassen (Abb. 5).

26



27 **Abb. 5:** Repräsentative Ergebnisgraphen der TGA-Analysen für Tonstein und Sandstein

28 Die Graphen zeigen die prozentuale Änderung des Gesamtgewichts (TG) und die relative Gewichtsänderung in Prozent gegenüber der Versuchszeit. Das Temperaturprogramm (roter Graph) gibt die Heiz- und Abkühlphasen wieder. Es ist klar zu erkennen, dass der fSSt ohne PER und der Tonstein ohne PER kaum Gewichtsveränderungen aufweisen. Der Tonstein verliert ohne PER etwas Kristallwasser, mit PER ist die Gewichtsänderung aber deutlich stärker und stellt auch die maximale Änderung dar. Die Sandsteine, die mit PER gesättigt wurden, lassen sich in der orangenen Kurve zusammenfassen. Diese liegt in dem Verlustbereich der Tonsteine, der zwischen $-4,5$ und -8 % (DTG) liegt. Insgesamt zeigen die niedrigen Temperaturen der Gewichtsverluste bis ca. 100 °C im Messintervall, dass das PER zu Versuchsbeginn verdampft (Wägerle 2018 [45]).

29 Es lässt sich feststellen, dass die Sättigung der Proben nicht dazu geführt hat, dass PER in die Kristallstruktur der Tonminerale der Sandsteinbereiche oder der Tonsteine und Tonsteinklasten in der Formation eingebaut wird. Für den Sanierungsfall wird daher ebenfalls davon ausgegangen, dass PER nicht in den Tonmineralen gebunden vorliegt. Der Schadstoff ist also nicht für die Sanierungsverfahren unerreichbar in den Mineralen fest eingebaut. Dennoch zeigen die Versuche, dass das PER nur schwer und in geringem Umfang aus der Formation zu entfernen ist. Der Grund liegt entsprechend der Versuchsergebnisse aber nicht auf mineralogischer Ebene.

3.3 Benetzende Phase im Grundwasserleiter

Alle Proben, die Bohrkernproben und die powder beds, stellen eine Auswahl der jeweiligen Faziesbereiche dar, die den Mineralbestand der Formation abbilden. Aufgrund der Probenahme sind die kleinen Bohrkernproben und die Pulverproben recht heterogen und es liegt nahe, Unterschiede in den Kapillarkonstanten (c) anzunehmen. Die Massezunahme über die Versuchszeit in Hexan, PER und Wasser ließ sich jedoch sehr gut reproduzieren. Zusätzlich zeigte sich, dass die Kapillarkonstante viel eher eine Materialkonstante des gegebenen Aquifermaterials ist und nur geringe Abweichungen von Probe zu Probe aufweist (Tab. 2). Die Variation von 16–18 % in der Kapillarkonstante lässt sich auf die Heterogenitäten des Materials zurückführen. Es ergaben sich in den Versuchen hohe Kontaktwinkel für Wasser und deutlich geringere für PER, sodass die geringe Schwankung der gemessenen Kontaktwinkel für Wasser bei 5 % und für PER bei 20 % liegt. Der Effekt wird von Probe 8 überproportional stark bestimmt, sodass angenommen wird, dass die Schwankungsbreite eigentlich geringer ausfällt. Die Mittelwerte aller Proben liegen mit 51° (PER) und 74° (Wasser) um 23° auseinander. Der geringere Kontaktwinkel für PER zeigt an, dass im feinkörnigen Faziesbereich PER als benetzend angesehen werden kann.

30

Tab. 2: An den 10 Bohrkernproben gemessene Kapillarkonstanten (c) und Kontaktwinkel (ϑ) für Wasser und PER

Bohrkern	Fluid	c ($\times 10^{-12}$)	ϑ
1	Wasser	4,85	78
2	Wasser	6,36	72
3	Wasser	6,78	70
4	Wasser	5,55	73
5	Wasser	4,14	78
6	Wasser	4,82	72
7	Wasser	5,85	81
8	Wasser	4,94	70
9	Wasser	4,55	70
10	Wasser	3,69	76
Mittelwert		5,15	74

31

Tab. 2: An den 10 Bohrkernproben gemessene Kapillarkonstanten (c) und Kontaktwinkel (ϑ) für Wasser und PER (Fortsetzung)

Bohrkern	Fluid	c ($\times 10^{-12}$)	ϑ
Standardabw.		0,92	4
%		17,92 %	5,06 %
1	PER	4,46	51
2	PER	5,41	51
3	PER	6,12	55
4	PER	6,29	56
5	PER	4,14	46
6	PER	4,82	45
7	PER	5,85	64
8	PER	4,94	25
9	PER	4,55	55
10	PER	3,69	60
Mittelwert		5,03	51
Standardabw.		0,82	10
%		16,41 %	19,88 %

- 32 Die powder beds zeigen ebenfalls gute Reproduzierbarkeit bei Wiederholung der Versuche und mit Variationen der Kapillarkonstanten innerhalb einer Magnitude eine gute Übereinstimmung der Messungen. Durch die Erstellung der Proben können deutliche Unterschiede in der Materialverteilung im Probenröhrchen entstehen, die sich auch in Abweichungen von 21,5 % zeigen (Tab. 3). Diese Heterogenitäten ergeben sich auch bei den Kontaktwinkeln für PER, die erneut deutlich stärker ausfallen als die für Wasser (29 % für PER und 4,5 % für Wasser). Dennoch liegen bei allen Proben die Kontaktwinkel von Wasser deutlich oberhalb derer für PER. Daran ändern auch die Heterogenitäten der Pulver-Packung nichts. Auch in diesen Proben ist PER als benetzende Phase anzusehen.

Tab. 3: An den 5 powder-bed-Proben gemessene Kapillarkonstanten (c) und Kontaktwinkel (ϑ) für Wasser und PER

Powder Bed	Fluid	c ($\times 10^{-11}$)	ϑ
1	Wasser	9,24	87
2	Wasser	9,15	82
3	Wasser	7,55	82
4	Wasser	4,67	76
5	Wasser	8,18	80
Mittelwert		7,76	81
Standardabw.		1,67	4
%		21,50 %	4,52 %
1	PER	9,24	47
2	PER	9,15	69
3	PER	7,55	72
4	PER	4,67	43
5	PER	8,18	34
Mittelwert		7,76	53
Standardabw.		1,67	15
%		21,50 %	28,62 %

33

Abschließend zeigen die Kontaktwinkelmessungen, dass PER in der Gesteinsmatrix des Grundwasserleiters benetzend ist. Daraus folgt die Oberflächenhaftung von PER im Porenraum. In der Konsequenz benetzt der Schadstoff die Grenzflächen und befindet sich bevorzugt in Poren mit kleinem Porenhalsradius und in Dead-End-Poren. Die hydraulisch besser zugänglichen Regionen des Porenraums wie Poren mit weiten Porenöffnungen besetzt das Wasser. Ein PER-Austrag erfolgt nur in Phase aus komplett PER-gesättigten Bereichen sowie gelöst in Wasser. Die Lösung des Schadstoffs in Wasser wird vom diffusiven Austausch der beiden Fluide in Wechselwirkung mit der Gesteinsmatrix bestimmt. Das erschwert eine P&T-Sanierung deutlich und kann zu den beobachteten langen Sanierungszeiträumen und der geringen Sanierungsleistung führen.

34

3.4 PER-Austrag und prognostizierte Sanierungszeiten

- 35 Tabelle 4 zeigt die Ausgangsgewichte der vier Bohrkernproben, ihre Porositäten und die Gewichtsveränderungen der Proben durch den Austausch der Porenfluide im Versuchsverlauf. Insgesamt weisen die feinkörnigen Proben (fSst1 und fSst3) mit 13,5 und 11,5 % etwas höhere Porositäten als die grobkörnigen (cSst2 und cSst4) mit 7,7 und 9,6 % auf. Die Probenaufstellung basiert auf zwei unterschiedlichen Versuchen. Zunächst wurden die Proben 1 und 2 mit PER gesättigt und dann mit Wasser durchströmt. Im zweiten Versuch mit fSst3 und cSst4 wurden die Bohrkernproben mit Wasser gesättigt und dann mit PER durchströmt. Das über den Versuchszeitraum aufgefangene Probenvolumen variiert um ca. ein Drittel zwischen den Versuchsanordnungen und ist zum Teil auf den Unterschied in den Versuchszeiten zurückzuführen (3.475 h und 1.152 h).

Tab. 4: Bohrkernigenschaften vor und nach den Versuchen inklusive Masseänderung durch den Fluidaustausch

36 Pro-be	Trocken-masse	Sättigungs-masse	Flüssig-keitsvo-lumen	Pro-ben-volu-men	Masse n. Experi-ment	Masse Fluid-aus-tausch	Porosi-tät [%]
	[g]	[g]	$V_p = m/\rho$ [mL]	[mL]	[g]	[g]	$(\frac{V_p}{V_g}) \times 100$
fSst1	1677	1840	100	16	1836	4	13,5
cSst2	1800	1900	62	17	1895	5	7,7
fSst3	1630	1712	82	11	1720	7	11,5
cSst4	1710	1778	68	10	1785	6	9,6

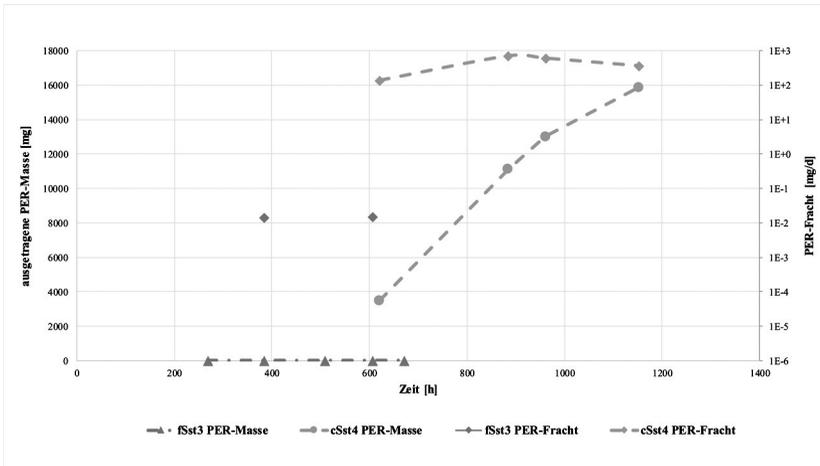
- 37 Die beiden Versuche bilden die verschiedenen Situationen am Sanierungsstandort ab. Zunächst versickert PER auf dem Standort und verunreinigt den Aquifer und das Grundwasser. Nach Entdeckung der Altlast wird die Sicherung mit P&T eingerichtet und versucht, einen PER-belasteten Grundwasserleiter mit Wasserspülung zu reinigen. Das Schadstoffverhalten in beiden Situationen zeigen die Versuchsergebnisse.
- 38 Der zweite Versuchsaufbau stellt die Emissionssituation, das Einsickern von PER in-phase in die Formation dar (Abb. 4). Um die Mobilität von PER in einem wassergesättigten Grundwasserleiter darzustellen, kann die relative Mobilität des Schadstoffes gegenüber Wasser betrachtet werden. Als

DNAPL ist PER schwerer als Wasser und es liegt in der phreatischen Zone ein Zwei-Phasen-System vor. Die relative Mobilität berechnet sich aus den Unterschieden in Dichte und Viskosität von PER ($\rho = 1.62 \text{ g/mL}$, $\mu_{\text{PER}} = 0,88 \text{ mPa s}$) und Wasser ($\rho = 0.997 \text{ g/mL}$, $\mu_{\text{water}} = 0,895 \text{ mPa s}$) nach Fetter et al. 2018 [11]:

$$\text{Relative Mobilität}_{\text{PER}} = \frac{\left(\frac{\rho}{\mu}\right)_{\text{PER}}}{\left(\frac{\rho}{\mu}\right)_{\text{Wasser}}}$$

Die relative Mobilität für PER ist 1,65 und der Dichte-Viskosität-Koeffizient für PER 1,84 und 1,114 für Wasser. Ergebnis dieser Betrachtung ist, dass PER sich durch den wassergesättigten Bereich bewegt und an der Grenze zum Geringleiter oder in textuellen Änderungen in der Aquifermatrix anreichern kann sowie als Phase vorliegt. 39

Der Durchflussversuch dieser Situation, der PER durch wassergesättigte Bohrkernproben presste, zeigt, dass nach 671 h Versuchsdauer an Probe fSst3 nur 0,13 mg PER aufgefangen wurden. Deutlich später setzte der Durchfluss in Probe cSst4 ein und in den insgesamt 1.152 h konnten für den grobkörnigen Faziesbereich 15,86 g PER gewonnen werden. Diese PER-Masse im grobkörnigen Bereich fiel überwiegend als reine Schadstoffphase an, was durch das geringere Probenvolumen von 10 mL in Relation zu 11 mL an Probe fSst3 gestützt wird. Die Unterschiede in der ausgetragenen Masse von PER und der PER-Fracht zeigen, dass feinkörnige Matrixbereiche PER deutlich länger halten als grobkörnige Bereiche und so die heterogene PER-Verteilung im Aquifer erklärt werden kann (Abb. 6). 40



- 41 **Abb. 6:** Summe der ausgetragenen PER-Masse und PER-Fracht im Versuchsverlauf des zweiten Durchflussversuchs (PER durch wassergesättigte Bohrkernproben).
- 42 Der umgekehrte Versuchsaufbau mit PER-gesättigten Bohrkernproben (fSst1 und cSst2) und durchströmt mit Wasser zeigte ebenfalls unterschiedliche Probenvolumina, Austragskonzentrationen und Versuchsdauern, so dass ebenfalls die ausgetragene PER-Masse und PER-Fracht als Referenz für die Versuchsergebnisse genutzt wurden (Abb. 7). Außer den Messwerten zeigt Abbildung 7 noch berechnete Massen und Frachten. Diese basieren auf der Annahme, dass PER nach einer initialen Phase, die präferentielle Fließwege in der Bohrkernprobe öffnet, im Wesentlichen über die Löslichkeit von PER in Wasser ausgetragen wird. Das passt mit zunehmender Versuchsdauer zu den Messergebnissen. Zudem zeigte sich, dass die Probe cSst2 gegen Versuchsende einen ansteigenden Austrag aufweist, der aber die Tendenz, dass die grobe Probe deutlich weniger PER-Austrag zulässt, nicht umkehrt. Über die Laufzeit wird im feinkörnigen Faziesbereich ca. eine Größenordnung mehr PER ausgetragen (fSst1 = 1.157 mg; cSst2 = 145 mg).

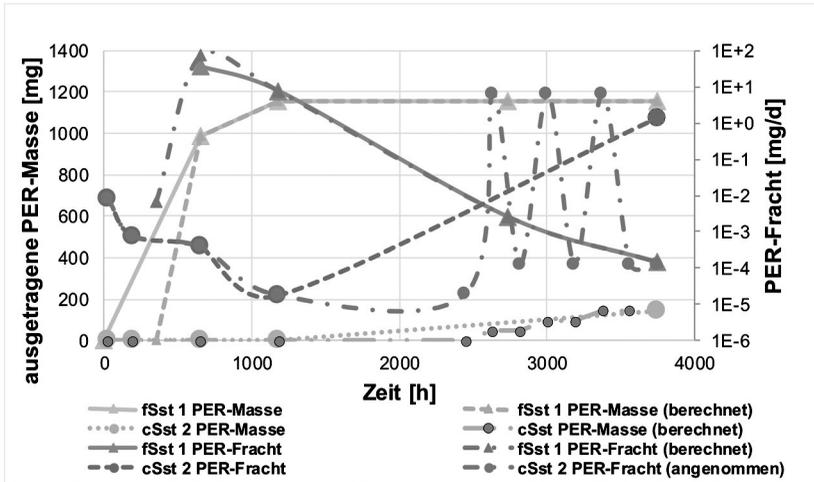


Abb. 7: Summe der ausgetragenen PER-Masse und PER-Fracht im Versuchsverlauf des ersten Durchflussversuchs (Wasser durch PER-gesättigte Bohrkernproben) 43

Der Versuchsaufbau aus Abbildung 3 versucht im Labormaßstab die Situation der Matrixentfrachtung durch P&T darzustellen. Aufgrund der beschriebenen Ergebnisse lässt sich der Sanierungszeitraum für die beiden Bohrkernproben hochrechnen. Dazu sind allerdings gewisse Annahmen notwendig. Es wird angenommen, dass die Bohrkernproben in der gesamten Fläche durchströmt werden, und es werden postulierte, präferentielle Fließwege innerhalb der Proben nicht berücksichtigt. Dann wird ebenfalls vorausgesetzt, dass das Ziel eine hundertprozentige Rückgewinnung des PER aus der Probe ist und die mittlere gemessene Entfrachtungsrate (PER-Fracht) sich linear fortsetzt (Wägerle 2018 [45]). 44

Für die beiden Proben ergeben sich damit eine Sanierungsdauer von 60 Jahren in der feinkörnigen Gesteinsmatrix und 296 Jahren in den grobkörnigen Matrixbereichen. Hierbei handelt es sich um die prognostizierten Ergebnisse der Laborversuche, die bei einer Hochrechnung auf die Gesamtformation eher als konservative Schätzungen anzusehen sind, da die hydraulischen Gegebenheiten in der Formation, die einen Kluftgrundwasserleiter darstellt, sowie die Heterogenität der Gesteinsmatrizen deutlich größer sind als in den Laborversuchen (Wägerle 2018 [45]). 45

4 Schlussfolgerungen für die P&T-Sanierung am Standort

- 46 Für die Bewertung der P&T-Sanierung im vorliegenden PER-Sanierungsfall zeigten die zusätzlichen Untersuchungen eine Übereinstimmung mit bestehenden Annahmen, aber auch neue Zusammenhänge. Die Bestimmung der benetzenden Phase, die Untersuchung der Schadstoffmobilität und insbesondere auch die Laborversuche, die die Schadenssituation nachstellen, führen insgesamt zu einer fundierten Analyse des Schadstoffverhaltens. Mit diesen Informationen und den Vorarbeiten kann der zukünftige Sanierungsverlauf abgeschätzt werden.
- 47 Die erneute Analyse der mineralogischen Zusammensetzung und die TGA-Messungen zeigten, dass die Unterschiede der beiden Faziesbereiche aufgrund der Genese der Gesteinsformation in den Tonmineralen liegen. Durch Veränderungen in einem fluviatil-deltaischen Ablagerungsraum mit der Zeit konnten sich verschiedene Tonminerale bilden. Es liegen auch Dreischicht-Tonminerale vor, die jedoch (und das zeigten die TGA-Analysen) PER nicht in ihre Kristallstruktur einbauen. Das unterschiedliche Verhalten im Schadstoffeintrag und -austrag der beiden großen Faziesbereiche (feinkörniger und grobkörniger Rotliegend Sandstein) ist nicht durch die Unterschiede in der Gesteinszusammensetzung erklärbar. Eine Begrenzung oder die Fokussierung des Sanierungsverfahrens auf bestimmte Formationsbereiche ist aufgrund dieser Datenlage nicht sinnvoll.
- 48 Entscheidend für eine P&T-Sanierung ist, welche Fluidphase im System die Oberflächen des Aquifermaterials benetzt. Die Kontaktwinkelmessungen wurden am Standort unter Verwendung des Grundwasserleitermaterials zum ersten Mal bestimmt. Die Versuche zeigen, dass für Wasser deutlich höhere Kontaktwinkel als für PER bestimmt werden. Im Verhältnis zu Wasser ist PER damit die benetzende Phase und die Formation muss als PER-benetzend angesehen werden. Diese Information ist entscheidend für den Sanierungserfolg von P&T-Sanierungen, weil PER sich auf den Materialoberflächen befindet und durch die Benetzung dieser Oberflächen auch in Dead-End-Poren und Poren mit engen Porenhälsen eindringen kann. Eine Sanierung durch die Spülung mit Wasser wird die an den Oberflächen haftenden Teile des Schadstoffes nicht erreichen und immer die im Poreninnenraum leichter zugängliche Wasserphase austauschen. Somit wird die Diffusion aus der Matrix ins ausgetauschte Wasservolumen zur bestimmenden Größe für die P&T-Sanierung über die gelösten PER-Anteile.
- 49 Die beiden Versuchsszenarien stützen die Ergebnisse aus der Kontaktwinkelmessung. Aufgrund seiner höheren relativen Mobilität von 1,65 in Bezug auf Wasser kann PER als DNAPL in die Formation eindringen – auch in die

wassergesättigten Aquiferbereiche. Der Schadstoff kann demnach durch beide wassergesättigten Bohrkernproben gedrückt werden und dieser Versuchsaufbau führt zu einer deutlich größeren PER-Masse, die durch das Gestein perkoliert. Grundsätzlich stellt dieser Versuchsteil das Schadensereignis nach und weist eine hohe PER-Mobilität in der Formation nach. Aufgrund der Austragshistorie im Versuchszeitraum wird postuliert, dass der Schadstoff bevorzugte Fließwege in der Matrix nutzt.

Der gegenläufige Versuchsaufbau mit PER-gesättigten Bohrkernproben der beiden Faziesbereiche stellt hingegen die Sanierungssituation dar. Hat sich der Schadstoff in bestimmten Aquiferbereichen ausgebreitet und als Phase den Porenraum gefüllt, werden deutlich geringere PER-Konzentrationen in den Proben gemessen. Das durch die Gesteinsproben gedrückte Wasser zeigt zwar ebenfalls eine Schadstoffphase, allerdings findet sich diese nur zu Versuchsbeginn, wenn präferentielle Fließwege ausgeräumt werden. Insgesamt ist die Austragsrate an PER eher gering und unter der Annahme, 100 % des gesättigten PER aus dem Porenraum zurückgewinnen zu wollen, müsste der Versuch zwischen 60 und 300 Jahren laufen, je nach Faziesbereich und Transportsituation. Es muss der Transport von Schadstoffphase und Lösungsfracht unterschieden werden. Diese Prognose enthält die Annahme, dass die mittlere Austragsrate der Versuchsdauer sich in Zukunft linear fortsetzt, obwohl die Daten Grund zu der Annahme geben, dass diese Rate schwankt und tendenziell eher mit fortschreitender Spüldauer abnimmt. Die Sanierungseffizienz sollte also über die Sanierungszeit deutlich sinken. Nicht mit einbezogen ist das Doppelkontinuum der realen Formation, weil es sich im Großmaßstab um einen geklüfteten Grundwasserleiter handelt. Dies erschwert die Sanierung der benetzenden Phase zusätzlich. 50

Um die Versuchsergebnisse in Bezug auf das hydrogeologische Modell des Schadensfalles zu interpretieren, stellt sich die Frage nach der Sanierungssituation sowie dem Sanierungsziel. Wird angenommen, dass die emittierten 100 t PER zurückgewonnen werden sollen, müsste die Formation zu 100 % vom Schadstoff gereinigt werden. Die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen und Durchflussversuche zeigen, dass PER die Mineraloberflächen der Aquifergesteine benetzt. Damit ist ein Schadstoffaustrag mittels P&T nur begrenzt möglich. Diese Erwartung bestätigen die Durchflussversuche, die eine Einsickerung des PER in die Formationsmatrix beschreiben und für eine hundertprozentige Sanierung Mindestzeiträume zwischen 60 und 300 Jahren erwarten lassen. Es ist allerdings anzunehmen, dass das eher eine konservative Prognose ist, weil die P&T-Sanierung durch die Klüftung des Grundwasserleiters erschwert wird und die idealen Laborbedingungen 51

nicht auf die Gesamtformation übertragen werden können. Dass aktuell nach 30 Jahren Sanierung ca. 3 % des Schadstoffes wiedergewonnen werden konnten, unterstützt diese Annahme und zeigt, dass von einem hohen Residualanteil an PER im Grundwasserleiter am Standort ausgegangen werden muss, der langfristig zu einer Kontamination des Grundwassers führen wird. Das ist unabhängig von einer Optimierung der P&T-Sanierung im iterativen Brunnenbetrieb. Ohne eine Änderung des Verfahrens wie beispielsweise die Unterstützung von P&T mit thermischen in-situ Verfahren oder Tensiden sowie eine Herdsanierung, die im Festgestein kaum möglich ist, wird der Schadensfall eine Ewigkeitslast bleiben.

5 Zusammenfassung

- 52 Das vorliegende Beispiel einer P&T-Sanierung im Festgestein ist bereits sehr stark untersucht worden und unterschiedliche Feld- und Labormethoden führten zu einem hydrogeologischen Modell des Grundwasserleiters. Trotzdem konnte der Verbleib des Schadstoffes PER im Kluftgrundwasserleiter am Standort nicht abschließend geklärt werden. Über die bestehende Kombination unterschiedlicher Untersuchungsmethoden hinaus gab das den Anlass für weitere Laborversuche an Bohrkernproben aus dem Grundwasserleiter.
- 53 Aus den vorhandenen Kernbohrungen wurden Proben für die Röntgendiffraktometrie, Thermogravimetrie, Kontaktwinkelmessung und Triaxialzellen-Versuche gewonnen. Die Kreuznach- und Standenbühl-Formation weisen zwei typische Faziesbereiche aus, die aus einem feinkörnigen und einem grobkörnigen Rotliegendesandstein bestehen und von Tonsteinklasten und Tonsteinhorizonten durchsetzt sind. Die mineralogische Variation zwischen den Faziesbereichen beschränkt sich im Wesentlichen auf die Tonmineralegehalte. Ein Schadstoffrückhaltevermögen auf Kristallstrukturebene konnte thermogravimetrisch nicht nachgewiesen werden. Kontaktwinkelmessungen zeigten, dass PER als DNAPL die benetzende Phase im System ist und eine P&T-Sanierung dadurch nicht effizient arbeiten kann. Darüber hinaus bestätigen die Ergebnisse aus den Triaxialzellenversuchen, dass unter Laborbedingungen eine komplette Reinigung der Aquifermatrix mindestens zwischen 60 und 300 Jahren bräuchte. Die Mobilität des Schadstoffes ist bei der Versickerung und Ausbreitung in der Formation zwar aufgrund seiner höheren relativen Mobilität im Vergleich zu Wasser gegeben, die Sanierung wird aber durch die Benetzungssituation und das Gesamtsystem aus Klüften und Matrix erschwert.
- 54 Aufgrund des heterogenen Kluftsystems ist eine hydraulische Erfassung des Grundwasserschadens mittels Brunnen nicht möglich und durch das hohe

PER-Rückhaltevermögen der Gesteinsmatrix (Benetzung und präferentielle Fließwege) ist der Schadstoffaustrag und eine Sanierung im Sinne von Dekontamination mit P&T ohne unterstützende Maßnahmen in überschaubaren Zeiträumen nicht möglich.

Literatur

- [1] Alloway, B. J., Ayres, D. C. & Förstner, U. (1996): Schadstoffe in der Umwelt. – Chemische Grundlagen zur Beurteilung von Luft-, Wasser- und Bodenverschmutzungen. – Spektrum-Lehrbuch. – 382 S.; Heidelberg (Spektrum Akad. Verl.).
- [2] Altenbockum, M. (2015): Dynamische Entwicklung eines Hydrogeologischen Modells des Rotliegend-Sandsteins der Kreuznach-Formation im Saar-Nahe-Becken (Dissertation). – Mitt. Ing.- u. Hydrogeol., 108, pp. 150. Aachen: RWTH Aachen University, Lehrstuhl für Ingenieur-geologie und Hydrogeologie.
- [3] Altenbockum, M., Berens, K., Enzmann, F., Kersten, M., Rüde, T. R., & Wiber, G. H. E. (2017): Fallbeispiel Kluftgrundwasserleiter – Charakterisierung eines Grundwasserleiters im Rotliegendesandstein des Saar-Nahe-Beckens. – Grundwasser, 23 (2): 177–187.
- [4] Bauer, U. (1991): Occurrence of Tetrachloroethylene in the Federal Republic of Germany. *Chemosphere*, 23 (11–12): 1777–1781.
- [5] Bradford, S. A., Abriola, L. M., & Leij, F. J. (1997): Wettability effects on two and three-fluid relative permeabilities. – *Journal of Contaminant Hydrology*, 28: 171–191.
- [6] Bradford, S. A., Vendlinski, R. A., & Abriola, L. M. (1999): The entrapment and long-term dissolution of tetrachloroethylene in fractional wettability porous media. – *Water Resources Research*, 35 (10): 2955–2964.
- [7] Bradford, S. A., Phelan, T. J., & Abriola, L. M. (2000): Dissolution of residual tetrachloroethylene in fractional wettability porous media: correlation development and application. – *Journal of Contaminant Hydrology*, 45: 35–61.
- [8] Burris, D. R., Campbell, T. J., & Manoranjan, V. S. (1995): Sorption of Trichloroethylene and Tetrachloroethylene in a Batch Reactive Metallic Iron – Water System. – *Environ. – Sci. Technol.*, 29: 2850–2855.
- [9] Cook, P. G., Solomon, D. K., Plummer, L. N., Busenberg, E. & Schiff, S. L. (1995): Chlorofluorocarbons as tracers of groundwater transport processes in a shallow, silty sand aquifer. – *Water Resources Research*, 31 (3): 425–434.

- [10] Dierolf, C. (1997): Challenges in Ground Water Remediation: Dense Nonaqueous Phase Liquids. – *Journal of the American Water Resources Association*, 33(6), 1387–1391.
- [11] Fetter, C. W., Boving, T. & Kraemer, D. (2018): *Contaminant Hydrogeology*. Long Grove, Waveland Press, Inc.
- [12] Folk, R. L. (1980): *Petrology of sedimentary rocks*. Austin: Hemphill Publishing Company.
- [13] Fürst, M., Held, U. & Steinbrecher, S. (1987): Zur Geologie und Hydrogeologie von Bad Kreuznach. – *Mainzer geowissenschaftliche Mitteilungen*. (Vol. 16; 97–134). Mainz: Geologisches Landesamt Rheinland-Pfalz.
- [14] Gengenbach, J. M. (2012): *Die Diagenese der Rotliegend-Sandsteine der Kreuznach-Formation*. Unveröffentlichte Diplomarbeit. 125 S.; Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz.
- [15] Godin, J., Ménard, J.-F., Hains, S., Deschênes, L. & Samson, R. (2004): Combined Use of Life Cycle Assessment and Groundwater Transport Modeling to Support Contaminated Site Management. – *Human and Ecological Risk Assessment*, 10 (6): 1099–1116; Abingdon (Taylor & Francis).
- [16] Haneke, J., Rein, B. & Thum, H. (2011): *Speicherpotentiale im Saarland und in Rheinland-Pfalz. Geologische Charakterisierung tiefliegender Speicher- und Barrierehorizonte in Deutschland*. – *Schriftenreihe der Deutschen geologischen Gesellschaft für Geowissenschaften SDGG*. (Vol. 74; 205–213). Stuttgart: Schweizerbart.
- [17] Hellou, M., Nguyen, T. D., & Dupont, P. (2011): DNAPL Infiltration in a Two-Dimensional Porous Medium-Influence of the Shape of the Solid Particles. – *Engineering*, 3 (12): 1192–1196.
- [18] Hofstee, C., Dane, J. H., & Hill, W. E. (1997): Three-fluid retention in porous media involving water, PCE and air. – *Journal of Contaminant Hydrology*, 25, 235–247.
- [19] Illangasekare, T. H., Ramsey, J. L. Jr., Jensen, K. H., & Butts, M. B. (1995): Experimental study of movement and distribution of dense organic contaminants in heterogeneous aquifers. – *Journal of Contaminant Hydrology*, 20: 1–25.
- [20] Jo, Y.-J., Lee, J.-J., Yi, M.-J., Kim, H.-S. & Lee, K.-K. (2010): Soil contamination with TCE in an industrial complex: contamination levels and implication for groundwater contamination. – *Geosciences Journal*, 14(3): 313–320.
- [21] Kleeberg, R. & Bergmann, J. (1998): *Quantitative Röntgenphasenanalyse mit den Rietveldprogrammen BGMN und AUTOQUANT in der täglichen Laborpraxis*. Ber. – *DTTG Greifswald*, 6: 237–250.

- [22] Kueper, B. H., Redman, D., Starr, R. C., Reitsma, S. & Mah, M. (1993): A Field Experiment to Study the Behavior of Tetrachlorethylene Below the Water Table: Spatial Distribution of Residual and Pooled DNAPL. – *Groundwater*, 31 (5): 756–766.
- [23] Kueper, B. H. & Gerhard, J. I. (2014): Hydraulic Displacement of Dense Nonaqueous Phase Liquids. In: Kueper, B. H.; Stroo, H. F.; Vogel, C. M.; Ward, C. Herb (Eds.), *Chlorinated Solvent Source Zone Remediation, SERDP ESTCP Environmental Remediation Technology* (Vol. 7, pp. 1–27). – New York: Springer.
- [24] Kueper, B. H., Stroo, H. F., Vogel, C. M., & Ward, C. H. (2014): Source zone remediation: The state of the practice. In: Kueper, B. H.; Stroo, H. F.; Vogel, C. M.; Ward, C. Herb (Eds.), *Chlorinated Solvent Source Zone Remediation, SERDP ESTCP Environmental Remediation Technology* (Vol. 7, pp. 1–27). – New York: Springer.
- [25] LANUV NRW (Hg.) (2009): Hinweise zur Sanierungsentscheidung für Herdsanierungsmaßnahmen bei Altlasten im Hinblick auf den Grundwasserspfad. – Erkenntnisse und Empfehlungen aus einer Recherche durchgeführter Herdsanierungsmaßnahmen, LANUV Arbeitsblatt 10. – Arbeitsblatt, Nr. 10, Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz. – 36 S.; Recklinghausen.
- [26] LUA NRW (Hg.) (2006): Überwachung, Nachsorge und Eigenkontrolle bei der Altlastenbearbeitung. – Ein Leitfaden für die praktische Arbeit in Nordrhein-Westfalen. – Materialien zur Altlastensanierung und zum Bodenschutz, Nr. 24, Landesumweltamt NRW. – 218 S.; Essen.
- [27] LUBW (Hg.) (2010): Prüfung und Bewertung langlaufender Pump-and-Treat-Sanierungen. – Handlungsempfehlung, Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg. – 32 S.; Stuttgart.
- [28] LUBW (Hg.) (2012): Ermittlung fachtechnischer Grundlagen zur Vorbereitung der Verhältnismäßigkeitsprüfung von langlaufenden Pump-and-Treat-Maßnahmen. – Entwicklung einer standardisierten Vorgehensweise. – Altlasten und Grundwasserschadensfälle, Nr. 44, Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg. – 80 S.; Stuttgart.
- [29] LUBW (Hg.) (2014): Integrales Altlastenmanagement. – Leitfaden und Handlungshilfe zur integralen Untersuchung und Sanierung von Altlasten. – Altlasten und Grundwasserschadensfälle, Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg. – 90 S.; Karlsruhe.

- [30] Macdonald, J. A. & Kavanaugh, M. C. (1994): Restoring Contaminated Groundwater: An Achievable Goal? – Environmental Science Technology, 8 (28); Washington (ACS Publications).
- [31] Mackay, D. M., Roberts, P. V., & Cherry, J. A. (1985): Transport of organic contaminants in groundwater. – Environ. Sci. Technol., 9 (5): 384–392.
- [32] Neumaier, H. & Weber, H. H. (1996): Altlasten. – Erkennen, Bewerten, Sanieren, 3. Aufl. – 519 S., 144 Abb.; Berlin (Springer).
- [33] Oostrom, M., Hofstee, C., Walker, A. C., & Dane, J. H. (1999): Movement and remediation of trichloroethylene in a saturated heterogeneous porous medium 1. Spill behavior and initial dissolution. – Journal of Contaminant Hydrology, 37: 159–178.
- [34] Oostrom, M., Hofstee, C., Lenhard, R. J., & Wietsma, T. W. (2003): Flow behavior and residual saturation formation of liquid carbon tetrachloride in unsaturated heterogeneous porous media. – Journal of Contaminant Hydrology, 64: 93–112.
- [35] Pennell, K. D., Jin, M., Abriola, L. M., & Pope, G. A. (1994): Surfactant enhanced remediation of soil columns contaminated by residual tetrachloroethylene. – Journal of Contaminant Hydrology, 16 (1): 35–53.
- [36] Pettijohn, F. J. (1975): Sedimentary rocks (Vol. 3). – Harper & Row: New York.
- [37] Rao, P. S. C., Annable, M. D., & Kim H. (2000): NAPL source zone characterization and remediation technology performance assessment: recent developments and applications of tracer techniques. – Journal of Contaminant Hydrology, 45: 63–78.
- [38] Stollhofen, H. (1998): Facies architecture variations and seismographic structures in the Carboniferous-Permian Saar-Nahe Basin (SW Germany): evidence for extension-related transfer fault activity. – Sedimentary Geology, 119: 47–83.
- [39] Stollhofen, H. (2007): Postvulkanische Rotliegend-Schwämmfächersysteme am Hunsrück-Südrand, Saar-Nahe-Becken, SW-Deutschland. – Jahresbericht und Mitteilungen des Oberrheinischen Geologischen Vereins. (Vol. 89; 285–306). Stuttgart: Schweizerbart.
- [40] Strack, D. & Stapf, K. R. G. (1980): Ist der Kreuznacher Sandstein des Rotliegenden äolisch oder fluviatile entstanden? – Geologische Rundschau, 69: 892–921.
- [41] Suchomel, E. J., Kavanaugh, M. C., Mercer, J. W., & Johnson, P. C. (2014): The Source Zone Remediation Challenge. In Kueper, B. H.; Stroo, H. F.; Vogel, C. M.; Ward, C. Herb (Eds.), Chlorinated Solvent Source Zone Remediation, SERDP ESTCP Environmental Remediation Technology (Vol. 7, pp. 1–27). New York: Springer.

- [42] Taut, T., Kleeberg, R. & Bergmann, J. (1998): Seifert Software: The new Seifert Rietveld program BGMN and its application to quantitative phase analysis. *Materials Structure*, 5 (1): 57–66.
- [43] Taylor, T. P., Pennell, K. D., Abriola, L. M., & Dane, J. H. (2001): Surfactant enhanced recovery of tetrachloroethylene from a porous medium, containing low permeability lenses 1. Experimental studies. – *Journal of Contaminant Hydrology*, 48: 325–350.
- [44] Taylor, T. P., Rathfelder, K. M., Pennell, K. D., & Abriola, L. M. (2004): Effects of ethanol addition on micellar solubilization and plume migration during surfactant enhanced recovery of tetrachloroethene. – *Journal of Contaminant Hydrology*, 69: 73–99. Van Breukelen, B. M. & Rolle, M. (2012): Transverse hydrodynamic dispersion effects on isotope signals in groundwater chlorinated solvents' plumes. – *Environ. Sci. Technol.*, 46 (14): 7700–7708.
- [45] Wägerle, D. (2018): Untersuchung zum Mobilitätsverhalten von Tetrachlorethen in einer Sandsteinmatrix (Kreuznachformation, Rotliegendes). – Unveröffentlichte Masterarbeit. 92 S.; RWTH Aachen University, Aachen.
- [46] Washburn, E. W. (1921): The dynamics of capillary flow. – *Physical review*, 17 (3): 273–283.
- [47] Weber, W. J. Jr., McGinley, P. M., & Katz, L. E. (1991): Sorption Phenomena in Subsurface Systems: Concepts, Models and Effects on Contaminant Fate and Transport. – *Water Research*, 25 (5): 499–528.
- [48] Weber, C. & Stanjek, H. (2012): Development of diffuse double layers in column-wicking experiments: Implications for pH-dependent contact angles on quartz. – *Journal of colloid and interface science*, 387 (1): 270–274.
- [49] Wu, Y. & Changwen, M. (2011): Remediation technology of groundwater contaminated by perchloroethylene. – *International Journal of Environment and Pollution*, 45 (1/2/3): 176–185.
- [50] US EPA (Hg.) (1996): Pump-and-Treat Ground-Water Remediation. – A Guide for Decision Makers and Practitioners, United States Environmental Protection Agency (US EPA). – 90 S.; Washington.
- [51] US EPA (Hg.) (2002): Elements for Effective Management of Operating Pump and Treat Systems, US EPA. – 22 S.; Cincinnati.
- [52] Zeisberger, V. (2015): Sanierungsende in Sicht? – Gefahrenlage und Verhältnismäßigkeit bei langlaufenden hydraulischen Grundwassersanierungen. – *WLB – Wasser, Luft und Boden, Terra Tech* (2): 2–5; Mainz (Vereinigte Fachverlage).

- [53] Zeisberger, V., Bernhardt, W., Feldmann, M.-A., Meise, B., Strömmer, H. und Wolf, M. (2009): Bewertung und Sanierung von Grundwasser-
verunreinigungen in Hessen. – 26 S., Bd. 58. In: Franzius, V., Alten-
bockum, M. und Gerold, T.: Handbuch Altlastensanierung und Flä-
chenmanagement (HdA); Berlin (C.F. Müller).