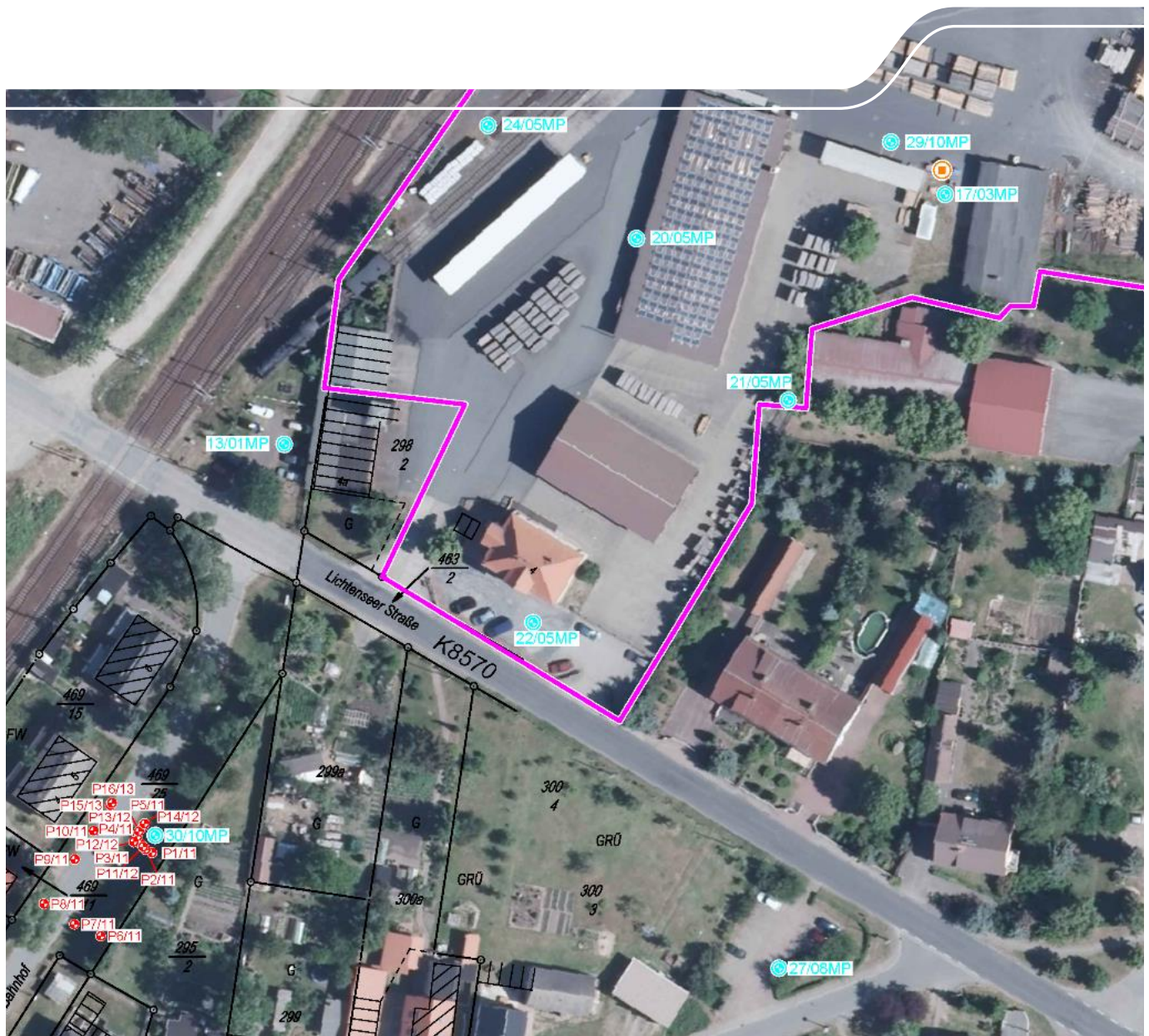


Natürliche Schadstoffmin- derung am Standort Wülknitz

Schriftenreihe, Heft 22/2016



Überwachung der natürlichen Schadstoffminderung (Monitored Natural Attenuation) am Beispiel Wülknitz

Norbert Hüfers, Stephan Klotzsch, Claus Nitsche

Inhalt

1	Einführung	8
2	MNA-Konzept gemäß LABO-Positionspapier	8
3	Stand der Bearbeitung am Imprägnierwerk Wülknitz vor Beginn des Projektes.....	20
3.1	Einleitung.....	20
3.2	Prüfung der Voraussetzungen für die Erarbeitung eines MNA-Konzeptes (Schritt I)	20
3.2.1	Standorthistorie	20
3.2.2	Geologie/Hydrologie	20
3.2.3	Kontaminationssituation	21
3.2.4	Qualitativer Nachweis des Schadstoffabbaus	21
3.2.5	Analyse der im Grundwasserbereich wirkenden Prozesse.....	21
3.3	Untersuchungen zum Nachweis der Wirksamkeit von Schadstoffminderungsprozessen und Erstellung eines MNA-Konzeptes (Schritt II).....	22
3.3.1	Schadstoffquelle	22
3.3.2	Schadstofffahne	24
3.3.3	Untersuchungen zur Identifikation und Quantifizierung der maßgebenden Einzelprozesse	27
3.4	Prognose der Schadstoffausbreitung	29
3.5	Defizitanalyse	33
4	Untersuchungen im Rahmen des FuE-Vorhabens	34
4.1	Quelltermbestimmung	35
4.1.1	Durchführung des Laborversuchs	35
4.1.2	Ergebnisse	35
4.2	Untersuchungen zur Parametrisierung der hydraulischen Standortbedingungen.....	39
4.2.1	Aufbau des Testfeldes, Parametrisierung der hydraulischen Randbedingungen	39
4.2.2	Tracerversuche	41
4.3	ENA-Versuche.....	46
4.3.1	ENA-Feldversuch	46
4.3.2	ENA-Laborversuch	50
5	Schlussfolgerungen und Empfehlungen bezüglich des MNA-Konzeptes für den Standort Wülknitz	51
5.1	Empfehlungen auf der Grundlage der durchgeführten Untersuchungen und des LABO-Positionspapiers	51
5.2	KOPOXI-System als Rückfalloption	53
	Literaturverzeichnis	56
	Anlagen	57

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Darstellung der NA-Prozesse hinsichtlich ihrer frachtreduzierenden Wirkung (mit $S_m/S_{m,0}$: normierte Konzentration, D: Dispersion, R: Retardation, μ : Abbaurrate) 14
Abbildung 2:	Exemplarischer Vergleich zwischen einer im Feldbereich gemessenen Tracerdurchbruchkurve (rot) mit den unter Verwendung eines Einporenmodells (blau) und einem Doppelporenmodells (grün) angepassten Tracerdurchbruchkurven (Daten aus einem Referenzprojekt von GICON) 19
Abbildung 3:	Hydroisohypsen und Kontrollebenen 1 bis 4, Farben symbolisieren die Schadstoffverteilung 2009 (Abbildung aus /2/ entnommen) 26
Abbildung 4:	Sensitivitätsanalyse Porenwassergeschwindigkeit 32
Abbildung 5:	Verlauf der Schadstoffkonzentrationen, oben: Acenaphthen und Fluoren, Mitte: Naphthalin, Phenanthren, Anthracen und Fluoranthren, unten: Indan, 1-Indanon, 2-Methylchinolin und Dibenzofuran 37
Abbildung 6:	Position des Infiltrationsbrunnens GWM 30/10MP und der Kontrollebenen 1 und 2 40
Abbildung 7:	Uranin-Konzentration in der KE 1 in Abhängigkeit von der Zeit 42
Abbildung 8:	Ergebnis des mittels direct push ermittelten Tracerdurchgangs an der zweiten Kontrollebene, Konzentrationsangaben in $\mu\text{g/L}$ 43
Abbildung 9:	Grundwasserfließrichtung im Bereich des Testfeldes 43
Abbildung 10:	Durchbruchskurven an P5/11 (1. KE) und P15/13 (2. KE) sowie die Näherung mittels analytischer Verfahren 45
Abbildung 11:	Prognose der Natriumsulfatkonzentration entlang des Fließpfades von 30/10MP und P15/13 48
Abbildung 12:	Prinzipieller Versuchsaufbau für die Einbringung des Sulfats in den Aquifer 49
Abbildung 13:	Schematisierte Darstellung einer modellgestützt optimierten Anordnung von OEW-Elementen 55

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Exemplarischer Vergleich Löslichkeiten von BTEX und LCKW in Wasser als Einzelstoff und im Gemisch mit realen Daten aus IBSV	12
Tabelle 2: Exemplarischer Vergleich von effektiver Porosität aus k_f -Wert (n_{eff}) und hydraulisch wirksamer Porosität (n_0).....	17
Tabelle 3: Exemplarischer Vergleich Schadstoffkonzentrationen berechnet über K_d -Werte, die aus Laborversuchen (Spalte 2) bzw. aus der Literatur (Spalte 3) entnommen wurden, mit Realwerten aus Wasserproben /18/	18
Tabelle 4: Übersicht Methoden zur Erkundung von Quellbereichen gemäß LABO-Positionspapier (Auswahl)	23
Tabelle 5: Methoden zur Fahnerkundung (Auswahl)	24
Tabelle 6: Aufbau der Kontrollebenen und Stofffrachten (Summe PAK und NSO-Heterozyklen) (aus /1/)	26
Tabelle 7: Methoden für die Identifizierung und Quantifizierung von Einzelprozessen (Auswahl).....	29
Tabelle 8: Szenarienmodellierung Fahnenlängen 2010 /1/	30
Tabelle 9: Soll-Ist-Vergleich Schadstoffkonzentration bei einer Abstandsgeschwindigkeit $v_a = 0,22$ m/d	31
Tabelle 10: Schadstoffmengen im Boden vor Versuch (v. V.) im Eluat und die daraus resultierende eluierte Stoffmenge in Prozent	36
Tabelle 11: Elutionsraten und Elutionszeiten der Schadstoffe	38
Tabelle 12: Aus den Tracerdurchbruchkurven ermittelte Abstandsgeschwindigkeiten	44
Tabelle 13: Bedarf an Elektronenakzeptor für die vollständige Mineralisation verschiedener Schadstoffe	47
Tabelle 14: Vergleich Abbauraten ENA mit NA	49
Tabelle 15: Abbauraten aus Laborversuch (IBSV)	50
Tabelle 16: Vergleich der im Labor und Feld ermittelten mikrobiellen Abbauraten 1. Ordnung.....	50

Abkürzungsverzeichnis

APV	ausgetauschtes Porenvolumen
BBodSchG	Bundes-Bodenschutzgesetz-Gesetz zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und zur Sanierung von Altlasten
BBodSchV	Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
BTEX	aromatische Kohlenwasserstoffe Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylole
BWK	Bund der Ingenieure für Wasserwirtschaft, Abfallwirtschaft und Kulturbau
C_0	Eingangskonzentration des Kontaminanten in die Reaktionszone in mg/L
CPT	Cone Penetration Technology
C_t	Konzentration des zu betrachtenden Kontaminanten am Ende der Reaktionszone (z. B. GFS)
D	Dispersion
DVGW	Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e. V.
EL	Elektrische Leitfähigkeit
ENA	Enhanced Natural Attenuation – Unterstützung der natürlichen Schadstoffminderungsprozesse
FE_S	Elutionsrate für den Schadstoff (S) [mg/(kg*PV)]
GOK	Geländeoberkante
GWL	Grundwasserleiter
GWM	Grundwassermessstelle
GWMS	Grundwassermessstelle
HPT	Hydraulic Profiling Tool
IBSV	intermittierend betriebener Säulenversuch
INN-Verfahren	Impuls-Neutron-Neutron Verfahren
k	mikrobielle Abbaurate 1. Ordnung in 1/d
K_d	Verteilungskoeffizienten
KE	Kontrollebene
k_F -Wert	Durchlässigkeitsbeiwert nach Darcy
K_{OW}	Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient
KORA	BMBF-Förderschwerpunkt „Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden“
LABO	Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz
LCKW	leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe
LfULG	Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie
L_R :	Länge der Reaktionszone, die erforderlich ist, um einen vorgegebenen Anteil der zu betrachtenden Kontaminanten mikrobiell abbauen zu können (in m)
MIP	Membrane Interface Probe
MNA	Monitored Natural Attenuation
MP	Mittelpegel
m_{VR}	Feststofftrockenmasse im Versuchsreaktor [kg]
n	Gesamtporosität
n_0	hydraulisch wirksame Porosität
NA	Natural Attenuation – natürliche Schadstoffminderung

n_{eff}	über den k_f -Wert ermittelte effektive Porosität; entspricht der dränbaren Porosität und damit <u>nicht</u> der hydraulisch wirksamen Porosität (n_0)
NSO Heterozyklen	Stickstoff-, Schwefel- oder Sauerstoffheterozyklen
n.V.	nach Versuch
OEW	Oxidations-Emissions-Wand
OP	Oberpegel
PAK	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
R	Retardation
ROST	Rapid Optical Screening Tool
SE_S	eluierte Stoffmenge an Schadstoff (S) [mg]
$S_{S,VR}$	im Versuchsreaktor (VR) enthaltene Schadstoffmenge des Schadstoffes (S) vor Elution [mg]
$t_{E,APV}$	Elutionszeit in ausgetauschten Porenvolumen
$t_{E,t}$	Elutionszeit in Tagen bzw. Jahren
$t_{E,VR}$	Dauer der Schadstoffelution aus dem Reaktor [PV]
TOC	Total Organic Carbon
t_R	Reaktionszeit, die für den mikrobiellen Abbau einer Ausgangskonzentration (C_0) auf eine Endkonzentration (C_t) erforderlich ist, in d
UP	Unterpegel
v_a	Abstandsgeschwindigkeit, Porenwassergeschwindigkeit
v_f	Filtergeschwindigkeit nach DARCY
v.V.	vor Versuch
z	Länge der Kontaminationsquelle, längs zur Grundwasserströmung [m]
μ	Abbaurrate [mg/(kg*d)]

1 Einführung

Die langjährige Handhabung von Teerölen zur Behandlung von Hölzern hat am Standort des Imprägnierwerkes Wülknitz zu einer erheblichen Verunreinigung des Bodens und Grundwassers geführt. Die ungesättigte Bodenzone wurde bereits saniert. In der gesättigten Zone sind aber nachweislich noch erhebliche Mengen an Teerölen verblieben. Bedingt durch die Schadstoffverteilung in der wassergesättigten Zone hat sich eine mindestens 450 m lange Schadstofffahne ausgebildet /1/.

Nach umfangreichen Erkundungsmaßnahmen u. a. im Rahmen von Forschungsprojekten wird heute die natürliche Schadstoffminderung (Monitored Natural Attenuation – MNA) als die bevorzugte Handlungsoption für den zukünftigen Umgang mit dem Schadensfall gesehen. Für den Fall, dass MNA nicht ausreichend wirksam ist, wird eine Rückfalloption benötigt. Eine mögliche Variante ist eine ENA-Maßnahme, bei der Sulfat als Elektronenakzeptor in den Untergrund infiltriert wird.

Die Großmann Ingenieur Consult GmbH (GICON) wurde vom Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie (LfULG) am 23.08.2011 mit der Durchführung eines Feldversuches zur Ermittlung der Grundlagen für ein ENA-Verfahren und der Fortschreibung des MNA-Konzeptes beauftragt.

2 MNA-Konzept gemäß LABO-Positionspapier

Auf der Grundlage des Positionspapiers der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO) „*Berücksichtigung der natürlichen Schadstoffminderung bei der Altlastenbearbeitung*“ /2/ erfolgt ausgehend von den Definitionen für natürliche Schadstoffminderungsprozesse, die Überwachung der natürlichen Schadstoffminderung (Monitored Natural Attenuation – MNA) und unterstützten natürlichen Schadstoffminderungsprozesse (Enhanced Natural Attenuation – ENA) die Darstellung der Regelungsbestandteile eines MNA-Konzeptes. Nachfolgende Definitionen sind Zitate aus dem LABO-Positionspapier /2/:

- **Natürliche Schadstoffminderungsprozesse** sind biologische, chemische und physikalische Prozesse, die ohne menschliches Eingreifen zu einer Verringerung der Masse, der Fracht, der Toxizität, der Mobilität, des Volumens oder der Konzentration eines Schadstoffes im Boden oder Grundwasser führen. Zu diesen Prozessen zählen biologischer Abbau, chemische Transformation, Sorption, Diffusion und Verflüchtigung der Stoffe.
Natürliche Schadstoffminderung (Natural Attenuation – NA) ist das Ergebnis natürlicher Schadstoffminderungsprozesse
- **Überwachung der natürlichen Schadstoffminderung (Monitored Natural Attenuation – MNA)** sind Überwachungsmaßnahmen zur Kontrolle der Wirksamkeit von natürlichen Schadstoffminderungsprozessen.
- **Enhanced Natural Attenuation – ENA** wird als eine „in situ“-Sanierungsmaßnahme angesehen, weil durch die Initiierung, Stimulierung oder Unterstützung von natürlichen Schadstoffminderungsprozessen mit der Einbringung von Substanzen unter Nutzung naturgegebener Reaktionsräume aktiv in das Prozessgeschehen eingegriffen wird.

Gemäß LABO-Positionspapier ist die Durchführung von MNA als alleinige Maßnahme nur dann möglich, wenn nach der Gefährdungsabschätzung die standortbezogenen Voraussetzungen im Einzelfall erfüllt sind und Sanierungsmaßnahmen als unverhältnismäßig eingeschätzt werden. Ist eine Sanierung als alleinige Maßnahme verhältnismäßig, kommt ein MNA-Konzept nicht in Betracht.

Für eine behördliche Entscheidung, die unter Berücksichtigung der natürlichen Schadstoffminderung und der Verhältnismäßigkeit ein Absehen von Sanierungsmaßnahmen in Verbindung mit MNA beinhaltet, wird der Kurzbegriff „MNA-Konzept“ eingeführt /2/.

Gemäß LABO-Positionspapier /2/ enthält ein MNA-Konzept grundsätzlich folgende Regelungsbestandteile:

- a) Festlegung von nachprüfbaren Zielvorgaben in Raum und Zeit, die auf der Basis der Prognose als notwendiges Ergebnis der natürlichen Schadstoffminderungsprozesse angesehen werden sowie von Zwischenergebnissen für die Zeit bis zum Erreichen des festzulegenden Endzustands
- b) Festlegung von Überwachungsmaßnahmen zur Kontrolle der Wirksamkeit von natürlichen Schadstoffminderungsprozessen (MNA) und Berichtspflichten
- c) Vorbehalt weiterer Maßnahmen, sofern sich die Prognose nachträglich als unzutreffend erweist, bis zum Erreichen des festgelegten Endzustandes

Punkt c) wird häufig unter dem Begriff der „Rückfalloption“ zusammengefasst.

Entsprechend den oben aus /2/ zitierten Regelungsbestandteilen eines MNA-Konzeptes bildet eine belastbare Prognose der natürlichen Schadstoffminderungsprozesse die Entscheidungsgrundlage für die Genehmigung eines MNA-Konzeptes. Die Grundlage für eine belastbare Prognose der NA-Prozesse bildet das Verständnis über die im zu betrachtenden Reaktionsraum wirkenden Prozesse (Prozessverständnis)

Im LABO-Positionspapier sind die folgenden Voraussetzungen für die Akzeptanz von MNA zu entnehmen /2/:

- Schadstoffquelle: Schadstoffmenge in der Quelle bzw. der Austrag aus der Quelle sollte reduziert werden
- Schadstofffahne: Frachtreduktion sollte maßgeblich bei der Schadstoffminderung sein
- Schutzgüter: Weitere Schutzgüter sollten zukünftig nicht beeinträchtigt werden.

Um ein MNA-Konzept aufstellen zu können, sind u. a. umfangreiche standortbezogene Untersuchungen zur Prozesscharakterisierung und -quantifizierung erforderlich. Von der LABO wurde dazu eine stufenweise Herangehensweise erarbeitet, die im Anhang 1 „Empfehlungen zum Vorgehen in der Praxis“ des Positionspapieres dokumentiert ist. Diese beinhaltet vier Arbeitsschritte:

- | | |
|--------------------|---|
| Schritt I | Prüfung der Voraussetzungen zur Erarbeitung eines MNA-Konzeptes |
| Schritt II | Nachweis der Wirksamkeit von Schadstoffminderungsprozessen und Erstellung eines MNA-Konzeptes |
| Schritt III | Behördliche Entscheidung über die Eignung und Durchführung von MNA |
| Schritt IV | Durchführung von MNA |

Im Folgenden werden die Schritte I und II näher betrachtet. Die Schritte III und IV sind nicht Bestandteil dieses Projektes.

Schritt I

Im ersten Schritt ist in Abstimmung mit der Behörde zunächst grundsätzlich zu prüfen, ob MNA für den Standort ergänzend oder als Alternative zu einer Sanierung in Frage kommt. Grundsätzlich gilt, dass die Erstellung eines MNA-Konzeptes immer das Ergebnis einer Einzelfallprüfung ist. Ferner ist gemäß LABO-Positionspapier zu beachten, dass dann, wenn z. B. eine aktive Sanierung als alleinige Maßnahme verhältnismäßig ist, ein MNA-Konzept nicht in Betracht kommt.

Im Weiteren sind die standortbezogenen Voraussetzungen für MNA auf der Grundlage des zu dem Zeitpunkt (Detailuntersuchung oder Sanierungsuntersuchung) vorliegenden Informationsstandes zu prüfen, wobei die folgenden Punkte zu beachten sind:

■ Standortpotenzial:

- Analyse der Grundwasser-Fließverhältnisse hinsichtlich Grundwasserströmungsrichtung, Grundwasserströmungsgeschwindigkeit und Abschätzung der Porenwassergeschwindigkeit (Erwartungswert)
- Formulierung von Erwartungswerten für die zu betrachtenden Schadstoffe hinsichtlich der aus NA-Prozessen resultierenden Konzentrationsminderung unter Beachtung der gegebenen Randbedingungen: Milieubedingungen (aerob, anaerob, anoxisch), bodentypische Kennwerte (TOC und Ton-/Schluffgehalt für Sorptionsprozesse, Limitierungen von NA-Prozessen (Elektronenakzeptoren/-donatorenmangel), Begleitstoffe bzw. -kontaminanten für mikrobiellen Abbau bzw. Begleitstoffmangel für Fällungsprozesse unter Beachtung der Milieubedingungen)
- Quelltermbetrachtung: kontaminantenbezogene Ermittlung von Wirkzeit, Elutionsraten und Konzentrationsentwicklung unter Berücksichtigung eventueller Phasen
- Formulierung von Erwartungswerten für die Fahnenlänge unter Verwendung der Erwartungswerte der aus NA-Prozessen resultierenden Konzentrationsminderung und der Porenwassergeschwindigkeit. Die Fahnenlänge organischer Schadstoffe, die mikrobiell abgebaut werden können, ist bei sonst gleichen Randbedingungen (s. o.) allein von der Porenwassergeschwindigkeit abhängig. Durch die Porenwassergeschwindigkeit wird die Aufenthaltszeit zwischen zwei Kontrollebenen bestimmt, die für den mikrobiellen Abbau zur Verfügung steht. So ist die Fahnenlänge bei einer mikrobiellen Abbaurrate von 0,01 1/d, einer Konzentrationsreduzierung von 100 auf 1 % und einer Porenwassergeschwindigkeit von $v_a = 0,4$ m/d ca. 184 m lang, während die Fahnenlänge bei $v_a = 1$ m/d ca. 460 m beträgt. Der Rechenweg ist der Anlage 3 zu entnehmen.

Im Rahmen der Feststoffuntersuchungen werden an ausgewählten Proben die mit Wasser eluierbaren Schadstoffgehalte analysiert. Entsprechend den geltenden Regelungen wurden bisher bzw. werden dafür Eluatuntersuchungen gemäß DIN 38414 S4 bzw. DIN 19527/ DIN 19529 verwendet. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die dabei ermittelten Eluatkonzentrationen den maximal mit Wasser eluierbaren Stoffanteilen entsprechen. Werden diese Werte mit denen gemäß Materialienband des LfULG zur Altlastenbehandlung: Musterleistungsbeschreibung/Musterleistungsverzeichnis: "Laborative Untersuchungen zur Sickerwasserprognose im Rahmen der Detailerkundung", 2004 /10/ ermittelten Porenwasserkonzentrationen verglichen, so ergeben sich teilweise drastische Abweichungen. Die Ursachen hierfür sind der Anlage 3 zu entnehmen.

Häufig wird auch festgestellt, dass keine Korrelationsbeziehung zwischen den am Feststoff analysierten Gesamtstoffkonzentrationen und den im Eluat gemäß DIN 38414 S4 bzw. DIN 19527/DIN 19529 ermittelten Stoffkonzentrationen besteht. Eine mögliche Ursache dafür wird ebenfalls in der Anlage 3 beschrieben.

- Defizitanalyse hinsichtlich der oben benannten Punkte mit Begründung des daraus resultierenden Untersuchungsumfangs
- Stoffeintrags- und Reaktionsräume:
 - räumliche Abgrenzung des Untersuchungsraums bzw. Bilanzraums, der für MNA geeignet ist
 - Analyse von Stoffeinträgen (punktuell, linienförmig oder flächig) nach Menge und Beschaffenheit, die einen signifikanten Einfluss auf die NA-Prozesse haben (z. B. landwirtschaftliche Nutzflächen mit Nitratreintrag; eisenhaltige Zuströme für eine Fällung von Arsen zu Eisenarsenat)
- Hydrogeologische Modellvorstellung:
 - Erstellung eines (hydro-)geochemischen Konzeptmodells für die Visualisierung der wesentlichen für die Beurteilung der NA-Prozesse maßgebenden Standortbedingungen (Strömungs-, Transportprozesse, Milieubedingungen, bodentypische Kennwerte, Limitierungen für NA-Prozesse)
 - Ausgrenzung von Bereichen des Grundwasserschadens, für die ein MNA-Konzept in Frage kommt, von denen, die saniert werden müssen

Entsprechend LABO-Positionspapier /2/ ist für die Quellkonzentration bei organischen Stoffgemischen die Löslichkeit der Einzelstoffe in Wasser entsprechend dem Molanteil des jeweiligen Stoffs herabgesetzt und kann mit dem Raoult'schen Gesetz berechnet werden. Das auch die so berechneten Werte in der Realität nicht immer nachgewiesen werden, liegt an der Alterung der Phase selbst und vorhandenen weiteren Phasenbestandteilen, die nicht analysiert wurden. In Tabelle 1 ist ein Vergleich zwischen den aus der Literatur entnommenen Wasserlöslichkeiten der Einzelstoffe (max. Löslichkeit), den mittels Raoult'schen Gesetzes berechneten (effektive Löslichkeit) und den im Laborversuch gemäß Materialienband des LfULG zur Atlas-tenbehandlung /10/ von der BGD Boden- und Grundwasserlabor GmbH ermittelten Werten dargestellt (IBSV).

Aus dem Vergleich der Ergebnisse ist abzuleiten, dass die mittels Raoult'schen Gesetzes berechneten Werte nur Erwartungswerte sein können. Die Komplexität der realen Systeme beinhalten die Ist-Werte aus den IBSV, die durch nichts zu ersetzen sind. Aus dem Vergleich zwischen den Erwartungswerten (Soll-Werte) mit den Ist-Werten und der darauf zu führenden Prozessanalyse nähern sich die Autoren mit den Modellvorstellungen der Realität. Dabei ist besonders zu beachten, dass der Boden- und Grundwasserbereich bei vorhandener Phase nicht homogen durchströmt wird bzw. die Phase nicht homogen verteilt ist. Die sich daraus verändernden Kontaktflächen zwischen Phasenoberfläche und Porenwasser ergeben u. a. die Unterschiede zwischen den berechneten Soll- und Ist-Werten.

Tabelle 1: Exemplarischer Vergleich Löslichkeiten von BTEX und LCKW in Wasser als Einzelstoff und im Gemisch mit realen Daten aus IBSV

Parameter	max. Löslichkeit*	effektive Löslichkeit**	IBSV***
	mg/L	mg/L	mg/L
BTEX			
Benzol	1.770	114,7	3,2/ 2,5
Toluol	530	29,1	8,6/ 6,5
Ethylbenzol	866	25,8	1,0/ 0,9
m,p-Xylol	350	16,7	1,3/ 1,2
o-Xylol	175	4,5	0,8/ 0,7
LCKW			
trans-1,2-Dichlorethen	600	0,1	0,5/ 0,4
cis-1,2-Dichlorethen	800	0,7	7,0/ 6,3
Trichlorethen	1.100	529,1	200/ 200
Tetrachlorethen	140	0,1	0/ 0
Dichlormethan	17.000	0,0	0,1/ 0,1
Trichlormethan	8.300	0,0	3,1/ 2,8
Tetrachlormethan	810	14,4	0/ 0

*: Wasserlöslichkeit als Einzelverbindung

** : effektive Löslichkeit im Gemisch berechnet nach Raoult'schem Gesetz

***: gemessene Daten von zwei Laborversuchen (Daten von BGD GmbH)

Schritt II

Während im Schritt I eine qualitative Eignungsprüfung des zu betrachtenden Standortes für ein MNA durchzuführen ist, erfolgt im Schritt II ein quantitativer Nachweis von NA-Prozessen für eine belastbare Prognose der Fahnenentwicklung in Raum und Zeit und der darauf begründeten Erstellung eines MNA-Konzeptes. Gemäß LABO-Positionspapier sind dafür folgende Teilschritte erforderlich:

- a) Nachweis der Wirksamkeit von natürlichen Schadstoffminderungsprozessen. Dazu gehören:
- Ermittlung der räumlichen Lage und Ausdehnung der Schadstofffahne – auf der Grundlage der im Schritt I dazu geführten Defizitanalyse sind gegebenenfalls weitere Erkundungsmaßnahmen erforderlich
 - Untersuchungen zur Ermittlung von Schadstofffrachten an Bilanzebenen
 - Untersuchungen zur Identifikation und Quantifizierung der maßgebenden Einzelprozesse
 - Untersuchungen auf Basis einer Defizitanalyse zur Erstellung der Prognose

b) Prognose der Schadstofffahnenentwicklung mit folgenden Teilleistungen:

- Erstellung eines numerischen Modells (Strömungs-, Transport- und Reaktionsprozesse)
- Abschätzung des langfristigen Verlaufs und der Nachhaltigkeit des Prozessgeschehens
- Darstellung der Prognoseunsicherheiten anhand Szenarienbetrachtungen und Sensitivitätsanalysen
- Identifizierung der Leitparameter

c) Auswertung und Beurteilung der Ergebnisse mit folgenden Teilleistungen:

- Abschließende Auswertung und Beurteilung aller Randbedingungen und Untersuchungsergebnisse
- Standortsspezifische Beurteilung von Sanierungsmaßnahmen (nach Abschluss der Sanierungsuntersuchungen)

d) Erstellung eines MNA-Konzeptes und Begründung seiner Eignung mit folgenden Teilaufgaben:

- Erstellung eines MNA-Konzeptes mit seinen zugehörigen Regelungsbestandteilen
- Monetäre Darstellung der Maßnahmen
- Begründung für die Eignung des MNA-Konzeptes

Zu a)

Unter Verwendung von Bilanzebenen erfolgt eine summarische Betrachtung der NA-Prozesse hinsichtlich der Unterscheidung zwischen anhaltend frachtreduzierenden Prozessen von verdünnenden bzw. retardierenden Prozessen durch eine prozessbezogene Auswertung der Monitoringdaten. Dies erfolgt unter Berücksichtigung der bereits in Schritt I ermittelten Randbedingungen, die gegebenenfalls zu aktualisieren sind.

Nachfolgend werden die wichtigsten NA-Prozesse hinsichtlich ihrer frachtreduzierenden Wirkung dargestellt und verglichen (Abbildung 1).

Dabei werden in der jeweils rechts neben der Einzelprozesserläuterung dargestellten Grafik deren Einfluss auf die Durchbruchkurve der zu betrachtenden Stoffe/Kontaminanten am Betrachtungsort (Bilanzebene) als Funktion der Zeit dargestellt. Auf der Ordinate wird die normierte Konzentration dargestellt, die sich aus der am Betrachtungsort ermittelten dividiert durch die im Bereich der Kontaminationsquelle analysierten Konzentration berechnet. Die dargestellten Kurven gelten dabei nur für den Fall, dass die Quelltermkonzentration unverändert bleibt.

Durch die **hydrodynamische Dispersion** wird der aus der Filtergeschwindigkeit nach DARCY resultierende „Kolben-transport“ ($D = 0$) in eine S-Funktion mit einem Wendepunkt bei 50 % der Quelltermkonzentration transformiert. Mit zunehmender Strömungslänge (Fahnenlänge) nimmt die Wirkung der hydrodynamischen Dispersion zu. *Die hydrodynamische Dispersion wirkt im Bereich der Fahnen- spitze konzentrationsverdünnend und bringt keinen Anteil für eine nachhaltige Frachtreduzierung.*

Die **Sorption** bewirkt eine Retardation des Schadstoff-transportes (R : Retardationskoeffizient). *Retardationspro- zesse bringen nur in den Fällen, bei denen die aus der Quelle eluierbare Stoffmenge kleiner als die Speicherkapazität im Fahnenbereich ist und es keine Veränderungen in den hydrochemischen und geochemischen Randbedin- gungen gibt, eine vollständige Frachtreduzierung.*

Unter den Begriff der **internen Reaktionen** werden die NA-Prozesse Mikrobieller Abbau, Komplexierung, Oxida- tion/Reduktion und Fällung zusammengefasst. *Interne Reaktionen sind damit die einzigen Prozesse, die eine nachhaltige Schadstoffreduzierung bewirken können. Auch hierbei gilt die Voraussetzung, dass sich vor allem die geohydraulischen, hydrochemischen und geochemi- schen Randbedingungen nicht ändern.*

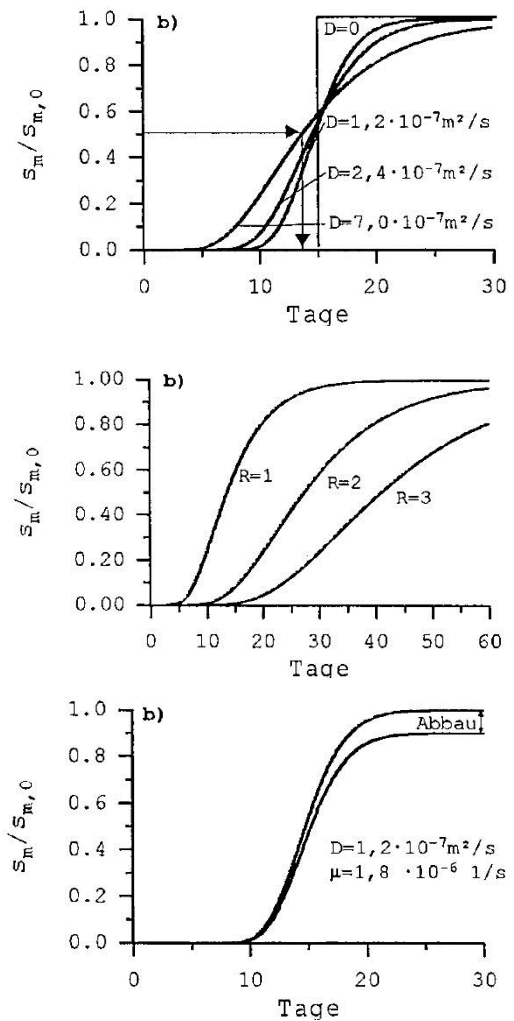


Abbildung 1: Darstellung der NA-Prozesse hinsichtlich ihrer frachtreduzierenden Wirkung (mit $S_m/S_{m,0}$: normierte Konzentration, D : Dispersion, R : Retardation, μ : Abbaurrate)

Weil sich die einzelnen NA-Prozesse in ihrer Wirkung teilweise überlagern, sind gegebenenfalls weitere Untersuchungen zur Quantifizierung von Teilprozessen erforderlich, die im LABO-Papier beschrieben und bewertet werden.

Für den Nachweis der Wirksamkeit von NA-Prozessen sind die vorhandenen Monitoringdaten prozessbezo- gen auszuwerten. Hierfür sind folgende Voraussetzungen erforderlich:

- Ausgrenzung von Grundwasserströmungspfaden, beginnend von der Kontaminationsquelle mit Prüfung, ob die darin enthaltenen Grundwassermessstellen (GWM) für eine prozessbezogene Auswertung ausreichend sind
- Eignungsprüfung der im jeweiligen Grundwasserströmungspfad befindlichen Grundwassermessstellen hin- sichtlich
 - Vollständigkeit der vorhandenen Ausbauunterlagen gemäß DVGW-Arbeitsblatt W 121 „Bau und Aus- bau von Grundwassermessstellen“, 2003 und DVGW-Arbeitsblatt W 129 „Eignungsprüfung von Grundwassermessstellen“, 2012
 - Vergleichbarkeit Lage und Länge der Filterstrecken und Begrenzung mittels Dichtungen

- ist der Filterrohbereich frei von Ablagerungen bzw. Alterungsprodukten

Gegebenenfalls sind die im Grundwasserströmungspfad befindlichen GWM zu erweitern.

- Prüfung der Probenahmenvorgaben mit den tatsächlich erzielten Probenahmekennwerten - folgende Prüfkriterien gelten:
 - Lage des Wasserspiegels in der GWM nach Abschluss der Abpumpphase und vor Beginn der Probenahme darf nicht mehr als ± 5 cm voneinander abweichen, wenn die Wasserspiegelabsenkung in der GWM nicht gemäß DVGW-Arbeitsblatt W 121 „Grundsätze der Grundwasserprobenahme aus Grundwassermessstellen“, 2011 bzw. BWK-Merkblatt M5 „Erarbeitung von Leistungsbeschreibungen und Leistungsverzeichnissen zur Grundwasserprobenahme bei Altlasten im Lockergestein“, 2014 vorgegeben wurde
 - das vor der Probenahme abzupumpende Wasservolumen darf nicht mehr als ± 10 % voneinander abweichen, wenn die Wasserspiegelabsenkung in der GWM nicht gemäß DVGW-Arbeitsblatt W 121 „Grundsätze der Grundwasserprobenahme aus Grundwassermessstellen“, 2011 bzw. BWK-Merkblatt M5 „Erarbeitung von Leistungsbeschreibungen und Leistungsverzeichnissen zur Grundwasserprobenahme bei Altlasten im Lockergestein“, 2014 vorgegeben wurde
 - Konstanz des Wasserspiegels in der Grundwassermessstelle (GWM) vor Beginn der Probenahme, um sicherzustellen, dass nur Grundwasser beprobt wird; sonst enthält das in den Probengefäßen befindliche Wasser einen entsprechenden Anteil an Wasser aus dem Vollrohrrbereich (Standwasser)
- Prüfung der verwendeten Konservierungs- und Analysenverfahren auf Vergleichbarkeit
- Prüfung der Analysendaten auf Plausibilität über Korrelationsbeziehungen untereinander

Um einige der oben benannten Fehlermöglichkeiten bei der prozessbezogenen Auswertung weniger zu wichten, wird für eine Trendanalyse der Mann-Kendall-Test empfohlen. Der Test ist robust gegen Fehlwerte und Werte, die unter einer definierten Bestimmungsgrenze liegen. Der Test kann gut auf Datensätze mit Ausreißern angewendet werden.

Zu b)

Im Zuge der Prognose zur Schadstofffahnenentwicklung ist darzustellen, dass die Prozesse langfristig wirksam sind und dass keine weiteren Schutzgüter beeinträchtigt werden. Bezogen auf die Schadstofffahne bedeutet dies, dass sie sich möglichst nicht weiter ausbreitet (quasi stationär oder schrumpfend). Für die Prognose können computergestützte Modelle herangezogen werden. Die Entscheidung darüber, welches Prognosemodell anzuwenden ist, hängt vom nachfolgend untersetzten Kenntnisstand ab:

- hydrogeologische Gegebenheiten
- NA-Prozesse, einschließlich Milieubedingungen (aerob, anaerob, anoxisch), bodentypischen Kennwerten (TOC und Ton-/Schluffgehalt für Sorptionsprozesse, Limitierungen von NA-Prozessen [Elektronenakzeptoren-/donatorenmangel]; Begleitstoffe bzw. -kontaminanten für mikrobiellen Abbau bzw. Begleitstoffmangel für Fällungsprozesse unter Beachtung der Milieubedingungen)
- NA-Parameter

Im Ergebnis soll ein dem Kenntnisstand adäquates Prognosemodell verwendet werden. Dieses reicht von sehr einfachen Ansätzen, über analytische Lösungen bis zu reaktiven Stofftransportmodellen. So kann die Fahnenlänge für organische Kontaminanten für stationäre Bedingungen wie folgt abgeschätzt werden:

$$L_R = v_a \cdot t_R \quad (1)$$

mit:

L_R : Länge der Reaktionszone die erforderlich ist, um den zu betrachtenden Kontaminanten bis zu einen vorgegebenen Endwert (z. B. GFS) mikrobiell abbauen zu können in m

v_a : Porenwassergeschwindigkeit in m/d

t_R : Reaktionszeit, die für den mikrobiellen Abbau einer Ausgangskonzentration (C_0) auf eine Endkonzentration (C_t) erforderlich ist, in d

Die Berechnung von t_R erfolgt durch Umstellung der Gleichung für den mikrobiellen Abbau 1. Ordnung

$$C_t = C_0 \cdot e^{-k \cdot t} \quad (2)$$

nach t:

$$t_R = \frac{-\ln \frac{C_t}{C_0}}{k} \quad (3)$$

mit:

C_t : Konzentration des zu betrachtenden Kontaminanten am Ende der Reaktionszone (z. B. GFS)

C_0 : Eingangskonzentration des Kontaminanten in die Reaktionszone in mg/L

k: mikrobielle Abbaurate 1. Ordnung in 1/d

Auf der Grundlage der so erzielten Ergebnisse kann eine Defizitanalyse nachvollzogen und gegebenenfalls erforderliche zusätzliche Untersuchungen bzw. Messnetzerweiterungen begründet werden.

Die nachfolgend darzustellenden Prognoseunsicherheiten (Szenarienbetrachtungen und Sensitivitätsanalysen) müssten für die beiden Parameter v_a (Porenwassergeschwindigkeit) und k (mikrobielle Abbaurate 1. Ordnung) durchgeführt werden. Die Porenwassergeschwindigkeit wird wie folgt berechnet:

$$v_a = \frac{v_f}{n_0} \quad (4)$$

mit:

v_f : Filtergeschwindigkeit nach DARCY

n_0 : hydraulisch wirksame Porosität

Während die Filtergeschwindigkeit gut bestimmt werden kann, besteht die größte Unsicherheit in der Ermittlung der hydraulisch wirksamen Porosität. Hierfür wird häufig die dränbare Porosität verwendet, deren Wert vom hydraulischen Durchlässigkeitskoeffizienten nach DARCY (k_f -Wert) abhängig ist. Demgegenüber gibt es keine Korrelationsbeziehung zwischen der hydraulisch wirksamen Porosität und dem k_f -Wert. Dies soll auf der Grundlage eines Beispiels untersetzt werden. In Tabelle 2 wird der Vergleich zwischen der über den k_f -Wert ermittelten effektiven Porosität (n_{eff}) und der aus einem Tracerversuch ermittelten hydraulisch wirksamen Porosität (n_0) bei vergleichbarem k_f -Wert dargestellt. Aus diesem Beispiel resultiert, dass die aus der effektiven Porosität ermittelte Porenwassergeschwindigkeit um den Faktor 2,8 höher ist als die unter Verwendung der hydraulisch wirksamen Porosität. Daraus folgt jedoch, dass die kontaminationsspezifische Fahnenlänge (Reaktionszonenlänge), die von der Reaktionsgeschwindigkeit des zu betrachtenden Kontaminanten abhängt – Gl. (1), um diesen Faktor länger prognostiziert werden als sie tatsächlich sind.

Tabelle 2: Exemplarischer Vergleich von effektiver Porosität aus k_f -Wert (n_{eff}) und hydraulisch wirksamer Porosität (n_0)

Kennwert/Parameter	Ermittelt aus Literaturwerten	Ermittelt während bzw. aus Tracerversuch
k_f -Wert	$5 \cdot 10^{-05}$ m/s	$5,9 \cdot 10^{-05}$ m/s
Gesamtporosität n	0,35	0,35
n_{eff}	0,05	
n_0		0,14

Daraus folgt jedoch auch, dass bei der Anwendung von Isotopenmethoden ebenfalls die Porenwassergeschwindigkeit bekannt sein muss, weil die mikrobiellen Abbauraten unter Verwendung der Fließzeit zwischen zwei Kontrollebenen berechnet werden.

Für die Ermittlung der mikrobiellen Abbaurate unter naturnahen Bedingungen wird auf das in /10/ enthaltene Verfahren verwiesen, das im Vergleich zu den im LABO-Positionspapier enthaltenen und bewerteten Verfahren objektbezogene belastbare mikrobielle Abbauraten ergibt. Deren Übertragbarkeit in den Feldbereich konnte bereits mehrfach nachgewiesen werden (s. auch die Ergebnisse des Wülknitz-Projektes).

Ist im Vergleich zu dem oben dargestellten einfachen Ansatz eine Anwendung höherer Modellklassen möglich, so sollten u. a. folgende Problempunkte geprüft werden:

- Verwendbarkeit von Literaturwerten
- Porositätsansatz
- direkte Bestimmbarkeit der Modellparameter

Die Verwendung von Literaturwerten ist stets kritisch zu betrachten, weil meist die Versuchsbedingungen bzw. Herleitungen nicht vollständig nachvollziehbar sind. Wie weit aus Literaturwerten berechnete und objektspezifisch ermittelte Parameter abweichende Ergebnisse liefern, wird an nachfolgendem Beispiel dargestellt /17/. In Tabelle 3 werden Schadstoffkonzentrationen für den Ort der Beurteilung miteinander verglichen, die

- mittels Prognosemodell HYDRUS und unter Verwendung des in /10/ beschriebenen Verfahrens (IBSV) ermittelten K_d -Werte berechnet,
- mittels Prognosemodell HYDRUS und unter Verwendung des K_{OW} -Wertes (Literatur) berechnet und
- an zwei am Ort der Beurteilung installierten Sickerwassermessstellen analysiert wurden (Konzentrationsmittelwerte).

Tabelle 3: Exemplarischer Vergleich Schadstoffkonzentrationen berechnet über K_d -Werte, die aus Laborversuchen (Spalte 2) bzw. aus der Literatur (Spalte 3) entnommen wurden, mit Realwerten aus Wasserproben /17/

Kontaminant	Konzentrationen berechnet mit K_d -Werten aus IBSV	Konzentrationen berechnet mit K_d -Werten aus Literatur (K_{OW})	Verhältnis Konzentrationen aus Spalte 3 zu Spalte 2	Felddaten
	[$\mu\text{g/l}$]	[$\mu\text{g/l}$]		[$\mu\text{g/l}$]
Benzol	18.400	184.000	10	21.780
Toluol	17.400	289.000	17	26.430
Ethylbenzol	6.300	111.000	18	13.860
m,p-Xylol	4.200	112.000	27	9.890
o-Xylol	2.400	65.000	27	5.530
BTEX	48.700	761.000	16	77.480
Naphthalin	180	2.640	15	450

Daraus folgt, dass bei einer Verwendung der aus den K_{OW} -Werten (Literatur) berechneten K_d -Werte die Quellkonzentrationen um den Faktor 10 bis 27 zu hoch prognostiziert wurden bzw. eine Überschätzung der Sorption im Fahnenbereich im gleichen Faktorenbereich erfolgen würde.

Die verwendbaren Prognosemodelle gehen von unterschiedlichen Ansätzen der Betrachtung des Untergrundes entweder als Einporen- oder Doppelporensystem aus.

Bei dem Einporensystem besteht der Grundwasserbereich nur aus dem Feststoff und dem Porenwasser (im Porenraum befindliches Grundwasser), das mit dem Feststoff reagiert. Dabei wird beachtet, dass nicht der gesamte Porenraum durchströmt wird, sondern nur ein Teil davon, der so genannte hydraulisch wirksame Porenraum (wird häufig mit dem effektiven Porenraum verwechselt (s. Def. für n_0 bzw. n_{eff})). Der um den Betrag des hydraulisch wirksamen Porenraums reduzierte Porenraum wird dadurch in seiner Wirkung dem Feststoff zugeordnet. Diese Prozesse betreffen den mikrobiellen Abbau, Fällungs- und Lösungsprozesse sowie Speicherprozesse.

Bei dem Doppelporensystem besteht der Grundwasserbereich ebenfalls aus dem Feststoff und dem Porenwasser, das jedoch in die beiden Anteile hydraulisch wirksamer und hydraulisch gering wirksamer Porenraum unterteilt wird. Beide Porositätsanteile sind durch einen Stoffaustauschkoeffizienten miteinander verbunden. Dadurch wird eine eindeutige Trennung von Prozessen, die dem Porenwasser und dem Feststoff zuzuordnen sind, ermöglicht. Die aus den unterschiedlichen Ansätzen resultierenden Abweichungen in den Prognosen zur Fahnenausbreitung werden bereits bei der Betrachtung von Tracern deutlich. In Abbildung 2 wurde der Unterschied zwischen einem Ein- und Doppelporositätsansatz an einem realen Beispiel dargestellt. Eine gemessene Tracerdurchbruchkurve wurde im Vergleich mit dem durch Ein- und Doppelporositätsmodellen angepassten Funktionsverlauf dargestellt. Deutlich erkennbar ist, dass mit dem Doppelporositätsansatz die Tracerdurchbruchkurve am besten nachgebildet werden kann. Um diese Anpassungsqualität auch bei den Einporensystemen erzielen zu können, müsste der Prozess der kinetischen Sorption hypothetisch eingeführt werden. Die kinetische Sorption würde dabei den Austauschprozessen zwischen hydraulisch wirksamem und hydraulisch gering wirksamem Porenanteil gleichgesetzt (kinetische Sorption = Austauschrate). Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Parameter der kinetischen Sorption praktisch nicht belastbar bestimmt wer-

den können. Bei Betrachtung der weiteren im hydraulisch gering wirksamen Porenraum stattfindenden Prozesse (mikrobieller Abbau sowie Fällungs- und Lösungsprozesse) ist zusätzlich festzustellen, dass diese im Einporensystem nicht beachtet werden und somit zu einer Verfälschung der tatsächlichen Ausbreitung von Stoff- bzw. Schadstofffahnen führen. Unabhängig davon ergibt bereits der Vergleich beider in Abbildung 2 dargestellten Tracerdurchbruchkurven eine deutliche geringere Tracerdurchbruchzeit (Zeit, bis zu der die Maximalkonzentration erreicht wird) bei der Anwendung des Einporensystems im Vergleich zum Zweiporensystem und der Messwerte. Daraus folgt jedoch eine von der Realität stark abweichende Porenwassergeschwindigkeit (v_a) und damit eine wesentlich länger prognostizierte Fahnenlänge (s. Gl. (1) und Anlage 3)

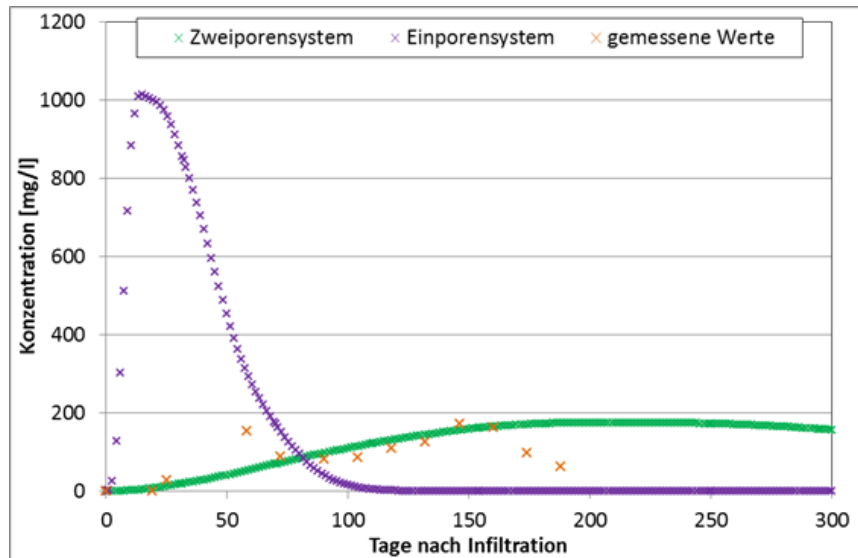


Abbildung 2: Exemplarischer Vergleich zwischen einer im Feldbereich gemessenen Tracerdurchbruchkurve (rot) mit den unter Verwendung eines Einporenmodells (blau) und einem Doppelporenmodells (grün) angepassten Tracerdurchbruchkurven (Daten aus einem Referenzprojekt von GICON)

Bei einigen Prognosemodellen ist die Eingabe von Parametern erforderlich, die direkt nicht bestimmbar sind und somit indirekt im Rahmen der objektspezifischen Modellkalibrierung festgelegt werden. Hierzu zählen die Parameter der MONOD-Gleichung, die für den mikrobiellen Abbau verwendet werden.

Grundsätzlich gehen die Autoren davon aus, dass nicht die Anzahl der Parameter über die Prognosesicherheit entscheidet, sondern deren belastbare Ermittlung.

Zu c)

Unter Einbeziehung der Ergebnisse aus a) und b) ist darzustellen, ob die genannten Voraussetzungen für die Durchführung von MNA an dem Standort gegeben sind. Dabei ist auch die standortspezifische Verhältnismäßigkeit einer Sanierungsmaßnahme zu prüfen.

Zu d)

Bei einer entsprechend positiven Bewertung bezüglich der Wirksamkeit der natürlichen Selbstreinigungsprozesse erfolgt nachfolgend die Aufstellung eines MNA-Konzeptes, das schließlich der Behörde zur Entscheidung vorzulegen ist. Im MNA-Konzept sind folgende Punkte festzuschreiben /2/:

1. Festlegung von nachprüfaren Zielvorgaben in Raum und Zeit, die auf der Basis der Prognose als notwendiges Ergebnis der natürlichen Schadstoffminderungsprozesse angesehen werden, sowie von Zwischenergebnissen für die Zeit bis zum Erreichen des festgelegten Endzustands

2. Festlegung von Überwachungsmaßnahmen (Lage der GWM, Probenahmeintervall, Festlegung von Leitparametern, Analysenprogramm – unterteilt in Grundprogramm und Zusatzprogramm für die Qualitätssicherung) zur Kontrolle der Wirksamkeit von natürlichen Schadstoffminderungsprozessen (MNA) und Berichtspflichten
3. Vorbehalt weiterer Maßnahmen, sofern sich die Prognosen nachträglich als unzutreffend erweisen (Rückfalloption), bis zum Erreichen des festgelegten Endzustands

3 Stand der Bearbeitung am Imprägnierwerk Wülknitz vor Beginn des Projektes

3.1 Einleitung

Auf der Grundlage des Berichtes „Konzeption zur Überwachung der natürlichen Selbstreinigung (MNA) am Standort Wülknitz“ /1/ wird im Folgenden an Hand der im LABO-Positionspapier dargestellten Vorgehensweise exemplarisch die Bearbeitung der Schritte I und II dargestellt. Inhaltlich wurde dieser Arbeitsschritt bereits im Kapitel 2 vorgestellt. Es werden die Herangehensweise bzw. die Methoden bewertet, sodass dem Leserkreis eine Hilfestellung für die Erstellung eines MNA-Konzeptes an die Hand gegeben wird. Die Auflistung der Methoden ist sicher nicht vollständig und in Abhängigkeit von den geologischen und hydraulischen Standortbedingungen sowie vom Schadstoffspektrum und der Schadstoffmenge können oder müssen ggf. andere Methoden zum Einsatz kommen. Ferner sei daran erinnert, dass die Arbeiten am Standort größtenteils vor Erstellung des LABO-Positionspapieres durchgeführt wurden.

3.2 Prüfung der Voraussetzungen für die Erarbeitung eines MNA-Konzeptes (Schritt I)

3.2.1 Standorthistorie

Der Standort Imprägnierwerk Wülknitz ist durch den langjährigen Umgang (seit 1875) mit Teerölen und Imprägniersalzen zur Behandlung von Hölzern geprägt. Dies hat zu einem Eintrag von Schadstoffen (Teeröl und Chrom) in den Untergrund geführt. Seit 1992 wurde eine systematische Untersuchung der Boden- und Grundwasserverunreinigung realisiert. Als Ergebnis erfolgte im Zeitraum von 1997 bis 2002 eine Teilsanierung der ungesättigten Bodenzone. Im Jahre 2002 wurde schließlich eine Gefährdungsbewertung für den Grundwasserpfad vorgelegt. Anschließend war das Imprägnierwerk Modellstandort im BMBF-Förder-schwerpunkt KORA (2003–2006) /5//6/ und Modellstandort (2008–2011) für die LfULG-geförderten Projekte „Untersuchung von NA-Prozessen bei Alkylphenolen“ und „Konzeption zur Überwachung der natürlichen Selbstreinigung (MNA) am Standort Wülknitz“ /1/ sowie das LABO-Vorhaben „Altlastenbezogene Bewertungs- und Analyseempfehlungen für kurzkettige Alkylphenole“.

Eine detaillierte Beschreibung des Standortes und der Historie ist den o. g. Unterlagen zu entnehmen.

3.2.2 Geologie/Hydrologie

Der am Standort relevante quartäre Grundwasserleiter besteht überwiegend aus Sanden und Kiesen mit guter hydraulischer Leitfähigkeit. Mehrere gering leitende Zwischenstauer mit variabler Mächtigkeit wurden angetrof-

fen, die aber Fenster aufweisen und somit keine hydraulische Barriere darstellen. Der Grundwasserstauer befindet sich bei etwa 30 m u. GOK. Im Bereich des Imprägnierwerkes wurde eine von Nordost nach Südwest gerichtete Grundwasserfließrichtung ermittelt /1/.

3.2.3 Kontaminationssituation

Im Quellbereich wird von einem kontaminierten Bereich von ca. 3.000 m² ausgegangen. Die Kontamination reicht bis zum Grundwasserstauer (ca. 30 m u. GOK), sodass der Grundwasserleiter in seiner gesamten Mächtigkeit betroffen ist. Das Schadstoffinventar umfasst die Palette der teerölbürtigen Verbindungen, hauptsächlich PAK, NSO-Heterozyklen, bityklische Kohlenwasserstoffe, BTEX und Alkylphenole. Die Chromsalze wurden nur in der ungesättigten Zone angetroffen und sind nach Durchführung der Bodensanierungsmaßnahme nicht mehr relevant.

Ausgehend von den primären Eintragsstellen (Quellbereich) hat sich eine Grundwasserkontaminationsfahne ausgebildet, die bis zu einer Länge von ca. 400 bis 500 m erkundet wurde. Die Fahnen spitze wurde aber bisher nicht lokalisiert. Die Breite der Fahne beträgt ca. 350 m (bei 5 µg/L als Kriterium).

3.2.4 Qualitativer Nachweis des Schadstoffabbaus

Im Zuge der Erkundungsmaßnahmen und des Grundwassermonitorings wurden neben den Schadstoffparametern auch die abbaurelevanten Milieuparameter, insbesondere die Elektronenakzeptoren und Reaktionsprodukte, ausgewertet. Im Bereich der Schadstofffahne ist eine Sulfatnegativfahne nachweisbar. Bereichsweise ist ein Anstieg der Eisen(II)-Konzentration im Grundwasser festzustellen. Das heißt, die beiden Elektronenakzeptoren werden für den Abbau der organischen Schadstoffe genutzt. Wie auch bei anderen vergleichbaren Standorten sind folglich die beiden Elektronenakzeptoren Sulfat und Eisen(III) relevant. Hinsichtlich der natürlichen Schadstoffminderungsprozesse für die Teerölinhaltsstoffe fehlten für die Schadstoffe noch Untersuchungen zur Abbaubarkeit im Aquifer. Die bestehenden Wissenslücken wurden größtenteils im Rahmen der KORA-Projekte geschlossen.

Auf der Basis des zu dem Zeitpunkt vorhandenen Erkenntnisstandes wurden die grundsätzliche Voraussetzung für MNA als Alternative zu einer aktiven Grundwassersanierung abgeleitet und anschließend weitere detaillierte Untersuchungen durchgeführt.

3.2.5 Analyse der im Grundwasserbereich wirkenden Prozesse

Bedingt durch die in Kapitel 3.2 dargestellten Kontamination des Grundwasserbereiches mit organischen Kontaminanten und dem Kenntnisstand, dass der organische Kohlenstoffgehalt im zu betrachtenden Grundwasserleiter unterhalb der Bestimmungsgrenze liegt, wird für die modellgestützte Prognose der Fahnenausbreitung nur der mikrobielle Abbau als NA-Parameter berücksichtigt.

Bedingt durch den zu Untersuchungsbeginn vorhandenen Kenntnisstand wurde ein Prognosemodell mit einem Einporositätsansatz mit folgenden Parametern verwendet:

- Filtergeschwindigkeit nach DARCY (v_f)
- hydraulisch wirksame Porosität (n_0), geschätzt
- hydrodynamische Dispersivität (Literaturangaben)

3.3 Untersuchungen zum Nachweis der Wirksamkeit von Schadstoffminderungsprozessen und Erstellung eines MNA-Konzeptes (Schritt II)

3.3.1 Schadstoffquelle

Im LABO-Positionspapier wird als eine Voraussetzung für MNA gefordert, dass die Schadstoffmenge in der Quelle reduziert wird. In den allermeisten Fällen ist davon auszugehen, dass eine vollständige Entfernung der Quelle nicht erfolgt und somit ein ggf. langjähriger Austrag von Schadstoffen aus der Quelle ins Grundwasser zu erwarten ist. Um eine Prognose über die Dauer einer MNA-Maßnahme abgeben zu können, ist es erforderlich, zum einen die im Untergrund vorhandene Schadstoffmenge zu erfassen und zum anderen das Austragsverhalten der Quelle zu kennen.

Zur Erkundung des Quellbereiches wurden in Wülknitz klassische Bohrverfahren eingesetzt und Grundwassermessstellen errichtet, die als Messstellengruppen ausgebaut wurden und die drei relevanten Aquiferbereiche bis 30 m u. GOK erschließen. Darüber hinaus konnten die Erkenntnisse aus der Sanierung der ungesättigten Bodenzone genutzt werden, um die Schadstoffquellen zu lokalisieren und deren Ausdehnung zu erfassen.

Neben den konventionellen Verfahren können weitere Methoden wie z. B. die Direct-Push-Sondierung in Kombination mit den jeweiligen Detektions- oder Probenahmesystemen zum Einsatz kommen. Speziell für die Eingrenzung von Phasenbereichen sind auch das Radon-Verfahren (für die ungesättigte Bodenzone) und das Impuls-Neutron-Neutron Verfahren (INN-Verfahren) geeignet. Eine Kurzbeschreibung dieser beiden Methoden findet sich in der Anlage 2.

Zur Ermittlung von Freisetzungsraten organischer Schadstoffe aus kontaminierten Böden sind Laborversuche erforderlich, die die Mobilisierung der Stoffe unter möglichst natürlichen Strömungsverhältnissen realisieren. Wesentliche Voraussetzung für eine realitätsnahe Abbildung der im Untergrund ablaufenden Prozesse sind neben der Einhaltung der Milieubedingungen (z. B. Temperatur, pH-Wert) die Sicherung vergleichbarer Kontaktzeiten des Elutionsmittels Wasser mit dem Sediment bzw. den Schadstoffen und vergleichbare Volumenverhältnisse zwischen Wasser und Feststoff. Vorgeschlagen werden z. B. Säulenversuche oder auch Schüttelversuche /16/,/17/. Neben der Problematik der Vergleichbarkeit beider Laborverfahren (s. Anlage 3) erfüllen Säulenversuche nur dann die oben benannten Voraussetzungen, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

- homogene Verteilung der Kontaminanten in der Säule
- sehr kleiner Anteil der hydraulisch gering wirksamen Porosität (ca. max. 20 % der Gesamtporosität)
- Einhaltung einer Kontaktzeit des Porenwassers in der Säule von ca. 24 h

Bei der empfohlenen Verwendung von ungestört entnommenen Linerkernproben können vor Versuchsbeginn die oben benannten Voraussetzungen nicht geprüft werden. Dementsprechend empfehlen die Autoren die Durchführung der Versuche gemäß /10/.

In Tabelle 4 werden die im Rahmen des Wülknitz-Projektes für die Quelltermerkundung verwendeten Verfahren mit denen im LABO-Positionspapier enthaltenen (Auswahl) verglichen. Neue, im LABO-Positionspapier nicht enthaltene innovative Erkundungsverfahren sind farbig gekennzeichnet.

Tabelle 4: Übersicht Methoden zur Erkundung von Quellbereichen gemäß LABO-Positionspapier (Auswahl)

Methode	in Wülknitz eingesetzt
Charakterisierung der Quelle	
klassische Bohrungen mit Entnahme von Feststoffproben	X
Errichtung von Grundwassermessstellen als Messstellengruppen zur Gewinnung von Grundwasserproben	X
Direct-push in Kombination mit verschiedenen Detektoren (CPT, EL, MIP, ROST, HPT)	
Bodenluftuntersuchungen auf leichtflüchtige Schadstoffe	
Radon-Verfahren zur Auskartierung von Phasenbereichen (s. Anlage: Referenz)	
INN-Verfahren zur Lokalisierung und Quantifizierung von Phasenbereichen (s. Anlage: Referenz)	
Abschätzung Freisetzungsrates	
Bestimmung der Schadstoffkonzentration im Sickerwasser gemäß Sicherwasserprognose	X
Bestimmung der Quellkonzentration aus Monitoringdaten	
Säulenversuche als Zeitraffer	X
IBSV intermittierend betriebene Säulenversuche	X
Frachtbetrachtung im unmittelbaren Abstrom	

Zur Untersuchung des Auslaugverhaltens von Teerölphasen (Quelltermbestimmung) wurden im Rahmen des KORA-Projektes Langzeitsäulenversuche durchgeführt. Dazu wurde am unteren Ende einer Säule eine definierte Menge an Teeröl eingebracht. Im Übrigen war die Säule mit Sediment gefüllt, das bezüglich der Körnung mit dem Untergrund am Standort vergleichbar war. Anschließend wurde Wasser von unten nach oben durch die Säule gepumpt und regelmäßig das Eluat im Labor analysiert /1/ (siehe dort Kapitel 1.4). Dabei wurde eine Abstandsgeschwindigkeit von 630 m/a gewählt, um einen „Zeitraffereffekt“ zu erzeugen. Aufgrund der gewählten Fließraten ist aber eine Quantifizierung der Prozesse nicht möglich, weil die realen Grundwasserhältnisse mit den gewählten Versuchsbedingungen nicht abgebildet werden. Aufgrund der relativ kurzen Kontaktzeit des Wassers mit dem Sediment bzw. mit den Phasenanteilen im Sediment ist eine realitätsnahe Mobilisierung der Schadstoffe nicht gegeben.

Als Alternative bieten sich hier intermittierend betriebene Säulenversuche IBSV an, die gemäß /10/ durchgeführt wurden (s. dazu Kapitel 4.1). Diese ermöglichen die Einstellung von Gleichgewichtskonzentrationen, so wie sie auch im zu betrachtenden Grundwasserbereich erreicht werden.

3.3.2 Schadstofffahne

Fahnenerkundung

Ergänzend zum bestehenden Erkundungsstand sind im Allgemeinen im Rahmen der Erarbeitung eines MNA-Konzeptes weitere umfangreiche Felduntersuchungen erforderlich. Wesentliche Aufgaben sind der weitere Erkenntnisgewinn hinsichtlich des hydrogeologischen Strukturmodells, der Grundwasserhydraulik, abschließende Ausgrenzung der Schadstofffahne und Untersuchung zu den NA-relevanten Parametern. Dabei kommen klassische Erkundungsmethoden zum Einsatz, die durch moderne Verfahren wie z. B. Direct-Push-Technik ergänzt werden.

Um die Entwicklung der Schadstofffahne erfassen zu können, ist ein Grundwassermessnetz erforderlich, das neben der horizontalen auch die vertikale Verteilung der Schadstoffe erfasst, um ein räumliches Verständnis zu gewinnen. Beim Ausbau des Messnetzes ist zu berücksichtigen, dass die gewählten Filterbereiche jeweils dieselben geohydraulischen Horizonte erschließen.

In Wülknitz wurden die Grundwassermessstellen als Messstellengruppen errichtet, wobei der Ausbau der Filterbereiche entsprechend der angetroffenen geologischen Horizonte in drei Bereiche (oberer, mittlerer und unterer) eingeteilt wurde.

Art und Umfang des Grundwassermonitorings hängen von dem Schadstoffspektrum sowie den geologischen und hydrogeologischen Standortbedingungen ab. In Tabelle 5 werden die im Rahmen des Wülknitz-Projektes für die Fahnenerkundung verwendeten Verfahren mit denen im LABO-Positionspapier enthaltenen (Auswahl) verglichen. Neue im LABO-Positionspapier nicht enthaltene innovative Erkundungsverfahren sind farbig gekennzeichnet

Tabelle 5: Methoden zur Fahnenerkundung (Auswahl)

Methode	in Wülknitz eingesetzt
Fahnenerkundung	
Klassische Bohrungen mit Entnahme von Feststoffproben	X
Errichtung von Grundwassermessstellen als Messstellengruppen zur Gewinnung von Grundwasserproben	X
Drucksondierungen in Kombination mit verschiedenen Detektoren (CPT, EL, MIP, ROST, HPT)	
Frachtbetrachtungen/Fahnenstabilität	
Kontrollebenen	X
Groundwaterfence-Methode	
Immissionspumpversuche	
Isotopenmethode	
Fahnenstabilität	
Messreihen Mann-Kendall-Test	
Modellierung	X

Schadstofffrachten

Die Ermittlung der Schadstofffrachten dient dazu, die frachtreduzierenden Prozesse von den verdünnenden zu unterscheiden. Wesentlich ist, dass die Frachtreduktion maßgeblich gegenüber der Verdünnung sein muss. Gemäß LABO-Positionspapier wird eine Reduktion der Fracht an der letzten Kontrollebene auf 20 % gegenüber der ersten quellennahen Kontrollebene als Maßstab für eine ausreichende Frachtreduktion genannt. In diesem Papier wird neben dem Abbau z. B. durch Mikroorganismen auch die Sorption zu den frachtreduzierenden Prozessen gezählt. Hierbei ist allerdings zu bedenken, dass die Sorption nur so lange frachtreduzierend wirksam ist, wie freie Sorptionsplätze vorhanden sind. Zudem ist in Abhängigkeit von der Schadstoffkonzentration auch eine Remobilisierung der Schadstoffe zu erwarten, wenn die Gehalte im nachströmenden Grundwasser zurückgehen.

Zur Bestimmung der Frachten wird im Allgemeinen auf eine Bilanzierung an Kontrollebenen zurückgegriffen, die senkrecht zur Fließrichtung positioniert sind und die gesamte Breite der Schadstofffahne erfassen. Die Anzahl der Beprobungspunkte ist abhängig von der Größe und Verteilung der Schadstoffe im Quellbereich (z. B. Vorhandensein von mehreren Quellen/Eintragsstellen), der Heterogenität des Untergrundes und des hydraulischen Regimes. Mit Hilfe der an den einzelnen Messstellen bestimmten Konzentrationen und des Durchflusses je Zeiteinheit erfolgt dann die Berechnung der Fracht. Dafür ist es erforderlich, dass die Schadstoffkonzentrationen zwischen den Messstellen einer Kontrollebene interpoliert werden.

Konkrete Vorgaben zur erforderlichen Anzahl an Messstellen gibt es nicht. Dies wird stets von den konkreten örtlichen Rahmenbedingungen (z. B. Breite der Fahne, Zugänglichkeit der erforderlichen Flächen) abhängig sein. Es ist darauf zu achten, dass die Messstellen in der Abstromfahne so positioniert werden, dass die Filterbereiche horizontbezogen ausgebaut sind und so eine fließpfadbezogene Auswertung ermöglicht wird.

Auch mit Hilfe von Immissionspumpversuchen können Frachten ermittelt werden. Dafür sind aufwändige Pumpversuche an den einzelnen Messstellen einer Kontrollebene durchzuführen. Immissionspumpversuche wurden in Wülknitz wegen folgender Problempunkte nicht durchgeführt:

- 30 m mächtiger und stark heterogener Aquifer
- relativ große Abstände zwischen den Grundwassermessstellen mit daraus resultierender Gefahr der Verlagerung der Kontaminationsfahne und daraus resultierender Beeinflussung der NA-Prozesse
- hoher materieller Aufwand für die Entsorgung des gehobenen Grundwassers

Als weitere Methode wird die Bestimmung der Isotopensignatur vorgeschlagen, um anhand der Isotopenfraktionierung den mikrobiologischen Abbau nachzuweisen. Für einen Großteil der relevanten Schadstoffe, die im Grundwasser in Wülknitz nachgewiesen werden, gibt es bisher keine entsprechenden Untersuchungen bezüglich der Isotopenfraktionierung, so dass diese Methode in Wülknitz bisher keine Rolle spielte.

In Wülknitz wurden auf der Basis der ermittelten Hydrodynamik vier Kontrollebenen definiert und diesen die vorhandenen Messstellen zugeordnet. Die Länge der Kontrollebenen und die Anzahl der Messstellen je Kontrollebene sind der Tabelle 6 zu entnehmen. Anhand der Hydroisohypsen wurde neben der südwestlichen Hauptabstromrichtung auch eine zweite westliche Abstromrichtung identifiziert (Abbildung 3). Um unter diesen komplexen hydraulischen Rahmenbedingungen die Durchflüsse der Kontrollebenen zu ermitteln, wurde das bestehende hydraulische Modell (PCGEOFIM) (s. auch Kapitel 3.4) herangezogen. Mit Hilfe der Schadstoffkonzentrationen aus dem Monitoring inklusive Interpolation der Schadstoffkonzentrationen wurden dann die Frachten an den Ebenen berechnet.

Wie Tabelle 6 zeigt, wurde ab der Kontrollebene 3 eine Frachtreduktion von ca. 90 % und mehr gegenüber der 1. Ebene ermittelt. Die im Positionspapier formulierte Voraussetzung einer Reduktion von ca. 80 % ist somit erfüllt. Angesichts der Komplexität der Hydraulik und der Länge der definierten Kontrollebenen ist insbesondere für die Ebenen 3 und 4 ein weiterer Ausbau des Messnetzes zu empfehlen, um die Aussagekraft hinsichtlich der Frachten zu verbessern. Weiterhin ist nicht gesichert, ob die auf der Grundlage der Monitoringergebnisse abgeleitete Ausbreitung der Kontaminationsfahne (Richtung und Länge) den tatsächlichen Gegebenheiten entspricht. Eine erste Antwort darauf ist Kapitel 3.4 zu entnehmen.

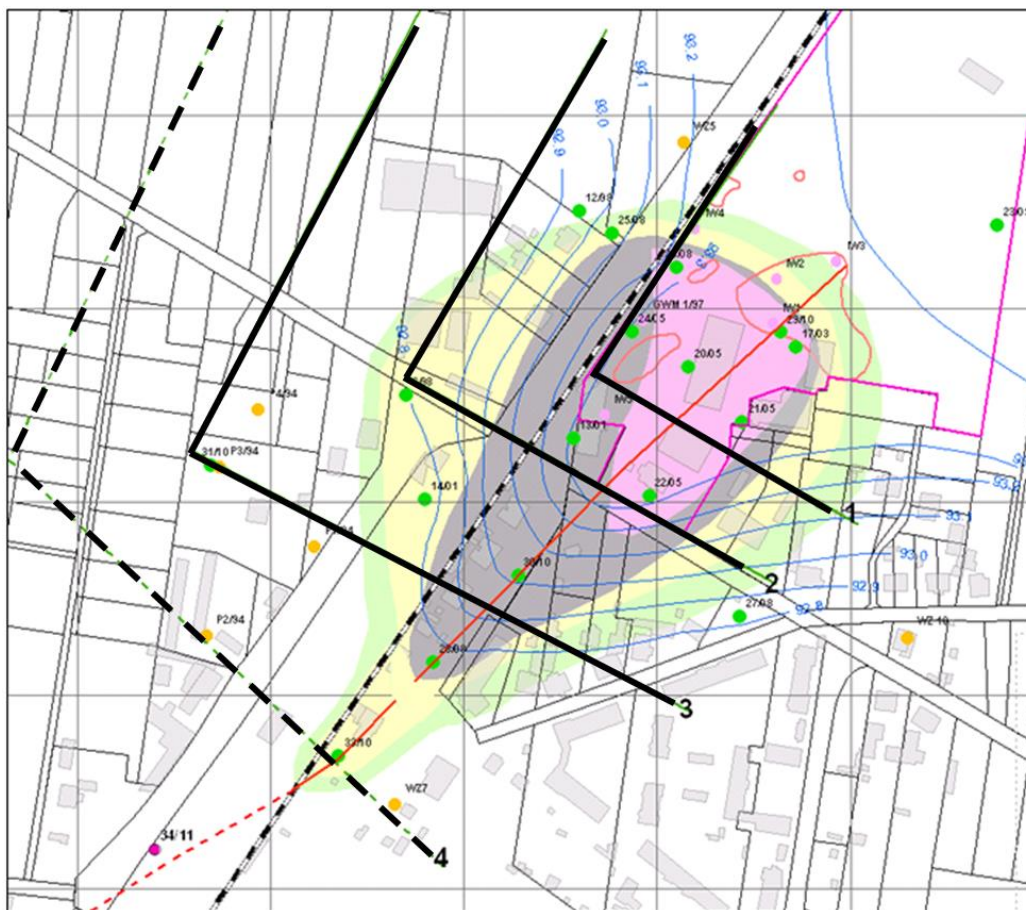


Abbildung 3: Hydroisohypsen und Kontrollebenen 1 bis 4, Farben symbolisieren die Schadstoffverteilung 2009 (Abbildung aus /2/ entnommen)

Tabelle 6: Aufbau der Kontrollebenen und Stofffrachten (Summe PAK und NSO-Heterozyklen) (aus /1/)

	Kontrollebene		Stofffracht	Stofffrachtreduzierung
Nr.	Länge [m]	Anzahl der Messstellen	Summe PAK + NSO Heterozyklen [kg/a]	[%]
1	ca. 250	4	202	
2	ca. 320	5	115	43
3	ca. 350	3	19	90
4	ca. 200	1	2	98

Die in der Tabelle dargestellten Ergebnisse aus der Frachtreduzierung waren damit die Erwartungswerte, die durch die nachfolgenden Untersuchungen zu prüfen waren.

Fahnenstabilität

Um im Rahmen einer MNA-Maßnahme eine Gefährdung für bisher unbelastete Aquiferbereiche auszuschließen, ist der Nachweis zu führen, dass sich die Schadstofffahne nicht weiter ausbreitet und somit quasi stationär ist oder im Idealfall schrumpft /2/. Der Nachweis erfolgt im Allgemeinen mit Hilfe von Messreihen, die im Zuge der regelmäßig durchgeführten Monitoringkampagnen gewonnen wurden, gefolgt von einer statistischen Auswertung der Daten (Konzentrationsentwicklung in Abhängigkeit von der Zeit). Voraussetzung dafür sind Messstellen, die aufgrund ihrer örtlichen Lage im Grundwasserabstrom und ihres Ausbaus in der Lage sind, die Schadstofffahne zu repräsentieren. Die Erfassung der Fahnen Spitze ist dabei keine Voraussetzung. Ist der analysierte Konzentrationstrend ansteigend, so wird sich die Fahne auch weiter ausbreiten, ist er gleichbleibend, so bleibt die Fahnenlänge unverändert und ist er abnehmend, so verringert sich auch die Fahnenlänge.

Für statistische Auswertungen ist eine ausreichende Datenlage erforderlich, das heißt, dass das Monitoring über mehrere Jahre durchgeführt werden muss, bevor eine aussagekräftige Auswertung möglich ist. Für die Trendanalyse wird häufig eine Regressionsanalyse durchgeführt. Streng genommen kann die Regressionsanalyse nur verwendet werden, wenn die Daten statistisch unabhängig voneinander sind und eine Gauss'sche Normalverteilung für den Parameter anzunehmen ist. Dies gilt aber nicht für Zeitreihenanalysen an einer Grundwassermessstelle, weil der aktuelle Stoffgehalt ja immer auch von der konkreten Historie, also der Konzentrationsentwicklung abhängt.

Alternativ kann z. B. der Mann-Kendall-Test eingesetzt werden /3/. Dies ist ein verteilungsunabhängiger Trendtest, sodass für die Daten keine Gauss'sche Normalverteilung vorliegen muss. Für diesen Test müssen mindestens 10 Datensätze je Parameter vorliegen. Als Ergebnis erhält man eine Aussage, ob für den betrachteten Parameter ein steigender, fallender oder kein Trend abzuleiten ist. Zudem wird bewertet, wie signifikant der Trend ist („schwach signifikant“, „signifikant“, „stark signifikant“). Ferner wird die Qualität der Daten beurteilt.

Unabhängig davon ist immer eine Plausibilitätskontrolle der Daten erforderlich. Weiterhin sind Datensätze zu differenzieren, die mit unterschiedlichen Probenahme- oder/und Analysenverfahren ermittelt wurden.

In Wülknitz liegen seit 1998 Monitoringdaten vor. Allerdings wurde das Messnetz im Laufe der Zeit erheblich ausgebaut, sodass für einige Messstellen die Datenlage zum Zeitpunkt der Auswertung (2010) noch nicht aussagekräftig war /1/. Mit dem vorliegenden Datenpool erfolgte eine ausführliche Regressionsanalyse zur stoffbezogenen Fahnenstabilität. Diese Auswertung ergab, dass an der überwiegenden Zahl der Messstellen die Schadstoffkonzentrationen zurückgingen. Allerdings wurden an einigen Messstellen für relevante Schadstoffe steigende Trends ermittelt. Als Ergebnis wurde aber insgesamt der Zustand der Fahne als stabil bewertet.

3.3.3 Untersuchungen zur Identifikation und Quantifizierung der maßgebenden Einzelprozesse

Felduntersuchungen

Für organische Schadstoffe ist der mikrobielle Abbau der wesentliche NA-Prozess. Damit dieser Abbau stattfinden kann, müssen die prozessrelevanten Voraussetzungen erfüllt sein. Bei den Kohlenwasserstoffen, wie sie in Teerölen anzutreffen sind, ist dies der oxidative Abbau der Moleküle, wobei bei einem vollständigen Abbau schließlich im Wesentlichen Kohlendioxid und Wasser gebildet werden. Eine Voraussetzung für den

oxidativen Abbau ist die Anwesenheit von Elektronenakzeptoren (O_2 , NO_3^- , $Fe(III)$, SO_4^{2-} ...) als Reaktionspartner. Im Rahmen des Grundwassermonitorings sind daher neben den physikochemischen Parametern (Leitfähigkeit, pH-Wert, Temperatur, Redoxpotenzial) die Elektronenakzeptoren bzw. deren Reaktionsprodukte (Fe^{2+} , Mn^{2+}) zu untersuchen. Die Untersuchung dieser Parameter im Rahmen des Grundwassermonitorings liefern qualitative Hinweise, ob die Milieubedingungen grundsätzlich für einen mikrobiellen Abbau geeignet sind und inwieweit die Elektronakzeptoren bereits für den mikrobiellen Abbau verbraucht werden. Im Allgemeinen ist die Prüfung dieses Punktes bereits im Schritt I (s. dort) erfolgt. Eine quantitative Auswertung ist mit diesen Daten nicht möglich. Es kann vor allem festgestellt werden, ob limitierende Bedingungen für den mikrobiellen Abbau vorliegen.

Die Randbedingungen für NA-Prozesse werden in Wülknitz im Rahmen des jährlich durchgeführten Monitorings mit erfasst. Als wichtigster Hinweis für einen mikrobiellen Abbau wurde die Sulfatreduktion identifiziert. Daneben kommt der Eisenreduktion eine gewisse Bedeutung zu. Der Abbau mit Sauerstoff, Nitrat und Mangan hat hier keine oder nur eine untergeordnete Bedeutung.

Laborversuche

Aufgrund der Tatsache, dass mit Hilfe von Felduntersuchungen eine Quantifizierung von mikrobiellen Abbauraten sehr aufwendig und teilweise praktisch nicht möglich ist (s. Kapitel 4.3), ergibt sich die Notwendigkeit der Übertragbarkeit der im Labor ermittelten NA-Parameter in den Feldbereich. Die im Rahmen des Wülknitz-Projektes erzielten Ergebnisse werden nachfolgend zusammenfassend dargestellt.

Sogenannte Mikrokosmen-Untersuchungen dienen dazu, das Abbaupotenzial der im Aquifer vorhandenen Mikroorganismen unter den vorherrschenden Milieubedingungen zu untersuchen. Anhand der dabei ermittelten Abbaukurven können auch Abbauraten (z. B. Abbau 1. Ordnung) bestimmt werden, die aber aufgrund der von den In-situ-Bedingungen abweichenden Versuchsbedingungen (z. B. unterschiedliches Feststoff-/Wasserverhältnis) nicht auf den Standort übertragen werden können. Wichtig sind diese Versuche für die Analyse von Limitierungen des mikrobiellen Abbaus und deren Vermeidung.

In Wülknitz wurden insbesondere im Rahmen des KORA-Projektes umfangreiche Laborversuche zur Ermittlung des In-situ-Abbaupotenzials durchgeführt. Hintergrund waren die zu dem Zeitpunkt fehlenden Kenntnisse zum Abbauverhalten von teerölbürtigen Schadstoffen (neben PAK auch NSO-Heterozyklen und Alkylphenole) unter Standortbedingungen. Diese Laborversuche wurden zum einen mit Hilfe von Mikrokosmen durchgeführt. Zum anderen wurden Säulenversuche im Durchflussverfahren betrieben. Die Details zu diesen Untersuchungen können den Forschungsberichten entnommen werden /6/, /7/ und /8/. Aufbauend auf die umfangreichen Untersuchungen wurden dann Abbauraten unter NA-Bedingungen ermittelt. Obwohl diese Versuche mit Grundwasser und Substratproben des Standortes unter naturnahen Temperaturbedingungen durchgeführt wurden, musste festgestellt werden, dass aus den Ergebnissen von Säulenversuchen nur dann belastbare mikrobielle Abbauraten ermittelt werden können, wenn während des Aufenthaltes des Wassers in der Säule ein mikrobieller Abbau von mindestens 30 % erfolgt. Daraus folgt, dass Säulenversuche nur für mikrobiell leicht abbaubare Schadstoffe geeignet sind.

Eine direkte Übertragbarkeit der im Labor ermittelten mikrobiellen Abbauraten in den Feldbereich wurde für die gemäß /10/ durchzuführenden intermittierend betriebenen Säulenversuche mehrfach erfolgreich nachgewiesen. Die Versuchsdauer beträgt für aerobe Bedingungen ca. drei und für anaerobe Bedingungen ca. sechs Monate.

Weitere Methoden stehen grundsätzlich zur Verfügung (Tabelle 7), die aber hinsichtlich der Quantifizierung der Abbauprozesse nur eingeschränkt einsetzbar sind.

Tabelle 7: Methoden für die Identifizierung und Quantifizierung von Einzelprozessen (Auswahl)

Methode	in Wülknitz eingesetzt
Felduntersuchungen	
Monitoring Milieubedingungen, NA-Parameter (nur qualitativ)	X
Monitoring Schadstoffverteilung und -entwicklung (nur qualitativ)	X
Isotopenfraktionierung (quantitativ, wenn Porenwassergeschwindigkeit bekannt ist)	
Bactraps (nur qualitativ)	
MPN-Untersuchungen (nur qualitativ)	
Laboruntersuchungen	
Mikrokosmen	X
Säulenversuche als Durchflussreaktor	X
intermittierend betriebene Säulenversuche	X
molekularbiologische Verfahren zum Nachweis von Organismen	

3.4 Prognose der Schadstoffausbreitung

Grundsätzlich wird im LABO-Positionspapier gefordert, dass eine Prognose bezüglich der zukünftigen Entwicklung der Schadstofffahne zu erstellen ist. Mit Hilfe dieser Prognose sind dann im MNA-Konzept als Zielvorgabe nachvollziehbare Konzentrationsentwicklungen für Leitparameter an den Kontrollmessstellen festzulegen, die im Rahmen des MNA-Überwachungsprogramms als Soll-Ist-Vergleich zum Nachweis der Wirksamkeit der natürlichen Selbstreinigungsprozesse dienen.

Für den Standort Wülknitz wurde zur Simulation der Schadstoffausbreitung ein Grundwasserströmungs- und Transportmodell mit Hilfe des Programms PCGEOFIM aufgebaut /1/. Es wurden mehrere Szenarien berechnet, die unterschiedliche Randbedingungen abbilden sollten. Insbesondere wurden verschiedene Abbauraten für gut und weniger gut abbaubare Schadstoffe gewählt. Für die Modellierung wurde ein Zeitraum gewählt, der mit dem angenommenen Beginn des Schadstoffeintrags 1924 startet und im Jahre 2020 endet. Aus dem vorliegenden Bericht sind auf der Basis dieser Modellierung die folgenden Fahnenlängen ermittelt worden (s. Tabelle 8).

Tabelle 8: Szenarienmodellierung Fahnenlängen 2010 /1/

Szenario	Beschreibung	Fahnenlänge im Jahr 2020 für c = 100 µg/L
Szenario 001:	Halbwertszeit 2 a (Leitparameter z.B.: Inden, Indan, Benzo[b]furan, Toluol, Ethylbenzol)	ca. 600 m
Szenario 002:	wie Szenario 001, zusätzliche zweite Quelle im Abstrom	ca. 700 m
Szenario 003:	wie Szenario 002, <u>aber</u> Halbwertszeit 1 a (Leitparameter: z.B. Benzo[b]thiophen, Alkylphenole)	ca. 500 m
Szenario 004:	wie Szenario 002, <u>aber</u> Halbwertszeit 0,5 a (Leitparameter: z.B. Naphthalin, Methylnaphthaline, 4-Methylphenol)	ca. 400 m

Gemäß dieser Auswertung sind für die Stoffe, die am schlechtesten abbaubar sind, je nach Szenario Fahnenlängen von 600 bzw. 700 m auszugehen. Am Standort nachgewiesen wurde bisher eine Fahnenlänge von 400 bis 500 m, wobei deren Spitze bisher noch nicht ermittelt werden konnte. Im Vergleich zu den in Tabelle 6 enthaltenen Fahnenlängen ist bereits feststellbar, dass sehr große Unterschiede bestehen. Um diese klären zu können, ist die Prüfung der für den Nachweis der Wirksamkeit von NA-Prozessen erforderlichen Voraussetzungen (s. Kapitel 2, Schritt II, zu a)) notwendig.

Als Alternative zu dem aufgezeigten Modellansatz mit PCGEOFIM wird auf der Basis eines einfachen ein-dimensionalen Ansatzes die aktuelle Fahnenausbreitung berechnet und als Soll-Ist-Vergleich mit den tatsächlichen Messwerten verglichen. Dazu werden aus den in Tabelle 8 aufgelisteten Halbwertszeiten die MNA-Abbauraten für einen Abbau 1. Ordnung ermittelt.

Es gilt die Gleichung (2) für den biologischen Abbau 1. Ordnung:

$$C_t = C_0 \cdot e^{-k \cdot t} \quad (2)$$

mit:

- t Zeit, die für den mikrobiellen Abbau einer Ausgangskonzentration (C_0) auf eine Endkonzentration (C_t) erforderlich ist, in d
- k mikrobielle Abbauraten 1. Ordnung in d^{-1} (verwendet wurden die Abbauraten aus dem vorangegangenen FE-Vorhaben)

Auf der Grundlage der Zeit aus Gl. (1) erfolgt die Ermittlung der auf die Porenwassergeschwindigkeit (v_a) bezogenen Fahnenlänge L_R mit Hilfe der aus Gl. (1) ermittelten mikrobiellen Abbaureisezeit (t).

$$L_R = v_a \cdot t \quad (1)$$

mit:

- L_R Fahnenlänge bzw. Abstand zwischen zwei Punkten im Gelände in m
- v_a Porenwassergeschwindigkeit in m/d bzw. m/a

Für den folgenden Soll-Ist-Vergleich wurde eine Porenwassergeschwindigkeit von 0,22 m/d verwendet, die in der Größenordnung des durchgeführten Tracerversuches (s. Kapitel 4.2) ermittelt wurde. Die Messstelle GWM 29/10MP repräsentiert in diesem Fall die Schadstoffquelle. Ausgehend von dieser Messstelle wurden die drei abstromigen Messstellen GWM 20/05MP, GWM 13/01MP und GWM 30/10MP genutzt, die in einem Abstand von ca. 50, 120 bzw. 180 m positioniert sind. Zur Berechnung der Konzentration in den Messstellen wurden

die beiden Gleichungen (1) und (2) herangezogen. Das Ergebnis wird in der Tabelle 9 im Vergleich zu den im Herbst 2010 tatsächlich gemessenen Werten dargestellt. Folgendes ist daraus ableitbar:

1. Vergleich GWM 29/10MP (Quelle) und GWM 20/05MP:

- Im Vergleich zur GWM 20/05MP werden in der GWM 29/10MP geringere Konzentrationen analysiert (dabei wurde eine analytische Unsicherheit von bis zu $\pm 30\%$ berücksichtigt).
- Die teilweise hohen Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Konzentrationen weisen auf die Verwendung von nicht belastbaren mikrobiellen Abbauraten bzw. außerhalb des Grundwasserströmungspfades liegende Grundwassermessstellen hin.

2. Vergleich GWM 20/05MP, GWM 13/01MP und GWM 30/10MP:

- Der Vergleich der gemessenen Konzentrationsverläufe mit den berechneten deutet darauf hin, dass die GWM 20/05MP, GWM 13/01MP und GWM 30/10MP praktisch nicht in einem Grundwasserströmungspfad liegen.

Die damit offengelegten Probleme können nur im Zusammenhang mit den Ergebnissen der im Rahmen des Labor- und Feldversuchs ermittelten mikrobiellen Abbauraten geklärt werden (s. Kapitel 4.3).

Tabelle 9: Soll-Ist-Vergleich Schadstoffkonzentration bei einer Abstandsgeschwindigkeit $v_a = 0,22$ m/d

	Quelle		Abstrom ca. 50 m		Abstrom ca. 120 m		Abstrom ca. 180 m	
	Messdaten	berechnet	Messdaten	berechnet	Messdaten	berechnet	Messdaten	
	GWM 29/10MP	t = 227 d	GWM 20/05MP	t = 545 d	GWM 13/01MP	t = 818 d	GWM 30/10MP	
	[µg/L]							
Benzol	1,8	1,5	1,6	1,1	0,5	0,8	2,1	
Toluol	29,0	23,4	47,0	17,3	0,5	13,3	0,5	
Ethylbenzol	71,0	57,2	93,0	42,3	7,8	32,7	15,0	
o-Xylol	43,0	34,7	60,0	25,6	2,0	19,8	1,3	
m,p-Xylol	73,0	47,4	80,0	25,9	1,3	15,4	1,5	
Summe BTEX	217,8	162,7	281,6	111,2	12,1	81,2	20,4	
Naphthalin	930,0	392,7	490,0	117,4	2,6	41,6	0,6	
1-Methylnaphthalin	150,0	63,3	54,0	18,9	0,2	6,7	0,1	
2-Methylnaphthalin	140,0	59,1	3,4	17,7	14,0	6,3	n.n.	
Acenaphthen	88,0	70,9	57,0	52,4	19,0	40,5	11,0	
Fluoren	49,0	20,7	1,1	6,2	5,5	2,2	0,7	
Phenanthren	36,0	29,0	1,8	21,5	2,6	16,6	0,2	
Summe ausgewählter PAK	1.159,1	513,3	617,1	197,4	38,4	100,8	18,6	

	Quelle		Abstrom ca. 50 m		Abstrom ca. 120 m		Abstrom ca. 180 m	
	Messdaten	berechnet	Messdaten	berechnet	Messdaten	berechnet	Messdaten	
	GWM 29/10MP	t = 227 d	GWM 20/05MP	t = 545 d	GWM 13/01MP	t = 818 d	GWM 30/10MP	
	[µg/L]							
Indan	1.400,0	1.128,5	2.200,0	834,4	560,0	643,9	650,0	
Inden	20,0	16,1	24,0	11,9	8,7	9,2	10,0	
Benzo(b)thiophen	20,0	13,0	25,0	7,1	8,8	4,2	10,0	
2-Methyl-benzofuran	40,0	32,2	26,0	23,8	221,0	18,4	160,0	

Das neben den mikrobiellen Abbauraten auch die Porenwassergeschwindigkeit einen wesentlichen Einfluss auf die Schadstoffausbreitung hat, verdeutlicht die folgende Sensitivitätsanalyse. Dazu wurden die Messergebnisse einer Messstelle im Quellbereich (GWM 29/10MP) herangezogen und die theoretischen Fahnenlängen einzelner Parameter bis zum Erreichen einer Konzentration von 100 µg/L ermittelt. Dabei wurde die Porenwassergeschwindigkeit zwischen 0,1 m/d und 0,35 m/d (entspricht 36,5 m/a bzw. 128 m/a) variiert. Die Abbildung 4 verdeutlicht das Ergebnis.

Wie zu erkennen ist, hat die Porenwassergeschwindigkeit neben der Abbauraten einen wesentlichen Einfluss auf Ausbreitung der Schadstoffe im Aquifer. In diesem Fall bewegt sich z. B. die Fahnenlänge (100 µg/L) für den Schadstoff Indan (Halbwertszeit 2 a) hier zwischen 280 und fast 1.000 m.

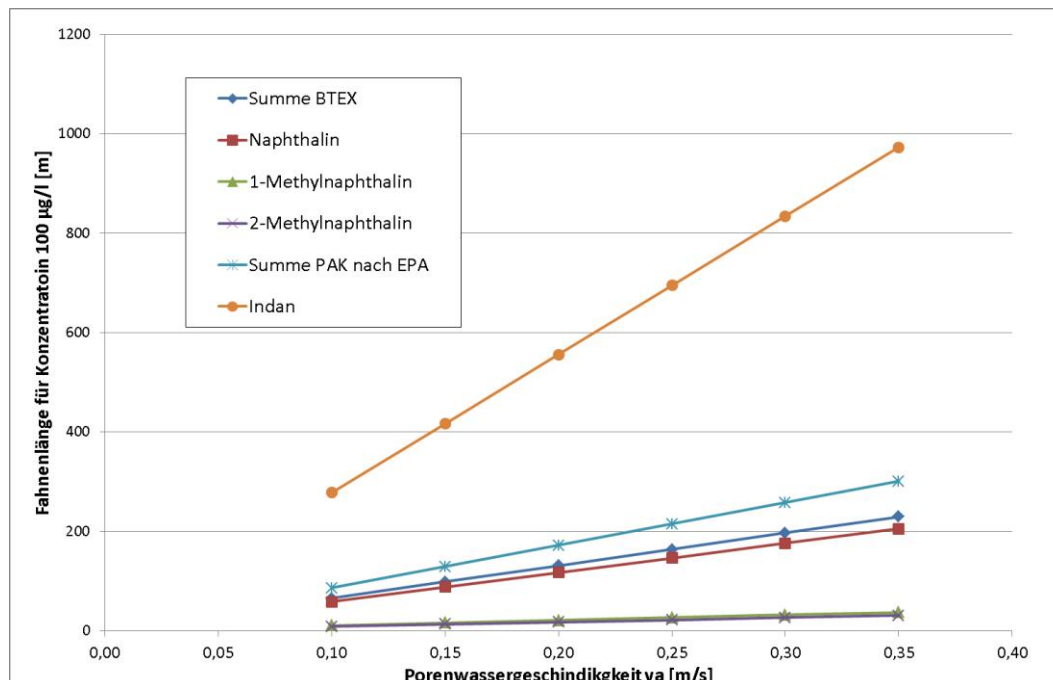


Abbildung 4: Sensitivitätsanalyse Porenwassergeschwindigkeit

3.5 Defizitanalyse

Die bisherigen MNA-Untersuchungen am Standort Imprägnierwerk Wülknitz beinhalteten zusammenfassend folgende Arbeitsschwerpunkte:

1. Felduntersuchungen:

- Verdichtung des geologischen und hydraulischen Standortmodells
- Eingrenzung der Quelle und der Fahne
- Untersuchungen zur Fahnenentwicklung (örtlich und zeitlich)

2. Laboruntersuchungen:

- qualitativer Nachweis des Abbaus der Kontaminanten
- Bestimmung von Abbauraten für die Kontaminanten

3. Datenauswertung:

- Prüfung der Monitoringdaten hinsichtlich Fahnenausbreitung
- Festlegung von prioritären Schadstoffen
- Aufbau eines Grundwasserströmungs- und Transportmodells
- Bestimmung von Schadstofffrachten an Kontrollebenen
- Prognose der Fahnenentwicklung
- Festlegung eines Überwachungskonzeptes hinsichtlich der NA-Prozesse

Als Ergebnis wurde herausgearbeitet, dass der Standort grundsätzlich für MNA geeignet ist /1/. Diese Einschätzung beruht auf den folgenden Punkten:

- abgeschlossene Sanierung der ungesättigten Bodenzone
- qualitativer und quantitativer Nachweis der Schadstoffminderungsprozesse erbracht
- Frachtberechnung an Kontrollebenen ergab, dass die Schadstoffminderung überwiegt
- Fahne wird trotz Unsicherheiten der tatsächlichen Länge als stabil eingestuft

Darauf aufbauend wurden Empfehlungen für die Implementierung von MNA am Standort erarbeitet /1/. Für das Monitoring wurde das Parameterspektrum (20 prioritäre Schadstoffe) überarbeitet, das neben den NA-relevanten Parametern zu ermitteln ist. Es wurde vorgeschlagen, bei einem jährlichen Monitoring zu bleiben. Unter der Voraussetzung, dass ein abgesicherter Datenpool vorliegt, könnte der Beprobungsrhythmus später reduziert werden. Vorgaben als Soll-Ist-Vergleich bezüglich der Schadstoffentwicklung im Sinne der Überwachung der Nachhaltigkeit der Prozesse wurden an dieser Stelle nicht gemacht.

Ferner wurde vorgeschlagen, das Messnetz auszubauen, um

1. die Schadstofffrachten über Kontrollebenen ermitteln zu können und
2. die bei der Modellierung abgeleiteten Fahnenlängen der Leitparameter zu prüfen.

Die modellgestützte Prognose hatte ergeben, dass sich die Schadstoffe möglicherweise weiter als bisher bekannt ausgebreitet haben.

Weiterhin wurden die folgenden Defizite genannt:

- Fahngeometrie und Fahnausbreitung noch nicht vollständig aufgeklärt
- Kenntnisdefizite hinsichtlich des Migrations- und Abbauverhaltens von Metaboliten
- Kenntnisdefizite hinsichtlich des Langzeitverhaltens der Schadstoffquelle
- Defizite in der toxikologischen Bewertung einiger Leitsubstanzen.

Eine Umsetzung des MNA-Konzeptes ist bisher nicht erfolgt.

Hinsichtlich der genannten Defizite wurde bisher lediglich punktuell das Messnetz erweitert. Aktuell findet eine Fortführung des seit 2004 jährlich stattfindenden Altlastenmonitorings zur Überwachung des Sanierungserfolges bzw. zur Nachsorge am Standort Imprägnierwerk Wülknitz statt.

Das aktuelle Monitoring, das im Rahmen dieses Berichtes berücksichtigt wird, fand im Herbst 2013 statt /9/. Seit 2007 werden PAK und NSO-Heterozyklen gemäß Empfehlungen des KORA-Forschungsverbundes berücksichtigt. Ferner werden auch die Milieuparameter mit erfasst. Zusätzlich erfolgt bei Bedarf eine Prüfung ausgewählter Grundwassermessstellen hinsichtlich ihrer Funktionsfähigkeit (Kamerabefahrung und geophysikalische Messungen zur Ausbaukontrolle etc.).

Die Daten werden bezüglich der hydrogeologischen Situation (Grundwasserdynamik) und deren Einfluss auf die Schadstoffverteilung im Aquifer ausgewertet. Die Grundwasserbeschaffenheit wird anhand der räumlichen Verteilung ausgewählter Schadstoffe beurteilt. Zusätzlich erfolgt eine messstellenbezogene zeitliche Auswertung als Ganglinien bezogen auf die Zeit. Eine statistische Betrachtung wie in der Konzepterarbeitung vorgeschlagen, wurde nicht umgesetzt.

4 Untersuchungen im Rahmen des FuE-Vorhabens

Ergänzend zu den bereits durchgeführten Untersuchungen am Standort Wülknitz wurden im Rahmen dieses Projektes die folgenden Leistungen realisiert:

- Quelltermbestimmung gemäß /10/
- Untersuchungen zur Parametrisierung der hydraulischen Standortbedingungen
- Durchführung und Auswertung eines ENA-Versuches im Feld und Laborbereich als Grundlage für eine Rückfalloption

4.1 Quelltermbestimmung

Zur Bestimmung des Austragsverhaltens der Schadstoffe aus der Quelle wurde ein intermittierend betriebener Säulenversuch (IBSV) gemäß /10/ von der BGD Boden- und Grundwasserlabor GmbH durchgeführt. Dazu wurde ein Bohrpunkt zwischen den Grundwassermessstellen GWM 17/03 und GWM 29/10 ausgewählt (s. Anlage 1). Gemäß vorliegenden Erkundungsergebnissen befindet sich die Bohrung im Quellbereich der Kontamination. Für die Laborversuche wurden die Kernproben als Edelstahlliner aus dem oberen (6 bis 9 m u. GOK) und dem mittleren (15 bis 18 m u. GOK) GWL-Bereich entnommen. Für die Durchführung der intermittierend betriebenen Säulenversuche wurde als Infiltrat nicht belastetes Grundwasser aus der im Zustrom positionierten Messstelle GWM 23/05MP verwendet.

4.1.1 Durchführung des Laborversuchs

Von den vorliegenden Linerkernproben wurde der organoleptisch auffälligste (Teufenbereich von 16,0 m–17,0 m) ausgewählt und in die IBSV-Anlage eingebaut.

Entsprechend der Zielstellung erfolgte die Durchführung des intermittierend betriebenen Säulenversuches (IBSV) bei ca. 10 °C für die Ermittlung des Quellterms unter den folgenden Bedingungen /10/:

- Aufbau der Versuchsanlage komplett aus Edelstahl (Leitungen, Pumpe, Liner, Deckel)
- Verwendung von nicht bzw. gering kontaminiertem Wasser als Infiltrat und Verwendung einer Linerkernprobe mit kontaminiertem Substrat
- Einstau der Linerkernprobe mit dem Infiltrat von unten nach oben mit einer Geschwindigkeit von ca. einem Porenvolumen/Tag (volle Wassersättigung)
- Stehenlassen der Versuchsanlage über 24 Stunden
- Austausch eines Porenvolumens des Versuchsreaktors mit dem Infiltrat von unten nach oben mit einer Geschwindigkeit von ca. einem Porenvolumen/Tag
- Diskontinuierliche Messung der Leitparameter im Ablauf des Versuchsreaktors
- Zur Vermeidung von Verlusten an Schadstoffen wurde das aus dem Versuchsreaktor ausströmende Porenwasser in einem gasdichten Beutel gesammelt, aus dem eine Teilprobe in vorgekühlte Probengefäße abgefüllt wurde
- Wiederholung der Austausch- und Stillstandsphasen, bis 10 Porenvolumen ausgetauscht und 10 Proben zur Analyse entnommen wurden
- Nach Abschluss der Elution mit Grundwasser wurden mit den gleichen Stillstandszeiten 3 Porenvolumen mit Methanol und anschließend wiederum 2 Porenvolumen mit Grundwasser ausgetauscht und analysiert.
- Durchführung eines Tracerversuchs zur Ermittlung der hydraulisch wirksamen Porosität
- Ermittlung des hydraulischen Durchlässigkeitskoeffizienten nach DARCY während des Tracerversuchs
- Abschließend wurde der Liner geöffnet und fotografisch dokumentiert. Das im Liner enthaltene Substrat war homogen und kann als gut durchlässig eingestuft werden.

4.1.2 Ergebnisse

Der im IBSV verwendete Liner wies eine Trockenrohichte von 1,68 g/cm³ und damit eine Gesamtporosität von 0,365 auf. Der k_f -Wert wurde mit $4 \cdot 10^{-5}$ m/s bestimmt. Das Austragsverhalten der Schadstoffe verdeutlicht Abbildung 5 und lässt sich wie folgt zusammenfassen:

- Im Eluat konnten Naphthalin, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthen, Indan, 1-Indanon, 2-Methylchinolin und Dibenzofuran nachgewiesen werden.
- Acenaphthen stellte die Schadstoffkomponente mit den höchsten Eluatkonzentrationen dar.

Im ersten ausgetauschten Porenvolumen (APV) wurden durchgehend geringere Schadstoffkonzentrationen an PAK bestimmt als im 2. APV. Im 2. APV wurden die Maximalwerte aller Schadstoffe festgestellt. Eine Erklärung für den Verlauf der Elutionsfunktionen besteht in der Möglichkeit inhomogener Schadstoffverteilungen im Linerkern. Bestehen starke Inhomogenitäten, muss, um den gesamten Linerkern zu repräsentieren, mindestens ein gesamtes Porenvolumen ausgetauscht werden. Das genaue Porenvolumen des Liners kann aber erst nach dem Versuch bestimmt werden, daher wird für die Versuchsdurchführung ein Porenvolumen approximiert, das dann für die Planung und Durchführung des Säulenversuches benutzt wird. In diesem speziellen Fall wurde von einem zu geringen Porenvolumen ausgegangen, sodass ein ausgetauschtes Porenvolumen weniger Volumen als das tatsächliche Porenvolumen der Säule enthielt. Bei einer homogenen Schadstoffverteilung würde sich dies in der Elutionsfunktion nur unwesentlich bemerkbar machen. Im gegebenen Fall ist es jedoch naheliegend, dass die Schadstoffe im unteren Bereich des Linerkerns konzentriert vorlagen. Zum Versuchsabschluss wurde im 10. APV Acenaphthen mit einer Konzentration von 7,9 µg/L bestimmt.

Die Elutionsfunktionen spiegeln die geringe Wasserlöslichkeit der PAK wider. Die Schadstoffe werden nur langsam eluiert, was sich an den aushaltenden Stoffkonzentrationen belegen lässt. Besonders Acenaphthen und Fluoranthen zeigen vergleichsweise geringe Abnahmen (Abbildung 5 oben und Mitte). Im Gegensatz dazu verdeutlichen die Elutionsfunktionen der NSO-Heterozyklen eine abnehmende Tendenz (Abbildung 5 unten). Dies ist auf eine im Vergleich zu PAK höhere Wasserlöslichkeit zurückzuführen.

Um die im Liner nach Austausch von ca. 10 Porenvolumen verbliebenen Stoffmengen zu ermitteln, wurde der Liner nach Versuchsende mit 3 Porenvolumen Methanol und anschließend weiteren 2 Porenvolumen unkontaminiertem Grundwasser extrahiert. Aus den Massen- und Konzentrationswerten wurden die im Liner nach Versuchsende enthaltenen Gesamtstoffmengen (Boden n.V.) der Schadstoffe ermittelt. Dabei konnten NSO-Heterozyklen nicht analysiert werden, weil diese in den Methanolextrakten nicht bestimmbar sind.

Um die zu Versuchsbeginn in der Säule enthaltene Stoffmenge (Boden v. V.) zu ermitteln, wurde die während des Versuches eluierte Stoffmenge (Eluat) zu der nach Versuchsende am Substrat analysierten Stoffmenge (Boden n. V.) addiert (Tabelle 10). Es zeigte sich, dass die eluierten Stoffmengen vergleichsweise gering sind. Dieses Ergebnis spiegelt die niedrige Wasserlöslichkeit der Stoffe wider. Besonders Naphthalin und Phenanthren wurden nur zu 0,3 bzw. 0,1 Prozent eluiert.

Tabelle 10: Schadstoffmengen im Boden vor Versuch (v. V.) im Eluat und die daraus resultierende eluierte Stoffmenge in Prozent

Medium		Naphthalin	Acenaphthen	Fluoren	Phenanthren	Anthracen	Fluoranthen
Boden v.V. $S_{S,VR}$	[mg]	0,21	0,45	0,20	0,49	0,13	0,14
Eluat	[mg]	0,001	0,207	0,024	0,0005	0,001	0,004
Eluierte Stoffmenge [%]	[mg]	0,3	46	12	0,1	1,0	3

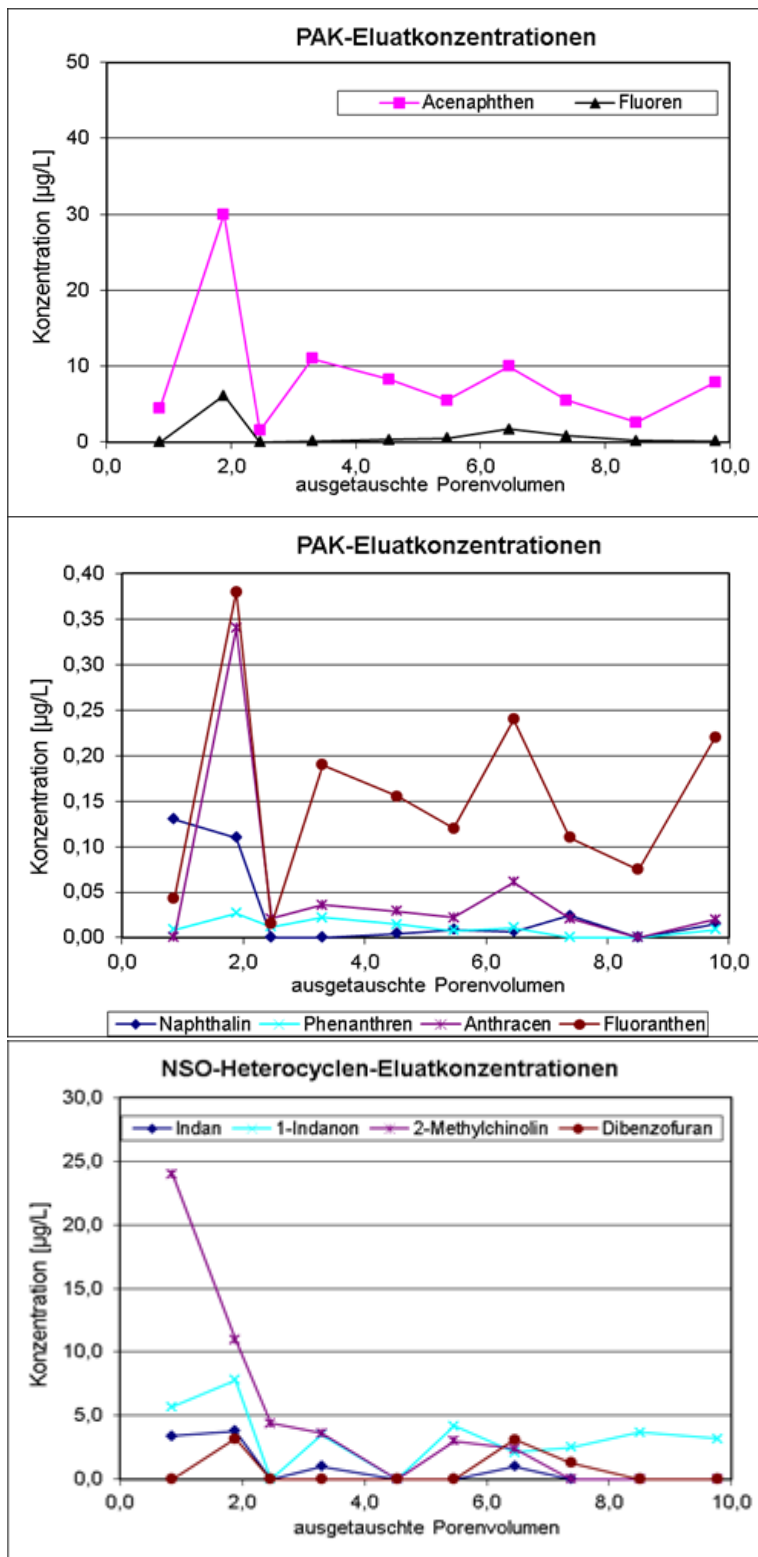


Abbildung 5: Verlauf der Schadstoffkonzentrationen, oben: Acenaphthen und Fluoren, Mitte: Naphthalin, Phenanthren, Anthracen und Fluoranthren, unten: Indan, 1-Indanon, 2-Methylchinolin und Dibenzofuran

Die Abschätzung der Elutionsraten erfolgte in Bezug auf die ausgetauschten Porenvolumen nach Formel (5). Die Abschätzung der Dauer des Schadstoffaustrages (Emission) in Bezug auf den verwendeten Versuchsreaktor wurde nach Formel (6) ebenfalls in Bezug auf die auszutauschenden Porenvolumen berechnet (Tabelle 11).

$$FE_S = \frac{SE_S}{m_{VR} \times APV} \quad (5)$$

mit:

- FE_S: Elutionsrate für den Schadstoff (S) [mg/(kg*PV)]
- SE_S: eluierte Stoffmenge an Schadstoff (S) [mg]
- APV: Anzahl ausgetauschter Porenvolumen [PV]
- m_{VR}: Feststofftrockenmasse im Versuchsreaktor [kg]

$$t_{E,VR} = \frac{S_{S,VR}}{m_{VR} \times FE_S} \quad (6)$$

mit:

- t_{E,VR}: Dauer der Schadstoffelution aus dem Reaktor [PV]
- FE_S: Elutionsrate für den Schadstoff (S) [mg/(kg*PV)]
- S_{S,VR}: im Reaktor enthaltene Schadstoffmenge des Schadstoffes (S) vor Elution [mg]
- m_{VR}: Feststofftrockenmasse im Versuchsreaktor [kg]

Tabelle 11: Elutionsraten und Elutionszeiten der Schadstoffe

Parameter		Naphthalin	Acenaphthen	Fluoren	Phenanthren	Anthracen	Fluoranthren
Elutionsrate FE _S	[µg/kg PV]	0,006	1,778	0,205	0,002	0,011	0,032
Stoffmenge v.V. S _{E,S}	[µg]	212	450	197	486	129	138
Trockenmasse m _{VR}	[kg]	11,92	11,92	11,92	11,92	11,92	11,92
Elutionszeit t _{E,VR}	[APV*]	3.076	21	81	18.655	970	357

* APV: ausgetauschte Porenvolumen

Dabei zeigte sich, dass Naphthalin und Phenanthren besonders langsam eluiert werden und als langfristige Schadstoffquelle fungieren. Acenaphthen und Fluoren zeigten vergleichsweise höhere Elutionsraten in der Größenordnung weniger als 100 Porenvolumen. Dieses Ergebnis ist auf die lineare Interpolation der Elutionsraten und die hohen Anfangskonzentrationen im Linerkern zurückzuführen. Die Elutionsraten für Anthracen und Fluoranthren liegen vermutlich ebenfalls im Bereich von über 100 Porenvolumen.

Aus dem durchgeführten Laborversuch ist abzuleiten, dass die Kontaminationsquelle noch Jahrzehnte wirken wird. Für Naphthalin wurde eine Elutionszeit von 3.076 ausgetauschten Porenvolumen (APV) ermittelt (s. Tabelle 11). Die daraus resultierende Elutionszeit in d ergibt sich wie folgt:

$$t_{E,t} = t_{E,APV} \cdot \frac{z}{v_a} \quad (7)$$

mit

$t_{E,t}$	Elutionszeit in Tagen bzw. Jahren
$t_{E,APV}$	Elutionszeit in ausgetauschten Porenvolumen
z	Länge der Kontaminationsquelle längs zur Grundwasserströmung
v_a	Porenwassergeschwindigkeit in m/d bzw. m/a
z/v_a	Zeit, die erforderlich ist, um ein Porenvolumen der Kontaminationsquelle in z-Richtung auszutauschen

Bei einer angenommenen Länge der Kontaminationsquelle von $z = 50$ m und einer Abstandsgeschwindigkeit von $v_a = 0,22$ m/d ergibt sich unter realen Randbedingungen für Naphthalin eine berechnete Elutionszeit von

$$t_{E,t} = 3.076 \cdot 50 / 0,22 \text{ a}$$

$$t_{E,t} = 1.915 \text{ a}$$

Dementsprechend ist von einer sehr langen Wirkzeit der Kontaminationsquelle von ca. 2.000 Jahren auszugehen. Dabei werden weitere NA-Prozesse, die erst nach einer zu ermittelnden Reduzierung der Quelltermkonzentration signifikant wirksam werden, nicht berücksichtigt.

4.2 Untersuchungen zur Parametrisierung der hydraulischen Standortbedingungen

Einer der wesentlichsten Parameter ist die hydraulisch wirksame Porosität, die im Rahmen eines im Feldbereich durchzuführenden Tracerversuchs zu ermitteln war. Nachfolgend werden ausgehend von der Planung des Versuchsfeldes und des Tracerversuchs dessen Ergebnisse und die daraus resultierenden Empfehlungen zusammengefasst.

4.2.1 Aufbau des Testfeldes, Parametrisierung der hydraulischen Randbedingungen

In der Abstromfahne wurde eine Feldversuchslänge installiert, um eine Parametrisierung der hydraulischen Standortbedingungen (z. B. hydraulische Parameter wie Abstandsgeschwindigkeit, hydraulisch wirksamer und nicht wirksamer Porenanteil) durchzuführen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen bilden die Grundlage für das Fahnen-Prognosemodell und die Planung des In-situ-Versuchs zur Stimulierung der natürlichen Schadstoffminderung (ENA).

Für das Testfeld wurde der Bereich der Grundwassermessstelle GWM 30/10MP ausgewählt (s. Anlage 1), wobei diese Messstelle für die Tracer- und Sulfatinfiltation (ENA-Versuch) vorgesehen wurde. In dem Abstrombereich wurden in zwei Kontrollebenen Messstellen zur Überwachung der Vorgänge installiert (s. Anlage 1 und Abbildung 6). Die Bestimmung der räumlichen Lage der Filterelemente dieser Messstellen erfolgte mo-

dellgestützt unter Verwendung geohydraulischer Kennwerte bzw. Parameter, die nach der Kalibrierung des geohydraulischen Modells erzielt wurden.

Auf der Grundlage eines geohydraulischen Strukturmodells wurde ein Strömungsmodell unter Anwendung des Programms Visual MODFLOW (2009) erstellt. Anzahl und Abstand der in den Kontrollebenen im Abstrombereich der GWM 30/10MP zu installierenden Grundwassermessstellen wurden mit Hilfe des Modells geplant. Für den ENA-Feldversuch mussten die Abstände zwischen der GWM 30/10MP und den GWM der Kontrollebenen so festgelegt werden, dass die Fließzeiten zwischen Infiltrationspunkt (GWM 30/10MP) und den Messstellen in den Kontrollebenen so groß sind, dass ein signifikanter Abbau, der größer als der Probenahme- und Analysenfehler sein muss, nachgewiesen werden kann. In erster Näherung wurden die Abbauraten verwendet, die im Rahmen des FuE-Projektes „Konzeption zur Überwachung der natürlichen Selbstreinigung (MNA) am Standort Wülknitz“ (2011) /1/ ermittelt wurden.

Die Installation der Grundwassermessstellen erfolgte unter Verwendung der Sonic Drill-Technik. Alle Messstellen wurden in 2"-HDPE ohne Ringraumverfüllung ausgebaut. Der Filterbereich wurde so gewählt (15 m bis 19 m u. GOK), dass dieser dem der Infiltrationsmessstelle GWM 30/10MP entsprach. Der Ausbau des Tracer-versuchsfeldes ist in Abbildung 6 dargestellt. Das Messnetz, das zunächst aus fünf Messstellen je Kontrollebene bestand, wurde den Anforderungen entsprechend im Laufe des Projektes erweitert.

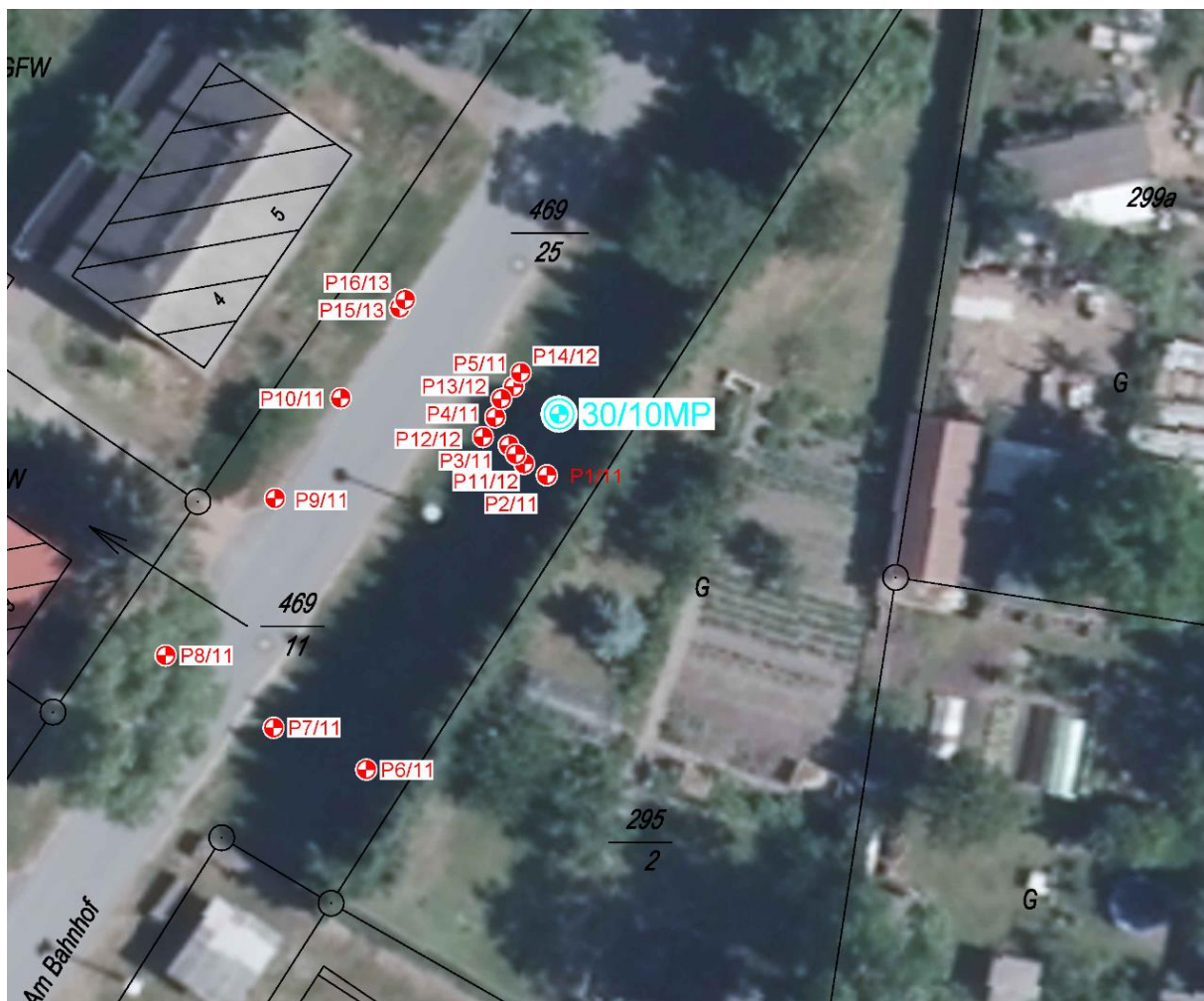


Abbildung 6: Position des Infiltrationsbrunnens GWM 30/10MP und der Kontrollebenen 1 und 2

4.2.2 Tracerversuche

Zur Ermittlung der hydraulischen Parameter wurden insgesamt drei Tracerversuche durchgeführt. Im Folgenden werden die Durchführung und die Ergebnisse zusammenfassend dargestellt. Die Details sind der Publikation /14/ zu entnehmen. Die Tracerversuche wurden jeweils modellgestützt geplant und ausgewertet. Verwendet wurde dabei der Doppelporositätsansatz.

Zunächst wurde der Tracerversuch im natürlichen Strömungsfeld durchgeführt, wobei der Tracer (Bromid) als Impulsfunktion infiltriert wurde. Aufgrund der Tatsache, dass die zuvor formulierten Erwartungswerte nicht erreicht wurden und der Tracerversuch nicht erfolgreich ausgewertet werden konnte, wurden umfangreiche Untersuchungen (u. a. Kamerabefahrung der Messstelle, Pumpversuch, Überprüfung des großräumigen Fließregimes, Tracerverdünnungsversuch mit neu entwickelter Technik in der Infiltrationsmessstelle ⇒ Ermittlung der Durchströmung des Filterbereiches) zur Ermittlung der Ursachen durchgeführt.

Zusammenfassend konnte schließlich festgestellt werden, dass die GWM 30/10MP prinzipiell für die Durchführung des Tracerversuches geeignet war. Das Testfeld befand sich jedoch in einem Gebiet mit sehr geringer Grundwasserströmungsgeschwindigkeit. Die Vertikalströmung in der GWM 30/10MP war wesentlich größer als deren horizontale Durchströmung. Untersuchungen in Wülknitz mit dem PHREALOG-System im Rahmen des KORA-Vorhabens, die zwar nicht im Testfeld, aber teilweise ebenfalls in Bereichen mit geringem hydraulischem Gradienten durchgeführt wurden, hatten ein ähnliches Verhalten hinsichtlich des örtlichen Fließregimes gezeigt /6/.

Weiterhin wurde auf der Grundlage des Pumpversuches festgestellt, dass die bisher auf der Grundlage von Hydroisohypsenplänen ermittelte Grundwasserströmungsrichtung von NE nach SW im Bereich des Testfeldes nicht gilt. Es wurde eine Grundwasserströmungsrichtung von E nach W detektiert. Dieses Ergebnis hatten die zu Beginn des Projektes vorliegenden Erkenntnisse zur Grundwasserhydraulik nicht erwarten lassen. Dementsprechend wurden zwischen den Messstellen der ersten Kontrollebene weitere Messstellen installiert, so dass deren Abstand von 2 auf 1 m verringert wurde (P12 bis P14 in Abbildung 6).

Weil auch während des 2. Tracerversuches der Tracer nicht in der 1. oder 2. Kontrollebene nachgewiesen wurde, erfolgte schließlich der 3. Versuch bei einer geringfügig erzwungenen Grundwasserströmung. Um eine Überschneidung mit dem Bromid aus den vorangegangenen Tracerversuchen zu vermeiden, wurde in diesem Fall alternativ Uranin eingesetzt. Der Tracerversuch wurde als Sprungantwortfunktion durch eine zeitlich begrenzte Infiltration von Uranin in die GWM 30/10MP mit einer Infiltrationsrate von 3,5 l/min umgesetzt. Die Durchführung war schließlich erfolgreich. Abbildung 7 verdeutlicht den Verlauf des Tracerdurchbruchs an der Kontrollebene 1 nach ca. 37 Tagen. Nachweisbar war der Tracer an den Messstellen P13, P5 und P14, wobei das Uranin nach ca. fünf Tagen als erstes an der P14 mit ca. 23 µg/l analysiert wurde. Ein deutlicher Konzentrationsanstieg war ab dem 10. Tag erkennbar und das Maximum wurde an der Messstelle P14 nach 14 Tagen und an P5 und P13 nach 15 Tagen erreicht.

An den drei Messstellen war ein relativ langes Tailing zu beobachten. Besonders ausgeprägt war dies für die Messstelle P5. Dies deutet auf eine sehr geringe Grundwasserfließgeschwindigkeit mit geringfügigen Richtungsänderungen in diesem Bereich hin.

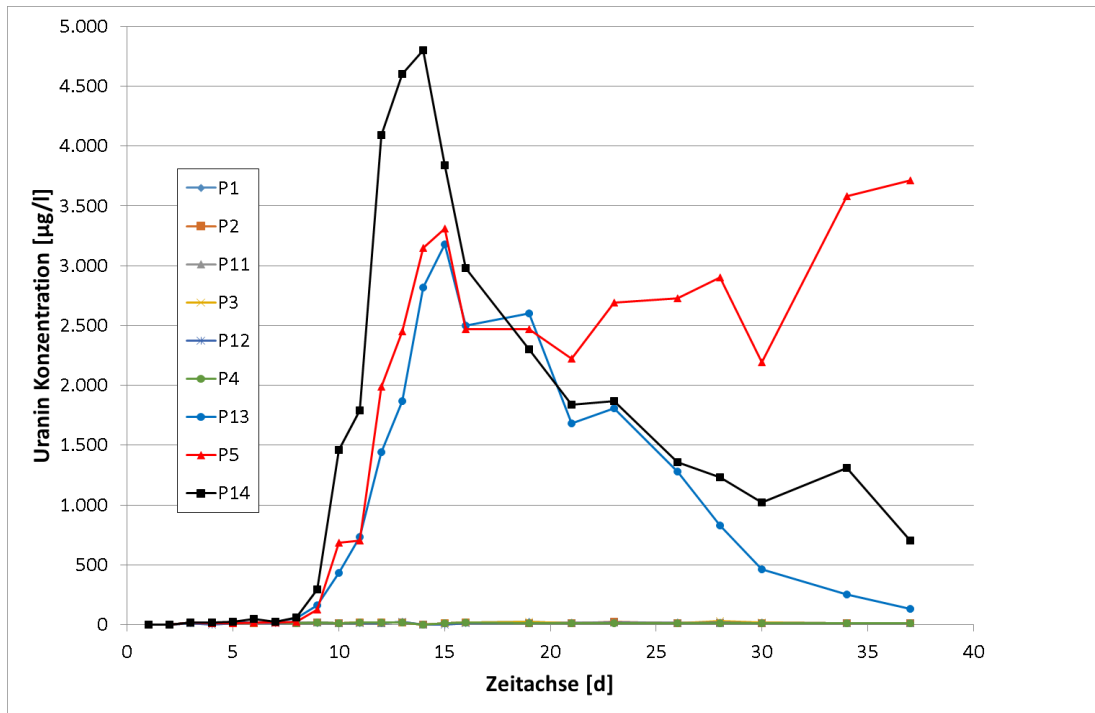


Abbildung 7: Uranin-Konzentration in der KE 1 in Abhängigkeit von der Zeit

Die Abbildung 9 verdeutlicht die beobachtete Fließrichtung des Tracers (blaue Pfeile) im Vergleich zur großräumigen Grundwasserfließrichtung (roter Pfeil). Gemäß Modellierung sollte der Tracer nach Südwesten transportiert und zuerst in der Messstelle P12 nachgewiesen werden. Demgegenüber wurde durch den Tracerversuch eine Fließrichtung ermittelt, die nach Westen bzw. nach Nordwesten gerichtet ist (s. Abbildung 9). Der Tracer wurde zunächst in P14 und anschließend in P5 und P13 analysiert. Weil das zu dem Zeitpunkt bestehende Messnetz den nordwestlichen Abstrombereich in der 2. KE nicht mehr erfasste, wurden in dem vermuteten Bereich direct push-Sondierungen durchgeführt (s. Abbildung 8 und Abbildung 9). Anhand der Traceranalysen wurde so der Tracerdurchgang nachgewiesen. Der Tracerdurchgang verläuft somit nördlich von P10/11 durch die Sondierung B3, im oberen Teil des verfilterten Bereichs der Infiltration und Kontrollebenen. Anschließend wurden in diesem Bereich die Messstellen P15/13 und P16/13 errichtet (s. Abbildung 6).

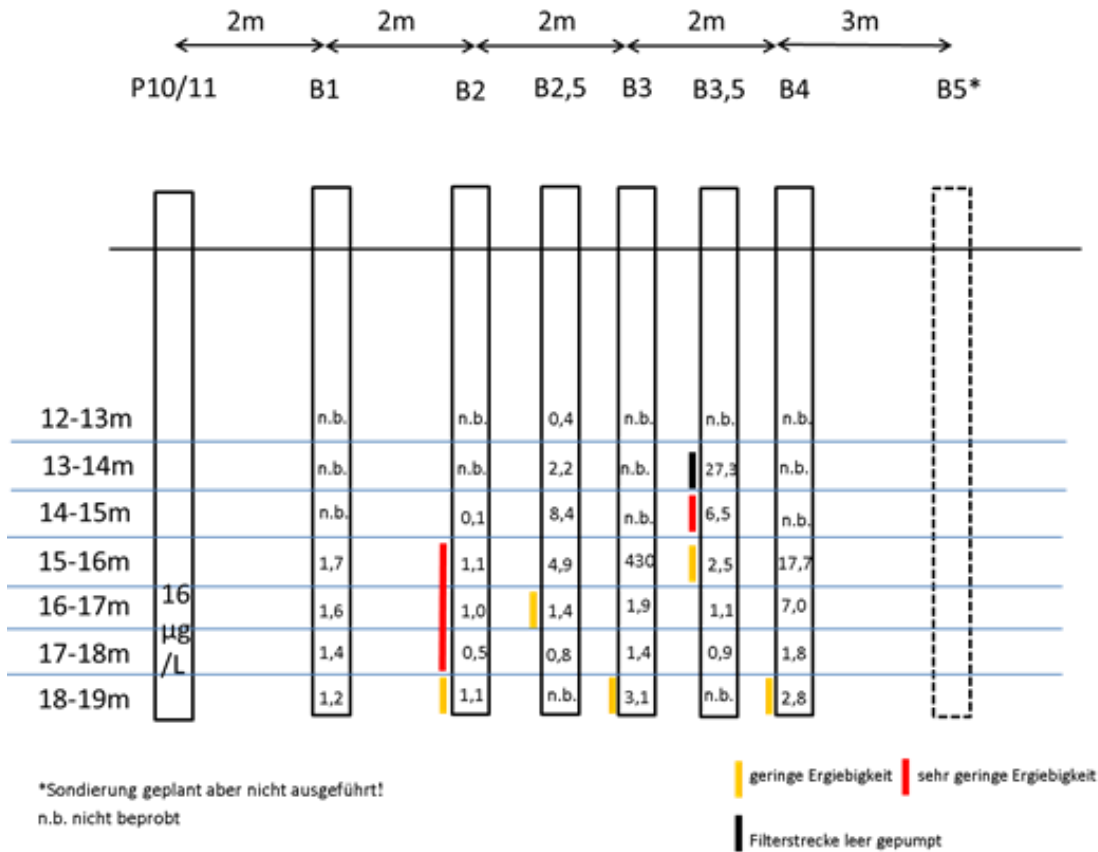


Abbildung 8: Ergebnis des mittels direct push ermittelten Tracerdurchgangs an der zweiten Kontroll-ebene, Konzentrationsangaben in µg/L

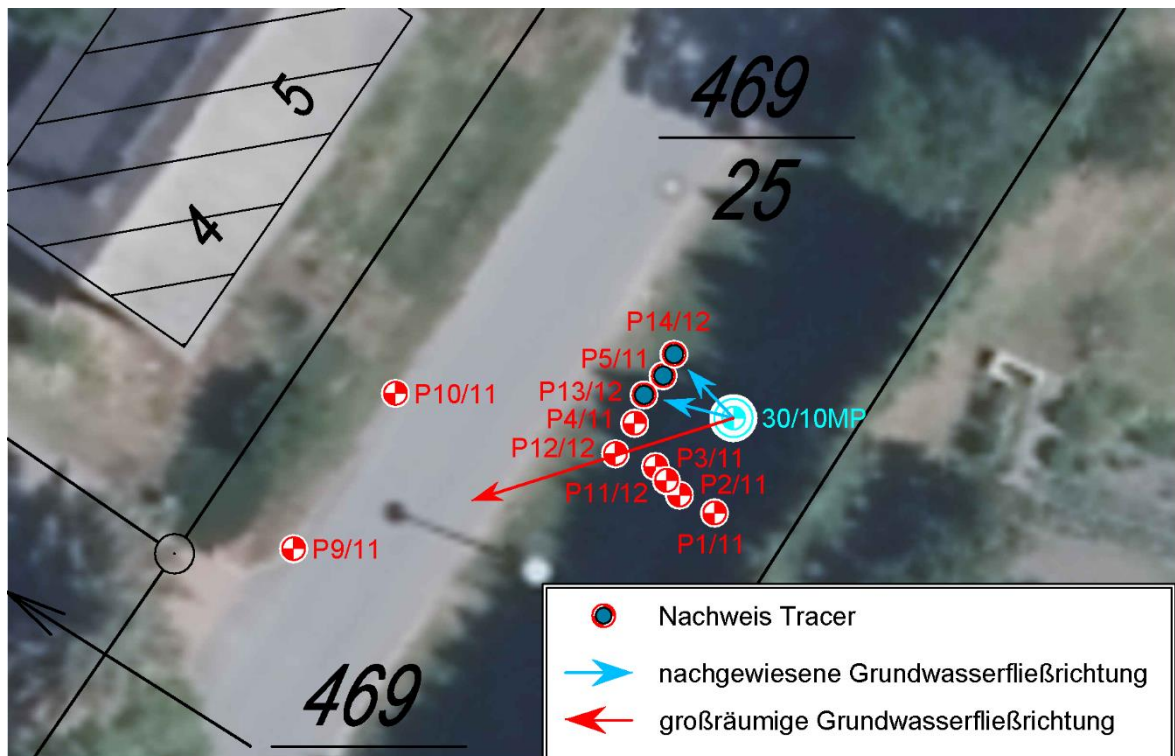


Abbildung 9: Grundwasserfließrichtung im Bereich des Testfeldes

Aus den Durchgangskurven des Tracers lassen sich prinzipiell die folgenden Abstandsgeschwindigkeiten ermitteln:

- maximale Abstandsgeschwindigkeit ($v_{a \max}$), ergibt sich aus dem ersten Auftreten des Tracers (t_{\min})
- mittlere Abstandsgeschwindigkeit (v_a), ergibt sich aus der Auswertung der gesamten Tracerdurchbruchskurve nach NITSCHKE

Der Tabelle 12 sind die aus den Durchbruchskurven so ermittelten Abstandsgeschwindigkeiten zu entnehmen.

Tabelle 12: Aus den Tracerdurchbruchskurven ermittelte Abstandsgeschwindigkeiten

	P14	P5	P13
t_{\min}	5 d	8 d	7 d
t_{\max}	14 d	15 d	15 d
$v_{a \max}$	0,575 m/d	0,338 m/d	0,517 m/d
v_a	0,205 m/d	0,180 m/d	0,241 m/d

Entsprechend des oben dargestellten marginalen Einflusses der zeitlich begrenzten Infiltration von Grundwasser in die GWMS 30/10MP und der dabei erzielten Beeinflussung der Grundwasserströmung sind die Porenwassergeschwindigkeiten als real zu werten.

Der Vergleich mit den Erwartungswerten aus dem Modell zeigte, dass der Tracer nicht bereits nach zwei bis drei Tagen die erste KE erreichte, sondern erst nach acht Tagen.

Versucht man mittels einer analytischen Lösung, die von einem klassischen Dirac-Impuls als Startbedingung ausgeht, eine Anpassung an die Durchbruchskurven von P5 und P15 zu erzielen, so erhält man folgende Ergebnisse:

- hydraulisch wirksame Porosität: 0,30
- longitudinale Dispersivität: 0,6 m
- transversale Dispersivität 0,12 m
- mittlere Abstandsgeschwindigkeit: 0,07 m/d

Die für die kurze Fließstrecke sehr hohe longitudinale Dispersivität ist mit der Art der Tracerinfiltration und der Heterogenität des Untergrunds zu begründen. Interessant ist aber, dass die so gefundene Parameterkombination die an der GWMS P15/12 beobachtete Durchbruchskurve in grober Näherung abbildet (s. Abbildung 10). Die beiden letzten Uraninkonzentrationen verdeutlichen den Einfluss der bei sehr geringer Grundwasserströmungsgeschwindigkeit wechselnden Grundwasserfließrichtungen. Innerhalb von fünf Tagen stieg die Konzentration von 418 µg/L auf 1.440 µg/L an.

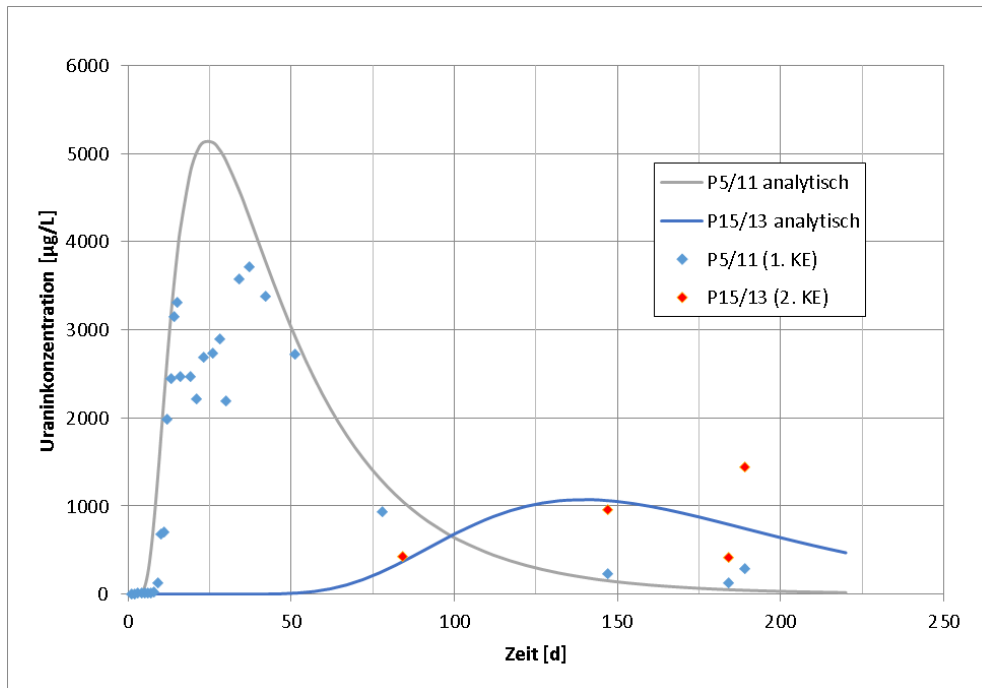


Abbildung 10: Durchbruchkurven an P5/11 (1. KE) und P15/13 (2. KE) sowie die Näherung mittels analytischer Verfahren

Anhand der dargestellten Überlegungen wurde davon ausgegangen, dass die Auswertemethodik der Summenkurve die mittlere Abstandsgeschwindigkeit überschätzt. Aufgrund der groben Näherung der analytischen Gleichung an die Durchbruchkurven von P5/11 und P15/13 wurde ferner davon ausgegangen, dass die mittlere Abstandsgeschwindigkeit unter den zum Zeitpunkt des Tracerversuchs gegebenen Randbedingungen eher im Bereich von 0,1 m/d lag.

Der Vergleich zwischen den Abstandsgeschwindigkeiten aus der modellgestützten Planung mit den ermittelten ergab:

Erwartungswert aus Modell: 0,27 m/d bis 1,9 m/d

Auswertung des Tracerversuchs:

- 1. Auswertung nach NITSCHKE 0,18 m/d bis 0,24 m/d
- 2. analytische Auswertung ca. 0,1 m/d

Zusammenfassend werden aus der Durchführung der Tracerversuche folgende Schlussfolgerungen gezogen:

- Der durchgeführte Tracerversuch mit marginal erzwungener Grundwasserströmung ist im Sinne der Zielstellung der Untersuchungen vollständig auswertbar. Dementsprechend können nach Abschluss des Tracerversuches auch die Anteile der hydraulisch wirksamen und hydraulisch gering wirksamen Porosität, die Austauschrate zwischen beiden Porositätsanteilen und die hydrodynamische Dispersivität ermittelt werden.
- Voraussetzungen für die im Feldbereich durchzuführenden Tracerversuche:
 - detailliertes geohydraulisches Strukturmodell
 - modellgestützte Planung von im Bogen um eine GWMS angeordneten Kontrollebenen mit in einem Abstand von ca. 1 m voneinander installierten Messstellen

- Filteranordnung der Kontrollmessstellen im selben geohydraulischen Horizont, in dem auch die GWMS verfiltert ist
- Prüfung der hydraulischen Bedingungen in der GWMS
- modellgestützte Planung, Begleitung und Auswertung eines mehrstufigen Pumpversuches
- modellgestützte Planung, Begleitung und Auswertung des Tracerversuches mit abgepacktem Filterbereich und ggf. erzwungener Strömung
- Entnahme und Analyse von Mischproben aus den Kontrollmessstellen
- für die Darstellung von Hydroisohypsen dürfen nur GWMS verwendet werden, deren Filterbereich im selben geohydraulischen Horizont ausgebaut ist

Bei der oben benannten Entnahme von Mischproben aus den Kontrollmessstellen ist stets der Einfluss der Probennahme auf Veränderungen der Grundwasserströmungsbedingungen zu beachten. Ist die Grundwasserströmung (wie in Wülknitz) sehr gering, so ist eine integrale Grundwasserprobennahme nicht durchführbar, weil dadurch die reale Grundwasserströmung verändert und die aus den Tracerversuchsdaten ermittelten Parameter nicht den realen Bedingungen entsprechen würden.

Hinsichtlich des ENA-Versuches ergeben sich folgende Schlussfolgerungen:

- Die durch den Tracerversuch ermittelten lokalen Abstandsgeschwindigkeiten im Bereich des Testfeldes sind deutlich geringer als ursprünglich angenommen.
- Die ermittelte lokale Grundwasserfließrichtung ist nach Westen bis Nordwesten gerichtet und weicht damit erheblich von der großräumigen ab.
- Grundsätzlich gilt: Geringere Porenwassergeschwindigkeiten erhöhen die Aufenthaltszeit zwischen zwei Messpunkten, was einen deutlicheren Konzentrationsrückgang bei einer definierten Abbaurate zur Folge hat. Dies verbessert prinzipiell die Möglichkeit, die Prozesse messtechnisch nachzuweisen.

4.3 ENA-Versuche

Nachfolgend wird der im Feld- und Laborbereich durchgeführte ENA-Versuch erläutert. Beide Versuche wurden für folgende Zielstellungen durchgeführt:

- als Grundlage für die im Rahmen des MNA-Konzeptes zu betrachtende Rückfalloption
- Ermittlung der Übertragbarkeit der im Laborbereich ermittelten NA-Parameter in den Feldmaßstab

Bedingt durch die bereits im Feldbereich nachgewiesenen sulfatreduzierenden Bedingungen wurde der ENA-Versuch unter Zugabe von Sulfat durchgeführt.

4.3.1 ENA-Feldversuch

Aufbauend auf den Erkenntnissen aus den Tracerversuchen wurde das Testfeld genutzt, um einen ENA-Versuch durchzuführen. Ziel war es, die mikrobiellen Abbauraten 1. Ordnung unter Zusatz von Sulfat im Feldbereich zu ermitteln.

Die Planung und Durchführung der Infiltration von Sulfat in den Grundwasserleiter erfolgt unter folgenden Gesichtspunkten:

1. Anreicherung des Sulfats im hydraulisch wirksamen und gering wirksamen Porenraum (Doppelporositätsansatz) der Reaktionszone. Die Reaktionszone ist das Aquifervolumen zwischen Eingabemesstelle 30/10MP und der GWMS P15/13 der 2. KE.
2. Die Infiltration des Sulfats erfolgt mit Grundwasser vom Testfeld, um eine mögliche Verdünnung der Schadstoffe im Grundwasser bei Nutzung von Wasser aus z. B. anderen GWMS zu vermeiden.
3. Das zu infiltrierende Wasservolumen sollte möglichst klein sein, um das natürliche Fließfeld so wenig wie möglich zu beeinflussen.
4. Während des Infiltrationsvorgangs sollte möglichst kein Sauerstoff in den Grundwasserleiter gelangen, sonst könnte es zu einer Störung der ablaufenden mikrobiellen Prozesse kommen.

Die Bemessung der zu infiltrierenden Sulfatmenge erfolgt nach einem von GICON/BGD patentierten Verfahren zur Infiltration von reaktiven Stoffen zur In-situ-Grundwasserbehandlung. Anschließend wurden die Bemessungsergebnisse des Patents mit einem numerischen 1D-Modell überprüft und ggf. modifiziert. Wesentliche Eingangsparameter des Bemessungsansatzes sind:

- die Abbaurrate 1. Ordnung
- die Abstandsgeschwindigkeit
- die Porosität
- die Schadstoffkonzentration
- die Fließfläche der Reaktionszone u. a.

Die Infiltration wird in eine Konditionierungsphase und eine Bewirtschaftungsphase eingeteilt. Während der Konditionierungsphase werden so viel reaktive Stoffe infiltriert, wie für den stöchiometrischen Umsatz aller in der Reaktionszone befindlichen Schadstoffe sowie für die Anreicherung des hydraulisch wirksamen und gering wirksamen Porenvolumens mit reaktiven Stoffen und ggf. weiterer Oxidationsprozesse benötigt wird.

Während der Bewirtschaftungsphase werden schließlich lediglich die für die Behandlung der nachströmenden Schadstoffe notwendigen reaktiven Stoffe infiltriert und das zufließende Grundwasser mit Sulfat angereichert. Für die Berechnung des für den stöchiometrischen Stoffumsatz benötigten Sulfats wurde angenommen, dass für den Abbau von einem Gramm Schadstoff fünf Gramm Sulfat verbraucht werden (Tabelle 13).

Tabelle 13: Bedarf an Elektronenakzeptor für die vollständige Mineralisation verschiedener Schadstoffe

Schadstoff	Molmasse [g/mol]	benötigte Menge an Elektronenakzeptor (EA) für den Abbau von 1 g Schadstoff			
		O ²	NO ₃ ⁻	Fe(III)	SO ₄ ²⁻
		[g EA / je g Schadstoff]			
Benzol	78	3,1	4,8	21,5	4,6
Toluol	92	3,1	4,9	21,8	4,6
Naphthalin	128	3,0	4,7	20,9	4,5
Phenanthren	178	3,0	4,7	20,7	4,4

Die Infiltration der reaktiven Stoffe sollte alle 28 Tagen durchgeführt werden. Begonnen wurde mit der Konditionierungsphase. Auf Grund vorliegender Kenntnisse wurde angenommen, dass sich nach vier Wochen Fließzeit der Tracerschwerpunkt im Bereich der 1. KE befindet (Abbildung 11). Sollte die Sulfatkonzentration in der ersten KE wesentlich niedriger als erwartet liegen, ist die Konditionierungsphase zu wiederholen. Wenn die Sulfatkonzentration in der 1. KE im Erwartungsbereich liegt, wird mit der Bewirtschaftungsphase fortgefahren.

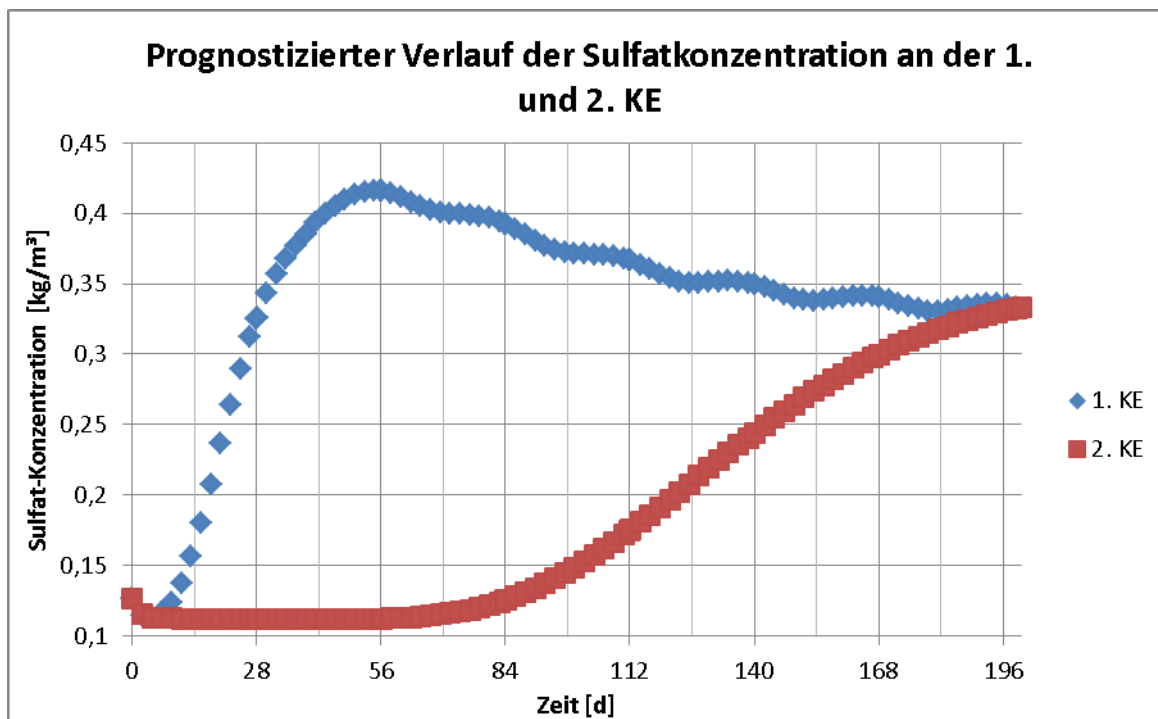


Abbildung 11: Prognose der Natriumsulfatkonzentration entlang des Fließpfades von 30/10MP und P15/13

Abweichend von den Erwartungswerten war festzustellen, dass innerhalb der 110-tägigen Versuchsdauer kein Durchbruch von Sulfat an der 1. oder 2. KE beobachtet wurde. Aus den versuchsbegleitenden Untersuchungen ließen sich die folgenden Rückschlüsse bezüglich der Sulfatinfiltration ziehen:

1. Sulfat wurde planmäßig über die Messstelle GWM 30/10MP in den Aquifer eingetragen.
2. Der Elektronenakzeptor wurde über einen Zeitraum von ca. 3 Wochen vollständig aus der Infiltrationsmessstelle ausgezogen.
3. Das Sulfat wurde nicht wie erwartet bis zur 1. Kontrollebene transportiert.
4. Ein Schadstoffabbau war in der 1. oder 2. Kontrollebene nicht nachweisbar.

Ausgehend von den Erkenntnissen des Feldversuchs wurde eine Neukonzeption vorgenommen, bei der Sulfat in einem geschlossenen System in das Testfeld eingebracht wurde. Dabei wurde Wasser aus der GWMS 30/10MP gefördert, mit Sulfat angereichert und in die drei Messstellen der 1. KE: P5, P13 und P14 infiltriert (Abbildung 12). Diese Kreislaufförderung wurde über ca. fünf Tage aufrechterhalten, bis eine Sulfatkonzentration im Wasser von > 1.000 mg/l Sulfat erreicht war. Anschließend wurden die Messstellen über einen Zeitraum von mehreren Monaten regelmäßig beprobt und das Wasser auf die relevanten Parameter analysiert.

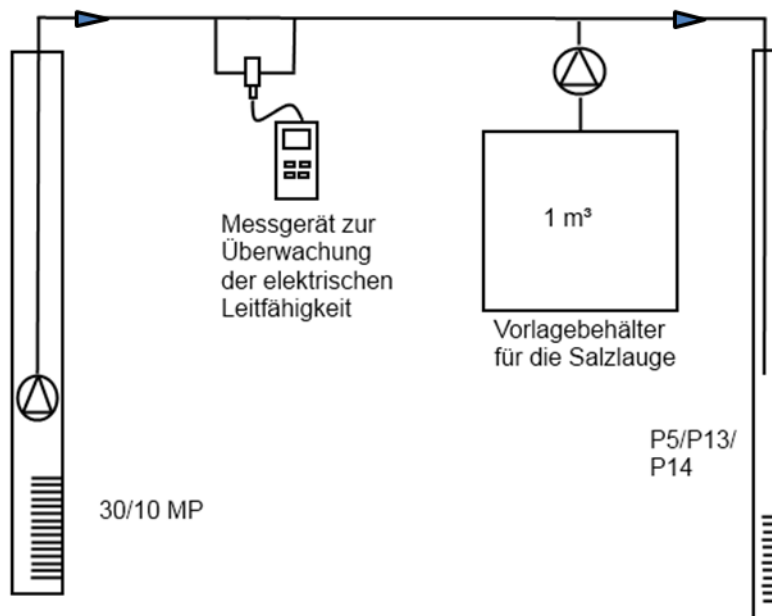


Abbildung 12: Prinzipieller Versuchsaufbau für die Einbringung des Sulfats in den Aquifer

Aufgrund der Tatsache, dass im Bereich des Testfeldes nur sehr geringe Grundwasserströmungsgeschwindigkeiten mit zeitweise ändernden Strömungsrichtungen vorherrschen, konnte ein mikrobieller Abbau quantifiziert werden. Der Konzentrationsrückgang einiger Schadstoffe war jedoch nur an der P5 und über einen Zeitraum von ca. einem Monat belastbar festzustellen. Gleichzeitig war ein Konzentrationsrückgang des Elektrodenakzeptors Sulfat zu beobachten. In Tabelle 14 wurden die für ENA-Bedingungen innerhalb einer Versuchszeit von einem Monat erzielten mikrobiellen Abbauraten 1. Ordnung mit den unter NA-Bedingungen ermittelten verglichen.

Tabelle 14: Vergleich Abbauraten ENA mit NA

Kontaminant	ENA*	NA**
Benzol	$k = 0,023 \text{ d}^{-1}$	$k = 0,001 \text{ d}^{-1}$
Σ PAK (EPA)	$k = 0,020 \text{ d}^{-1}$	$k = 0,006 \text{ d}^{-1}$

*: aus Feldversuch ermittelt, **: aus /1/

Damit gelang es, die mikrobiellen Abbauraten 1. Ordnung für Benzol und PAK unter Zusatz von Sulfat (ENA-Bedingungen) im Feldbereich zu ermitteln.

Folgende Schlussfolgerungen sind aus diesem Feldversuch zu ziehen:

- Die Fahnenlänge wird bei einer mikrobiellen Abbaurate erster Ordnung von ca. $0,02 \text{ d}^{-1}$, einer Porenwassergeschwindigkeit von ca. $0,2 \text{ m/d}$ und einer Endkonzentration von 1 % der Quellkonzentration (100 %) ca. 42 m betragen (s. Anlage 3). Unter NA-Bedingungen beträgt die Fahnenlänge bei einer mikrobiellen Abbaurate erster Ordnung von ca. $0,001 \text{ d}^{-1}$, einer Porenwassergeschwindigkeit von ca. $0,2 \text{ m/d}$ und einer Endkonzentration von 1 % der Quellkonzentration (100 %) ca. 920 m. Im Vergleich zu der mittels frachtbezogener Auswertung der Monitoringdaten ermittelten Fahnenlänge von ca. 350 m (Tabelle 6) ist ersichtlich, dass

der belastbare Nachweis von Fahnenlängen auf der alleinigen Grundlage von Monitoringergebnissen nicht möglich ist.

- Die Ermittlung von belastbaren NA- und ENA-Parametern im Feldbereich ist sehr aufwendig und entsprechend der geohydraulischen Bedingungen nicht immer möglich. Die Beeinflussung der geohydraulischen Randbedingungen ergibt NA- bzw. ENA-Parameter, die nicht repräsentativ sind.
- Der belastbare Nachweis von Fahnenlängen erfordert eine Übertragbarkeit der im Laborbereich ermittelten NA- und ENA-Parameter in den Feldbereich. Für die gemäß Materialienband des LfULG zur Altlastenbehandlung: Musterleistungsbeschreibung/Musterleistungsverzeichnis: „Laborative Untersuchungen zur Sickerwasserprognose im Rahmen der Detailerkundung“ (2004) und GICON/BGD-Patent „Verfahren zur Ermittlung von mikrobiellen Abbauraten 1. Ordnung in fluidgesättigten oder fluidteilgesättigten porösen Medien des Boden- und Grundwasserbereichs“ ermittelten NA- und ENA-Parameter konnte dies praktisch nachgewiesen werden.

4.3.2 ENA-Laborversuch

Der ENA-Versuch zur Ermittlung der mikrobiellen Abbauraten im Labormaßstab wurde gemäß /10/ von der BGD Boden- und Grundwasserlabor GmbH im Rahmen des LfULG-Auftrages „Laborative Bestimmung der ENA-Abbauraten am Standort Imprägnierwerk Wülknitz durch Sulfatreduktion“ durchgeführt. Folgende Abbauraten wurden nach einem Monat Versuchszeit ermittelt (Versuch ist noch nicht abgeschlossen):

Tabelle 15: Abbauraten aus Laborversuch (IBSV)

Kontaminant	ENA
BTEX	$k = 0,019 \text{ d}^{-1}$
Σ PAK (EPA)	$k = 0,023 \text{ d}^{-1}$

Für Alkylphenole und NSO-Heterozyklen konnten nach einem Monat Versuchszeit noch keine auswertbaren Konzentrationsabnahmen nachgewiesen werden.

Von grundlegender Bedeutung ist die erzielte Vergleichbarkeit der im Labormaßstab ermittelten mikrobiellen Abbauraten mit denen aus dem Feldversuch (Tabelle 16).

Tabelle 16: Vergleich der im Labor und Feld ermittelten mikrobiellen Abbauraten 1. Ordnung

Kontaminant	Labor	Feld
BTEX	$k = 0,019 \text{ d}^{-1}$	$k = 0,023 \text{ d}^{-1}$
Σ PAK (EPA)	$k = 0,023 \text{ d}^{-1}$	$k = 0,020 \text{ d}^{-1}$

Diese wiederholt die bereits mehrfach nachgewiesene Übertragbarkeit der gemäß /10/ durchgeführten Laborversuchsergebnisse in den Feldbereich. Dadurch können aufwendige und oft nicht bilanzierbare Feldversuche eingespart werden.

5 Schlussfolgerungen und Empfehlungen bezüglich des MNA-Konzeptes für den Standort Wülknitz

5.1 Empfehlungen auf der Grundlage der durchgeführten Untersuchungen und des LABO-Positionspapiers

Das in Kapitel 3 und 4 dargestellte Untersuchungsprogramm für den Standort Imprägnierwerk Wülknitz entspricht den Vorgaben und den Vorschlägen des LABO-Positionspapiers /2/. Es hat sich bestätigt, dass das dort beschriebene schrittweise Herangehen zielführend für die Erstellung eines MNA-Konzeptes ist.

Mit den in diesem Projekt durchgeführten Untersuchungen wurden wesentliche Ergänzungen bzw. Konkretisierungen der im LABO-Positionspapier enthaltenen Nachweise für ein MNA erzielt. Dies betrifft vor allem die zunehmende Bedeutung der Ermittlung von belastbaren NA- bzw. ENA-Parametern im Labormaßstab. Es konnte nachgewiesen werden, dass die Anwendung der in /10/ enthaltenen Laborverfahren erforderlich ist, um belastbare und in den Feldbereich übertragbare NA- bzw. ENA-Parameter zu erhalten. Dadurch werden Umfang und Aufwand von Feldversuchen auf die Durchführung folgender Versuche begrenzt:

- Tracerversuche für den Nachweis der lokalen Fahnenausbreitung, der Bestimmung der Porenwassergeschwindigkeit, der hydraulisch wirksamen und gering wirksamen Porosität als Grundlage für die Ermittlung von mikrobiellen Abbauraten mittels Isotopenfraktionierung
- in Abhängigkeit von der natürlichen Porenwassergeschwindigkeit durchzuführende NA- bzw. ENA-Versuche für den Nachweis der Übertragbarkeit der im Labor ermittelten NA- bzw. ENA-Parameter in den Feldbereich, wobei die Erzeugung einer erzwungenen Strömung wie durch Kreislaufführung des Wassers erforderlich sein kann.

Mit den im Labor ermittelten Parametern werden dann die Feldversuche geplant. Dabei konnte am Beispiel Wülknitz nachgewiesen werden, dass die Planungsergebnisse für den mikrobiellen Abbau sehr gut mit den im Feld erzielten mikrobiellen Abbauraten übereinstimmen. Werden die Aufwendungen für die durchgeführten Feldversuche betrachtet, so wird jedoch deutlich, dass der Nachweis der Fahnenausbreitung und die Ermittlung von NA- bzw. ENA-Parametern nur über eine begrenzte Länge und Zeit erfolgen kann (s. Kapitel 4.2.2).

Auf der Grundlage der Defizitanalyse und der ergänzend durchgeführten Untersuchungen sind folgende Empfehlungen für das MNA-Konzept am Standort abzuleiten:

- Quelle
 - Für die Präzisierung der Quelltermparameter hinsichtlich noch vorhandener Phasenanteile und deren räumlicher Verteilung im Quellbereich sollte das innovative INN-Verfahren eingesetzt werden (s. Anlage 2)
- Fahne
 - Eignungsprüfung der in dem Grundwasserpfad enthaltenen GWM hinsichtlich

- Vollständigkeit der vorhandenen Ausbauunterlagen gemäß DVGW-Arbeitsblatt W 121 „Bau und Ausbau von Grundwassermessstellen“, 2003 und DVGW-Arbeitsblatt W 129 „Eignungsprüfung von Grundwassermessstellen“, 2012
- sind Lage und Länge der Filterstrecken vergleichbar und mittels Dichtungen begrenzt
- ist der Filterrohbereich frei von Ablagerungen bzw. Alterungsprodukten
- gegebenenfalls sind die im Grundwasserströmungspfad befindlichen GWM zu erweitern
- Einführung des DVGW-Arbeitsblattes W 112 „Grundsätze der Grundwasserprobenahme“ (MNA) und BWK Merkblatt M5 „Erarbeitung von Leistungsbeschreibungen und Leistungsverzeichnissen zur Grundwasserprobenahme bei Altlasten im Lockergestein“ → Erstcharakterisierung von GWM: Festlegung der Probenahmekennwerte, Vor-Ort-Analytik und Laboranalytik
- Aktualisierung der Hydroisohypsenpläne unter folgenden Bedingungen:
 - Zuordnung der Grundwassermessstellen entsprechend deren Filterlagen (Vergleich von GWM, die im selben geohydraulischen Horizont ausgebaut sind)
 - Prüfung der Lage- und Höhenkoordinaten für verwendeten GWM

Begründung: Die Untersuchungen im Rahmen des FuE-Vorhabens konzentrierten sich auf den sogenannten mittleren Bereich des Aquifers. Dabei wurden bereits erste Anpassungen bzw. Korrekturen hinsichtlich der Grundwassermessstellen vorgenommen. Dies ist jetzt für den Gesamtstandort umzusetzen.

- Aktualisierung der im Rahmen des MNA-Konzeptes zu analysierenden Stoffe bzw. Kontaminanten hinsichtlich der die Fahnenlänge bestimmenden Schadstoffe

Begründung: Aufgrund der aktuellen Erkenntnisse ist zu prüfen, ob die bestehende Liste der prioritären Schadstoffe für die Überwachung im Rahmen von MNA erforderlich bzw. ausreichend ist.

- Ausgrenzung eines Grundwasserströmungspfades auf der Grundlage einer detaillierten Erkundung mittels Tracerversuch. Die dabei zu erkundende Länge richtet sich nach der für den Nachweis des mikrobiellen Abbaus erforderlichen Reaktionszeit (s. Anlage 3). Hierfür ergibt sich somit die Notwendigkeit des Nachweises von MNA mit einem erhöhten Aufwand. Auf dieser Grundlage sind dann die Kontrollebenen zu installieren und zu betreiben. Gegebenenfalls ist das im Grundwasserströmungspfad befindliche GWM zu erweitern. Wenn für den Grundwasserströmungspfad die prognostizierte Fahnenausbreitung durch Monitoringwerte bestätigt wird, dann ist der Nachweis erbracht, dass die im Rahmen der Prognose verwendeten, objektspezifisch im Labormaßstab ermittelten NA-Parameter belastbar sind.

■ Prognose und Überwachung

- Auf der Grundlage der durch Labor- und Felduntersuchungen ermittelten Parameter ist eine Prognose für die Ausbreitung der Schadstofffahne zu erarbeiten.
- Zur Überwachung der MNA-Prozesse bzw. zur Überprüfung der Prognose ist ein Monitoringprogramm aufzustellen. Dafür werden die Grundwassermessstellen herangezogen, die sich in dem Grundwasserströmungspfad befinden.

Die Messstellen, die dann außerhalb dieses Grundwasserströmungspfades liegen, dienen schließlich vor allem der Überwachung der Randbedingungen wie Quellstärke und Milieukennwerte und der Beprobungsrhythmus kann vermutlich deutlich reduziert sein im Verhältnis zur Überwachung der Prognose.

Dieser Ansatz ist aus der Sicht der Autoren ein fachlich und wirtschaftlich optimaler Ansatz, der auch den im LABO-Positionspapier enthaltenen Forderungen, die an ein MNA-Konzept gestellt werden, entspricht. Demgegenüber wird die Installation und der Betrieb von MNA unter Einbeziehung aller verfügbaren Grundwassermessstellen als weder fachlich erforderlich noch wirtschaftlich vertretbar bewertet.

■ Behördliche Entscheidung und Rückfalloption

- Wie in Kapitel 4.3 ermittelt, wird für die Schadstofffahne eine Ausbreitung mit einer Länge von 920 m prognostiziert. Von behördlicher Seite ist eine Prüfung erforderlich, ob diese Fahnenlänge für den Standort tolerabel ist. Dabei ist auch zu beachten, dass sich im Abstrom ein weiterer Grundwasserschaden befindet. Ein belastbarer Nachweis über den Anteil der Fahne aus dem Bereich des Imprägnierwerkes Wülknitz an der aus der zweiten Kontaminationsquelle resultierenden ist praktisch nicht möglich. Damit sind finanzielle Beteiligungen beider Fahnenverursacher am MNA bzw. ENA nicht abgrenzbar.
- Ist der Grundwasserschaden in der prognostizierten Form nicht tolerabel oder zeigt sich im Rahmen des MNA, dass sich die Prognose nicht bestätigt und eine größere Schadstoffausbreitung zu erwarten ist, ist ein alternatives Konzept bzw. eine Rückfalloption zur Grundwassersanierung erforderlich. Hier bietet sich ein innovatives ENA-Verfahren an. Hierfür schlagen die Autoren vor, das KOPOXI-System anzuwenden (s. Kapitel 5.2).

Entsprechend der oben dargestellten Punkte empfehlen die Autoren ein ENA, das eine Begrenzung der Kontaminationsfahne innerhalb des Geländes des Imprägnierwerkes Wülknitz bewirken würde. Neben der daraus resultierenden Abgrenzung zur zweiten Kontaminationsquelle würde sich die Grundwasserbeschaffenheit der im gegenwärtigen Fahnenbereich befindlichen Grundstücke verbessern und deren Wert steigern.

Die Planung des als Rückfalloption empfohlenen KOPOXI-Systems, die nachfolgende Kostenschätzung und die dazu im Vergleich zu ermittelnden Kosten für ein MNA waren nicht Gegenstand der beauftragten Leistung, werden jedoch für den Standort empfohlen.

5.2 KOPOXI-System als Rückfalloption

Das KOPOXI-System ist das Ergebnis des vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages im Rahmen des Programms „Zentrales Innovationsprogramm Mittelstand (ZIM)“ geförderten Entwicklungsprojektes „Entwicklung eines In-Situ-Grundwassersanierungsverfahrens zur Unterstützung natürlicher Schadstoffminderungsprozesse in der Schadstofffahne durch Kombination einer permanenten Oxidationsmittel-Emissions-Wand mit einer Oxidationsmittelinjektion (KOPOXI)“. Die Technologie wurde von der GICON Großmann Ingenieur Consult GmbH, dem Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung, der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel und der IUP Ingenieure GmbH in Zusammenarbeit mit der BGD Boden- und Grundwasserlabor GmbH für Sulfat als Elektronenakzeptor entwickelt.

Das KOPOXI-System besteht prinzipiell aus den beiden Komponenten

- OEW: Oxidationsmittel-Emissions-Wand für eine permanent wirkende und optimiert erfolgende Einmischung von Sulfat in das kontaminierte Grundwasser und einem

- Injektionssystem für die Start-Konditionierung des nach der OEW folgenden Reaktionsraumes zur Erzielung einer sofortigen Wirkung der OEW.

Nach der notwendigen, einmaligen Start-Konditionierung des nach der OEW folgenden Reaktionsraums wird das Injektionssystem außer Betrieb genommen und zurückgebaut. In Gebieten mit zeitlich stark veränderlichen Systemzuständen wird das Injektionssystem ggf. für das Abfedern von Spitzenbelastungen vorgehalten. Mit der entwickelten Technologie erfolgt eine den natürlichen Bedingungen entsprechende homogene Einmischung von Sulfat in die von einer Kontaminationsquelle ausgehende Schadstofffahne durch ein passives System. Lediglich die Start-Konditionierung des Reaktionsraums wird durch eine aktive technische Maßnahme gewährleistet.

Die OEW besteht aus mehreren Einzelbohrungen, die als Brunnen mit Edelstahlwickeldrahtfilter unter Anwendung klassischer Bohrtechnik ausgebaut werden. Die Bohrtechnik kann dabei unproblematisch an den jeweiligen Praxisfall angepasst werden. In die Brunnen werden die Trägersysteme für den Gips, der als Sulfat-Quelle dient, installiert. Bedingt durch die konstruktive Lösung ergeben sich im Vergleich zu anderen reaktiven Wänden folgende Hauptvorteile:

- einfacher Austausch des reaktiven Materials (hier Gips)
- Herstellung der reaktiven Wand mittels klassischer und robuster Bohrtechnik
- klassische Regeneriertechnik für Brunnen anwendbar (keine Sonderlösungen)
- gleichbleibende Wirksamkeit (keine Verblockung des reaktiven Materials)
- keine wesentliche Beeinflussung der natürlichen geohydraulischen Gegebenheiten im zu behandelnden Grundwasserleiter

Die Optimierung der Positionen der OEW-Elemente erfolgt mit einem den Anforderungen und Gegebenheiten entsprechenden vereinfachten Modellansatz. Das Optimierungskriterium ist die Erfassung des gesamten Fahnenquerschnittes durch möglichst wenige OEW-Elemente (Abbildung 13).

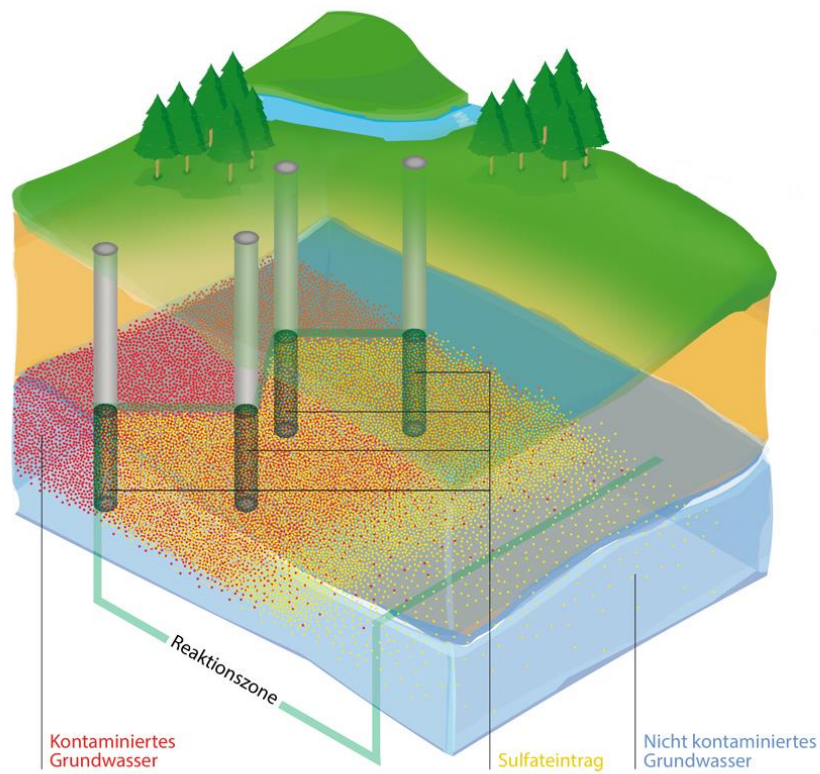


Abbildung 13: Schematisierte Darstellung einer modellgestützt optimierten Anordnung von OEW-Elementen

dunkelroter Fahnenbereich: kontaminierter Grundwasserzustrom zur OEW

dunkelgrüner Fahnenbereich im Grundwasserabstrombereich der OEW: volle Sulfatsättigung, die im Verlauf der Fahne (bedingt durch den mikrobiellen Abbau der betreffenden organischen Kontaminanten) abnimmt

Literaturverzeichnis

- /1/ LfULG (2011): Abschlussbericht zur „Konzeption zur Überwachung der natürlichen Selbstreinigung (MNA) am Standort Wülknitz“, TU Dresden, Arcadis GmbH, Umweltbüro GmbH Vogtland
- /2/ LABO (2009): Berücksichtigung der natürlichen Schadstoffminderung bei der Altlastenbearbeitung, LABO-Positionspapier, 10.12.2009
- /3/ LABO (2014): MNA-Konzepte - Grundlagen & Vorgehensweise - Vortragsfolien im Rahmen der bundesweiten Fortbildung für Bodenschutzbehörden, interessierte Sachverständige und Pflichtige, 2014
- /4/ UBV Umweltbüro GmbH Vogtland/GEO-data (2002): Abschlussbericht Abschließende Gefährdungsabschätzung / Detailuntersuchung des Grundwassers im Raum Wülknitz, Dresden/Garbsen, unveröffentlicht
- /5/ LEIBENATH, C. & KIRCHEIß, K. (2006): Bewertung und Prognose des Abbau- und Rückhaltepotentials mittels prozessbezogener Analytik am Beispiel des teerölkontaminierten Standortes Wülknitz – Teilprojekt B – Feldarbeiten, Arbeitsgemeinschaft TU Dresden/Umweltbüro GmbH Vogtland, Dresden, 2006
- /6/ WERNER, P., HÜSERS, N., BÖRKE, P., LORBEER, H. & SCHÖNEKERL, S. (2007): Abschlussbericht Prognose des Abbau- und Rückhaltepotentials mittels prozessbezogener Analytik am Beispiel des teerölkontaminierten Standortes Wülknitz- Teilprojekt A – Laborarbeiten, Förderschwerpunkt KORA, Arbeitsgemeinschaft TU Dresden/Umweltbüro GmbH Vogtland, Dresden, 2007
- /7/ SCHÖNEKERL, S., HÜSERS, N., LEIBENATH, C., VANIČKOVÁ, R., HEIDE, P. & WIEDEMANN, C.: Abschlussbericht zum Vorhaben Untersuchung von NA-Prozessen bei Alkylphenolen. LfULG-Werkvertrag, TU Dresden, 2010
- /8/ SCHÖNEKERL, S., HÜSERS, N., WIEDEMANN, C., HEIDE, P. & WERNER P. (2010): Abschlussbericht zum LABO-Vorhaben Altlastenbezogene Bewertungs- und Analyseempfehlungen für kurzkettenige Alkylphenole. TU Dresden, 2010
- /9/ UBV (2014): Überwachung/Nachsorge - Standort Imprägnierwerk Wülknitz, Statusbericht 2013, Weischlitz/Senftenberg 24.01.2014
- /10/ Materialienband des LfULG zur Altlastenbehandlung: Musterleistungsbeschreibung/ Musterleistungsverzeichnis: „Laborative Untersuchungen zur Sickerwasserprognose im Rahmen der Detailerkundung“ (2004)
- /11/ NITSCHKE, C. (1981): Beitrag zur mathematischen Modellbildung und digitalen Simulation von Stofftransport-, Stoffaustausch-, Speicherspeicherung- und Stoffumwandlungsprozessen in der Aerationzone, Dissertation, TU Dresden, 128 S.
- /12/ NITSCHKE, C. (1997): Grundwasserprobennahme im Umfeld von Tagebaurestlöchern und -seen, 6. Dresdner Grundwasserforschungstage, Proceedings
- /13/ ARGE AFC (2012): Stellungnahme des PC zur Prüfung des Berichtes zum Grundwassermonitoring, Statusbericht 2011, UBV GmbH vom 28.02.2012, ARGE AFC Sachsen, 26.03.2012
- /14/ ILLGEN, C., NITSCHKE, C., HÜSERS, N., KLOTZSCH, S., ALBERT, T., VIENKEN, T., DIETRICH, P., VOGEL, T. (2013): Tracerversuche im Rahmen des Forschungsvorhabens MNA/ENA in Wülknitz, Schriftenreihe des LfULG, Heft 30/2013 „Grundwasser – Altlasten – Boden aktuell“, Dresden. S. 23-30; <https://publikationen.sachsen.de/bdb/artikel/20694>
- /15/ ILLGEN, C., NITSCHKE, C., HÜSERS, N., KLOTZSCH, S., ALBERT, T., VOGEL, T. (2014): Planung eines ENA-Feldversuches im Testfeld Imprägnierwerk Wülknitz, Schriftenreihe des LfULG, Heft 38/2014 „Grundwasser – Altlasten – Boden aktuell“, Dresden. S. 47-51; <https://publikationen.sachsen.de/bdb/artikel/23619>
- /16/ Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV), Anhang 1 (1999)
- /17/ MARTUS, P. (2014): Untersuchung und Charakterisierung von Schadstoffquellen, aus: MNA - Konzepte - Grundlagen & Vorgehensweise - Vortragsfolien im Rahmen der bundesweiten Fortbildung für Bodenschutzbehörden, interessierte Sachverständige und Pflichtige, 2014
- /18/ NITSCHKE, C., HÄFNER, K., RICHTER, F., BETHGE, CH., GUDERITZ, I. & NEUMANN, V. (2008): Stand prozessorientierter Laboruntersuchungen zur Sickerwasserprognose am Beispiel ausgewählter kontaminierter Flächen des ökologischen Großprojektes „SOW BÖHLEN“; Altlastenkolloquium 2008, Proceedings

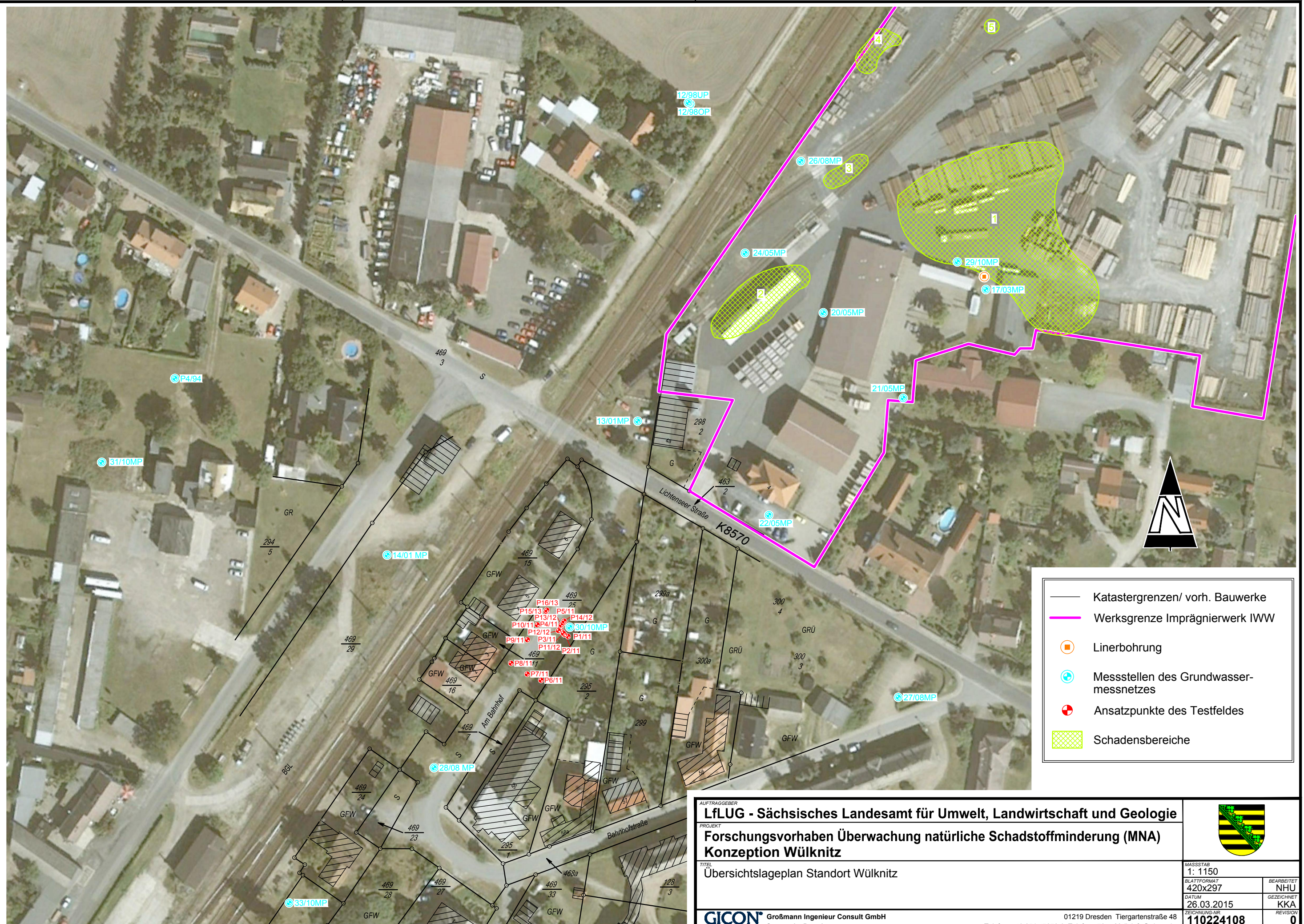
Anlagen

Anlage 1 Übersichtslageplan Standort Wülknitz

Anlage 2 Methodenbeschreibung:

- Entwicklung eines Verfahrens zur Erkundung von Schadstoffen in Boden und Grundwasser – ImpNeutronII
- Entwicklung eines Radon-Verfahrens zur indirekten Detektion von Mineralölkohlenwasserstoffen im Boden

Anlage 3 Beispielrechnung Fahnenlänge aus Abbauraten und Abstandsgeschwindigkeit



- Katastergrenzen/ vorh. Bauwerke
- Werksgrenze Imprägnierwerk IWW
- Linerbohrung
- ⊕ Messstellen des Grundwasser-messnetzes
- ⊕ Ansatzpunkte des Testfeldes
- ▨ Schadensbereiche


AUFTRAGGEBER
LfLUG - Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie

PROJEKT
**Forschungsvorhaben Überwachung natürliche Schadstoffminderung (MNA)
 Konzeption Wülknitz**

TITEL
 Übersichtslageplan Standort Wülknitz

GICON Großmann Ingenieur Consult GmbH
 Stammsitz Dresden

01219 Dresden Tiergartenstraße 48
 Telefon: +49 351 47878-0 Telefax: -78 eMail: info@gicon.de

		MASSSTAB 1: 1150
		BEARBEITET NHU
BLATTFORMAT 420x297	GEZEICHNET KKA	
DATUM 26.03.2015	REVISION 0	
ZEICHNUNG-NR. 110224108	PROJEKT-NR. C110224EM.0220.DD1	

Entwicklung eines Verfahrens zur Erkundung von Schadstoffen in Boden und Grundwasser - ImpNeutronII

Referenz

Projekt:

Entwicklung eines neuen Verfahrens der erforderlichen Messtechnik zur Erkundung von Schadstoffbelastungen in Boden und Grundwasser ImpNeutronII
Projekt-Reg. Nr.: IW090052

Vorhabensträger/Auftraggeber:

EuroNorm GmbH

Zeitraum:

2009 - 2011

Leistungen von BGD:

- Projektleitung und -koordination
- Entwicklung Versuchskonzept
- Planung Versuchsstandort
- Prüfen Konzept Software
- Berichtswesen

Projektleiter:

Herr Dr.-Ing. Claus Nitsche
Tel.: +49 351 438990 31

Rechnungswert:

188 T€

An Altlasten- und Havariestandorten stellen organische Schadstoffe die Hauptkontaminanten im Boden und im Grundwasser dar.

Ein entscheidender Unterschied besteht zwischen den im Wasser gelösten Schadstoffen und dem Vorliegen des Schadstoffes/Schadstoffgemisches als nicht in Wasser gelöste Phase, die entweder eine höhere Dichte (DNAPL = dense non-aqueous phase liquid) oder eine geringere Dichte (LNAPL = light non-aqueous phase liquid) als Wasser aufweist. Bisher ist eine eindeutige Abgrenzung dieser beiden Situationen mit dem traditionellen Neutron-Neutron-Verfahren

bei Verwendung von Isotopenquellen nicht möglich.

Das Gesamtziel des Vorhabens war, ein technisch ausgereiftes und zuverlässiges Messverfahren auf der Grundlage des Impuls-Neutron-Neutron-Verfahrens zu entwickeln, womit eine in-situ Bestimmung von Kontaminationen in Form von organischen Schadstoffphasen im Boden möglich ist. Von besonderer Bedeutung ist dabei die Abgrenzung von den im Wasser gelösten Stoffen.

Weiterhin sollte eine qualitative Aussage zum vorliegenden Schadstoffgemisch möglich sein und die Messeinrichtung soweit miniaturisiert werden, dass sie in Kombination mit direct-

push-Systemen zur Anwendung kommen kann.

Im Ergebnis des Forschungsprojektes bieten wir nun das Neutron-Neutron-Verfahren mit einer physikalischen niederfrequenten Impulsquelle für die Erfassung von in Wasser gelöster bzw. in Phase vorliegender Kontaminationen der Stoffgruppen MKW, BTEX und LHKW an. Die teufenorientierte Messung ermöglicht in Verbindung mit einer speziell entwickelten graphisch unterstützten Sofortauswertung eine flexible und effiziente Phasen- und Fahnen erkundung bzw. -überwachung ab einem Messstellen- bzw. Kanalinnendurchmesser von ca. 50 mm

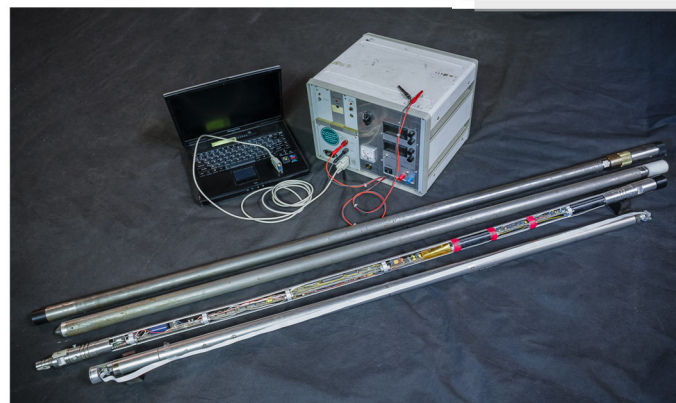
Die Technologie ermöglicht die Erkundung von organischen Stoffen in komplexen Kontaminationen als in Phase vorliegend bzw. in Wasser gelöst nachzuweisen.



Detailansicht des Bildschirms im Quickmodus während der INN-Messung. Das rechte Bild zeigt die Phasenverteilung (der gesamte Flächenbereich wird bei jeder Messung vollständig neu eingefärbt)



Gesamtansicht mit Laptop (oben), Steuereinheit der INN-Sonde (darunter), Stromversorgung (12V Batterie) und mechanischer Teufenanzeige der KAT (rot-weißer Kasten)



Sondengestänge und Steuer-/Messeinheit

Entwicklung eines Radon-Verfahrens zur indirekten Detektion von Mineralölkohlenwasserstoffen im Boden

Referenz

Projekt:

Entwicklung eines Radon-Verfahrens zur indirekten Detektion von Mineralölkohlenwasserstoffen im Boden

Vorhabensträger/Auftraggeber:

Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ (AiF) Projekt GmbH

Projektpartner:

Helmholtz Zentrum für Umweltforschung GmbH (UFZ)

Zeitraum:

2011 - 2013

Leistungen von GICON:

- Vereinfachung der Verfahrensabläufe
- Programmierung der Software SVRV
- Validierung des Verfahrens
- Qualitätssicherung

Ansprechpartner:

Herr Dr. Norbert Hüasers
Tel.: +49 30 27890 573

Rechnungswert:

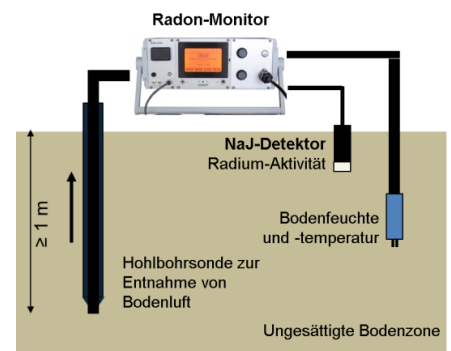
210 T€

Im Zeitraum vom 01.05.2011 bis 31.12.2013 entwickelten die Kooperationspartner Helmholtz Zentrum für Umweltforschung GmbH (UFZ) und GICON GmbH eine innovative zeit- und kosteneffiziente Methode zur indirekten Lokalisierung von NAPL-Kontaminationen in der ungesättigten Bodenzone.

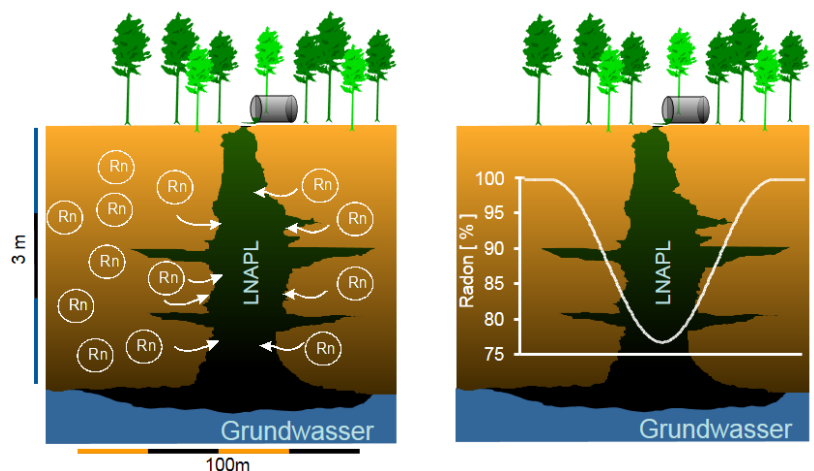
Grundlage des Radon-Verfahrens ist die relativ hohe Löslichkeit des natürlicherweise in der Bodenluft vorhandenen Edelgases Radon in organischen Phasen. Aufgrund dieser Eigenschaft nimmt der Radon-Gehalt in der Bodenluft bei Anwesenheit von z.B. MKW in Phase ab. Das entwickelte System besteht aus dem Radon-Monitor, in dem alle Sensoren zur vollautomatisierten Erfassung der relevanten Parameter unter Einbeziehung der VDI 3865 implementiert sind, sowie aus einer neu programmierten Software (SVRV) zur Datenauswertung und -visualisierung.

Kern des Verfahrens ist die Berücksichtigung der natürlich schwankenden Radonkonzentrationsverteilung in der Bo-

denluft bei der Auswertung der Messergebnisse. Der Modellierungsansatz ist in die neue Software (SWRV) integriert. Darüber hinaus wird eine messpunktabhängige Datenqualität als Kriterium der späteren Datenauswertung ermittelt. Diese Daten können schließlich mit Hilfe des integrierten GIS-Moduls zweidimensional visualisiert werden. Durch die intuitive Menüführung des Radonmessgerätes und der Auswertesoftware ist die Methode sehr anwenderfreundlich gestaltet und bietet zu gleich ein hohes Maß an Datenqualität.



▲ Schematischer Aufbau des Messsystems



▲ Radon-Verteilung bei einer Mineralöl-Altlast

Beispielrechnung Fahnenlänge aus Abbauraten und Abstandsgeschwindigkeit

Ermittlung der Fahnenlängen in Abhängigkeit von der Abstandsgeschwindigkeit unter Berücksichtigung eines mikrobiellen Abbaus 1. Ordnung

Die Fahnenlänge kann bei bekannter Porenwassergeschwindigkeit wie folgt berechnet werden:

$$L_R = v_a \cdot t \quad (1)$$

mit:

- L_R Länge der Reaktionszone (z.B. Fahnenlänge) in m
- v_a Porenwassergeschwindigkeit in m/d bzw. m/a
- t Zeit für den mikrobiellen Abbau in d

Die Zeit t kann über den biologischen Abbau 1. Ordnung nach Gleichung (2) bestimmt werden:

$$C_t = C_0 \cdot e^{-k \cdot t} \quad (2)$$

mit:

- C_0 Ausgangskonzentration
- k mikrobielle Abbaurate 1. Ordnung in d^{-1}

nach Umstellung:

$$t = \frac{-\ln \frac{C_t}{C_0}}{k}$$

und Einsetzen in Gleichung (1) ergibt sich:

$$L_R = v_a \cdot \frac{-\ln \frac{C_t}{C_0}}{k} \quad (3)$$

Reduziert sich die Konzentration von $C_0 = 100 \%$ auf $C_t = 1 \%$ bei einer Abbaurate von $k = 0,01 d^{-1}$, so ergeben sich bei den Abstandsgeschwindigkeiten von $v_{a,1} = 1 m/d$ bzw. $v_{a,2} = 0,4 m/d$ die folgenden Fahnenlängen L_R :

$$v_{a,1} = 1 m/d \quad L_{R,1} = 460,5 m$$

$$v_{a,2} = 0,4 m/d \quad L_{R,2} = 184 m$$

Unterschied zwischen IBSV und DIN-S4-Test

Werden die Ergebnisse der DIN S4-Tests mit denen der IBSV (natürlicher Porenwassergehalt) verglichen, so ist feststellbar, dass die im IBSV ermittelten Porenwasserkonzentrationen teilweise drastisch abweichen.

Wesentlich für die Übertragbarkeit der im Labor ermittelten Eluatkonzentrationen auf die Porenwasserkonzentration ist die Vergleichbarkeit der Versuchsansätze mit den unter natürlichen Bedingungen gegebenen Randbedingungen. Neben den Milieubedingungen (Temperatur, Redoxspannung, pH-Wert, Sauerstoffgehalt) ist die Einhaltung des Verhältnisses von Wasser zu Feststoff der bestimmende Maßstabsfaktor. Bezogen auf diesen Maßstabsfaktor und damit auf die Repräsentativität der ermittelten Porenwasserkonzentrationen werden die verwendeten Versuchsverfahren nachfolgend bewertet:

Tabelle: Bewertung der Laborversuchsverfahren zur Herstellung von Eluaten in Bezug auf die Repräsentativität der damit ermittelten Porenwasserkonzentrationen

Laborverfahren	W/F-Verhältnis (m_W/m_B)	V_W/V_{PV}	Repräsentativität: Porenwasserkonzentration
DIN 38414 Teil 4 DEV S4	10 : 1	ca. 50	nicht gegeben
IBSV*	< 1	1	gegeben

* IBSV: intermittierend betriebener Säulenversuch gemäß Materialienband des Sächsischen Landesamtes für Umwelt und Geologie „Laborative Untersuchungen zur Sickerwasserprognose im Rahmen der Detailuntersuchung – Musterleistungsbeschreibung“ (2004)

W/F: Wasser-zu Feststoffverhältnis bezogen auf die jeweilige Masse

V_W/V_{PV} : Wasservolumen (V_W) im Reaktionsgefäß zu Porenwasservolumen (V_{PV})

Die Übertragbarkeit der Ergebnisse des IBSV in den Feldbereich und deren Repräsentativität konnte bereits mehrfach nachgewiesen werden.

Die Berechnung von V_W/V_P soll an einem Beispiel für den DIN 38414-4 (S4-Test) erläutert werden.

Verwendet wird eine Bodenprobe von 100 g, die unter realen Bedingungen eine Trockenrohddichte von $1,77 \text{ g/cm}^3$ und damit eine Porosität $n = 0,33$ hat (berechnet über: $n = 1 - \text{Trockenrohddichte}/\text{Partikeldichte}$ (in diesem Fall = $2,65 \text{ g/cm}^3$) somit $\Rightarrow n = 1 - 1,77/2,65 = 0,33$).

Das Porenvolumen, das sich in der verwendeten Probe von 100 g befindet, wird wie folgt berechnet:

Gesamtvolumen der Probe (V_P) = Masse der Probe/Trockenrohddichte der Probe

$$V_P = 100 \text{ g} / 1,77 \text{ g/cm}^3$$

$$V_P = 56 \text{ cm}^3$$

Das Porenvolumen der Probe beträgt dann:

$$V_{PV} = V_P \cdot n$$

$$V_{PV} = 56 \text{ cm}^3 \cdot 0,33$$

$$V_{PV} = 19 \text{ cm}^3$$

Das im S4-Test-Gefäß befindliche Wasservolumen von 1.000 cm^3 ist damit ca. 53-fach größer als das reale PV der verwendeten Bodenprobe ($V_W/V_{PV} = 1.000 \text{ cm}^3 / 19 \text{ cm}^3 \Rightarrow \text{ca. } 53$). Daraus ist abzuleiten, dass die im DIN 38414 Teil 4 DEV S4-Test erzielten Eluatkonzentrationen eher den maximal mit Wasser vom Feststoff eluierbaren Stoffanteilen entsprechen, wobei nicht in jedem Fall der maximal mit Wasser vom Feststoff eluierbare Stoffanteil ermittelt wird (s. unten).

Demgegenüber werden im IBSV die realen Porenwasserkonzentrationen ermittelt, weil hier $V_W/V_{PV} = 1$ ist. Dies soll durch nachfolgendes Beispiel, das von der BGD Boden- und Grundwasserlabor GmbH zur Verfügung gestellt wurde, untersetzt werden. Verwendet wurden mit Organischen Chlorpestiziden (OCP) kontaminierte Proben. Folgende Ergebnisse wurden erzielt:

DIN 38414 Teil 4 DEV S4-Test: Eluatkonzentration: 7,7 mg/L \Rightarrow eluierte OCP = 7,7 mg (= 7,7 mg/L \cdot 1 L)
IBSV nach dem Austausch von 53 Porenvolumen (s. oben): eluierte OCP = 1,35 mg

Im Vergleich zum IBSV wurde im S4-Test die ca. 6-fache Menge an OCP eluiert.

Die im DIN-S4-Test ermittelten Konzentrationen sind den maximal mit Wasser eluierbaren Stoffanteilen zuzurechnen. Die Ergebnisse der IBSV ergeben dann die realen Porenwasserkonzentrationen,

- die stets geringer sind als die im DIN-S4-Test analysierten Eluatkonzentrationen, wenn die verwendeten Substratproben einen hohen wasserlöslichen Stoffanteil haben bzw.
- die stets höher sind als die im DIN-S4-Test analysierten, wenn die verwendeten Substratproben einen geringen wasserlöslichen Stoffanteil haben. In diesem Fall werden diese Stoffanteile im DIN-S4-Test so weit verdünnt, dass diese nur noch in sehr geringen Konzentrationen bzw. nicht mehr analysiert werden können.

Nur mit dem IBSV ist zusätzlich die Kinetik der Stoffelution im Sinne der Quelltermbetrachtung für eine Sickerwasserprognose gemäß BBodSchV ermittelbar.

Dennoch wird davon ausgegangen, dass eine objektspezifische (feststoff-, stoff- und konzentrationspezifische) Korrelation zwischen IBSV und DIN-S4-Test ermittelbar sein sollte, die eine Übertragung der nur an in Bezug zur Feststoffbelastung (gering, mittel und hoch) ausgewählten Proben erzielten IBSV-Ergebnisse in das Untersuchungsgebiet ermöglichen sollte.

Lösungsansatz für eine objektspezifische Korrelation zwischen IBSV und DIN-S4-Test

Auch wenn die beiden Versuchsverfahren IBSV und DIN-S4-Test bzw. DIN 19527 bzw. DIN 19529 nicht vergleichbar sind, so ist jedoch davon auszugehen, dass höhere Feststoffkonzentrationen auch höhere Konzentrationen in den Eluaten bzw. Porenwasserproben bewirken sollten. Dabei geht es nicht um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse aus beiden Versuchsverfahren hinsichtlich der Absolutwerte, sondern der jeweiligen Trends, die sich objektspezifisch ergeben. Häufig wird jedoch bei der Auswertung der Ergebnisse aus den DIN-S4-Tests festgestellt, dass an vergleichbaren Feststoffproben keine Korrelation zwischen den Feststoff- und Eluatkonzentrationen bestehen. Bei hohen Feststoffkonzentrationen werden teilweise niedrigere Eluatgehalte festgestellt als bei geringen Feststoffkonzentrationen und umgekehrt.

Werden wasserlösliche Anteile von an Feststoffen gebundenen Stoffen durch Verwendung der DIN 38414 S4 ermittelt, so wird jeweils eine Teilprobe für die Analyse der am Feststoff gebundenen und für den gemäß DIN 38414 S4 durchzuführenden Batch-Test verwendet. Dabei wird davon ausgegangen, dass beide Feststoff-Teilproben hinsichtlich der darin gebundenen Stoffe identisch sind. Dies gilt jedoch nur für in jeder Hinsicht homogene Proben. Bei allen anderen Proben müsste eine repräsentative Probenteilung erfolgen. Dies ist jedoch praktisch nicht möglich, wenn die Feststoffproben vor der Probenteilung nicht getrocknet werden dürfen (z. B. Flüchtigkeit von organischen Stoffen). Dementsprechend wird eine Rückrechnung der vor Versuchsbeginn an der Feststoffprobe enthaltenen Stoffkonzentration mittels Gleichung (4) empfohlen.

$$C_{0,P} = \frac{C_{G,W} \cdot V_W + C_{G,P} \cdot TM}{TM} \quad (4)$$

$C_{0,P}$ Konzentration des zu untersuchenden Stoffes in der Feststoffprobe vor Versuchsbeginn in mg/kg
TM

$C_{G,W}$ Konzentration des zu untersuchenden Stoffes im Eluat nach Versuchsende in mg/L

V_W Volumen des im DIN-S4-Test verwendeten Wassers in L

$C_{G,P}$ Konzentration des zu untersuchenden Stoffes in der Feststoffprobe nach Versuchsende in mg/kg
TM

TM Trockenmasse der verwendeten Probe in kg

Dadurch wird eine direkte Vergleichbarkeit zwischen den am Feststoff gebundenen Stoffen zu deren wasserlöslichem Anteil hergestellt.

Herausgeber:

Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie (LfULG)
Pillnitzer Platz 3, 01326 Dresden
Telefon: +49 351 2612-0
Telefax: +49 351 2612-1099
E-Mail: lfulg@smul.sachsen.de
www.smul.sachsen.de/lfulg

Autoren:

Dr. Norbert Hüsers
GICON - Großmann Ingenieur Consult GmbH
Telefon: 030 27890-573
Telefax: 030 30873-653
E-Mail: N.Huesers@gicon.de
Stephan Klotzsch
Technische Universität Dresden, Institut für Grundwasserwirtschaft
Telefon: 0351 463-4257
Telefax: 0351 463-42552
E-Mail: Stephan.Klotzsch@mailbox.tu-dresden.de
Dr.-Ing. Claus Nitsche
BGD Boden- und Grundwasserlabor GmbH Dresden
Telefon: 0351 438990-31
Telefax: 0351 438990-39
E-Mail: cnitsche@bgd-gmbh.de

Redaktion:

Christina Illgen
LfULG, Abteilung Wasser, Boden, Wertstoffe/Referat Boden, Altlasten
Zur Wetterwarte 11, 01099 Dresden
Telefon: 0351 8928-4206
Telefax: 0351 8928-4099
E-Mail: christina.illgen@smul.sachsen.de

Fotos:

DOP © Staatsbetrieb Geobasisinformation und Vermessung Sachsen (2016)

Redaktionsschluss:

30.08.2016

ISSN:

1867-2868

Hinweis:

Die Broschüre steht nicht als Printmedium zur Verfügung, kann aber als PDF-Datei unter <https://publikationen.sachsen.de/bdb/> heruntergeladen werden.

Diese Informationsschrift wird von der Sächsischen Staatsregierung im Rahmen ihrer verfassungsmäßigen Verpflichtung zur Information der Öffentlichkeit herausgegeben.

Sie darf weder von Parteien noch von deren Kandidaten oder Helfern im Zeitraum von sechs Monaten vor einer Wahl zum Zwecke der Wahlwerbung verwendet werden. Dies gilt für alle Wahlen.

Missbräuchlich ist insbesondere die Verteilung auf Wahlveranstaltungen, an Informationsständen der Parteien sowie das Einlegen, Aufdrucken oder Aufkleben parteipolitischer Informationen oder Werbemittel. Untersagt ist auch die Weitergabe an Dritte zur Verwendung bei der Wahlwerbung. Auch ohne zeitlichen Bezug zu einer bevorstehenden Wahl darf die vorliegende Druckschrift nicht so verwendet werden, dass dies als Parteinahme des Herausgebers zugunsten einzelner politischer Gruppen verstanden werden könnte.

Diese Beschränkungen gelten unabhängig vom Vertriebsweg, also unabhängig davon, auf welchem Wege und in welcher Anzahl diese Informationsschrift dem Empfänger zugegangen ist. Erlaubt ist jedoch den Parteien, diese Informationsschrift zur Unterrichtung ihrer Mitglieder zu verwenden.