



TÜBINGER GEOWISSENSCHAFTLICHE ARBEITEN (TGA)

Reihe C:

Hydro-, Ingenieur- und Umweltgeologie

Schriftleitung:

P. Grathwohl, G. Teutsch

Rainer Klein

Mechanische Bodenbearbeitungsverfahren zur Verbesserung der Sanierungseffizienz bei in situ Maßnahmen

TGA, C37, 1998

Mechanische Bodenbearbeitungsverfahren zur Verbesserung der Sanierungseffizienz bei in situ Maßnahmen

Rainer Klein

*Lehrstuhl für Angewandte Geologie
Institut für Geologie und Paläontologie
Eberhard-Karls-Universität Tübingen
Sigwartstraße 10
D-72076 Tübingen
Germany*

Herausgeber:

Institut und Museum für Geologie und Paläontologie
der Universität Tübingen
Sigwartstraße 10, D-72076 Tübingen

Schriftleitung der Reihe C:

Lehrstuhl für Angewandte Geologie
Prof. Dr. Peter Grathwohl & Prof. Dr. Georg Teutsch

Redaktion:

Dr. Mike Herbert

ISSN 0935-4948

Mechanische Bodenbearbeitungsverfahren zur Verbesserung der Sanierungseffizienz bei in situ Maßnahmen

Von Rainer Klein*

Kurzfassung: Die Sanierung von Boden- und Grundwasserkontaminationen durch in situ Maßnahmen (meist eine Spülung des Untergrundes mit Wasser oder Luft) hat sich in sehr vielen Fällen als uneffektiv erwiesen. Ursache hierfür sind die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Schadstoffe und die Heterogenität des Untergrundes, die insbesondere die Verteilung der Schadstoffe bestimmt. Diese wiederum beeinflusst in hohem Maße die Schadstoff-Freisetzungsraten, die entscheidend für die Sanierungseffizienz sind. Im Schadenszentrum treten weit verbreitet organische Flüssigphasen DNAPLs (dense non aqueous phase liquids) oder LNAPLs (light non aqueous phase liquids) auf, die entweder als tröpfchenförmig verteilte residuale Phase ("Blobs") oder als kohärente Lachen ("Pools") vorliegen. In Abwesenheit von organischer Flüssigphase stellen gering permeable Bereiche im Untergrund, die bei alten Verunreinigungen über lange Zeiträume Schadstoffe akkumulieren konnten, eine langanhaltende Schadstoffquelle dar. Durch die Anwendung der mechanischen Bodenbearbeitung sollen die durch die Heterogenitäten des Untergrundes bedingten geringen Freisetzungsraten gesteigert und somit die Sanierungseffizienz erhöht, bzw. die Sanierungszeit deutlich reduziert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden an ungestörten, gestörten sowie künstlich kontaminierten Bodenproben in Säulenversuchen die Schadstoff-Freisetzungsraten vor und nach einer mechanischen Bodenbearbeitung bestimmt. Dabei wurden verschiedene Kontaminanten, sorbiert und in Phase sowohl in der gesättigten als auch in der ungesättigten Zone berücksichtigt.

Die Untersuchungen zeigten, daß die Effizienz der mechanischen Bodenbearbeitung und damit die Verkürzung der Sanierungszeit stark vom Schadensbild abhängt. Die Anwendung der mechanischen Bodenbearbeitung in der gesättigten Zone mit DNAPLs oder LNAPLs ist von der Sättigungskonzentration der Schadstoffe und der Abstandsgeschwindigkeit des Grundwassers abhängig, da diese den Sanierungszeitraum bestimmen. So können z.B. PAK-Schadensfälle trotz maximaler Freisetzungsrates aufgrund der geringen Löslichkeit der Schadstoffe und der geringen Abstandsgeschwindigkeit des Grundwassers nicht in überschaubaren Zeiträumen saniert werden.

Die größte Steigerung der Sanierungseffizienz durch den Einsatz der mechanischen Bodenbearbeitung läßt sich bei der diffusionskontrollierten Schadstoff-Freisetzung aus gering permeablen Bereichen in der ungesättigten Zone erzielen. Hier konnten die Schadstoff-Freisetzungsraten auch bei der Anwesenheit von residualer Phase entscheidend erhöht werden. Die dazu notwendige hohe Abstandsgeschwindigkeit einer mobilen Phase ist nur mit Luft im ungesättigten Bereich möglich.

Die Anwendung der mechanischen Bodenbearbeitung zur Verbesserung der Sanierungseffizienz bei in situ Maßnahmen ist daher nach den Ergebnissen dieser Arbeit auf die ungesättigte Zone beschränkt.

* Dissertation an der Geowissenschaftlichen Fakultät der Universität Tübingen
Anschrift des Verfassers: Rainer Klein, Tiefestraße 2, 73257 Köngen

Soil mixing for the improvement of in situ remediation techniques

Abstract: At many contaminated sites remediation did not result in successful decontamination even within long time periods. This is to some extent due to subsurface heterogeneities. Low permeability zones in the subsurface, e.g. silt- and clay lenses, are not readily reached by advection of a mobile phase (soil air or groundwater). The release of contaminants in these regions is limited by molecular diffusion in aqueous phase, which is a very slow process resulting in very long remediation times. Release of contaminants from residual phase which is determined by size and distribution of liquid phase blobs in the porous medium depends on the interfacial area between the mobile and residual phase.

Mechanical treatment causes a homogenization of soils which allows a more uniform advective flow and reduces channeling effects. Mechanical treatment also leads to a size reduction of soil aggregates and thus shortens diffusive distances into the mobile phase. Another effect of mechanical treatment is an increase of the interfacial area between the residual phase and the mobile phase. This results in an increase of the contaminant fluxes, e.g. during an in-situ soil vapor extraction.

In this dissertation results from a series of column experiments with disturbed and undisturbed soil samples are presented. The data obtained from this experiments show that mechanical treatment in the saturated zone is not suitable as a efficient remediation technique. Because of the low water solubilities of organic compounds in water and the limited groundwater flow rates induced by pumping through the treated zones only a minor reduction of contamination content is reached during remediation. However, mechanical treatment in the unsaturated zone combined with soil vapor extraction increases the flux of VOC (Volatile Organic Compounds) and thus leads to much shorter remediation times less than an hour due to high flow rates of air. The remediation times depend on the diffusion rate constant D_a/a^2 which can be strongly influenced by the mechanical treatment.

The removal efficiency of the mechanical treatment in the unsaturated zone was found to be dependent on contaminant/media properties (e.g., pore size, water content, sorption) and the intensity and duration of treatment. For improvement of the efficiency of soil decontamination, the application of the mechanical treatment in the unsaturated zone seems to be a promising remediation technique.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde vom Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF) finanziert (Förderkennzeichen 1490926).

Für die Überlassung des Themas und sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit danke ich besonders Herrn Prof. Dr. Georg Teutsch.

Mein besonderer Dank gilt auch Prof. Dr. Peter Grathwohl, der mit vielen wichtigen Anregungen ganz wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Für die Mitarbeit im hydrogeochemischen Labor danke ich Frau Renate Seelig, Frau Bernice Nisch, Frau Anne Hartmann-Renz und Frau Renate Riehle.

Für das gute Arbeitsklima und die freundschaftliche Zusammenarbeit innerhalb der Arbeitsgruppe danke ich Hans-Jörg Weiß, Daniela Zamfirescu, Hermann Rügner, Diana Loyek, Jörg Danzer, Annegret Walz, Elvira Lemp, Jürgen Geiselman, Christoph Schüth, Willi Pyka, Sybille Kleineidam, Christina Eberhardt, Tom Schiedek, Peter Merkel und Tom Wendel.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Altlastensituation	1
1.2 Problemstellung	1
1.3 Zielsetzung	2
2. Grundlagen	3
2.1 Verhalten organischer Schadstoffe im Untergrund	3
2.1.1 Drei-Phasensystem Boden-Wasser-Luft	3
2.1.2 Das K_{oc} -Konzept	3
2.1.3 Schadstoffe in Flüssigphase	3
2.2 Schadstofffreisetzungprozesse im Untergrund bei Sanierungsmaßnahmen	4
2.2.1 Diffusion aus impermeablen Bereichen	4
2.2.2 Lösung von organischer Phase	5
2.2.3 Lösung aus organischen Gemischen	8
2.2.4 Lösungsvermittlung durch Trübe	8
2.3 Limitationen im Untergrund bei in situ Sanierungen	8
2.3.1 In situ Verfahren	8
2.3.2 Limitierende Faktoren der Sanierungseffizienz	9
2.3.3 Biologische in situ Sanierungsverfahren	9
2.3.3.1 Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	9
2.3.3.2 Bioventing	10
2.4 Möglichkeiten zur Verbesserung der Sanierungseffizienz	10
2.4.1 Auswirkungen einer Temperaturerhöhung	10
2.4.2 Auswirkungen beim Tensideinsatz	11
2.4.3 Auswirkungen der mechanischen Bodenbearbeitung	12
2.5 Stofftransport im Grundwasser	13
2.5.1 Advektion	14
2.5.2 Hydrodynamische Dispersion	14
2.5.3 Transportgleichungen	14
2.6 Stofftransport in der ungesättigten Zone	15
3. Labormethoden und Materialien	16
3.1 Konzeption der Laboruntersuchungen	16
3.2 Versuchsaufbau (gesättigt)	16
3.2.1 Großsäulen	16
3.2.2 Kleinsäulen	17
3.3 Versuchsaufbau (ungesättigt)	17
3.4 Charakterisierung der Proben	18
3.4.1 Ermittlung der hydraulischen Parameter	18
3.4.2 Physikalisch-chemische Parameter	19
3.4.3 Eigenschaften der untersuchten Schadstoffe	20
3.5 Probenaufbereitung und Analytik	21
4. Ergebnisse	23
4.1 Auswirkungen der mechanischen Bodenbearbeitung auf die hydraulischen Parameter	23
4.1.1 K-Werte	23
4.1.2 Tracerversuche	25

4.1.3	Trübe	28
4.2	Auswirkungen der mechanischen Bodenbearbeitung auf die pneumatischen und bodenphysikalischen Parameter	29
4.2.1	Ungestörte Proben	29
4.2.2	Mechanisch bearbeitete Proben	30
4.3	Zusammenfassung und Diskussion von Kapitel 4.1 und 4.2	32
4.4	Auswirkungen der mechanischen Bodenbearbeitung in der ungesättigten Zone auf die Freisetzung von CKW	34
4.4.1	Ungestörte großskalige Probe	34
4.4.2	Modellierung des Desorptionsverlaufs	37
4.4.3	Versuche an Kleinsäulen	41
4.4.4	Zusammenfassung	43
4.5	Auswirkungen der mechanischen Bodenbearbeitung in der ungesättigten Zone auf die Freisetzung von BTEX	44
4.5.1	Ungestörte großskalige Probe	44
4.5.2	Modellierung der Schadstofffreisetzung	52
4.5.3	Versuche an Kleinsäulen	56
4.5.4	Zusammenfassung	58
4.6	Diskussion der Ergebnisse von Kapitel 4.4 und 4.5	59
4.6.1	Vergleichbarkeit und Einordnung der gefundenen Freisetzungsraten	59
4.6.2	Diffusionsvorgänge im Porenraum	61
4.6.3	Auswirkungen der Temperatur auf die scheinbaren Diffusionskoeffizienten	62
4.6.4	Umsetzung der Laborergebnisse in die Praxis	66
4.7	Auswirkungen der mechanischen Bodenbearbeitung auf die diffusionskontrollierte Freisetzung im gesättigten Bereich	69
4.7.1	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse	72
4.8	Auswirkungen der mechanischen Bodenbearbeitung auf die Freisetzung von PAK aus Teeröl im gesättigten Bereich	73
4.8.1	Teerzusammensetzung und PAK-Gleichgewichtswasserlöslichkeiten	73
4.8.2	Freisetzung aus Großsäulen	74
4.8.2.1	Probe aus Karlsruhe (gestört)	74
4.8.2.2	Probe aus Karlsruhe (ungestört)	77
4.8.2.3	Probe aus Geislingen (ungestört)	81
4.8.3	Freisetzung aus künstlich befüllten Großsäulen	82
4.8.3.1	Säule D	82
4.8.3.2	Säule E	83
4.8.4	Freisetzung aus kleinskaligen Säulenversuchen	84
4.8.4.1	Proben mit geringem Teeröl-Sättigungsgrad (Geislingen)	84
4.8.4.2	Proben mit hohem Teeröl-Sättigungsgrad (Tübingen)	85
4.8.5	Zusammenfassung	86
4.9	Diskussion der Ergebnisse zum lösungskontrollierten Austrag	88
4.9.1	Pools	88
4.9.2	Fortschreiten der Lösungsfront bei Lösungsgleichgewicht	89
4.9.3	Lösung von Blobs im freien Wasser	90
4.9.4	Lösung von Blobs im porösen Medium	92
4.9.5	DEV S4-Versuch	93
5.	Zusammenfassung und Schlußfolgerungen	95
6.	Literatur	97

Abkürzungen und Formelzeichen

NAP	Naphthalin
ANY	Acenaphthylen
ACE	Acenaphthen
FLN	Fluoren
PHE	Phenanthren
ANT	Anthracen
FTH	Fluoranthren
PY	Pyren
BaA	Benz(a)anthracen
CHR	Chrysen
BbF-BkF	Benzo(b)fluoranthren- Benzo(k)fluoranthren
BaP	Benz(a)pyren
INDENO	Indeno(1,2,3-cd)pyren
DahA	Dibenz(a,h)anthracen
BghiP	Benzo(g,h,i)perylen
PAK	Polyzyklische aromatischer Kohlenwasserstoffe
BTEX	aromatische Kohlenwasserstoffe
EB	Ethylbenzol
p-Xylol	para-Xylol
o-Xylol	ortho-Xylol
1,2,5-Trim	1,3,5-Trimethylbenzol
1,2,3-Trim	1,2,3-Trimethylbenzol
1,2,3,5-Tetr	1,2,3,5-Tetramethylbenzol
CKW	chlorierte Kohlenwasserstoffe
PCE	Tetrachlorethen
TCE	Trichlorethen
TCA	Trichlorethan
KJ	Kalium-Jodid
NAPL	non aqueous phase liquids, organische Flüssigphasen
NaCl	Natrium-Chlorid
CMC	kritische Mizellenkonzentration
α	Kapazitätsfaktor [-]
α_l	Longitudinale Dispersivität [L]
β	Fittingfaktor [$M\sqrt{l/T}$]
λ	Ratenkonstante erster Ordnung [1/T]
ρ_d	Trockenraumdichte [M/L^3]
ρ_o	Dichte der organischen Phase [M/L^3]
ρ_s	Korndichte [M/L^3]
τ_f	Tortuositätsfaktor [-]
η	Viskosität [Pa s]
θ	Residualsättigung mit organischer Phase [-]
χ	Molenbruch [-]
A	Durchflossene Querschnittsfläche [L^2]
A_o	Austauschfläche pro Einheitsvolumen des porösen Mediums [L^2/L^3]
a	Korn- bzw. Aggregatradius [L]
B	Temperaturkorrekturfaktor [K]

B_p	Pool-Breite [L]
C	Konzentration einer Verbindung in einem Medium [M/L ³]
C_0	Anfangskonzentration [M/L ³]
C_{org}	Gehalt an organischem Kohlenstoff [%]
C_S	Konzentration in der Feststoffphase [M/M]
$C_{i,W,Sat}$	Löslichkeit der Komponente i in Wasser [M/L ³]
$C_{i,W,scf}$	Löslichkeit der unterkühlten Flüssigkeit („subcooled liquid solubility“) [M/L ³]
$C_{i,W,Sat}^{\#}$	erhöhte (scheinbare) Wasserlöslichkeit in Gegenwart eines Lösungsvermittlers [M/L ³]
C_w	Konzentration in der Flüssigphase [M/L ³]
D_a	Scheinbarer Diffusionskoeffizient [L ² /T]
D_{aq}	Diffusionskoeffizient im freien Wasser [L ² /T]
D_{air}	Diffusionskoeffizient in Luft [L ² /T]
D_e	effektiver Diffusionskoeffizient [L ² /T]
D_l	longitudinaler Dispersionskoeffizient [L ² /T]
D_t	transversaler Dispersionskoeffizient [L ² /T]
D_p	Porendiffusionskoeffizient [L ² /T]
D_a/a^2	Diffusionsratenkonstante [1/T]
F	Fracht und/oder Freisetzungsrate [M/T]
F_{Eich}	Eichfaktor [M/L ³ FNU]
f_{oc}	Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff [-]
h/l	Hydraulischer Gradient [-]
K	Hydraulische Leitfähigkeit [L/T]
K_d	Verteilungskoeffizient Feststoff/Wasser [L ³ /M]
K_{oc}	Verteilungskoeffizient bezogen auf den organische Kohlenstoff [L ³ /M]
K_{ow}	Oktanol/Wasser Verteilungskoeffizient [-]
k	Stoffübertragungskoeffizient [L/T]
k_0	zusammengesetzter Stoffübertragungskoeffizient (kA_0) [1/T]
L	Säulenlänge [L]
L_p	Pool-Länge [L]
M_S	Probenmasse [M]
M	Molekulargewicht [M/mol]
MP	Schmelzpunkt der kristallinen Verbindung [°C]
M_{eq}	Gleichgewichtsmasse im Korn/Aggregat [M]
M_0	Anfangsmasse im Korn/Aggregat [M]
n	Porosität [-]
n_e	effektive advektionswirksame Porosität [-]
$n_{e(D)}$	effektive diffusionswirksame Porosität [-]
Pe	Peclet-Zahl [-]
PV	Porenvolumen [L ³]
R_d	Retardationsfaktor bei linearer Sorption [-]
r	radialer Abstand zum Kornmittelpunkt [L]
S^0	Sättigungsgrad des Porenraums [-]
Sh	Sherwood-Zahl [-]
Sh^*	modifizierte Sherwood-Zahl [-]
T	Temperatur [K], [°C]
TW	Trübewert [FNU]
t	Zeit [T]
t_e	Zeit in der eine nicht vollständig erfolgte Schadstoffaufnahme stattgefunden hat [T]
t_{lag}	Elutionszeit die bis zum Einsetzen der diffusionskontrollierten Schadstofffreisetzung verstreicht [T]
U	Ungleichförmigkeitsgrad [-]
Q	Durchflußmenge pro Zeit [L ³ /T]

V	molares Volumen [L^3/mol]
V_W	Volumen der wäßrigen Phase [L^3]
v_c	Transportgeschwindigkeit einer gelösten Verbindung [L/T]
v_f	Filter- oder <i>Darcy</i> -Geschwindigkeit [L/T]
v_x	Abstandsgeschwindigkeit [L/T]
$v_{L\ddot{o}s}$	Geschwindigkeit der Lösungsfront [L/T]
x	Strecke [L]
x_{sat}	Sättigungsstrecke [L]
X	Gehalt an Schwebstoffen/Trübe [M/L^3]
X_i	Anteil der Spontandesorption an der Gesamtdesorption [-]
X_S	Am Feststoff sorbierte Masse [M]

1. Einleitung

1.1 Altlastensituation

Die rasche Entwicklung der Technik und die fortschreitende Industrialisierung seit Mitte des 19. Jahrhunderts haben nicht nur für den Menschen, sondern auch für die Umwelt große Veränderungen bewirkt. Eine Folge dieser Entwicklung sind die ca. 74 000 Altlastverdachtflächen in den alten Bundesländern. Für Baden-Württemberg wird mit 35 000 - 40 000 Altlastverdachtflächen gerechnet, die sich vermutlich je zur Hälfte auf Ablagerungen und Altstandorte verteilen (SONDERGUTACHTEN ATLASTEN II, 1995). Vor allem an Altstandorten ist mit einem Eintrag von organischen Schadstoffen in den Untergrund zu rechnen, wodurch eine massive Gefährdung des Grundwassers entstehen kann. Bei den meisten kontaminierten Standorten treten Verunreinigungen auf, die sich bereits mehrere Jahre bis Jahrzehnte im Untergrund befinden („Altlasten“). Die Schadstoffe konnten daher im Lauf der Zeit gelöst im Sickerwasser oder in flüssiger Phase in größere Tiefen transportiert werden und über die molekulare Diffusion auch in gering permeable Bereiche (Ton- oder Schlufflagen) sowie in kleinste Poren poröser Partikel (Bodenaggregate, Sand-/Kieskörner) eindringen.

1.2 Problemstellung

Bei der Sanierung von Untergrundverunreinigungen durch organische Schadstoffe wird heute mehr und mehr versucht, eine in situ Dekontamination vor Ort durchzuführen. Dadurch entfallen der Transport und die kostenaufwendige Deponierung des kontaminierten Materials, wobei letzteres ohnehin nur einer Verlagerung des Problems gleichkäme. An vielen Standorten lassen auch die baulichen Gegebenheiten oftmals nur in situ Maßnahmen als Dekontaminationsverfahren zu.

Bei der in situ Sanierung von Untergrundverunreinigungen wird der Untergrund meist mit Wasser oder Luft (mobile Phase) gespült. Die Feststoffphase des Bodens und das Haft- sowie Kapillarwasser bilden die immobile, d.h. stationäre Phase. Vor allem bei in situ Verfahren,

aber auch bei anderen Sanierungsverfahren zeigten jedoch die bisherigen praktischen Erfahrungen, daß die gesteckten Sanierungsziele nur nach sehr langer Zeit und in vielen Fällen überhaupt nicht erreicht werden können (TRAVIS & DOTY, 1990).

Die hohe Persistenz mancher Untergrundverunreinigung ist durch verschiedene Faktoren bedingt. Als limitierende Faktoren für die Erfolgsaussichten von in situ Maßnahmen sind neben den Schadstoffeigenschaften die hydraulischen Parameter und insbesondere die Heterogenität des zu sanierenden Standortes zu sehen. Aufgrund der in der Regel heterogenen Untergrundbeschaffenheit gibt es Bereiche, die durch Advektion kaum erreicht werden und somit von einer mobilen Phase (i.a. Wasser oder Luft) nicht oder nur in untergeordnetem Maße durchspült werden (TEUTSCH, 1993). So bilden z.B. Ton-, Schluff- und Torflagen geringleitende Schichten in der wassergesättigten Zone, die vom Wasser vor allem umströmt werden. Ähnliche Gesetzmäßigkeiten gelten für die Durchströmung der ungesättigten Zone durch Bodenluft, wobei Bereiche mit hoher Wassersättigung nahezu luftundurchlässig sind (KLEIN, 1992). Der Schadstoffaustrag aus diesen gering bzw. impermeablen Zonen wird deshalb insbesondere durch die molekulare Diffusion der Schadstoffe aus dem Feststoff in das Porenwasser bestimmt (GRATHWOHL, 1992a). Aus den Arbeiten von PIGNATELLO *et al.* (1990; 1993), ROBERTS *et al.* (1990) und BALL & ROBERTS (1991) ist bekannt, daß diese langsamen Diffusionsvorgänge in vielen Fällen für die in der Praxis beobachteten langen Sanierungszeiten verantwortlich sind.

An vielen Standorten kommt hinzu, daß Schadstoffe auch in separater flüssiger Phase vorliegen. Der heterogene Aufbau des Untergrundes aus verschiedenen durchlässigen Lagen und auch die unterschiedliche Wassersättigung der Einzelschichten in der ungesättigten Zone rufen dabei neben der hauptsächlich senkrechten auch seitliche Fließbewegungen hervor. Dadurch können auch relativ große kohärente Phasenkörper im Untergrund entstehen (Pools), bei denen nur eine geringe Kontaktflä-

che zwischen der organischen Flüssigphase und dem perkolierenden Wasser/Luft vorhanden ist und somit nur eine geringe Lösungsrate vorliegt. Zusätzlich muß berücksichtigt werden, daß die Durchlässigkeit des Untergrundes bei der Anwesenheit einer separaten Phase stark zurückgeht, so daß es zu einer Umströmung der stark kontaminierten Bereiche kommt, was mit einer weiteren Reduktion der Lösungsraten einher geht. Aufgrund verschiedener Arbeiten, z. B. POWERS *et al.* (1992), JOHNSON & PANKOW (1992) und LOYEK (1997) kann man davon ausgehen, daß die Lösung von Phasenkörpern im Untergrund Jahrzehnte in Anspruch nehmen kann.

Aufgrund dieser inzwischen allgemein anerkannten Problematik (MACKAY & CHERRY, 1989) wird in den letzten Jahren intensiv an der Entwicklung effizienter in situ Sanierungsmaßnahmen gearbeitet. Man unterscheidet dabei im allgemeinen zwischen sogenannten aktiven Technologien und den passiven Methoden. Bei letzteren zeichnet sich ab, daß die in situ Reaktionswände wohl zur Zeit das am weitesten entwickelte Verfahren darstellen und dabei sicherstellen, daß abstromig von Schadensherden keine Grundwasserbelastungen mehr auftreten (TEUTSCH *et al.*, 1996). Als aktive Technologie zur Verbesserung der Sanierungseffizienz wurde in den letzten Jahren vielfach der Einsatz von Tensiden diskutiert und zur Abreinigung von Schadensherden vorgeschlagen (SABATINI & KNOX, 1992). Als weitere Möglichkeit den Wirkungsgrad von in situ Maßnahmen zu erhöhen, schlugen TEUTSCH & GRATHWOHL (1993) das Konzept der mechanischen Bodenbearbeitung vor. LUTHY *et al.* (1994) diskutierten ebenfalls den Einsatz einer mechanischen Bodenbearbeitung („soil mixing“) zur Verbesserung der Sanierungseffizienz bei teerölkontaminierten Standorten. „Soil mixing“ wurde erst kürzlich in den USA im Rahmen eines Pilotversuchs von SIEGRIST *et al.* (1995) bei der Dekontamination eines mit leichtflüchtigen Schadstoffen kontaminierten Standortes eingesetzt. Umfassende systematische Untersuchungen zu den Auswirkungen einer mechanischen Bodenbearbeitung auf die in situ Sanierungseffizienz wurden jedoch bisher noch nicht durchgeführt.

1.3 Zielsetzung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, zu untersuchen, wie durch eine mechanische Bodenbearbeitung die oben genannten Beschränkungen bei in situ Verfahren aufgehoben bzw. deren Einfluß verringert werden kann. Insbesondere wurden folgende Auswirkungen der mechanischen Bodenbearbeitung auf die bei in situ Sanierungen vorhandenen Limitationen erwartet:

- Durch die mechanische Bodenbearbeitung und durch die damit einhergehende Homogenisierung sollen die hydraulischen Eigenschaften des Untergrundes verbessert werden, so daß eine Vergleichmäßigung der Spülung im Untergrund erreicht wird. Dies soll zu einer Steigerung des Schadstofftransports durch die mobile Phase führen, da geringdurchlässige Zonen nach der Bodenbearbeitung ebenfalls erreicht werden können.
- Zusätzlich sollen die mechanischen Bodenbearbeitungsmaßnahmen eine Aggregatzerkleinerung bewirken, die zu einer Verkürzung der Diffusionsstrecken führen. Die Dekontamination aus Bereichen geringerer Durchlässigkeit durch Diffusionsvorgänge kann nach der Bodenbearbeitung wesentlich schneller erfolgen, da der Partikelradius quadratisch in die Dekontaminationszeit eingeht.
- Die mechanische Bodenbearbeitung soll weiterhin durch die Homogenisierung des Bodenmaterials auch eine Erhöhung der Kontaktflächen zwischen organischen Schadstoffen in Phase und dem perkolierenden Wasser bzw. Luft bewirken. Dadurch kann die Lösungs- bzw. Verdunstungsrate gesteigert und somit die Sanierungseffizienz erhöht werden.

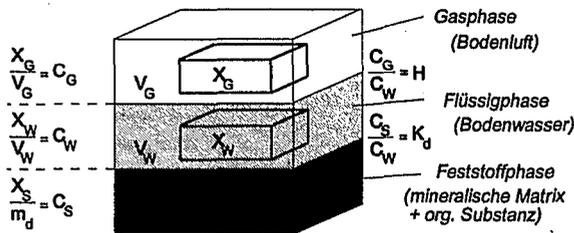
2. Grundlagen

2.1 Verhalten organischer Schadstoffe im Untergrund

$$K_d = \frac{C_{org} \%}{100} K_{oc} \quad [2-1]$$

2.1.1 Drei-Phasensystem Boden-Wasser-Luft

Das Verhalten von organischen Schadstoffen im Untergrund kann durch die Betrachtung des Drei-Phasensystems Boden (Feststoffphase) - Wasser (Flüssigphase) - Luft (Gasphase) dargestellt werden. Solange organische Verbindungen nicht als eigene Phase im System Boden-Wasser-Luft auftauchen, kann in Abhängigkeit von den jeweiligen Verteilungskoeffizienten, mit einer mehr oder weniger gleichmäßigen Verteilung über alle drei Phasen gerechnet werden (Abb. 2.1).



V_G, V_W : Volumen der Gas-bzw. Flüssigphase [L^3]

m_d : Trockenmasse des Bodens [M]

$X_{G,W,S}$: Schadstoffmasse in Gasphase, Wasser und Boden [M]

$C_{G,W,S}$: Schadstoffkonzentration in Gasphase, Wasser [M/L^3] und Boden [M/M]

H : Henrykonstante (Verteilungskoeffizient Gasphase/Wasser) [-]

K_d : Verteilungskoeff. Boden/Wasser [L^3/M]

Abb. 2.1: Verteilung organischer Schadstoffe (nach GRATHWOHL, 1989).

2.1.2 Das K_{oc} -Konzept

Beim K_{oc} -Konzept wird davon ausgegangen, daß die Sorption organischer Schadstoffe ausschließlich vom Gehalt des Bodens an organischem Kohlenstoff C_{org} [%] gesteuert wird. Der K_{oc} [L^3/M] stellt praktisch eine über den C_{org} normierte Form des Verteilungskoeffizienten K_d dar. Daher gilt auch:

K_{oc} -Werte für organische Schadstoffe können über empirische Korrelationen mit bekannten physikalisch-chemischen Eigenschaften, wie z.B. der Verteilung des Schadstoffes zwischen Oktanol und Wasser K_{ow} [-] oder der Wasserlöslichkeit $C_{w,sat}$ abgeschätzt werden. Eine Zusammenstellung solcher Korrelationen findet sich in FETTER (1993).

2.1.3 Schadstoffe in Flüssigphase

Im Drei-Phasensystem des Bodens können organische Schadstoffe NAPLs auch in eigener flüssiger Phase auftreten (NAPLs - non aqueous phase liquids). Das Verhalten der NAPLs im Untergrund wird vor allem von den dort auftretenden Kapillarkräften, der Dichte der NAPLs und ihrer Viskosität bestimmt. Während der Ausbreitung von NAPLs im wasser-gesättigten Porenraum bewirken Oberflächenkräfte zwischen dem Wasser und den NAPLs eine Zurückhaltung von tropfenförmig verteilter organischer Phase "Blobs" im Porenraum. Diese zurückgehaltenen residualen Blobs verbleiben unter natürlichen hydraulischen Gradienten immobil im Porenraum (HUNT *et al.*, 1988). Die Ausbreitung der NAPLs im Untergrund ist beendet, wenn die gesamte Schadstoffmasse immobil in residualen Blobs vorliegt, oder die NAPLs auf eine gering durchlässige Schicht treffen, in welcher der Kapillardruck des Wassers nicht überwunden werden kann. Diese Situation führt zur lateralen Ausbreitung von kohärenten NAPL-Lachen "Pools".

In der ungesättigten Zone ist die Residualsättigung von NAPLs aufgrund des größeren Dichtekontrastes und der niedrigeren Oberflächenspannung zwischen Luft und NAPL geringer als in der gesättigten Zone (WILSON *et al.*, 1990) in WILKINS *et al.* (1995). Dementsprechend bestimmten DUNMORE & SCHOLS (1974) in ungesättigten Sanden Residualsättigungen für verschiedene organische Phasen mit ca. 2% - 3%. Das Ausbreitungsverhalten von

NAPLs in der ungesättigten Zone wird zudem von den zwischen der benetzenden Wasserphase und der nichtbenetzenden Luftphase liegenden Benetzungseigenschaften der NAPLs im Boden bestimmt. Die Benetzungseigenschaften eines NAPLs im Dreiphasensystem des Bodens können nach ADAMSON (1990) durch einen sogenannten Ausbreitungskoeffizienten Σ („spreading coefficient“) bestimmt werden.

$$\Sigma = \sigma_{g/w} - \sigma_{n/w} - \sigma_{g/n} \quad [2-2]$$

$\sigma_{g/w}$ ist die Grenzflächenspannung Gas-Wasser, $\sigma_{n/w}$ ist die Grenzflächenspannung NAPL-Wasser und $\sigma_{g/n}$ ist die Grenzflächenspannung Gas-NAPL. Demnach tendieren NAPLs mit positiven Ausbreitungskoeffizienten wie z.B. Benzol und Toluol dazu sich als dünne Filme zwischen der residualen Wasserphase welche die kleineren Poren besetzt und der Gasphase welche die größeren Poren erfüllt auszubreiten. NAPLs mit negativem Ausbreitungskoeffizienten wie z.B. PCE zeigen in der ungesättigten Zone mit der Bildung von Blobs dasselbe Ausbreitungsverhalten wie in der gesättigten Zone. In einer neueren theoretischen und experimentellen Arbeit (BLUNT *et al.*, 1994) wird dagegen davon ausgegangen, daß auch Verbindungen mit negativem Ausbreitungskoeffizienten durch die Ausdünnung von Blobs dazu tendieren in der ungesättigten Zone als dünne Filme vorzuliegen. Diese Hypothese wird durch mikroskopische Untersuchungen von HAYDEN & VOICE (1993) sowie durch Betrachtungen der Schadstofffreisetzungsraten (WILKINS *et al.*, 1995) gestützt.

Einen umfassenden Überblick zum Verhalten von organischen Flüssigphasen im Untergrund geben MERCER & COHEN (1993) sowie PANKOW & CHERRY (1996).

2.2 Schadstofffreisetzungprozesse im Untergrund bei Sanierungsmaßnahmen

2.2.1 Diffusion aus impermeablen Bereichen

Aus gering permeablen Bereichen im Untergrund; die bei alten Verunreinigungen über lange Zeiträume Schadstoffe akkumulieren konnten, wird der Schadstoffaustrag bei Sanierungsmaßnahmen durch die molekulare Diffusion bestimmt (GRATHWOHL, 1992a).

Herrscht zu Beginn der Sanierung Sorptionsgleichgewicht und ist die Konzentration in der mobilen Phase, d.h. außerhalb des impermeablen Bereichs, während der Sanierung praktisch null zu setzen, dann ist die diffusionsbedingte relative Abnahme der Schadstoffmasse im Korn bzw. Aggregat M_t/M_0 in der Zeit t durch folgende analytische Lösung des zweiten Fick'schen Gesetzes gegeben (CRANK, 1975):

$$\frac{M_t}{M_0} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left[-n^2 \pi^2 \frac{D_a}{a^2} t\right] \quad [2-3]$$

M_0 : Anfangsmasse im Korn/Aggregat [M]

M_t : Masse zum Zeitpunkt t [M]

a : Korn/Aggregatradius [L]

D_a : scheinbarer Diffusionskoeffizient [L^2/T]

Für die diffusive Freisetzungsrates F [M/T] gilt nach HÄFNER *et al.* (1992):

$$F = M_0 \frac{6 D_a}{a^2} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left[-n^2 \pi^2 \frac{D_a}{a^2} t\right] \quad [2-4]$$

Der scheinbare Diffusionskoeffizient D_a im wassergefüllten Porenraum trägt der Porosität, der Tortuosität und der Sorptionskapazität Rechnung:

$$D_a = \frac{D_{aq} n_e}{(n + K_d \rho) \tau_f} = \frac{D_e}{\alpha} \quad [2-5]$$

D_{aq} : Diffusionskoeffizient im freien Wasser [L^2/T]

D_e : effektiver Diffusionskoeffizient [L^2/T]

n, n_e : Porosität, diffusionseffektive Porosität [-]

ρ : Trockenraumdichte [M/L]
 τ_f : Tortuositätsfaktor [-]
 α : Kapazitätsfaktor ($n + K_d \rho$) [-]

Der Tortuositätsfaktor τ_f [-] kann auch analog zum Gesetz von ARCHIE (1942) als Funktion der Porosität n [-] alleine abgeschätzt werden:

$$\tau_f = n^{1-m} \quad [2-6]$$

Der empirische Exponent m liegt für verschiedene Gesteine und Sedimente zwischen 1,5 und 3. In erster Näherung kann ein Wert von 2 (WAKAO & SMITH, 1962) oder etwas darüber angenommen werden (GRATHWOHL, 1992b; GRATHWOHL & KLEINEIDAM, 1995).

In der ungesättigten Bodenzone wird der Diffusionskoeffizient einer Verbindung in der Bodenluft entscheidend vom Wassergehalt und von der Porosität des Bodens beeinflusst.

Der effektive Diffusionskoeffizient D_e gilt für den Stofftransport unter stationären Bedingungen und ist eine Funktion der Gesamtporosität und des volumetrischen Gehalts der Bodenluft. Zur Abschätzung von D_e in der ungesättigten Zone kann der Ansatz von MILLINGTON & QUIRK (1961) verwendet werden.

$$D_e = D_{air} \frac{n_{air}^{3,3}}{n^2} \quad [2-7]$$

D_{air} : Diffusionskoeffizient in Luft [L²/T]
 n_{air} : luftgefüllte Porosität [-]
 n : Gesamtporosität [-]

Der Exponent von n_{air} wurde jedoch für Böden mit geringem Luftanteil experimentell auf 3,1 korrigiert (SALLAM *et al.*, 1984). Unter stationären Bedingungen kann in der ungesättigten Bodenzone sowohl eine Sorption von Schadstoffen an der Festphase des Bodens als auch deren Lösung im Haft- und Porenwasser erfolgen. Dies muß bei der Berechnung von Diffusionskoeffizienten durch die Einbeziehung von Sorptionskapazitäten berücksichtigt werden. Der scheinbare Diffusionskoeffizient D_a berechnet sich in diesem Fall gemäß:

$$D_a = \frac{D_e}{\alpha} \text{ mit}$$

$$= n_{air} + \frac{n_w}{H} + \frac{K_d \rho}{H} \quad [2-8]$$

n_w : wassererfüllte Porosität [-]

Durch Kombination von Gl. (2-7) und Gl. (2-8) ergibt sich schließlich:

$$D_a = \frac{D_{air} n_{air}^{3,1}}{\alpha n^2} \quad [2-9]$$

Eine umfassende Betrachtung zu Diffusionsvorgängen in Böden und Sedimenten sowie eine Vielzahl von analytischen Lösungen und Approximationen für verschiedenen Anfangs- und Randbedingungen findet sich in GRATHWOHL (1994).

2.2.2 Lösung organischer Phase

Die Lösungs- bzw. Stoffübertragungsrate F [M/T] einer organischen Phase in Wasser beruht auf der nachfolgend geschilderten Modellvorstellung: An der Grenzfläche zwischen Wasser und der organischen Phase erreicht die Konzentration die Löslichkeit der jeweiligen organischen Phase, bzw. die effektive Löslichkeit beim Vorliegen von organischen Gemischen (vgl. Kapitel 2.2.3). Aus dieser stagnierenden Grenzfläche mit der Dicke δ [L] gelangen die gelösten organischen Stoffe durch die molekulare Diffusion in das strömende Wasser (Filmtheorie). F wird als Funktion eines Stoffübergangskoeffizienten k [L/T], einer treibenden Kraft ΔC [M/L³], der entlang der betrachteten Fließstrecke x [L] zur Verfügung stehenden Kontaktfläche A_0 [L²/L³] zwischen den beiden Phasen und der vom Grundwasser senkrecht zur Fließrichtung durchströmten Fläche A [L²] ausgedrückt:

$$F = k \Delta C A_0 A x \quad [2-10]$$

A_0 bezeichnet hier die spezifische Kontaktfläche, die pro Einheitsvolumen [L²/L³] des porösen Mediums zur Stoffübertragung zur Verfügung steht. Der Stoffübergangskoeffizient k entspricht nach dieser Modellvorstellung dem Quotienten aus dem freien Diffusionskoeffizienten im Wasser D_{aq} und der Filmdicke δ :

$$k = \frac{D_{aq}}{\delta} \quad [2-11]$$

Die treibende Kraft für die Stoffübertragung ist der Konzentrationsunterschied ΔC über die Dicke der Grenzschicht δ und wird gemeinhin als die Differenz zwischen der Löslichkeit des organischen Schadstoffes $C_{w,sat}$ und der Konzentration im strömenden Wasser C_w definiert. Zur Bestimmung der Stoffübertragungsrate wurden eine Reihe von Laboruntersuchungen durchgeführt. In den von MILLER *et al.* (1990) beschriebenen kleinskaligen, eindimensionalen Säulenversuchen wurde eine rasche Einstellung des Lösungsgleichgewichts zwischen der organischen Phase (Toluol) und dem durchströmenden Wasser festgestellt, wobei das Wasser gezwungen war, die Zone mit der organischen Phase in Residualsättigung zu durchfließen. Die Sättigungslänge x_{sat} (SCHULZ, 1988), d.h. die Strecke die benötigt wird, bis das schadstofffreie Wasser beim Durchströmen der kontaminierten Zone die Sättigungskonzentration $C_{w,sat}$ erreicht (Abb. 2.2), betrug im oben geschilderten Experiment nur ca. einen Zentimeter. Nach Überschreitung der Sättigungslänge fällt die treibende Kraft der Stoffübertragung aus, die Stoffübertragungsrate geht daher gegen null. Von IMHOFF *et al.* (1990) wurden bei ähnlichen Untersuchungen ebenfalls sehr große Stoffübergangskoeffizienten bestimmt die gleichermaßen zu einer schnellen Einstellung der Gleichgewichtskonzentration führten. Für den Fall einer Säule die von reinem Wasser durchströmt wird ($C_w=0$ bei $x=0$), ergibt sich nach POWERS (1994a) die Strecke x bis zum Erreichen einer bestimmten Konzentration C_w im Eluat mit:

$$x = -\frac{v_x n_e}{A_0 k} \ln \left(1 - \frac{C_w}{C_{w,sat}} \right) \quad [2-12]$$

v_x : Abstandsgeschwindigkeit [L/T]

Dabei kann der Einfluß der Dispersion vernachlässigt werden (WAKAO & FUNAZKRI, 1978). Gl. (2-12) kann zur Berechnung der Sättigungslänge x_{sat} dienen wobei:

$$A_0 = \theta \left(\frac{3}{a_{Blob}} \right) \quad [2-13]$$

θ : Residualsättigung mit organischer Phase [-]

a_{Blob} : Radius der Blobs [L]

Bei Vernachlässigung der Änderung des Konzentrationsgefälles läßt sich die Sättigungslänge x_{sat} nach GRATHWOHL (1997) einfach wie folgt berechnen:

$$x_{sat} = \frac{v_x n_e}{k A_0} \quad [2-14]$$

Die oben genannten Befunde stützten die Annahme einer spontanen Einstellung eines lokalen Gleichgewichtes (LEA - Local Equilibrium Assumption). In einer weiteren Arbeit kamen IMHOFF *et al.* (1994) zum Schluß, daß nur bei großen NAPL-Blobs, mit einem relativ kleinen Oberflächen/Volumen-Verhältnis, die Stoffübertragung limitiert wird und somit im Eluat von Säulenversuchen nicht die Sättigungskonzentration beobachtet wird. In einer theoretischen Arbeit konnten POWERS *et al.* (1991) darlegen, daß die Auflösung von Phasenkörpern unter Nichtgleichgewichtsbedingungen nur bei relativ großen Grundwasserströmungsgeschwindigkeiten oder beim Auftreten von geringen Sättigungsgraden zu berücksichtigen ist. In experimentellen Arbeiten konnte das Auftreten von Nichtgleichgewichtsbedingungen sowohl bei großen Abstandsgeschwindigkeiten z.B. (POWERS *et al.*, 1992) als auch nach der Entfernung eines Großteils der organischen Phase durch Lösung (POWERS *et al.*, 1994b) beobachtet werden. BORDEN & KAO (1992) sowie GELLER & HUNT (1993) beobachteten dieselben Sachverhalte an NAPLs, die als Schadstoffgemische vorlagen.

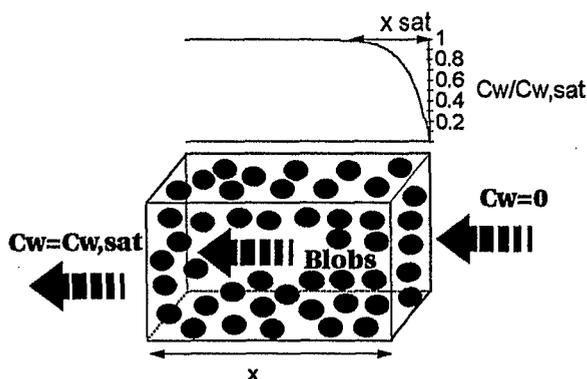


Abb. 2.2: Ausbildung der Sättigungsstrecke.

In heterogenen Sedimenten mit entsprechend heterogener Verteilung der residualen Phase kann es zur Ausbildung einer unregelmäßigen Lösungsfront kommen („dissolution fingering“). Ursache hierfür sind auf Heterogenitäten zurückgehende lösungsbedingte Permeabilitätsverbesserungen, die einen Rückkopplungseffekt auslösen, der bewirkt, daß sich einmal ausgebildete Unregelmäßigkeiten der Lösungsfront fortlaufend verstärken. Damit können vor allem unter Feldbedingungen größere Sättigungslängen auftreten (MAYER & MILLER, 1996; IMHOFF & MILLER, 1996; IMHOFF *et al.*, 1996).

Die, aus diesen Versuchen erhaltenen Daten zum Stoffübergang zwischen NAPLs und Wasser werden als Korrelationsgleichungen unter Verwendung von verschiedenen dimensionslosen Größen dargestellt (POWERS, 1992). Diese Korrelationsgleichungen setzen die dimensionslose Form des Stoffübergangskoeffizienten, die Sherwoodzahl, mit dimensionslosen Größen, die das untersuchte System beschreiben, wie z.B. die Reynoldszahl Re [-] oder den NAPL-Sättigungsgrad θ [-] in Beziehung. Die Sherwoodzahl Sh [-] ist dabei meist wie folgt definiert:

$$Sh = \frac{kl}{D_{aq}} \quad [2-15]$$

l : charakteristische Länge, meist Korndurchmesser [L]

Die Verwendung dieser dimensionslosen Korrelationsgleichungen ermöglicht die Vorhersage von Stoffübergangskoeffizienten über einen großen Bereich von Versuchsbedingungen im jeweils untersuchten System. In MAYER & MILLER (1996), sowie PANKOW & CHERRY (1996), POWERS *et al.* (1991) und GUIGUER (1993) finden sich Zusammenstellungen von Sherwoodkorrelationen. Die dort aufgeführten Korrelationen unterscheiden sich sowohl in der Auswahl und Anzahl der gewählten dimensionslosen Größen, als auch in den Werten. Ein für ein bestimmtes System ermittelter Stoffübergangskoeffizient ist daher nicht ohne weiteres auf andere Systeme übertragbar. Generell gilt jedoch, daß bei geringen Fließgeschwindigkeiten und homogener Durch-

strömung der residualgesättigten Zone alle Korrelationsgleichungen die Einstellung eines Lösungsgleichgewichts schon nach kurzen Fließstrecken vorhersagen (LEA). Unterschiede in den Eluatkonzentrationen werden von den o.a. Korrelationsgleichungen nur unter Nichtgleichgewichtsbedingungen bei hohen Fließgeschwindigkeiten oder geringen Residualsättigungen prognostiziert.

Im Gegensatz dazu kann bei Pools aufgrund der kleinen Kontaktfläche mit einer geringeren Lösungsrate gerechnet werden. Tatsächlich konnten in Laborexperimenten von SCHWILLE (1988) nach der Überströmung eines Pools nur Konzentrationen weit unterhalb der Sättigungskonzentration gemessen werden (Abb. 2.3). Aus den von SCHWILLE (1988) ermittelten Daten zur Poollösung konnten JOHNSON & PANKOW (1992) über den Ansatz der semiinfiniten Diffusion aus einem konstanten Reservoir (zuzüglich einem dispersiven Anteil bei Grundwasserströmung) zeigen, daß in diesem System die Lösungsrate F [M/T] von dem Pordiffusionskoeffizienten D_p ($D_p \approx D_{aq}n$) [L^2/T], der transversalen Dispersion D_T [L^2/T], der Pool-Länge L_p [L] und -Breite, B_p [L] sowie der Fließgeschwindigkeit v_x [L/T] abhängt und analytische Lösungen dazu vorstellen (Gl. 2-16):

$$F = 2C_{w,sat}n\sqrt{\frac{(D_p + D_t)v_x L_p}{\pi}} B_p \quad [2-16]$$

Die durch die relativ kleine Kontaktfläche bedingten geringen Lösungsraten konnten auch durch Laborexperimente zur PAK-Lösung aus einem Teerölpool bestätigt werden (LOYEK & GRATHWOHL, 1998).

Bei Feldversuchen wurde z.T. lokal eine Re-

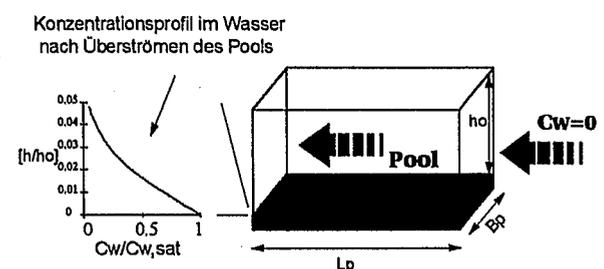


Abb. 2.3: Lösung aus Pools.

duzierung der relativen Permeabilität durch die Anwesenheit der organischen Phase festgestellt die zu einem Umfließen des kontaminierten Bereiches führen kann (GUIGUER & FRIND, 1994). Die Schadstofffreisetzung aus diesen Bereichen findet somit nur durch die molekulare Diffusion statt. Durch die Einschließung von organischer Phase in "dead end" Poren ohne Kontakt zum fließenden Grundwasser kann es ebenfalls zu einer diffusionskontrollierten Freisetzung von organischen Schadstoffen kommen (CONRAD *et al.*, 1992). Die Stoffübertragungsrate aus diesen Zonen ist daher geringer als aus Zonen mit direktem Kontakt zum fließenden Grundwasser.

2.2.3 Lösung aus organischen Gemischen

Bei Gemischen organischer Verbindungen ist die Wasserlöslichkeit der einzelnen Komponenten von der Zusammensetzung des Gemisches abhängig (BANERJEE, 1984; LANE & LOEHR, 1992; LEE *et al.*, 1992). Sie ist i.a. geringer als die Wasserlöslichkeit der Einzelsubstanz. Unter Annahme idealen Lösungsverhaltens folgt die Wasserlöslichkeit der Komponente i ($C_{i,W,Sat}^*$) dem Raoult'schen Gesetz:

$$C_{i,W,Sat}^* = \chi_i C_{i,W,Sat} \quad [2-17]$$

$C_{i,W,Sat}^*$: Konzentration der Komponente i in Wasser [M/L³] nach Raoult

χ_i : ($n_i/\Sigma n_i$) Molenbruch der Komponente i im Gemisch [-]

$C_{i,W,Sat}$: Wasserlöslichkeit der Einzelkomponente i [M/L³]

Bei gelösten Feststoffen, z.B. Teerölen muß für die Wasserlöslichkeit $C_{i,W,Sat}$ die Löslichkeit der unterkühlten Flüssigkeit, ("subcooled liquid solubility" $C_{i,W,sc}$) angesetzt werden. Nach LANE & LOEHR (1992) berechnet sich $C_{i,W,sc}$ gemäß:

$$\log C_{i,W,sc} = \log C_{i,W,Sat} + 0,01(MP - T) \quad [2-18]$$

MP: Schmelzpunkt der kristallinen Verbindung [°C]

T: Systemtemperatur [°C]

2.2.4 Lösungsvermittlung durch Trübe

Die solubilisierende Wirkung von Schwebstoffen (Trübe) gegenüber organischen Verbindungen resultiert aus ihrer Sorption an den mobilen Partikeln. Die scheinbare Löslichkeitserhöhung durch Trübe kann daher wie folgt beschrieben werden:

$$\frac{C_{w,Sat}^{\#}}{C_{w,Sat}} = 1 + X \times K_d \quad [2-19]$$

$C_{w,Sat}^{\#}$: scheinbare Wasserlöslichkeit [M/L³]

$C_{w,Sat}$: Wasserlöslichkeit [M/L³]

X: Gehalt an Schwebstoffen (Trübe) [M/L³]

Der Gehalt an Schwebstoffen X kann über einen Eichfaktor F_{Eich} [M/(L³FNU)] direkt aus den gemessenen Trübewerten T [FNU], (FNU: formacin nephelometric unit) abgeleitet werden.

$$X = F_{Eich} \times T \quad [2-20]$$

Die Bestimmung von F_{Eich} erfolgt über den Zusammenhang von Feststoffgehalt und Trübe.

2.3 Limitationen im Untergrund bei in situ Sanierungen

2.3.1 In situ Verfahren

Bei der in situ Sanierung von Untergrundverunreinigungen wird der Untergrund meist mit einer mobilen Phase, Wasser (hydraulische Verfahren) oder Luft (pneumatische Verfahren), gespült. Die Feststoffphase des Bodens und das Haft- sowie Kapillarwasser bilden die immobile, d.h. stationäre Phase. Eine Darstellung von hydraulischen und pneumatischen in situ Sanierungsverfahren sowie deren Kombinationen findet sich in LFU (1995). Allerdings zeigt die Erfahrung der letzten 20 Jahre, daß die hydraulischen und pneumatischen in situ Verfahren in vielen Fällen sehr ineffizient sind. Die ernüchternde Erkenntnis lautet, daß z.B. die Sanierung von Grundwasserkontaminationen durch die verbreiteten klassischen „pump-and-treat“ Technologien in überschau-

baren Zeiträumen als unmöglich angesehen werden muß (TRAVIS & DOTY, 1990).

2.3.2 Limitierende Faktoren für die Sanierungseffizienz

Die limitierenden Faktoren für die mangelnde Sanierungseffizienz bei in situ Maßnahmen sind:

- a) in der Heterogenität des Standortes und
- b) in den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Schadstoffe zu suchen.

a) Heterogenität des Standortes: Die Schadstofffreisetzungsraten der in Kapitel 2.2 aufgeführten Prozesse sind direkt oder indirekt von der Ausbildung der Untergrundheterogenität, vor allem von der Verteilung der hydraulischen Parameter, abhängig. Im Fall der diffusionslimitierten Schadstofffreisetzung wird die Größe der impermeablen Bereiche und somit die Länge der Diffusionsstrecke a direkt durch die Untergrundheterogenität bestimmt. Die Heterogenität des Untergrundes bestimmt auch die Ausbreitung und Verteilung von NAPLs und ist somit für das im Untergrund vorliegende Schadensbild verantwortlich. Die Lösungs-raten von NAPL-Kontaminationen hängen wiederum entscheidend vom Schadensbild bzw. der Kontaktfläche organische Phase/Wasser bzw. Luft ab (vgl. Kap. 2.2.2). Grundsätzlich nimmt mit der Zunahme der Untergrundheterogenität die Sanierungseffizienz an einem Standort ab.

b) Physikalisch-chemische Eigenschaften der Schadstoffe: Die Schadstofffreisetzungsraten der in Kapitel 2.2 aufgeführten Prozesse sind auch durch die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Schadstoffe limitiert. So können die Schadstoffkonzentrationen in der mobilen Phase (Gas oder Wasser) nicht die jeweilige Löslichkeit bzw. Gleichgewichtskonzentration überschreiten. Diese Limitation tritt vor allem bei Anwesenheit von NAPLs im Untergrund auf. Im Fall der diffusionskontrollierten Schadstofffreisetzung ist die Sanierungseffizienz durch den scheinbaren Diffusionskoeffizienten D_a limitiert, der wiederum vom K_{ow} bzw. K_{oc} der jeweils betrachteten Verbindung abhängt.

2.3.3 Biologische in situ Sanierungsverfahren

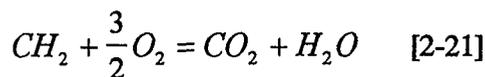
Biologische Sanierungsverfahren sind aufgrund der eingeschränkten Bioverfügbarkeit der Schadstoffe bedingt durch die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Schadstoffe und der Heterogenität des Untergrundes ebenfalls limitiert. Im Idealfall bauen aber die natürlich im Boden vorhandenen Mikroorganismen die bioverfügbaren (d.h. in wäßriger Phase vorliegenden) organischen Verbindungen vollständig zu Kohlendioxid und Wasser ab (SCRIBNER *et al.*, 1992). Dabei wird die Abbaugeschwindigkeit durch die vorliegenden Milieufaktoren (Elektronenakzeptoren, Redoxpotential, Temperatur, pH-Wert, anorganische Nährstoffe) bestimmt. Aber selbst bei Vorliegen optimaler Milieubedingungen wird das Abbauverhalten von organischen Schadstoffen entscheidend von deren mikrobieller Verfügbarkeit gesteuert (BREURE *et al.*, 1992; WEIBENFELS *et al.*, 1993). Ohne eine deutliche Erhöhung der Bioverfügbarkeit sind mikrobielle in situ Sanierungen insgesamt wenig effektiv. Die Abbaubarkeit organischer Schadstoffe wird im folgenden kurz diskutiert.

2.3.3.1 Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Es ist seit langem bekannt, daß neben monocyclischen Teer Inhaltsstoffen auch z. B. Naphthalin in Wasser und Boden einem natürlichen mikrobiologischen Abbau unterliegt (LFU, 1991). Vor allem unter aeroben Bedingungen läßt sich der natürlich ablaufende mikrobiologische Abbau von PAKs, darunter vor allem Naphthalin, erheblich beschleunigen (STIEBER *et al.*, 1993). Dies wurde auch bei einer mikrobiologischen in situ Sanierung eines ehemaligen Gaswerks beobachtet, bei der durch Zugabe von Sauerstoff eine fast vollständige Entfernung von Naphthalin aus dem Grundwasser erreicht wurde. Weiterhin wurde dabei beobachtet, daß die höher kondensierten PAK nicht abgebaut wurden, solange den Mikroorganismen noch monocyclische Aromaten bzw. Naphthalin verfügbar waren (WÜRDEMANN *et al.*, 1995).

2.3.3.2 Bioventing

In einem Diesel- oder Mineralölgemisch vorliegende Aliphaten und BTEX-Aromaten werden nur durch aerobe Mikroorganismen, die Sauerstoff für den Abbau organischer Substanzen benötigen, effektiv abgebaut. Unter der Annahme, daß die Kohlenwasserstoffe bei der Normierung auf den Kohlenstoffgehalt durch eine Methylengruppe (CH₂) repräsentiert werden können, läßt sich der vollständige mikrobielle Abbau der Kohlenwasserstoffe (C-normiert) durch folgende Reaktionsgleichung darstellen:



Nach dieser Reaktionsgleichung werden 1 g Kohlenwasserstoffe zu 3,1 g CO₂ mineralisiert. Erhöhte CO₂ Gehalte in der Bodenluft können daher ein Hinweis auf den mikrobiellen Abbau von organischen Schadstoffen sein (WEIß, 1992; ERHARD, 1992). Bei der Kenntnis der Stoffflüsse von CO₂ und auch O₂ an einem Standort ist demnach eine Quantifizierung des biologischen Abbaus möglich (LAHVIS & BAEHR, 1996). Die Verbesserung der Milieubedingungen für aerobe Mikroorganismen kann in der ungesättigten Zone vielfach allein durch die herkömmliche Bodenluftabsaugung und damit durch die Spülung des Untergrunds mit atmosphärischem Sauerstoff erreicht werden „bioventing“ (HICKEY, 1995). Bei Bodenluftabsaugungen, die unter aeroben Bedingungen abbaubare Schadstoffe aus dem Untergrund entfernen, muß also in jedem Fall bei der Bilanzierung der mikrobiologische in situ Abbau der Schadstoffe mit berücksichtigt werden. Der Anteil der durch mikrobiologische Abbauprozesse entfernten Schadstoffmasse ist vom Schadstoff, den Milieubedingungen und der Luftabsaugrate abhängig. Literaturangaben zur Quantifizierung des Anteils des biologischen Abbaus an der Gesamtabnahme der Schadstoffmasse schwanken daher bei verschiedenen Labor- und Feldversuchen stark (15% - 85%), (HICKEY, 1995; MOYER *et al.*, 1996; LIDONG & LUNDEGARD, 1996; LAHVIS & BAEHR, 1996).

2.4 Möglichkeiten zur Verbesserung der Sanierungseffizienz

Die Effizienz von in situ Sanierungen läßt sich ganz allgemein durch den Einsatz von thermischer, chemischer oder mechanischer Energie verbessern. Durch das Einbringen von Wärme und Lösungsvermittler, z.B. Tenside können die durch die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Schadstoffe verursachten Limitationen überwunden werden. Durch die Anwendung der mechanischen Bodenbearbeitung können die, durch die Heterogenitäten des Untergrundes bedingten, Limitationen überwunden werden.

2.4.1 Auswirkungen einer Temperaturerhöhung

Der Einfluß der Temperatur auf den Dampfdruck organischer Verbindungen ist wesentlich größer als auf die entsprechende Wasserlöslichkeit (SCHWARZENBACH *et al.*, 1992). Daher sind die Auswirkungen einer Temperaturerhöhung in der ungesättigten Bodenzone größer als im gesättigten Bereich. Bei Anwesenheit von organischer Phase im ungesättigten Bereich wirkt sich eine temperaturbedingte Dampfdruckerhöhung unter Gleichgewichtsbedingungen direkt auf die Sanierungseffizienz aus. Ohne die Anwesenheit von organischer Phase wirkt sich eine temperaturbedingte Erhöhung des Dampfdrucks durch die Erhöhung der Henry-Konstante H [-] indirekt auf die Sanierungseffizienz aus. Nach REISINGER & GRATHWOHL (1996) kann die relative Zu- bzw. Abnahme der Henry-Konstanten H_{T2}/H_{T1} [-] bei einer Temperaturänderung von $T1$ [K] nach $T2$ [K] durch folgende Gleichung abgeschätzt werden (vgl. SCHWARZENBACH *et al.*, 1995):

$$\frac{H_{T2}}{H_{T1}} = \exp \left[B \left(\frac{1}{T1} - \frac{1}{T2} \right) \right] \quad \text{mit}$$
$$B = \frac{\Delta H_{vap} - \Delta H_s^e}{R} \quad [2-22]$$

Der Temperaturkorrekturfaktor B [K] läßt sich aus der universellen *Gaskonstanten* R [8,314

Pa·m³·mol⁻¹·K⁻¹], der Verdampfungsenthalpie ΔH_{vap} [kJ·mol⁻¹] und der Exzess-Lösungsenthalpie ΔH_s^e [kJ·mol⁻¹] bestimmen. Für PCE fanden REISINGER & GRATHWOHL (1996) für den Temperaturkorrekturfaktor B einen Wert von 4918 [K].

Der Einfluß der Temperatur auf die Henry-Konstante wurde bisher nur für einige in diesem Zusammenhang relevanten Verbindungen experimentell untersucht (GOSSETT, 1987). Für eine Reihe chlorierter Kohlenwasserstoffe zeigt sich zwischen, bei ca. 10 °C gemessenen und mittels Gl. (2-22) berechneten, Werten eine sehr gute Übereinstimmung. Im Falle chlorierter Kohlenwasserstoffe nimmt die Henrykonstante bei einer Temperaturerniedrigung von 25 °C auf 10 °C und einem mittleren Wert von 4000 K für den Temperaturkorrekturfaktor B etwa um die Hälfte ab.

Unter der Annahme von Gleichgewichtsbedingungen konnte KLEIN (1992) bei einer Temperaturerhöhung von 10 °C auf 20 °C eine Halbierung der Sanierungsdauer für einen CKW-Schadensfalls errechnen. Eine Temperaturerhöhung bedingt zudem eine Abnahme des Sorptionskoeffizienten (K_{oc} bzw. K_d). REISINGER (1995) fand bei einer Temperaturerhöhung um 10 °C eine Abnahme der Sorptionskoeffizienten K_d , je nach dem untersuchten Bodenmaterial, zwischen ca. 16,5 und 30 %.

Unter Nichtgleichgewichtsbedingungen wirkt sich eine Temperaturerhöhung durch die Vergrößerung der scheinbaren Diffusionskoeffizienten D_a in Wasser bzw. Luft aus. Diffusionskoeffizienten im Wasser D_{aq} und ihre Temperaturabhängigkeit können nach HAYDUK & LAUDIE (1974) und WORCH (1993) abgeschätzt werden. Nach WORCH (1993) gilt für den freien Diffusionskoeffizienten in Wasser:

$$D_{aq} = \frac{3,595E - 7T}{\eta M^{0,53}} \quad [2-23]$$

T : Temperatur [K]
 η : Viskosität des Wassers [Pa s]
 M : Molekulargewicht der diffundierenden Verbindung [g/mol]

Die Abhängigkeit der dynamischen Viskosität η von der Temperatur wird nach ATKINS (1990) durch die Gl. (2-24) beschrieben:

$$\lg\left(\frac{\eta_{20}}{\eta}\right) = \frac{1,37023(T-20) + 8,36 \times 10^{-4}(T-20)^2}{109 + T} \quad [2-24]$$

η_{20} : Viskosität des Wasser bei 20 °C [Pa s]

Freie Diffusionskoeffizienten in Luft D_{air} und ihre Temperaturabhängigkeit können mit der FSG-Methode (LYMAN *et al.*, 1990) abgeschätzt werden:

$$D_{air} = \frac{0,001T^{1,75} \left(\frac{1}{M_{air}} + \frac{1}{M}\right)^{0,5}}{P(V_{air}^{1/3} + V^{1/3})^2} \quad [2-25]$$

M : Molekulargewicht der diffundierenden Verbindung [g/mol]
 M_{air} : Molekulargewicht der Luft [g/mol]
 P : Druck der Gasphase [atm]
 V_{air} : molares Volumen der Luft [cm³/mol]
 V : molares Volumen der diffundierenden Verbindung [cm³/mol]

Experimentelle Untersuchungen zu temperaturbedingten Veränderungen der Austragsraten zeigen allerdings noch kein einheitliches Bild (WU & GSCHWEND, 1986; STEINBERG *et al.*, 1987; GEWALD, 1995). Von FARRELL (1992) mit TCE an Borden Sand durchgeführten Experimente zeigten bei einer Temperaturerhöhung von 15 °C auf 30 °C eine Erhöhung der Desorptionsraten um den Faktor 2.

2.4.2 Auswirkungen beim Tensideinsatz

Tenside sind grenzflächenaktive Verbindungen mit lipophilen und hydrophilen funktionellen Gruppen. Dies bedingt eine gute Wasserlöslichkeit bei gleichzeitiger Affinität zu hydrophoben Substanzen. Oberhalb einer bestimmten kritischen Konzentration - der sogenannten kritischen Mizellenkonzentration (CMC) - bil-

den Tenside geordnete Aggregate, die als Mizellen bezeichnet werden (NEUMÜLLER, 1977). Hydrophobe Verbindungen können im Innern der Mizellen gewissermaßen gelöst werden, was zu einer scheinbaren Erhöhung der Wasserlöslichkeit führt (WEST & HARWELL, 1992; YEOM *et al.*, 1995). Für die Löslichkeitserhöhung gilt die Beziehung (KILE & CHIOU, 1989):

$$\frac{c_{i,W}^*}{c_{i,W}} = 1 + c_{mon} K_{mon,W} + c_{mic} K_{mic,W} \quad [2-26]$$

$c_{i,W}^*$: Konzentration der Komponente i in der wäßrigen Tensidlösung [M/L³]

$c_{i,W}$: Konzentration der Komponente i in Wasser [M/L³]

c_{mon} : Konzentration des Tensids in monomerer Form [M/L³]

c_{mic} : Konzentration des Tensids in Micellen-Form [M/L³]

$K_{mon,W}$: Tensid/Wasser-Verteilungskoeffizient [L³/M]

$K_{mic,W}$: Tensid/Wasser-Verteilungskoeffizient [L³/M]

Für Tensidkonzentrationen die deutlich über der CMC liegen, kann $c_{mon} K_{mon,W}$ vernachlässigt werden. Zusätzlich kann $K_{mic,W}$ über den K_{OW} abgeschätzt werden (VALSARAJ *et al.*, 1989). Für Triton-X 100, ein nichtionisches Tensid, fand PYKA (1994) folgende Beziehung:

$$\frac{c_{i,W}^*}{c_{i,W}} = 1 + c_{mic} 0,35 K_{OW} \quad [2-27]$$

Die Erhöhung der Wasserlöslichkeit von organischen Schadstoffen durch den Einsatz von Tensiden wurde in Labor- und Felduntersuchungen schon vielfach beschrieben und zur beschleunigten Abreinigung von Schadensherden vorgeschlagen (PENNEL *et al.*, 1994; ABDUL & ANG, 1994; SABATINI & KNOX, 1992; WEST & HARWELL, 1992).

Bei Tensidkonzentrationen unterhalb der CMC entstehen durch adsorbierte Tensidmoleküle zusätzliche Sorptionsplätze für die Schadstoffe. Analog zu den Mizellen werden diese als Admizellen bezeichnet (NAYYAR *et al.*, 1994). Durch die Bildung der Admizellen wird der Gehalt an organischem Kohlenstoff f_{oc} in der

Bodenmatrix erhöht (EDWARDS *et al.*, 1994). Dadurch kommt es zu einer Erhöhung des Verteilungskoeffizienten K_d der Schadstoffe zwischen Feststoff- und Wasserphase. Die entsprechend erhöhte Retardation kann in Form einer Sorptionssperre (PAK-Fixierung) für die Abstromsanierung genutzt werden (WAGNER *et al.*, 1994).

Tenside setzen jedoch bei Konzentrationen über der CMC auch die Grenzflächenspannung zwischen Wasser und der hydrophoben Oberfläche der Schadstoffphase stark herab (MERCER & COHEN, 1990). Dadurch kann der Kapillardruck, der eine Bewegung der residualen Phase verhindert, reduziert werden, so daß es zu einer Mobilisierung von residualer Phase kommen kann (PENNEL *et al.*, 1994). Der Kapillardruck P_C [Nm⁻²] ist eine Funktion der Grenzflächenspannung σ [Nm⁻¹], des Benetzungswinkels θ und des Porenradius r [mm] (BEAR, 1979).

2.4.3 Auswirkungen der mechanischen Bodenbearbeitung

Die möglichen Auswirkungen einer mechanischen Bodenbearbeitung des Untergrundes werden im Folgenden sowohl für die Freisetzungsprozesse organischer Schadstoffe bei:

- a) diffusionskontrollierter Schadstofffreisetzung sowie
- b) lösungskontrollierter Schadstofffreisetzung als auch auf die
- c) hydraulischen Parameter ausgeführt.

a) Diffusionskontrollierte Schadstofffreisetzung: Eine Erhöhung des diffusionskontrollierten Austrags ist nach Gl. (2-4) nur durch eine Erhöhung des Diffusionskoeffizienten oder eine Verkürzung der diffusionswirksamen Strecke möglich. Durch den Einsatz der mechanischen Bodenbearbeitung kann eine Zerkleinerung der impermeablen Bereiche (Aggregate) im Untergrund bewirkt werden und somit zu einer Verkürzung der diffusionswirksamen Strecke führen. Nach Gl. (2-4) geht die Aggregatgröße a quadratisch in die Freisetzungsrate ein, d.h., daß bei einer Reduzierung der Aggregatgröße auf ein Zehntel mit einer Redu-

zierung der Dekontaminationszeit auf ein Hundertstel zu rechnen ist (Gl. 2-28).

$$\frac{t_1}{t_2} = \left(\frac{a_1}{a_2}\right)^2 \quad [2-28]$$

t_1/t_2 : Verhältnis der Sanierungszeiten

b) lösungskontrollierte Schadstofffreisetzung: Durch den Einsatz der mechanischen Bodenbearbeitung können infolge einer Zerkleinerung des Phasenkörpers größere Kontaktflächen organische Phase/Wasser entstehen, die wiederum die Freisetzungsrates (vgl. Gl. 2-10) in das Wasser erhöhen. Durch Umformung von Gl. (2-12) erhält man den Einfluß der Kontaktfläche A_0 auf die Eluatkonzentration (Gl. 2-29):

$$\frac{C_w}{C_{w,Sat}} = 1 - \exp\left(\frac{-xkA_0}{v_x n_e}\right) \quad [2-29]$$

Die Erhöhung der Eluatkonzentration hängt direkt mit der Auflösungszeit der kugelförmig angenommenen Phasenkörper zusammen. Unter Verwendung von Gl. (2-29) und Gl. (2-13) läßt sich das Verhältnis der Auflösungszeiten unterschiedlich großer, kugelförmig angenommener Phasenkörper (Blobs) bei konstantem Blobradius a_{Blob} vereinfacht ausdrücken als:

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{a_{Blob1}}{a_{Blob2}} \quad [2-30]$$

Bei einer Reduzierung der Blobgröße auf ein Zehntel ist für einen einzelnen Tropfen „blob“ ebenfalls mit einer Reduzierung der Dekontaminationszeit auf ein Zehntel zu rechnen (Gl. 2-30). Das in Gl. (2-30) ausgedrückte Verhältnis der Auflösungszeiten gilt nur für Bereiche im Säulenversuch bzw. im Aquifer die vor dem Erreichen der jeweils gültigen Sättigungslänge liegen. Durch Vergrößerung der Kontaktflächen wird die Sättigungslänge stets verkürzt, so daß die Schadstoffkonzentration im Wasser schneller die Sättigungskonzentration erreichen kann.

Die Gl. (2-28) und (2-30) beschreiben das Verhältnis der Sanierungszeiten mit und ohne

den Einsatz der mechanischen Bodenbearbeitung, unabhängig vom auftretenden Schadstoff. Dies bedeutet, daß die relative Verkürzung der Sanierungsdauer durch Anwendung der mechanischen Bodenbearbeitung für alle Schadstoffe gleich ist.

c) Hydraulische Parameter: Durch das Einbringen von Wärme und Lösungsvermittlern in den Untergrund werden nur Bereiche beeinflusst, die durch die Advektion erfaßt werden. Geringdurchlässige Bereiche werden von diesen Maßnahmen praktisch nicht bzw. nur langsam erreicht. Durch den Einsatz der mechanischen Bodenbearbeitung wird eine Homogenisierung der hydraulischen Parameter erwartet, die zu einer gleichmäßigeren Durchspülung des Untergrundes führen kann. Durch die Durchströmung von vorher undurchlässigen Bereichen wird eine Steigerung der Effizienz von Maßnahmen (Temperaturerhöhung, Tenside) erwartet, welche die durch die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Schadstoffe verursachten Limitationen überwinden.

2.5 Stofftransport im Grundwasser

Die Fließvorgänge in porösen Medien werden von der Darcy-Gleichung beschrieben:

$$Q = -K \frac{\partial h}{\partial l} A \quad [2-31]$$

Q ist die Durchflußmenge pro Zeit [L^3/T], K die hydraulische Leitfähigkeit [L/T], $\partial h/\partial l$ der hydraulische Gradient [-] und A die durchflossene Querschnittsfläche [L^2]. Ausgedrückt als Geschwindigkeitsbeziehung ergibt sich:

$$v_f = \frac{Q}{A} = -K \frac{\partial h}{\partial l} \quad [2-32]$$

v_f : Filter-oder Darcygeschwindigkeit [L/T]

Bei der Filtergeschwindigkeit wird die Querschnittsverringerung durch das Aquifermaterial nicht berücksichtigt.

2.5.1 Advektion

Unter Advektion versteht man den Transport der Wasserinhaltsstoffe in Richtung der Wasserströmung mit der Abstandsgeschwindigkeit v_x [L/T]. Die Abstandsgeschwindigkeit berücksichtigt im Gegensatz zur Filtergeschwindigkeit die effektive Porosität des Mediums:

$$v_x = -\frac{K}{n_e} \frac{\partial h}{\partial l} \quad [2-33]$$

Die effektive advektionswirksame Porosität n_e [-] umfaßt das Porenvolumen in dem die Fließvorgänge stattfinden. Eine Konzentrationsfront wird durch die Advektion ohne Veränderung ihrer Kontur fortbewegt.

2.5.2 Hydrodynamische Dispersion

Die hydrodynamische Dispersion bewirkt eine Vermischung und Aufweitung der Konzentrationsfront und umfaßt die molekulare Diffusion und die mechanische Dispersion. Die molekulare Diffusion erfolgt auf Grund von Konzentrationsgradienten und setzt keine advektiven Vorgänge voraus. In porösen Medien muß mit dem Porendiffusionskoeffizienten D_p [L²/T] gerechnet werden (DOMENICO & SCHWARTZ, 1990; FETTER, 1993):

$$D_p = \frac{D_{aq}}{\tau_f} \approx D_{aq} n \quad [2-34]$$

Die mechanische Dispersion resultiert aus unterschiedlichen Fließgeschwindigkeiten abhängig von den Porengrößen, der Ausbildung der Poren und dem Auftreten individueller, unterschiedlich langer Fließstrecken (FETTER, 1993).

Der longitudinale mechanische Dispersionskoeffizient $D_{l(M)}$ [L²/T] d.h. der Dispersionskoeffizient parallel zur Strömungsrichtung ergibt sich aus der longitudinalen Dispersivität α_l [L] und der Abstandsgeschwindigkeit v_x .

$$D_{l(M)} = \alpha_l v_x \quad [2-35]$$

Die hydrodynamische longitudinale Dispersion wird durch den hydrodynamischen longitudinalen Dispersionskoeffizienten D_l [L²/T] charakterisiert:

$$D_l = \alpha_l v_x + D_p \quad [2-36]$$

KLOTZ (1973; 1975) fand aus etwa 1500 Laborexperimenten qualitative Abhängigkeiten des longitudinalen Dispersionskoeffizienten D_l von den Eigenschaften des porösen Mediums. Die für die von ihm durchgeführten Laborexperimente relevanten Abhängigkeiten sind nachfolgend aufgeführt:

- Mit abnehmender Porosität, d.h. zunehmender Verdichtung nimmt D_l zu.
- D_l ist bei Vorhandensein von Über- oder Unterkorn größer als für echte Einkornmedien.
- D_l steigt mit zunehmendem Ungleichförmigkeitsgrad.
- Bei abnehmendem K -Wert ist meist eine Zunahme des Dispersionskoeffizienten D_l zu beobachten.
- Dispersivitätsmessungen unterschiedlicher Einkornsande ergaben für D_l Werte im Bereich des mittleren Korndurchmessers (BEAR, 1972; SPITZ, 1985). Die in weiteren Experimenten gemessenen Dispersivitäten eines Sandgemisches lagen deutlich über den Werten der Einkornmaterialien (SPITZ, 1985; SCHRÖTER, 1983).
- In einem porösen Medium mit wohldefinierten Heterogenitäten führte die Transportmodellierung zu erhöhten dispersiven Transportanteilen. Wenig durchlässige Linsen beeinflussten dabei den dispersiven Stofftransport in Längsrichtung stärker als besser durchlässige Heterogenitäten (SPITZ, 1985).

2.5.3 Transportgleichungen

Der eindimensionale Transport von gelösten nichtreaktiven Stoffen (konservative Tracer) in homogenen porösen Medien kann unter stationären Bedingungen mit der Advektions-Dispersions-Gleichung beschrieben werden (FREEZE & CHERRY, 1979):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_l \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x} \quad [2-37]$$

x : Fließstrecke [L]

Durch Sorption wird eine im Vergleich zur Abstandsgeschwindigkeit verringerte Transportgeschwindigkeit einer gelösten Verbindung bewirkt (Retardation). Das Verhältnis der beiden Geschwindigkeiten definiert den Retardationsfaktor R_d [-]:

$$R_d = \frac{v_x}{v_c} \quad [2-38]$$

v_c : Transportgeschwindigkeit der gelösten Verbindung [L/T]

Durch den Verteilungskoeffizienten K_d kann die sorptionsbedingte Retardation abgeschätzt werden. Im linearen Fall ergibt sich (FREEZE & CHERRY, 1979):

$$R_d = 1 + K_d \frac{\rho}{n} \quad [2-39]$$

Der Transport von sorbierenden Stoffen (reaktive Tracer) kann unter Gleichgewichtsbedingungen durch die Einbindung des Retardationsfaktor R_d in die Advektions-Dispersions-Gleichung beschrieben werden (FETTER, 1993):

$$R_d \frac{\partial C}{\partial t} = D_l \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x} \quad [2-40]$$

2.6 Stofftransport in der ungesättigten Zone

Unter Stofftransport in der ungesättigten Bodenzone wird hier der Transport von in der strömenden Bodenluft gelösten gasförmigen Inhaltsstoffen verstanden. Diese Fließ- und Transportvorgänge können entsprechend den Vorgängen in der gesättigten Bodenzone beschrieben werden (Kapitel 2.5).

Grundlage der Fließvorgänge in der ungesättigten Zone ist wiederum die Darcy-Gleichung in der die hydraulische Leitfähigkeit K durch die pneumatische Leitfähigkeit K_a [L/T] und der hydraulische Gradient $\frac{\partial h}{\partial l}$ durch den pneumatischen Gradienten $\frac{\partial h}{\partial l}$ [-] ersetzt wird:

$$Q = -K_a \frac{\partial h}{\partial l} A \quad [2-41]$$

Weiterhin muß in der ungesättigten Zone für den Anteil der molekularen Diffusion an der hydrodynamische Dispersion mit dem Porendiffusionskoeffizienten der Luft D_p [L²/T] gerechnet werden:

$$D_p = \frac{D_{air}}{\tau_f} \quad [2-42]$$

Der Retardationsfaktor der Bodenluft errechnet sich mit:

$$R_d = 1 + \frac{n_w}{n_{air} H} + \frac{K_d \rho}{n_{air} H} \quad [2-43]$$

3. Labormethoden und Materialien

3.1 Konzeption der Laboruntersuchungen

Die Auswirkungen der mechanischen Bodenbearbeitung auf die Schadstofffreisetzung bei verschiedenen Schadstoffgruppen und Modellsubstanzen sowie die Veränderungen der hydraulischen und pneumatischen Parameter wurden in Säulenversuchen - also unter möglichst feldnahen Bedingungen - untersucht. Säulenversuche wurden an ungestörten, gestörten und künstlich geschütteten und kontaminierten Säulen in verschiedenen Größenskalen sowohl unter wassergesättigten Bedingungen als auch unter ungesättigten Bedingungen durchgeführt. Im allgemeinen wurde das Säulenmaterial zunächst mit Wasser oder Luft gespült. Das Eluat wurde dabei auf den jeweiligen Schadstoff und weitere Wasserinhaltsstoffe analysiert, außerdem erfolgte eine Bestimmung der hydraulischen bzw. pneumatischen Parameter. Anschließend wurde die mechanische Bodenbearbeitung eingesetzt.

Die mechanische Bodenbearbeitung erfolgte jeweils mit einem einfachen Werkzeug. Bei der Bearbeitung der Großsäulen wurde eine 1 m lange Stahlstange mit angeschweißten Auslegern (5 cm) verwendet. Der Antrieb erfolgte durch ein handelsübliches Rührgerät für Mörtel oder Zement (Collomatic RG160, 1300 Watt). Die Kleinsäulen wurden mit einem entsprechend kleineren Werkzeug bearbeitet (vgl. Abb. 3.5). Der Antrieb erfolgte in diesem Fall mit einer Handbohrmaschine.

Danach erfolgte eine erneute Bestimmung der veränderten hydraulischen bzw. pneumatischen Parameter, ebenso wurde der veränderte Schadstoffaustrag erfaßt. Weiterhin wurde der Einfluß von Tensidzugaben, auch in Kombination mit der mechanischen Bodenbearbeitung, auf den Schadstoffaustrag untersucht. Nach Beendigung der Elution wurde das Säulenmaterial wenn möglich extrahiert um Massenbilanzen aufzustellen. Bei den großskaligen Proben konnte aufgrund der umfangreichen Bodenmasse keine vollständige Extraktion erfolgen und daher auch in den

meisten Fällen keine vollständige Massenbilanz erstellt werden (Ausnahme: CKW-kontaminierte Probe). Bei den großskaligen Proben besteht jedoch die Möglichkeit die erzielten Ergebnisse auf den Feldfall zu übertragen. Bei den kleinskaligen Proben (Glasäulen) erfolgte in allen Fällen eine vollständige Massenbilanzierung, da der gesamte Inhalt extrahiert werden konnte.

3.2 Versuchsaufbau (gesättigt)

Abb. 3.1 zeigt den prinzipiellen Versuchsaufbau der Säulenversuche unter gesättigten Bedingungen.

Dabei wurde eine Bodenprobe in einer Säule durch Anlegen eines Gradienten bzw. Anschluß einer Peristaltikpumpe (Ismatec) mit Wasser gespült. Das Säuleneluat wurde aufgefangen und der jeweiligen Analytik zugeführt. Im Eluat konnte zudem der Durchbruch konservativer und reaktiver Tracer erfaßt werden. An der Säule befanden sich Auslaßöffnungen zur Anbringung von Piezometern.

Dieser grundsätzliche Versuchsaufbau wurde in den Untersuchungen je nach Fragestellung mehr oder weniger stark modifiziert. Diese Modifizierungen betrafen vor allem die Dimensionierungen der Versuchssäule und ihre Befüllungen. Im Einzelnen kamen folgende Modifikationen des Versuchsaufbaus zur Anwendung:

3.2.1 Großsäulen

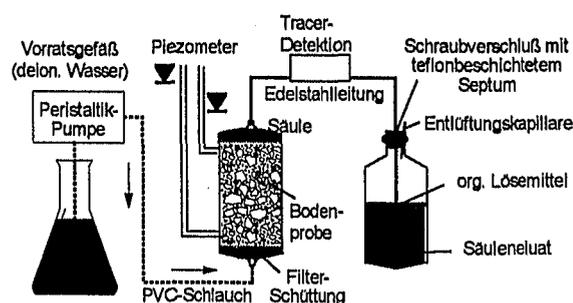


Abb. 3.1: Schematischer Versuchsaufbau der wassergesättigten Säulenversuche.

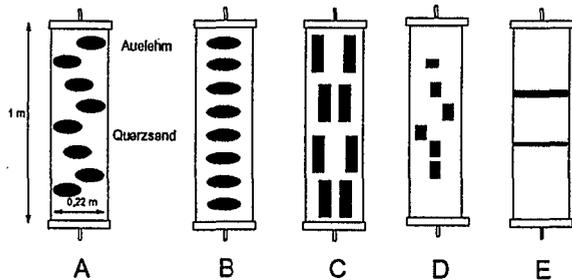


Abb. 3.2: Schematische Darstellung der künstlich befüllten Säulen (Quarzsand mit eingebauten Auelehmheterogenitäten).

Für die Versuche wurden Edelstahlsäulen mit einer Länge von 1 m und einem Innendurchmesser von 0,22 m verwendet. In zwei Fällen konnten aus der gesättigten Bodenzone mit dem Rammkernbohrverfahren durch den Einsatz einer speziellen Bohrschappe, welche die oben beschriebene Stahlsäule aufnahm, ungestörte PAK-kontaminierte Proben entnommen werden. In einem weiteren Versuch wurde gestörtes PAK-kontaminiertes Bodenmaterial in diese Stahlsäulen eingebaut. Darüber hinaus wurden diese Stahlsäulen mit künstlich geschüttetem Quarzsand und darin eingebauten gering durchlässigen, z.T. kontaminierten Auelehmkörpern befüllt. In Abb. 3.2 ist die Befüllung dieser Säulen schematisch dargestellt. Die Säulenexperimente mit den in Abb. 3.2 dargestellten Befüllungen A, B und C wurden im Rahmen einer Diplomarbeit durchgeführt (LEMP, 1996).

Eine ausführliche Beschreibung des Versuchsaufbaus und der verwendeten Materialien findet sich bei LEMP (1996).

3.2.2 Kleinsäulen

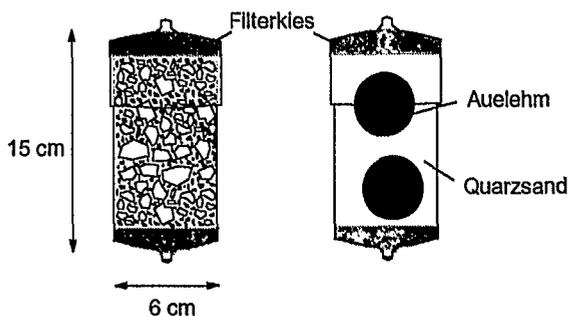


Abb. 3.3: Schematische Darstellung der Versuche an Kleinsäulen. Links: gestört eingebautes, kontaminiertes Probenmaterial; Rechts: künstlich geschütteter Quarzsand mit eingebauten Auelehmkügelchen.

Für diese Versuche wurden Glassäulen ohne Piezometer mit einer Länge von 15 cm und einem Innendurchmesser von 6 cm verwendet. Es wurden sowohl Versuche mit gestörtem Probenmaterial als auch Versuche mit künstlich geschüttetem Quarzsand und darin eingebauten kugelförmig gering durchlässigen, z.T. kontaminierten Auelehmkörpern durchgeführt. In Abb. 3.3 ist die Befüllung dieser Säulen schematisch dargestellt.

3.3 Versuchsaufbau (ungesättigt)

Abb. 3.4 zeigt den Aufbau der Säulenversuche unter ungesättigten Bedingungen. Dabei wurde eine ungestörte Bodenprobe in einer Edelstahlsäule mit einer Länge von 1 m und einem Innendurchmesser von 0,40 m unter Verwendung eines Kompressors mit Luft gespült. Die ungestörte Bodenprobe wurde in der gleichen Weise gewonnen wie in Kapitel 3.2 geschildert. Die aus dem Kompressor austretende Luft wurde über einen Aktivkohlefilter geleitet um eventuell in der Preßluft vorhandene Kontaminationen zu entfernen. Um ein Austrocknen der feuchten Proben und damit eine Änderung der Permeabilität zu verhindern, wurde die in die Säule eingeleitete

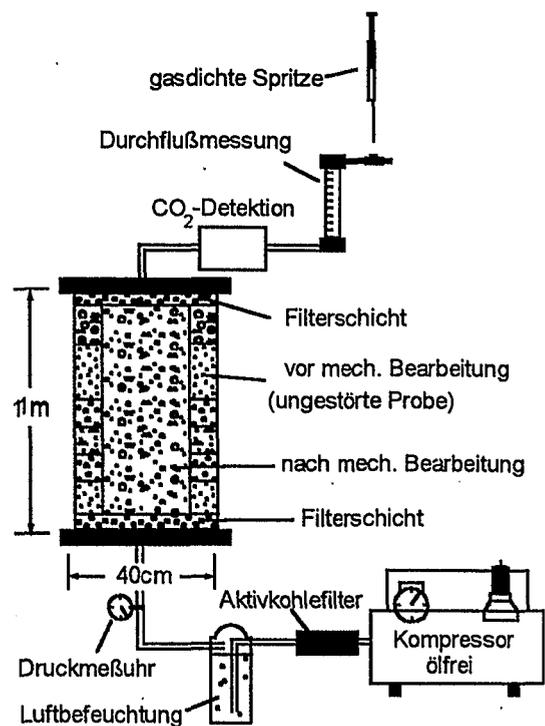


Abb. 3.4: Schematischer Versuchsaufbau der wasserungesättigten Säulenversuche (Spülung mit Luft).

tete Luft über eine Gaswaschflasche geführt. Das Säuleneluat wurde durch eine gasdichte Spritze beprobt und der jeweiligen Analytik zugeführt. Im Eluat konnte zudem der Durchbruch konservativer und reaktiver Tracer erfaßt werden. Als Gastracer wurde Kohlendioxid (CO₂) verwendet, das nach BREH *et al.* (1997) in der ungesättigten Zone die Anforderungen an einen konservativen Tracer erfüllt, wie durch den vergleichenden Einsatz von Helium und Kohlendioxid festgestellt wurde. Kohlendioxid als konservativer Tracer wurde auch schon in Feldversuchen in der ungesättigten Zone erfolgreich eingesetzt (BORHO *et al.*, 1995). Bei der Durchführung von CO₂-Tracertests wurde am Luftereinlaß zusätzlich eine CO₂-Gasflasche und am Luftauslaß ein CO₂-Detektor (Dräger, Multiwarn IR KAT) angeschlossen, der nach dem Prinzip der Absorption der Infrarotstrahlung funktioniert. Die Aufzeichnung der Durchbruchkurven erfolgte online am PC mit der Laborsoftware Maxima 820.

Weiterhin wurde ein von der Konzeption der übrigen Laboruntersuchungen etwas abweichender Laborversuch durchgeführt (Abb. 3.5). Mit dieser Versuchsanordnung wurde der Einfluß der Bodenbearbeitungsdauer auf den Sanierungsgrad einer kontaminierten Bodenprobe untersucht. Für diese Versuche wurden nach oben offene Glassäulen mit einer Länge von 15 cm und einem Innendurchmesser von 6 cm verwendet. Die Versuche wurden mit ungestörtem Probenmaterial durchge-

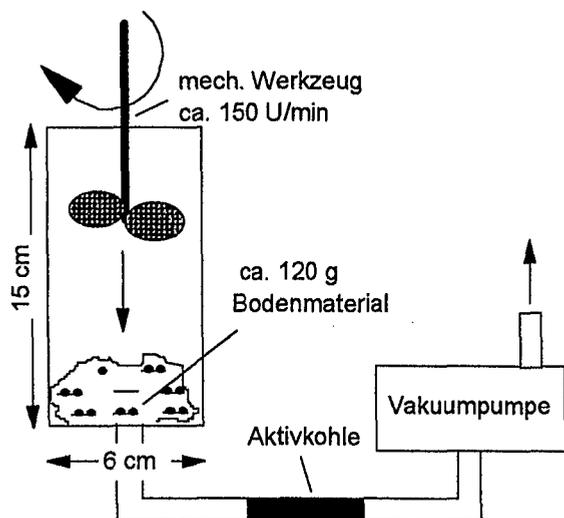


Abb. 3.5: Schematische Darstellung der kleinskaligen Versuche zum Einfluß der Bodenbearbeitungsdauer auf den Sanierungsgrad.

führt, das in dieser Säule unterschiedlich langen Behandlungszeiten der mechanischen Bodenbearbeitung ausgesetzt war. Nach der mechanischen Bodenbearbeitung erfolgte eine Beprobung und Analyse der Bodenproben. In der Säule konnte über eine Vakuumpumpe ein Luftstrom erzeugt werden. Die Abluft wurde über Aktivkohle gesaugt und konnte somit indirekt ebenfalls analysiert werden.

3.4 Probencharakterisierung

3.4.1 Ermittlung der hydraulischen Parameter

Die Bestimmung der hydraulischen Durchlässigkeit K erfolgte unter Anwendung des Darcy-Gesetzes (Gl. 2-18) bei bekannter Querschnittsfläche und Messung des Durchflusses und der dabei auftretenden Potentialdifferenz. Die Bestimmung der K -Werte mit dieser Methode erfolgte an dem Probenmaterial, das sich in den in Kapitel 3.2 beschriebenen Großsäulen befand. Bei diesem Versuchsaufbau war die Möglichkeit gegeben die Säulen mit Piezometern zu versehen um so die zur Bestimmung des K -Wertes erforderliche Potentialdifferenz zu messen. Aus den Durchbruchkurven eines konservativen Tracers (NaCl) wurden als weitere hydraulische Parameter die effektive Porosität und die longitudinale Dispersion abgeleitet. Die Erfassung des Tracerdurchbruchs erfolgte über on-line Messung der Leitfähigkeit des Eluats mit einem Phyttec Datenlogger.

Zur Bestimmung der Porosität bei einer symmetrischen Durchbruchkurve konnte angenommen werden, daß ein Porenvolumen ausgetauscht wurde, wenn die Effluentkonzentration 50% der Eingangskonzentration erreichte:

$$n_e = \frac{Qt_{0,5}}{V} \quad [3-1]$$

$t_{0,5}$: Zeit bis zum Erreichen von $C/C_0 = 0,5$
 V : Volumen der Säule [L³]

Zur Bestimmung der Porosität bei einer un-symmetrischen Durchbruchkurve wurde das Porenvolumen durch die Ermittlung der Flä-

che oberhalb der Tracerkurve unter Einbeziehung des Flusses ermittelt (Gl. 3-2). Das daraus resultierende Volumen entsprach dem Porenvolumen des Säulenmaterials:

$$PV = \left[\sum_{n=0}^{n=\infty} (t_{n+1} - t_n) Q \left(1 - \frac{C}{C_0} \right) \right] \quad [3-2]$$

Der longitudinale Dispersionskoeffizient kann aus der zeitlichen Verzögerung berechnet werden, in der die relative Effluentkonzentration von 0,159 auf 0,841 steigt:

$$D_l = 0,25 \frac{[v_x(t_{0,841} - t_{0,159})]^2}{2t_{0,5}} \quad [3-3]$$

Durch die Differenzierung der sogenannten Ogata & Banks-Lösung (OGATA & BANKS, 1961) (Lösung der allgemeinen Advektions-Dispersions-Gleichung) nach der Zeit ergibt sich nach JURY & ROTH (1990) folgende Exponentialfunktion:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{C}{C_0} \right) = f_t = \frac{L}{2\sqrt{\pi D_l t^3}} \exp \left(- \frac{(L - v_x t)^2}{4 D_l t} \right) \quad [3-4]$$

Diese Funktion kann durch numerische Integration als Näherung einer Durchbruchkurve umgeformt werden:

$$\frac{C}{C_0} = \sum_{n=0}^{\infty} \left[\left(\frac{f_{t,n+1} + f_{t,n}}{2} \right) (t_{n+1} - t_n) \right] \quad [3-5]$$

Dieses Verfahren hat sich gegenüber anderen Approximationen der Ogata & Banks-Lösung als sehr stabil erwiesen und ist besonders für Berechnungsverfahren wie Tabellenkalkulationen geeignet (SCHÜTH, 1994). Der Dispersionskoeffizient kann auch als Fittingparameter in Gl. (3-4) bzw. Gl. (3-5) eingesetzt und bestimmt werden.

3.4.2 Physikalisch-chemische Parameter

Bestimmung des Gehaltes an organisch gebundenem Kohlenstoff C_{org} . Der organisch gebundene Kohlenstoffgehalt der Bodenproben wurde mit pulverisierten Dreifachproben über die trockenen Veraschung bei 980 °C in einem Rosemount-Dormann Ofen Modell 183 über einen Boat Sampler ermittelt. Die Detektion erfolgte mit einem Kohlenstoffanalyser Dohrmann DC-90 durch CO_2 -Messung im Infrarotspektrum gegen eine Reverenzküvette. Vor der Messung wurde der anorganisch gebundene Kohlenstoff (z.B. $CaCO_3$) mit Salzsäure entfernt.

Trübe. Die Bestimmung des Trübungsgrades des Eluats wurde mit einem nephelometrischen Trübungsmeßgerät (HACH 2100N) durchgeführt. Eine Trübung von Wasserproben wird durch die Streuung des Lichtes an Feststoffpartikeln verursacht. Die Trübung wird vorzugsweise in nephelometrischen Trübungseinheiten (FNU) ausgedrückt, was der deutschen Bezeichnung Trübungseinheiten Formazin (TEF) entspricht (HACH *et al.*, 1990).

Korndichte. Die Bestimmung der Korndichte erfolgte mit einem Helium-Pyknometer (AccuPyc 1330).

Porosität. Die Porosität n bei bindigen Bodenproben läßt sich nach HARTGE & HORN (1992) mit Gl. (3-6) berechnen:

$$n = 1 - \frac{\rho_d}{\rho_s} \quad [3-6]$$

ρ_d : Trockenraumdichte
 ρ_s : Korndichte

Wassergehalt. Der wurde nach DIN 18121 durch Ofentrocknung bei 105 °C bestimmt und ist auf das Trockengewicht der Probe bezogen.

Korngrößenverteilung. Die Ermittlung der Korngrößenverteilung erfolgte nach DIN 18123 durch Siebung und Schlämmanalyse.

DEV S4-Versuch. Das Elutionsverhalten von Schadstoffen aus kontaminierten Bodenproben

wird in der Praxis meist mit dem DEV S4-Verfahren durchgeführt (DIN 38414). Dabei werden 100 g des kontaminierten Bodenmaterials in 1 L Wasser 24 h lang suspendiert und nach Abzentrifugieren und Filtrieren die Schadstoffkonzentration im überstehenden Wasser gemessen. Ziel der DEV S4 Versuche ist es, die maximale Konzentration der zu untersuchenden Schadstoffe im Eluat zu erhalten.

3.4.3 Eigenschaften der untersuchten Schadstoffe

Das Schadstoffinventar bei diesen Untersuchungen beinhaltete teerölkontaminierte Proben mit polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) von drei ehemaligen Gaswerksstandorten, eine durch Dieselkraftstoff kontaminierte Bodenprobe mit BTEX-Aromaten (Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol) von einem ehemaligen Tankstellengelände sowie eine mit leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffen (LCKW) kontaminierte Bodenprobe einer ehemaligen chemischen Reinigung. Weiterhin wurde die Freisetzung von konservativen Modellsubstanzen untersucht.

Die Verbindungsklasse der PAK ergibt sich aus der Kondensation mehrerer Benzolringe.

PAK stellen eine Stoffgruppe dar, die in sich eine große Variabilität umweltrelevanter physikalisch-chemischer Eigenschaften aufweist (Tab. 3.1). Repräsentativ für die große Bandbreite wählte die amerikanische Umweltbehörde (EPA) 16 Verbindungen aus (EPA-Priority Pollutant List), die auch hierzulande bei der Untersuchung und Beurteilung von Teerkontaminationen zugrunde gelegt wird.

Dieselmotorkraftstoffe bestehen nach FALBE & REGITZ (1995) aus einem Gemisch schwer entflammbarer flüssiger Kohlenwasserstoffe und enthalten überwiegend Paraffine mit Beimengungen von Olefinen, Naphthenen und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Ihre Zusammensetzung ist uneinheitlich und hängt im Wesentlichen von der Herkunft des Rohöls und der Herstellungsmethode ab. Als Hauptkontaminanten des untersuchten Dieselschadensfalls wurden aufgrund eines GC-MS-Screenings BTEX-Aromaten erkannt und daher als relevante Vertreter des Schadensfalls untersucht. Unter dem Begriff BTEX-Aromaten werden im allgemeinen Benzol und seine Homologen zusammengefasst. Sie enthalten im Gegensatz zu den PAK nur ein aromatisches Ringsystem, das in der Regel mit Methyl- bzw. anderen Alkylgruppen substituiert ist. In Tab. 3.2 sind die physikalisch-chemischen Eigenschaften der in die Untersuchungen einbezogenen BTEX-Aromaten dargestellt.

Tab. 3.1: Physikalisch-chemische Eigenschaften der 16 PAK der US-EPA Prioritäten Liste.

Substanz	Summenformel	Schmelzpunkt [C°]	C _{w,Sat} bei 25°C ^a [mg/L]	log K _{ow} ^b	log K _{ow} ^c [-]
Naphthalin	C ₁₀ H ₈	80	30	3,35	3,37
Acenaphthylen	C ₁₂ H ₈	92	16,1 [#]	-	4,07
Acenaphthen	C ₁₂ H ₁₀	96	3,47	4,03	4,33
Fluoren	C ₁₃ H ₁₀	116	1,98	4,47	4,18
Phenanthren	C ₁₄ H ₁₀	101	1,29	4,63	4,46
Anthracen	C ₁₄ H ₁₀	216	0,07	4,63	4,45
Fluoranthren	C ₁₆ H ₁₀	111	0,26	5,22	5,33
Pyren	C ₁₆ H ₁₀	149	0,14	5,22	5,32
Benzo[a]anthracen	C ₁₈ H ₁₂	158	0,014	5,91	5,61
Chrysen	C ₁₈ H ₁₂	255	0,002	5,91	5,61
Benzo[b]fluoranthren	C ₂₀ H ₁₂	167	0,0012	-	6,57
Benzo[k]fluoranthren	C ₂₀ H ₁₂	217	0,00055	-	6,84
Benzo[a]pyren	C ₂₀ H ₁₂	179	0,0038	6,5	6,04
Dibenzo[a,h]anthracen	C ₂₂ H ₁₄	262	0,0005	-	5,97
Indeno[1,2,3-cd]pyren	C ₂₂ H ₁₂	163	0,062	-	7,66
Benzo[g,h,i]perylene	C ₂₂ H ₁₂	222	0,00026	7,1	7,23

Angaben aus: ^a MACKAY & SHIU (1977); ^b YALKOWSKY & VALVANI (1979); ^c SIMS & OVERCASH (1983); [#] WALTERS & LUTHY (1984).

Tab. 3.2: Physikalisch-chemische Eigenschaften der untersuchten BTEX.

Substanz und Abkürzung	Summen- formel	Dampfdruck	^a H	C _{Sat}	log K _{OW}	
		log P ₀ 25 °C [atm]	bei 25 °C [-]	in Luft bei 20 °C ^b [mg/L]	20 °C ^b	25 °C ^c
Benzol	C ₆ H ₆	0,9	0,224	319	2,13	2,13
Toluol	C ₇ H ₈	1,42	0,275	110	2,69	2,69
Ethylbenzol, EB	C ₈ H ₁₀	1,9	0,355	40	3,15	3,15
para-Xylol, p-X	C ₈ H ₁₀	1,93	0,257	38	3,15	3,18
ortho-Xylol, o-X	C ₈ H ₁₀	2,05	0,219	29	2,77	3,12
1,3,5-Trimethylbenzol, 1,2,5-Trim	C ₉ H ₁₂	2,48	0,266	14 [*]	-	3,42
1,2,3-Trimethylbenzol, 1,2,3-Trim	C ₉ H ₁₂	-	-	-	-	3,42 [#]
1,2,3,5-Tetramethylbenzol, 1,2,3,5-Tetr.	C ₁₀ H ₁₄	-	-	-	-	3,92 [#]

Angaben aus: ^a NIRMALAKHANDAN et al. (1988), ^b VERSCHUEREN (1983) ^c SCHWARZENBACH (1992), [#] RIPPEN (1991), ^{*} berechnet aus Sättigungsdampfdruck und Wasserlöslichkeit, [#] nach SCHWARZENBACH (1992) erhöht sich der K_{OW} pro Methylgruppe um ca. 0,5 (Faustformel).

Tab. 3.3: Physikalisch-chemische Eigenschaften der untersuchten LCKW.

Substanz u. Abkürzung	Summen- formel	Henry-	Sättigungs-	log K _{OW}	
		konstante bei 25 °C ^a [-]	konzentration in Luft bei 20 °C ^b [mg/L]	20 °C ^b	25 °C ^c
Tetrachlorethen, PCE	C ₂ Cl ₄	0,723	126	2,60	2,88
Trichlorethen, TCE	C ₂ Cl ₃ H	0,392	415	2,29	2,29
cis- 1,2- Dichlorethen, CIS	C ₂ Cl ₂ H ₂	0,383	955 [#]	1,48	-

Angaben aus: ^a GOSSET (1987), ^b VERSCHUEREN (1983), ^c GIGER et al. (1983), [#] RIPPEN (1991).

Die LCKW gehören zur Stoffgruppe der aliphatischen Halogenkohlenwasserstoffe, wobei bei den LCKW ein oder mehrere Wasserstoffatome der Kohlenwasserstoffe durch Chlor substituiert sind. In Tab. 3.3 sind die physikalisch-chemischen Eigenschaften der in die Untersuchungen einbezogenen LCKW dargestellt. Die Kontamination der untersuchten Bodenprobe wurde im wesentlichen durch Tetrachlorethen (PCE) verursacht, die übrigen auftretenden LCKW waren als Verunreinigungen bzw. Metaboliten anzusehen.

Weiterhin wurden bei den Untersuchungen auch verschiedene Tenside eingesetzt. Dies waren im Einzelnen: Dowfax 8390, Triton X 100 und Terrasurf G80. Eine ausführliche Beschreibung der physikalisch-chemischen Eigenschaften dieser Tenside findet sich in DANZER (1998).

3.5 Probenaufbereitung und Analytik

Zur Bestimmung der PAK-Freisetzungsraten wurde das Säulenuat in einem Extraktionsgefäß mit 10 mL Cyclohexan als Lösemittel aufgefangen. Dem Cyclohexan wurde zuvor 10 µL einer Mischung aus 5 deuterierten internen PAK-Standards (Naphthalin-d₈, Acenaphthen-d₁₀, Phenanthren-d₁₀, Chrysen-d₁₂, Perylen-d₁₂; AMCHRO, ASZ-014J-6) zugegeben. Nach der Extraktion wurde das Säulenuat 20 min auf einem Horizontal-Schütteltisch geschüttelt, danach die überstehende Cyclohexanphase durch die Zugabe von deionisiertem Wasser in den Flaschenhals gespült und mit Pasteurpipetten in 20 mL Rollrandgläser abpipettiert. Das Extrakt gering belasteter Proben wurde unter Stickstoffstrom auf ca. 1 mL eingengt. Für die Analyse am GC/MS wurde das Extrakt in 2 mL Rollrandgläser abgefüllt.

Die Extraktion der PAK aus den Bodenproben erfolgte mittels Aceton und Cyclohexan

als Flüssigextraktion in einer abgewandelten Form der LfU-Richtlinie (BLANKENHORN & HORNING, 1992). Dabei wurde das Verhältnis Lösemittel/Boden gegenüber der LfU-Richtlinie verdoppelt.

Die Bestimmung der PAK-Gehalte der Wasser- und Bodenextrakte erfolgte mittels eines GC/MS-Systems. Die verwendeten Geräte und Analysenbedingungen sind in Tab. 3.4 zusammengestellt:

Tab. 3.4: Gerätekonfiguration und Analysenparameter des verwendeten GC/MS.

Gaschromatograph	HP 5890 Series II
Massenspektrometer	HP 5972 A
Autosampler	HP 7673
Injektor	Temperatur- und druckprogrammierbarer split/splitless Injektor
Injektorparameter	Anfangsdruck: 18 kPa, Temperatur: 250°C Injektionsvol.: 1 µL
Trägergas	Helium 5.0
Fluß	konstant, 30 cm/min
Temperaturprogramm	65°C 4 min, 10°C/min → 270°C, 270°C 10 min, 10°C/min → 310°C, 310°C 6,5 min
Trennsäule	Restek XTI 5, 25 m x 0,25 mm, Filmdicke 25 µm
MS-Parameter	EI, 70 eV, 315°C, SIM-Modus

Die Analysenparameter der 16 PAK sowie der 5 deuterierten Standards sind in Tab. 3.5 zusammengefaßt.

Die quantitative Analyse der CKW- und BTEX-Proben erfolgte durch Kapillar-Gas-

Tab. 3.5: GC/MS Analysenparameter der 16 PAK und der 5 deuterierten PAK (fett) im single-ion-monitoring-Modus (SIM) (Target-Ionen: kursiv, Qualifier-Ionen).

SIM-Gruppen	Startzeit [min]	Masse/Ladungs Verhältnis [m/z]
Nap, Nap-d ₈	9,00	128, 64, 102, <i>136</i>
Any, Ace, Ace-d ₁₀	13,75	152, 76, <i>154</i> , <i>164</i>
Flu	16,50	166, 139, 82
Phe, Ant, Phe-d ₁₀	18,52	178, 89, 152, 188
Fth, Py	21,16	202, 101, 88, 256, <i>176</i>
Chr, BaA, Chr-d ₁₂	24,58	228, 114, 101, <i>240</i>
BbF-BkF, BaP, Perylen-d ₁₂	28,21	252, 126, 113, <i>264</i>
Indeno, DahA, BghiP	35,07	278, 276, 138, 139

chromatographie (GC) mit ECD- und FID-Detektor in Reihe. Die Eluat- bzw. Luftproben wurden mittels einer gasdichten 25 mL Glasspritze entnommen und direkt in den GC eingespritzt. Die Eichung des GC erfolgte mit externen Luftstandards. Die CKW- und BTEX-kontaminierten Bodenproben wurden mittels einer Headspace-Methode (Dampf-raum-Gaschromatographie) mit automatischem Probengeber (DANI HSS3950) untersucht. Bei dieser Methode wurde die Probe (1,5 g) durch Schütteln in einer definierten Menge Wasser dispergiert. Die Probe wurde anschließend in einem geschlossenen Rollrandfläschchen in einem Heizbad erwärmt, wobei sich ein Gleichgewicht zwischen dem Wasser und dem Dampfraum einstellte. Gemessen wurde die Gasphase. Die verwendeten Geräte und Analysenbedingungen sind in Tab. 3.6 zusammengestellt:

Tab. 3.6: Technische Daten des GC ECD/FID.

Gaschromatograph	Carlo Erba HRGC Mega 5160
Trennsäule	„fused silica“
Länge; Durchmesser	50 m; 0,32 mm i. D.
stationäre Phase	1 µm OVI (SE 30)
Trägergas	Stickstoff 5,0
Injektor	150 °C; Split/Splitlos
Detektorbasis	230 °C
Trägergasvordruck	170 kPa
Split	25 ml/min
Make Up	140 kPa
ECD	
Temperatur	240 °C
Referenzstrom	0,5 nA
Spannung	20-30 V
FID	
H ₂	70 kPa
synthetische Luft	110 kPa

4. Ergebnisse

4.1 Auswirkungen der mechanischen Bodenbearbeitung auf die hydraulischen Parameter

Generell wird unter der mechanischen Bodenbearbeitung eine Vermischung und Um- bzw. Neuverteilung des vorliegenden Bodenmaterials und eine dadurch bedingte gleichförmigere Verteilung des Bodenmaterials und der hydraulischen bzw. pneumatischen Parameter im betrachteten System, hier die jeweilige Säule, verstanden (Homogenisierung). Die Auswirkungen der mechanischen Bodenbearbeitung können aber, wie im Folgenden gezeigt wird, bei der Betrachtung einzelner hydraulischer bzw. pneumatischer Parameter durchaus auch zu einer Erhöhung der Heterogenität führen. Diese gegensätzlichen Aussagen rühren davon her, daß die Heterogenität eines Systems unterschiedlich definiert werden kann. Zum Einen können einzelne hydraulische bzw. pneumatische Parameter, welche das System beschreiben und ihre Veränderung durch die mechanische Bodenbearbeitung ohne Kenntnis der genauen räumlichen Verteilung der Parameter betrachtet werden und andererseits kann die räumliche Auflösung der definierten Heterogenitäten, die sich in verschiedenen Parametern, z.B. Durchlässigkeit, Porosität, Korngröße deutlich unterscheiden und geometrisch streng begrenzt sind, betrachtet werden.

4.1.1 K -Werte

Die hydraulische Durchlässigkeit K [m/sec] wurde gemäß der in Kapitel 3.4.1 beschriebenen Vorgehensweise ermittelt. Die Bestimmung der K -Werte erfolgte jedoch erst nach der sogenannten hydraulischen Konditionierung, d.h. nach der Phase in der es in der Säule nach dem Einbau des Probenmaterials noch zu Umlagerungen und Setzungen des Probenmaterials kommt. In Abb. 4.1 sind die Ergebnisse der Durchlässigkeitsbestimmung am Beispiel von Säule A vor und nach der mechanischen Bodenbearbeitung exemplarisch dargestellt.

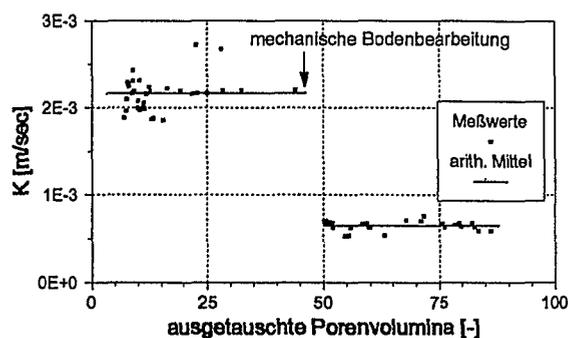


Abb. 4.1: Hydraulische Durchlässigkeit vor und nach der mechanischen Bodenbearbeitung.

Die gewählten K -Kontraste der künstlichen Proben (ca. 10^{-7} m/sec des Auelehms und 10^{-3} m/sec des Quarzsandes) entsprachen den K -Kontrasten die durch Permeametermessungen und Korngrößenanalysen an Probematerial des Neckartalaquifers (Testfeld Horkheimer Insel) ermittelt wurden (PTAK & TEUTSCH, 1994). Eine gröberskalige Ermittlung der Verteilung der hydraulischen Leitfähigkeit in diesem Testfeld z.B. durch Pumpversuche ergab jedoch eine insgesamt deutlich größere hydraulische Leitfähigkeit mit einer geringeren Variationsbreite (PTAK & TEUTSCH, 1994). Dies wurde auch von EINSELE (1979) und KLEINERT (1976) an weiteren Aquiferen beobachtet. Gleichmaßen wurde bei den Säulenversuchen A bis D vor der mechanischen Bodenbearbeitung nur der K -Wert des gut durchlässigen Quarzsandes bestimmt; die geringpermeablen Linsen und Zonen hatten praktisch keinen Einfluß auf den K -Wert des Gesamtsystems.

Bei allen Säulenversuchen, ausgenommen Säule E (Abb. 3.2), kam es erwartungsgemäß nach der mechanischen Bodenbearbeitung zu einer deutlichen Reduzierung der hydraulischen Durchlässigkeit. Nach den empirischen Beziehungen von HAZEN (1893) und BEYER (1964) ist der Korngrößenanteil bis 10 % des Gesamtgemenges (d_{10}) ein wesentlichen Faktor für die hydraulische Leitfähigkeit eines Lockergesteins. Die Siebkurven des Säuleninhalts zeigten im Fall der künstlich befüllten Säulen nach der mechanischen Bodenbearbeitung ein größeres Korngrößenspektrum als das zuvor getrennt vorliegende Säulenmaterial mit dem jeweils relativ engen Korngrößenspektrum, d.h. die sogenannte "wirksame Korngröße" (d_{10}) nahm ab. Die Reduzierung der hydraulischen

schen Durchlässigkeit durch die mechanische Bodenbearbeitung konnte also auf die Einlagerung von feinkörnigem Material in die Porenräume zwischen dem besser durchlässigen Material zurückzuführen sein.

Eine weitere Möglichkeit die beobachtete verringerte hydraulische Durchlässigkeit nach der mechanischen Bodenbearbeitung zu erklären, ergab sich unter Einbeziehung von Schlußfolgerungen, die aus Experimenten zu den Auswirkungen der mechanischen Bodenbearbeitung auf die diffusionskontrollierte Freisetzung von Modellsubstanzen im gesättigten Bereich gezogen wurden (vgl. Kapitel 4.7). Hier konnte bei gleichen Sand/Ton-Verhältnissen ebenfalls eine Vermischung der Korngrößenfraktionen beobachtet werden, die allerdings zur Bildung größerer impermeabler Bereiche als vor der mechanischen Bodenbearbeitung führten. Eine Interpretation unter diesem Gesichtspunkt führt die beobachtete Verringerung der Durchlässigkeit der Säule auf den geringeren Querschnitt zurück, den das gut durchlässige Material nach der mechanischen Bodenbearbeitung einnahm.

Beide Interpretationen lieferten eine ausreichende Erklärung für die beobachtete verringerte hydraulische Durchlässigkeit nach der mechanischen Bodenbearbeitung. Ob die Vermischung der Ton- und Sandlinsen im gesättigten Bereich nun zu einer Verringerung der Durchlässigkeit der gesamten Säulenmaterials und somit zu einer Angleichung der *K*-Werte führte oder ob die Vermischung größere undurchlässige Zonen als zuvor hervorbrachte, ist jedoch von entscheidender Bedeutung im Hinblick auf die Veränderung der Schadstoff-Freisetzungsraten durch die mechanische Bo-

denbearbeitung (vgl. Kapitel 4.7). Die Auswertung der Tracerversuche bezüglich der longitudinalen Dispersion (Kapitel 4.1.2), sowie die Beobachtungen in Kapitel 4.7 legen den Schluß nahe, daß die Bildung von größeren undurchlässigen Zonen als vor dem Bearbeiten die wesentliche Wirkung der mechanischen Bodenbearbeitung in den durchgeführten Säulenversuchen war. Dementsprechend kam es nicht zur gleichmäßigen Einlagerung von Feinmaterial in die Porenräume der besser durchlässigen Zonen, sondern Anteile des groben, gut durchlässigen Materials wurden in das undurchlässige Tonmaterial eingemischt, ohne daß es zu einer Verbesserung der Durchlässigkeit in diesen Bereichen kam.

Eine Reduzierung der *K*-Werte bei den Säulen mit natürlichem Probenmaterial wurde im Gegensatz zu bei den künstlich befüllten Säulen sowohl bei den ungestörten als auch bei den gestörten Proben kaum beobachtet (vgl. Tab. 4.1 und Tab. 4.2). Dies ist darin begründet, daß bei den natürlichen Proben die Zonen unterschiedlicher Durchlässigkeit ein weiteres Korngrößenspektrum (dargestellt durch den Ungleichförmigkeitsgrad *U* in Tab. 4.1) und geringere *K*-Kontraste aufwiesen als die der künstlich hergestellten Proben. Daher kam es nicht in dem Maße wie bei den künstlich geschütteten Säulen zu einer Vergrößerung der gering durchlässigen Zonen. Der relativ geringe *K*-Wert der kiesig, sandigen Probe KA ge. Ist vermutlich auf die Anwesenheit von Teerphase in dieser Probe zurückzuführen. Durch die Umverteilung dieser Teerphase als Folge der mechanischen Bodenbearbeitung kann auch die relativ große *K*-Reduzierung verursacht worden sein.

Tab. 4.1: Einfluß der mechanischen Bearbeitung auf die *K*-Werte der künstlichen Proben.

Säule	Vol.-Anteil Sand 0,5-0,8 mm [%]	Vol.-Anteil Auelehm [%]	<i>U</i> des durch- strömten San- des [-]	<i>K</i> -Wert [m/sec] arith. Mittel	Stand.-Abw. [-]	<i>K</i> -Minderung, bzw. - Erhöhung* [%]
Säule A vor B.	85,6	14,4	1,3	$2,16 \times 10^{-03}$	$1,94 \times 10^{-04}$	
Säule A nach B.				$6,50 \times 10^{-04}$	$5,53 \times 10^{-05}$	69,91
Säule B vor B.	79,5	20,5	1,3	$4,54 \times 10^{-04}$	$3,43 \times 10^{-05}$	
Säule B nach B.				$7,23 \times 10^{-05}$	$5,32 \times 10^{-06}$	84,07
Säule C vor B.	82,8	17,2	1,3	$1,13 \times 10^{-03}$	$1,31 \times 10^{-04}$	
Säule C nach B.				$1,09 \times 10^{-04}$	$9,69 \times 10^{-06}$	90,35
Säule D vor B.	94,0	6	1,3	$6,20 \times 10^{-04}$	$4,01 \times 10^{-05}$	
Säule D nach B.				$4,70 \times 10^{-04}$	$3,20 \times 10^{-05}$	24,2
Säule E vor B.	94,0	6	1,3	$2,35 \times 10^{-05}$	$9,84 \times 10^{-07}$	
Säule E nach B.				$7,22 \times 10^{-05}$	$3,22 \times 10^{-06}$	-32,54*

* B.: mechanische Bodenbearbeitung

Tab. 4.2: Einfluß der mechanischen Bearbeitung auf die K-Werte der natürlichen Proben.

Säulenmaterial	Kornverteilung nach DIN 4022 ^b	U [-] des durchströmten Säulenmaterials	K-Wert [m/sec] arith. Mittel	Stand.- Abw.	K-Minderung, [%]
G un. vor B.	G, x, \bar{u} , s'	167	$3,4 \times 10^{-06}$	$4,4 \times 10^{-07}$	
G un. nach B.*		167	$3,5 \times 10^{-06}$	$8,8 \times 10^{-08}$	-
KA un. vor B.	G, \bar{s}	45	$8,1 \times 10^{-05}$	$9,24 \times 10^{-05}$	
KA un. nach B.		45	$7,4 \times 10^{-05}$	$8,7 \times 10^{-05}$	8,6
KA ge. vor B.	G, \bar{s}	84	$2,7 \times 10^{-05}$	$1,2 \times 10^{-06}$	
KA ge. nach B.		84	$1,9 \times 10^{-05}$	$3,6 \times 10^{-06}$	29,6

^aG un.: ungestörte Bodenprobe vom Standort Geislingen
 KA un.: ungestörte Bodenprobe vom Standort Karlsruhe
 KA ge.: gestörte Bodenprobe vom Standort Karlsruhe
 B.: mechanische Bodenbearbeitung

*mechanische Bearbeitung erfolgte nur unvollständig

^bG: >40% Kiesanteil; \bar{s} , \bar{u} : stark sandig, stark schluffig, (30%-40% der Gesamtprobe); x, u: steinig, schluffig, (15%-30% der Gesamtprobe), s': schwach sandig, (<15% der Gesamtprobe). Die Bestimmung der Kornverteilung erfolgte über Naßsiebung DIN 18123.

Die Reduzierung der hydraulischen Durchlässigkeit infolge der mechanischen Bodenbearbeitung zeigte weiterhin bei den künstlichen Proben eine deutliche Abhängigkeit von der anteilmäßigen Zusammensetzung (Sand/Auelehm) des Säuleninhaltes (vgl. Tab. 4.1). Die Reduzierung der hydraulischen Durchlässigkeit nach der mechanischen Bodenbearbeitung stieg mit zunehmendem Anteil an gering durchlässigem Feinmaterial in der Säule. Diese Beobachtung konnte bei den natürlichen Proben wahrscheinlich aufgrund der geringeren Unterschiede der K-Kontraste der einzelnen Zonen und der insgesamt weiteren Korngrößenspektren der einzelnen Zonen nicht nachvollzogen werden.

Bei Säule E war die gering permeable Auelehm Lage senkrecht zur Durchflußrichtung eingebaut. Der K-Wert der Gesamtsäule ergab sich daher als das harmonische Mittel der verschiedenen K-Werte. Tatsächlich wurde bei Säule E, bei gleicher Menge an eingebautem Feinmaterial wie bei Säule D, erwartungsgemäß eine wesentlich geringere hydraulische Durchlässigkeit vor der mechanischen Bodenbearbeitung beobachtet. Nach der mechanischen Bodenbearbeitung wurde bei Säule E ein größerer K-Wert gemessen als zuvor. Auch in diesem Fall kam es zu einer Vergrößerung der bindigen, gering durchlässigen Zone, die jedoch zumindest teilweise auch besser durchlässige Bereiche beinhalteten mußte, um den gemessenen K-Wert zustande zu bringen.

Aus den Versuchen zu den Auswirkungen der Bodenbearbeitung auf die hydraulische Durchlässigkeit kann auf eine Abhängigkeit der K-Reduzierung von der Heterogenität des Systems, d.h. den K-Kontrasten und dem Anteil an Feinmaterial geschlossen werden. Die K-Reduzierung kann als um so geringer angenommen werden je geringer die Heterogenität d.h. die K-Kontraste sind und je kleiner der Anteil an Feinmaterial des Systems ist. Diese Effekte hatten bei natürlichem Probenmaterial daher keine so großen Auswirkungen wie bei dem künstlich hergestelltem Probenmaterial. Bei KA un waren starke Schwankungen und eine tendenzielle Abnahme der hydraulischen Durchlässigkeit durch die Bildung von Biomasse in der Säule zu beobachten. Die Bildung von Biomasse erfolgte wohl aufgrund der verbesserten Milieubedingungen (O₂-Zufuhr).

4.1.2 Tracerversuche

Anhand der Tracerversuche wurden die Veränderungen des effektiven Porenvolumens bzw. der effektiven Porosität und des longitudinalen Dispersionskoeffizienten durch die mechanische Bodenbearbeitung untersucht (vgl. Kapitel 3.4.1).

Eine erhebliche Veränderung der hydraulischen Parameter durch die mechanische Bodenbearbeitung war auch bei der Betrachtung der effektiven Porosität bzw. dem effektiven Porenvolumen der Säule festzustellen. In Abb. 4.2 sind exemplarisch am Beispiel von Säule A

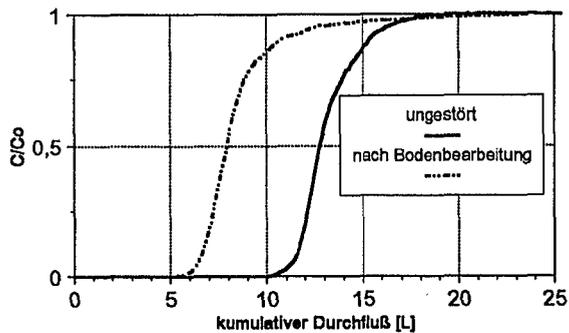


Abb. 4.2: Tracerdurchgangskurven der Säule A vor und nach der mechanischen Bodenbearbeitung.

die Tracerdurchgangskurven vor und nach der mechanischen Bodenbearbeitung dargestellt. Bei den künstlich befüllten Säulen war bei allen Versuchen eine deutliche Reduzierung der effektiven Porosität, bzw. des effektiven Porenvolumens feststellbar (vgl. Tab. 4.3). Die Reduzierung der effektiven Porosität bzw. des Porenvolumens war wiederum auf die Vermischung von feinkörnigem Material mit dem besser durchlässigen Material zurückzuführen.

Die Reduzierung der effektiven Porosität war bei den Säulen mit natürlichem Probenmaterial sowohl bei den ungestörten als auch bei den gestörten Proben deutlich geringer als bei den künstlich befüllten Säulen. Weiterhin wurde die Porosität nach der mechanischen Bodenbearbeitung mit zunehmendem Anteil an gering durchlässigem Feinmaterial in der Säule stärker reduziert (vgl. Tab. 4.1 und Tab. 4.3). Diese Beobachtung deckt sich mit Versuchen an binären Kugelgemischen (v. ENGELHARDT, 1960). In diesen Versuchen wurde der Einfluß der Mischung von zwei verschiedenen Größenklassen kugelförmiger Körner auf das Porenvolumen untersucht. Dabei wurde festgestellt,

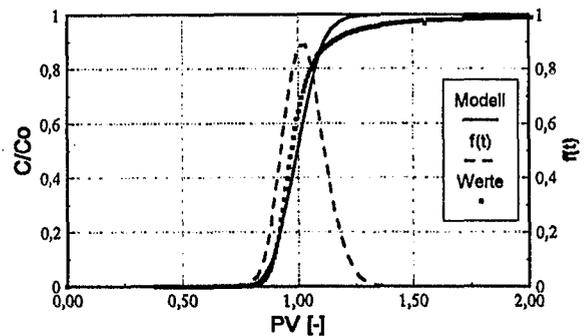


Abb. 4.3: Gemessene Tracerdurchgangskurve der Säule D und Modellierung.

daß eine zunehmende Variabilität in der Größe der Teilchen die Porenvolumina verkleinert. Man kann dies durch Beobachtungen an Böden bestätigen, wo ebenfalls bei der geringsten Sortierung, wie z.B. im Geschiebe- oder Solifluktsmaterial die dichtesten Lagerungen auftreten. Zudem wurde bei diesen Versuchen eine Verringerung der Porenvolumen mit zunehmendem Anteil der kleineren Körner bis zu einem Anteil von ca. 40 % beobachtet. Die Vermischung von feinkörnigem und besser durchlässigen Material erklärt auch die beobachteten Setzungserscheinungen des Säuleninhalts nach der mechanischen Bodenbearbeitung. Dementsprechend wurden die größten Setzungserscheinungen bei den Versuchen beobachtet in denen es zu den größten Reduzierungen der Porosität und des K -Wert kam.

Die longitudinale Dispersion D_l bzw. die Dispersivität α_l wurde gemäß der in Kapitel 3.4.1 beschriebenen Vorgehensweise ermittelt. In Abb. 4.3 ist exemplarisch am Beispiel von Säule D eine gemessene Durchgangskurve des Tracers sowie die bestmögliche Modellierung des Tracerdurchgangs, mit D_l als Fittingparameter dargestellt.

Tab. 4.3: Anhand der Tracerversuche ermittelte hydraulische Parameter der künstlichen Proben.

	PV [L]	n_e [-]	n_e Reduktion [%]	α_l nach Gl. (3-3) [cm]	α_l nach Gl. (3-5) [cm]	α_l Erhöhung bzw. Erniedrigung* nach Gl. (3-3) [-]
Säule A vor B.	12,73	0,36		0,63	0,38	
Säule A nach B.	7,9	0,25	30,1	1,76	1,3	2,8
Säule B vor B.	8,5	0,28		0,86	0,62	
Säule B nach B.	7,4	0,21	22,1	2,2	2,2	2,5
Säule C vor B.	10,13	0,29		0,34	0,24	
Säule C nach B.	7,65	0,22	24,5	3,5	3,1	10,3
Säule D vor B.	13	0,41		0,36	0,35	
Säule D nach B.	11,76	0,37	9,5	0,47	0,48	1,3
Säule E vor B.	13,9	0,44		0,47	0,46	
Säule E nach B.	13,6	0,43	2	0,45	0,45	0,96*

Tab. 4.4: Anhand der Tracerversuche ermittelte hydraulische Parameter der natürlichen Proben.

	PV [L]	n_e [-]	n_e Reduktion [%]	α_1 nach Gl. (3-3) [cm]	α_1 nach Gl. (3-5) [cm]	α_1 Erhöhung nach Gl. (3-3) [-]
G un. vor B.	5,8	0,19		3,2	2,9	
G un nach B.	5,8	0,19		3,2	2,9	
K un vor B.	9,76	0,32		0,80	0,76	
K un nach B.	9,15	0,30	6,3	0,88	0,79	1,1
K ge vor B.	20,55	0,17		3,8	3,62	
K ge nach B.	20,0	0,16	5,9	4,3	4,66	1,13

Eine vollständige Modellierung des Tracerdurchgangs war nicht zu realisieren, da die verwendete Lösung der Advektions-Dispersions-Gleichung von einem homogenen porösen Medium ausgeht. Die Anpassung des Modells an den gemessenen Tracerdurchgang war daher um so besser je geringer der Anteil an Feinmaterial, d.h. je geringer der Grad der Heterogenität war.

In Abb. 4.4 ist der direkte Vergleich der Tracerdurchgangskurven bei gleichen Abstandsgeschwindigkeiten am Beispiel von Säule A, vor und nach der mechanischen Bodenbearbeitung, normiert auf das jeweils bei $C/C_0=0,5$ bestimmte Porenvolumen, dargestellt. Wie aus Abb. 4.4 und Tab. 4.3 zu ersehen ist, nimmt die Dispersivität nach der mechanischen Bodenbearbeitung bei allen Säulen zu (ausgenommen Säule E). Bei Säule E lag bereits vor der mechanischen Bodenbearbeitung eine relativ hohe Dispersivität vor, die durch die Durchströmung der senkrecht zur Strömungsrichtung eingebauten Schlufflage auf bevorzugten Wegsamkeiten verursacht sein konnte. Nach der mechanischen Bodenbearbeitung kam es durch den Wegfall der bevorzugten Wegsamkeiten zu einer Erniedrigung der Dispersivität.

Die Dispersivität hängt vor allem von der

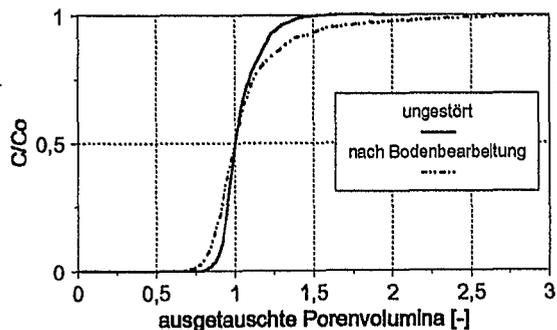


Abb. 4.4: Tracerdurchgangskurven der Säule A vor und nach der mechanischen Bodenbearbeitung (auf das jeweilige Porenvolumen bei $C/C_0=0,5$ normiert).

Korn- bzw. Aggregatgröße und dem Ungleichförmigkeitsgrad der Probe ab (KLOTZ *et al.*, 1980). Bei den durchgeführten Säulenversuchen konnten vor der mechanischen Bodenbearbeitung die Auswirkungen beider Effekte auf die Dispersivität beobachtet werden (LEMP, 1996). Dabei waren beide Effekte, wenn auch in unterschiedlichem Ausmaß für die beobachtete Erhöhung der Dispersivität nach der mechanischen Bodenbearbeitung verantwortlich.

Durch die gleichmäßige Einlagerung von Feinmaterial in die besser durchlässigen großen Poren und dem damit erhöhten Ungleichförmigkeitsgrad des effektiv durchflossenen Säulenmaterials, also durch Veränderungen im Porenmaßstab, war die erhöhte Dispersivität mit einer früheren Ankunftszeit des Tracers und einem späteren Erreichen der Ausgangskonzentration allerdings nur unzureichend zu erklären. Die Erhöhung der Dispersivität kann anschaulich nur, wie schon in Kapitel 4.1.1 erwähnt, mit der Bildung von größeren gering- bis undurchlässigen Bereichen erklärt werden, die im Säulenmaßstab zu größeren Unterschieden der Fließstrecken und damit zu unterschiedlichen Ankunftszeiten des Tracers führten. Die uneinheitliche Vermischung der unterschiedlichen Korngrößenfraktionen und somit die Vergrößerung der undurchlässigen Bereiche konnte auch nach dem schichtweisen Ausbau des Probenmaterials visuell bestätigt werden (LEMP, 1996). Wie bei den anderen hydraulischen Parametern wurde auch bei den Auswirkungen der mechanischen Bodenbearbeitung auf die Dispersivität ein deutlicher Unterschied zwischen dem natürlichen Probenmaterial und dem künstlich hergestellten Probenmaterial einerseits und dem künstlichen Probenmaterial mit unterschiedlichem Feinkornanteil andererseits beobachtet. Die größeren Änderungen der Dispersivität wurden wiederum bei den Proben mit der größten Heterogenität (hohe K -Kontraste sowie hoher Fein-

kornanteil vor der mechanischen Bodenbearbeitung) festgestellt, da diese Charakteristik die Ausbildung von größeren undurchlässigen Zonen begünstigte.

Analog zur K -Reduzierung und der Reduzierung der effektiven Porosität konnte die Erhöhung der Dispersivität als um so geringer angenommen werden je geringer die Heterogenität d.h. in diesem Fall die K -Kontraste waren und je kleiner der Anteil an Feinmaterial des Systems war. Die Auswirkungen der mechanischen Bodenbearbeitung in Bezug auf die Dispersivität waren daher bei dem natürlichen Probenmaterial geringer als bei dem künstlich hergestelltem Probenmaterial (vgl. Tab. 4.3 und Tab. 4.4).

4.1.3 Trübe

Der Trübeaustrag wurde gemäß der in Kapitel 3.4.3 beschriebenen Vorgehensweise ermittelt. In Abb. 4.5 sind die Ergebnisse der Trübebestimmung am Beispiel von Säule A graphisch dargestellt.

In Abb. 4.5 erkennt man die erhöhten Trübewerte infolge der mechanischen Bodenbearbeitung, was mit einem verstärkten Austrag von feinen Ton- und Schluffpartikeln einher geht. Zu vergleichsweise geringen Anstiegen der Trübewerte kam es jeweils zu Beginn der Tracerversuche und während des Tensideinsatzes. Dies kann auf beim Tracer- bzw. Tensidstart in das System eingebrachte Luftblasen, welche beim Aufsteigen in der Säule feinkörniges Material mitreißen, zurückzuführen sein oder durch die dispergierende Wirkung der Salz- bzw. Tracerlösung verursacht werden. Anhand eines in den Versuchen mit den künstlich befüllten Säulen verwendeten Auelehms

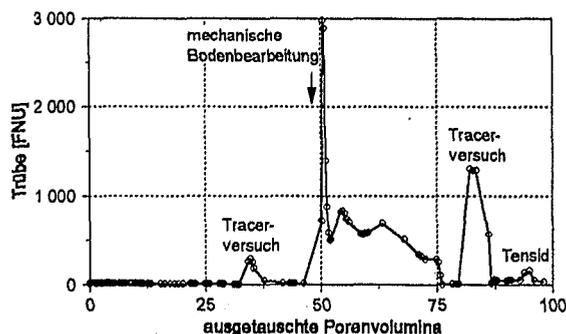


Abb. 4.5: Trübeentwicklung im Elutionsverlauf bei Säule A.

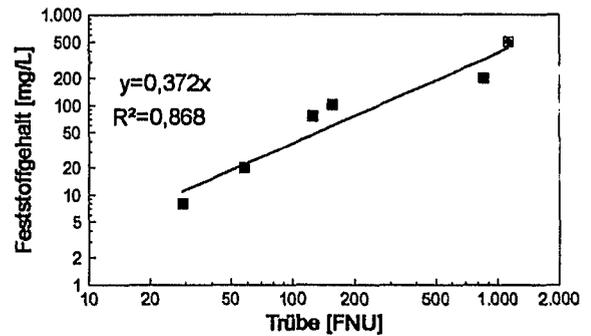


Abb. 4.6: Zusammenhang zwischen Feststoffgehalt X [mg/L] und Trübe TR [FNU] für Suspensionen eines Auelehms (lineare Regression).

Tab. 4.5: Trübewerte und Feststoffgehalte unmittelbar nach der mechanischen Bodenbearbeitung.

	Trübe [FNU]	Feststoffgehalt [g/L]
Säule A	2980	1,1
Säule B	3570	1,3
Säule C	2340	0,87
Säule D	1820	0,68
Säule E	1560	0,58
G un.	1080	0,4
Ka un.	785	0,29
Ka ge	1300	0,48

wurde der Zusammenhang zwischen der Trübung und dem Feststoffgehalt bestimmt. Durch eine lineare Regression der Datenreihe wurde der Eichfaktor mit $0,372 [M/(L^3FNU)]$ bestimmt (Abb. 4.6). Dieser Eichfaktor erlaubte eine Bestimmung der Feststoffgehalte der Wasserproben aus den Trübewerten.

In Tabelle 4.5 sind die unmittelbar nach der mechanischen Bodenbearbeitung auftretenden Trübewerte sowie die daraus mit dem oben ermittelten Eichfaktor berechneten Feststoffgehalte der Proben zusammengestellt.

Die Trübewerte erreichten besonders bei den künstlich befüllten Proben mit großem Feinkornanteil hohe Werte. Aber auch bei den natürlichen Proben traten Feststoffgehalte auf, die bei einer großmaßstäblichen Anwendung der mechanischen Bodenbearbeitung zu Verstopfungen bei den eingesetzten Grundwasserentnahmesystemen führen könnten.

4.2 Auswirkungen der mechanischen Bodenbearbeitung auf die pneumatischen und bodenphysikalischen Parameter

4.2.1 Ungestörte Proben

Die Auswirkungen der mechanischen Bodenbearbeitung auf die pneumatischen und bodenphysikalischen Parameter wurden an zwei ungestört entnommenen Proben aus der ungesättigten Zone ermittelt. Beide Bodenproben konnten aufgrund der Vorerkundungen des jeweiligen Standortbüros sowie eigenen Beobachtungen als Auffüllungsmaterial bestehend aus Auelehmen vermischt mit Bauschutt (Ziegel, Mauersteine, Betonstücke) angesprochen werden. Das Probenmaterial unterschied sich dahingehend, daß bei der BTEX-Probe das grobe Auffüllungsmaterial (bis zu Kiesgröße) in den Auelehm eingearbeitet war, während bei der CKW-Probe eine deutliche Zonierung zwischen dem groben Auffüllungsmaterial (Kies- und Steingröße) und dem Auelehm vorhanden war (Abb. 4.7). Da an beiden Probenahmeorten die Auffüllungen bereits vor ca. fünfzig Jahren erfolgten und diese Auffüllungen überbaut worden waren, lagen die ermittelten Porenvolumina (vgl. Tab. 4.5) des Auelehms vor der mechanischen Bodenbearbeitung innerhalb der Schwankungsbreite der Porositäten (39%-56%) von natürlichen Schluffböden (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL, 1984). Der untersuchte schluffige Anteil des Probenmaterials konnte daher als repräsentativ für die in Süddeutschland häufig anzutreffenden Auesedimente in Talauen angesehen werden, auf denen in vielen Fällen Industriestandorte mit dem entsprechenden Kontaminationspotential anzutreffen sind.

Die volumetrischen Anteile von Gas, Wasser und Feststoff am 3-Phasen-System des unge-

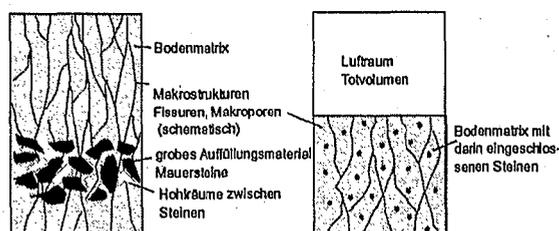


Abb. 4.7: Aufbau der CKW-Probe (links) und der BTEX-Probe (rechts).

störten Bodens sind exemplarisch am Beispiel der BTEX-Probe in Abb. 4.8 dargestellt. Abb. 4.8 zeigt den geringen Anteil der Bodenluft am 3-Phasen-System der ungesättigten Bodenzone. Die bodenphysikalischen Parameter des Auelehms der beiden ungestörten Proben zeigten eine fast vollständige Sättigung des Porenraums mit Wasser (Tab. 4.5). Dieser hohe Sättigungsgrad des Porenraums mit Wasser war auch bei der Untersuchung eines natürlich gelagerten Auelehmbodens festzustellen (KLEIN, 1992). Untersuchungen zur Gasdurchlässigkeit dieses Auelehmbodens ergaben für vier Stechzylinderproben aus unterschiedlichen Tiefen eines Bodenprofils bei Drücken von 0 bar bis 1 bar im Labormaßstab keine Gas- bzw. Luftdurchlässigkeit. Bei Untersuchungen zur Gasdurchlässigkeit vergleichbarer verwitterter pelitischer Lockergesteine stellte GEWALD (1989), ebenfalls an Stechzylinderproben, eine signifikante Durchlässigkeit für Luft erst ab einem Wassersättigungsgrad unter 60% fest. Bei Sättigungsgraden größer als 60% existierte noch keine zusammenhängende Luftphase, d.h. es liegt keine effektive Porosität für Luft vor. Die oben angeführten Sättigungsgrade des Porenraums mit Wasser und die experimentelle Feststellung der Luftdurchlässigkeit, d.h. das Fehlen einer effektiven Porosität für Luft, wurden an Stechzylinderproben mit einem maximalen Durchmesser von 5 cm ohne erkennbare Makrostrukturen (Fissuren, Bioturbationsspuren, o.ä.) ermittelt. Die Bestimmung der effektiven Porosität für Luft n_e der gesamten Säule (Durchmesser: 40 cm) anhand der durchgeführten Tracerversuche erfaßte jedoch diese Makrostrukturen und ergab die in Tab. 4.6 dargestellten Werte. Abb. 4.9 zeigt die bei der BTEX-Probe beobachtete Tracerdurchgangskurve vor der mechanischen Bodenbearbeitung.

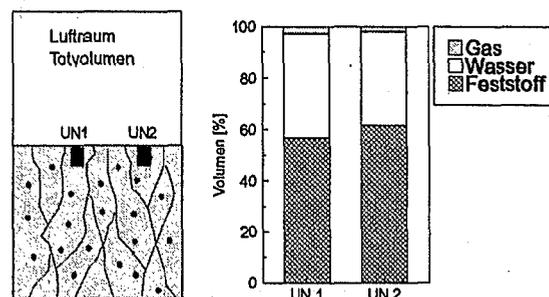


Abb. 4.8: Volumetrische Anteile von Gas, Wasser und Feststoff am 3-Phasen-System des ungestörten Bodens (BTEX-Probe).

Da die BTEX-Probe nur ca. die Hälfte der Stahlsäule ausfüllte (vgl. Abb. 4.7) mußte von den ermittelten Werten der effektiven Luftporosität das sehr große Totvolumen von 66 L abgezogen werden. Der so ermittelte Wert der effektiven Luftporosität war daher mit einem hohen Fehler behaftet und somit nur als Anhaltswert aufzufassen. Bei dem auf diese Weise für die ungestört entnommene BTEX-Probe ermittelten Wert von 4 % effektivem Porenvolumen fand die Luftströmung in der Probe nicht homogen durch die Poren statt, sondern war auf einzelne Fissuren und Makroporen, analog zum Trennflächengefüge eines Festgesteines, beschränkt. Der für die ungestörte CKW-Probe ermittelte und im Vergleich zur BTEX-Probe hohe Wert der effektiven Luftporosität von 28,5 L bzw. 40,3 L (Tab. 4.6) war auf das Vorhandensein von großen luftgefüllten Hohlräumen zwischen den sich im unteren Teil der Probe befindenden Mauersteinen zurückzuführen (vgl. Abb. 4.7). Da sich die Auelehmanteile der untersuchten Proben in Bezug auf sichtbare Makrostrukturen nicht unterschieden und auch die bodenphysikalischen Parameter der Proben vergleichbar waren, konnte für den Auelehmanteil der CKW-Probe ebenfalls eine inhomogene Durchströmung auf einzelnen Fissuren und Makroporen angenommen werden.

Weiterhin wurde an den ungestörten Proben anhand der Tracerversuche nach Gl. (3-3) der Dispersionskoeffizient D_i und daraus abgeleitet die longitudinale Dispersivität α_l bestimmt. Die Tracerversuche wurden bei relativ hohen Abstandsgeschwindigkeiten (ca. 2 m/h) durchgeführt um sicherzustellen, daß die mechanische Dispersion den dominierenden Vorgang gegenüber der molekularen Diffusion des Tra-

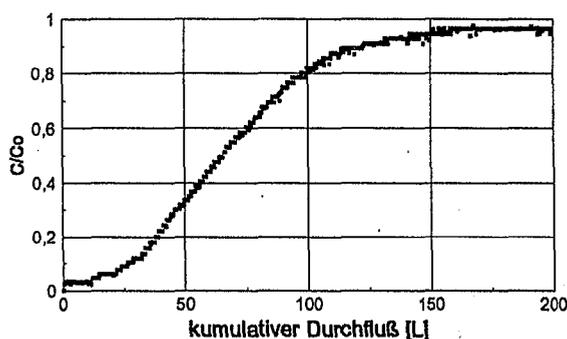


Abb. 4.9: Tracerdurchgangskurve (CO_2) bei der BTEX-Probe vor der mechanischen Bodenbearbeitung.

cergases in der Luft darstellte. Um mit der longitudinalen Dispersivität α_l eine material-spezifische Kenngröße zu erhalten, wurde der durch die Tracerversuche ermittelte hydrodynamische Dispersionskoeffizient D_i mit dem darin enthaltenen Anteil der molekularen Diffusion korrigiert. Da die Luft kein poröses Medium durchfloß, wurde der Anteil der molekularen Diffusion durch Abzug des molekularen Diffusionskoeffizienten D_{air} von CO_2 (Tracergas) in Luft vom ermittelten Dispersionskoeffizient D_i berücksichtigt. Für D_{air} von CO_2 wurde bei 15 °C mit der FSG-Methode (LYMAN *et al.*, 1990) ein Wert von 0,146 cm^2/sec ermittelt. In Tab. 4.6 sind die direkt ermittelten Dispersivitäten und die mit dem Anteil der Diffusion korrigierten Dispersivitäten dargestellt. Eine Modellierung des Tracerdurchgangs mit D_i als Fittingparameter wurde nicht durchgeführt, da die verwendete Lösung der Advektions-Dispersions-Gleichung von einem homogenen porösen Medium ausgeht, das bei den ungesättigten Proben nicht gegeben war. Die Permeabilität der Proben konnte aufgrund des Versuchsaufbaus nur unzureichend bestimmt werden. Auf eine Darstellung wurde daher verzichtet.

4.2.2 Mechanisch bearbeitete Proben

Nach Ermittlung der pneumatischen und bodenphysikalischen Parameter der ungestörten Bodenproben wurde die mechanische Bodenbearbeitung durchgeführt. Die mechanische Bodenbearbeitung erfaßte im Fall der CKW-Probe den oben anstehenden ca. 40 cm mächtigen Auelehm vollständig, konnte jedoch in der darunter liegenden Zone mit grobem Material nicht durchgeführt werden. Die BTEX-Probe konnte aufgrund der in den Auelehm eingelagerten groben Bestandteile nur unvollständig aufgelockert werden, so daß nur die obersten 10 cm bis 15 cm des Auelehms erfaßt wurden.

Die mechanische Bodenbearbeitung bewirkte in der ungesättigten Zone in den bearbeiteten Bereichen beider Proben ein Aufbrechen des ungestörten kompakten Bodens in kleinere Aggregate mit einem Durchmesser zwischen 3 cm und 10 cm. Der mittlere Aggregatdurchmesser lag bei ca. 5 cm. Abb. 4.10 zeigt schematisch anhand der BTEX-Probe die ent-

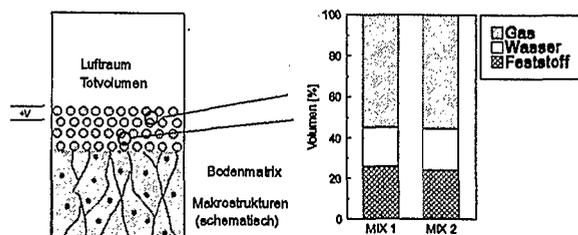


Abb. 4.10: Volumetrische Anteile von Gas, Wasser und Feststoff am 3-Phasen-System des Bodens (BTEX-Probe) nach der mechanischen Bearbeitung.

standenen Aggregate sowie die deutlich in Richtung der Bodenluft verschobenen Gas-Anteile am 3-Phasen-System des Bodens.

Abb. 4.11 zeigt die stark unterschiedlichen Anteile von Gas, Wasser und Feststoff bei den einzelnen durch die mechanische Bodenbearbeitung entstandenen Aggregaten und der gesamten bearbeiteten Zone. Die entstandenen Aggregate machten daher eine Unterscheidung der ermittelten Porosität der Gesamtprobe in die Porosität zwischen den entstanden Aggregaten, der sogenannten **Interaggregatporosität** und der Porosität in den einzelnen Aggregaten, der sogenannten **Intraaggregatporosität** notwendig. Die bei beiden Proben beobachtete Zunahme der luftgefüllten Porosität (vgl. Tab. 4.5) war auf die neu entstandenen luftgefüllten Hohlräume zwischen den entstanden Aggregaten, also der Interaggregatporosität zurückzuführen. Eine Zunahme der Intraaggregatporosität konnte nicht beobachtet werden.

Da durch die mechanische Bodenbearbeitung keine Veränderung des Wassergehaltes verursacht wurde (vgl. Tab. 4.6) sind die Intraaggregatporen in den Aggregaten weiterhin zum überwiegenden Teil mit Wasser gefüllt. Die Veränderungen der bodenphysikalischen Parameter durch die mechanische Bodenbear-

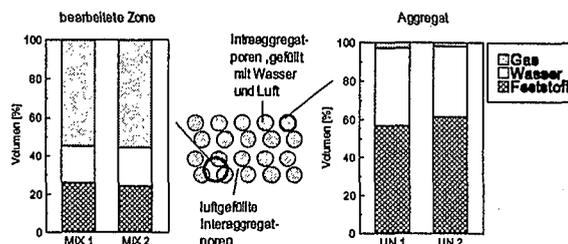


Abb. 4.11: Volumetrische Anteile von Gas, Wasser und Feststoff am 3-Phasen-System des Bodens (BTEX-Probe) bei einzelnen Aggregaten (rechts) und der bearbeiteten Zone (links).

beitung sind in Tab. 4.6 dargestellt. Durch die verwendete Stechzylindermethode war es schwierig repräsentative Probenahmen durchzuführen, da die durch die mechanische Bodenbearbeitung entstandenen Aggregatdurchmesser (3cm bis 10 cm) und die Durchmesser der Stechzylinder (5 cm) in der gleichen Größenordnung lagen. Dementsprechend zeigten die anhand dieser Methode bestimmten Gesamtporositäten (**Interaggregat-** und **Intraaggregatporosität**) der beiden untersuchten Proben relativ starke Abweichungen (vgl. Tab. 4.6). Die neu entstandene Interaggregatporosität konnte auch durch die beobachtete Hebung des Bodens abgeschätzt werden. Das Volumen des gehobenen Bodenmaterials entsprach dem Volumen der neu entstandenen Interaggregatporosität.

Durch die nach der mechanischen Bodenbearbeitung durchgeführten Tracerversuche konnte die Veränderung der effektiven Porosität für Luft bzw. die neu entstandene Interaggregatporosität festgestellt werden.

Bei der BTEX-Probe konnte nach der mechanischen Bodenbearbeitung bedingt durch den geringen Auflockerungsgrad, aber vor allem dadurch, daß das Totvolumen durch die unre-

Tab. 4.6: Boden-physikalische Parameter der Proben.

Säulenmaterial	Kornverteilung nach DIN 4022 ^a	Porosität [-]	Wassergehalt [%]	Sättigung des Porenraums mit Luft [%]	Wassersättigung des Porenraums [%]	spezifische Dichte [g/cm ³]
BTEX-Probe vor B. ^a	U, t, g', s'	0,38; 0,43	22; 26,6	5,25; 6,4	94,75; 93,6	2,7
BTEX-Probe nach B. ^a		0,74; 0,76	28; 31	^c 73; 75	^c 26,25; 27	2,7
CKW-Probe vor B. ^b	U, \bar{x} , s', t'	0,41-0,47 (44)	25-28, (25,8)	1-10	90-99	2,7
CKW-Probe nach B. ^b		0,49-0,57 (52)	(25)	^c 30-50; (39)	^c 50-70; (61)	2,7

^a Doppelbestimmungen, ^b Variationsbreite des Bodenprofils 4 Proben, Mittelwert in Klammern, ^c Interaggregatporosität

Tab. 4.7: Anhand der Tracerversuche ermittelte pneumatische Parameter der natürlichen Proben.

Säulenmaterial	PV [L] Integration über Kurve Gl. (3-2)	PV* [L] aus $C/C_0=0,5$	n_e^* [-] aus $C/C_0=0,5$	n_e aus Integration über Kurve	α_1 nach Gl. (3-3) [cm]	α_1 abzüglich D_{air} [cm]
BTEX-Probe vor B.	(71) ca. 5	(63)-	n.b.	0,04	14,6	9,7
BTEX-Probe nach B.	(71)	(63) n. b.	n. b.	n.b.	14,6	9,7-
CKW-Probe vor B.	40,3	28,5	0,25	0,35	20,5	+7,8
CKW-Probe nach B.	45,3	32,3	0,29	0,4	+34	+31

*Werte wurden nach Abzug von abgeschätztem Totvolumen 66 L ermittelt.

†Fließgeschwindigkeiten variierte um den Faktor 1,1 daher α -Erhöhung nicht gleich.

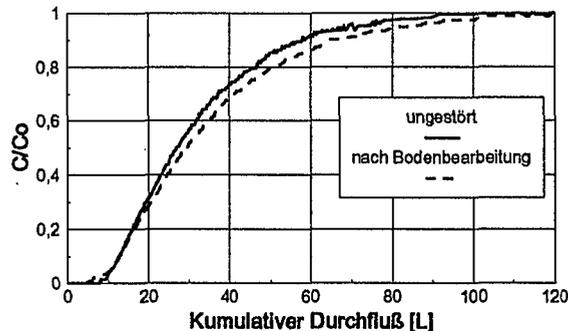


Abb. 4.12: Tracerdurchgangskurven der CKW-Probe vor und nach der mechanischen Bodenbearbeitung.

gelmäßige Oberfläche der Bodenprobe nicht mehr ausreichend genau abgeschätzt werden konnte, eine Veränderung des effektiven Porenvolumens durch Tracertests nicht nachgewiesen werden. Bei der CKW-Probe konnte anhand der durchgeführten Tracertests eine Zunahme der effektiven Porosität bedingt durch die neu entstandene Interaggregatporosität beobachtet werden (vgl. Tab. 4.7). Die ermittelten Tracerdurchgangskurven vor und nach der mechanischen Bodenbearbeitung sind in Abb. 4.12 dargestellt. Anhand der CKW-Probe konnte auch die Veränderung der longitudinalen Dispersivität durch die mechanische Bodenbearbeitung ermittelt werden (vgl.

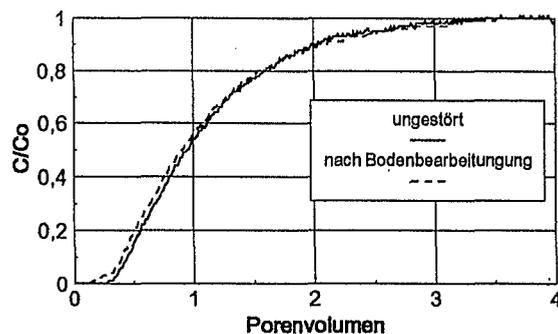


Abb. 4.13: Tracerdurchgangskurven der CKW-Probe vor und nach der mechanischen Bodenbearbeitung (auf das jeweilige Porenvolumen bei $C/C_0=0,5$ normiert).

Tab. 4.7, Abb. 4.13). Die Erhöhung der Dispersivität durch die mechanische Bodenbearbeitung kann eventuell auf die vergrößerten Oberflächen und damit z.B. auf die zunehmende Anzahl von „dead end“ Poren zurückgeführt werden. Weiterhin wäre auch eine Vergrößerung der Variation der Durchmesser der Luftkanäle bzw. Porenräume und eine daraus resultierende Variation der Fließgeschwindigkeiten, für die beobachtete erhöhte Dispersion denkbar. Eine eindeutige Erklärung der beobachteten Dispersionszunahme läßt sich wegen der Vielzahl der möglichen sich zum Teil wahrscheinlich überlagernden Effekte die zu Variationen der Fließgeschwindigkeiten führen können und auch aufgrund der wenigen durchgeführten Versuche, nicht geben.

4.3 Zusammenfassung und Diskussion von Kapitel 4.1 und 4.2

- Im gesättigten Bereich wurde durch die Anwendung der mechanischen Bodenbearbeitung bei den durchgeführten Säulenversuchen eine Verringerung des Porenvolumens und damit einher gehend das Auftreten von Setzungen beobachtet. Die Verringerung des Porenvolumens war vom Anteil des Feinmaterials im System abhängig.
- Im ungesättigten Bereich wurde durch die Anwendung der mechanischen Bodenbearbeitung bei den durchgeführten Säulenversuchen eine Vergrößerung des Porenvolumens und damit einher gehend das Auftreten von Hebungen beobachtet.
- Im gesättigten Bereich kam es durch die Anwendung der mechanischen Bodenbearbeitung zu einer Vergrößerung der imper-

meablen Zonen und somit zu einer Reduzierung der *K*-Werte.

- Im ungesättigten Bereich kam es durch die Anwendung der mechanischen Bodenbearbeitung zu einer Verkleinerung der impermeablen Zonen. Eine Steigerung der *K*-Werte konnte zwar nicht gemessen werden, kann aber aufgrund der beobachteten Veränderung der Bodenstruktur (kompakter, dichter Boden \Rightarrow aggregierter Boden) als gesichert angenommen werden.

Die unterschiedlichen Auswirkungen der mechanischen Bodenbearbeitung in der gesättigten und der ungesättigten Zone waren wohl auf das Vorhandensein bzw. Nichtvorhandensein der Kohäsion zurückzuführen. Die Kohäsions- bzw. Anziehungskräfte der Bodenteilchen im ungesättigten Bereich bewirkten, daß die durch Lockerungsmaßnahmen geschaffenen Aggregate zumindest zeitweise stabil bleiben und sich gegeneinander abgrenzen (HARTGE, 1978). Mit zunehmendem Wassergehalt nimmt die Kohäsion ab und ist bei breiigen Böden null (PRINZ, 1982). Im gesättigten Bereich trat daher keine Kohäsion auf und die in den Säulen vorliegenden Tonkörper wurden durch die mechanische Bodenbearbeitung nicht in kleinere Aggregate zerteilt wie bei den ungesättigten Versuchen, sondern vermischten sich praktisch vollständig mit dem umgebenden Sand zu größeren impermeablen Zonen als zuvor. Die Kohäsion ist abhängig vom Anteil der Tonminerale und tritt deshalb nur bei bindigen Böden auf. Bei ungesättigten reinen Sandböden tritt daher keine Kohäsion auf und unter der Annahme, daß die Kohäsion den entscheidenden Parameter für die Auswirkungen der mechanischen Bodenbearbeitung darstellt, wären bei reinen Sandböden ähnliche Effekte wie in der gesättigten Zone zu erwarten (Verkleinerung des Porenvolumens und Vergrößerung der geringdurchlässigen Bereiche).

- Die bei den ungesättigten Proben ermittelten Dispersivitäten waren bei gleicher Säulenlänge (1 m) -eine Maßstabsabhängigkeit der Dispersivität (GELHAR, 1986) scheidet somit aus- größer als die Dispersivitäten der gesättigten Proben.

Dieser Unterschied kann auf das verstärkte Auftreten individueller, unterschiedlich langer Fließstrecken der quasi "geklüfteten" ungesättigten Proben zurückgeführt werden

- Bei allen Säulenversuchen wurde nach der Anwendung der mechanischen Bodenbearbeitung eine Erhöhung der Dispersion und damit bei Betrachtung dieses Parameters eine Zunahme der Heterogenität festgestellt.

4.4 Auswirkungen der mechanischen Bodenbearbeitung in der ungesättigten Zone auf die Freisetzung von CKW

Um die Auswirkungen der mechanischen Bodenbearbeitung auf die Freisetzung organischer Schadstoffe aus einer Bodenprobe beurteilen zu können ist es notwendig, den Prozeß der Schadstofffreisetzung und die daraus resultierenden Freisetzungsraten zu ermitteln. Die Beantwortung dieser Fragestellung reduziert sich oftmals auf die Feststellung des Befundes, ob in der kontaminierten Bodenprobe bzw. an dem Standort der Schadstoff in Phase vorliegt oder nicht. Beim Vorliegen von Schadstoffen in eigener Phase kann als maßgebender Freisetzungsprozess die Lösung bzw. Verdunstung aus der organischen Phase angenommen werden. Beim Nichtvorliegen von Schadstoffen in eigener Phase kann als Freisetzungsprozess die Diffusion der Schadstoffe aus impermeablen Bereichen angenommen werden (vgl. Kapitel 2.2).

4.4.1 Ungestörte großskalige Probe

Bei den Erkundungen des Standortbüros, der Entnahme von Bodenproben während der Probenahme und im Verlauf des Versuches und ihrer anschließenden organoleptischen und analytischen Begutachtung konnten keine Anzeichen für die Anwesenheit von organischer Flüssigphase festgestellt werden. Die Nichtanwesenheit von organischer Phase in der gesamten Bodenprobe (ca. $0,125 \text{ m}^3$) kann bei diesem großen Bodenvolumen letztendlich nicht aus der zwangsläufig begrenzten Auswahl von Bodenproben sondern nur aus der Beprobung der mobilen Phase (hier Bodenluft) geschlossen werden, da die perkolierende Luft die gesamte Bodenprobe durchströmt und daher das Elutionsverhalten die gesamte Probe charakterisiert.

Aus der Beprobung der Bodenluft ergaben sich folgende Anhaltspunkte für das Nichtvorhandensein von Schadstoffen in Phase bzw. An-

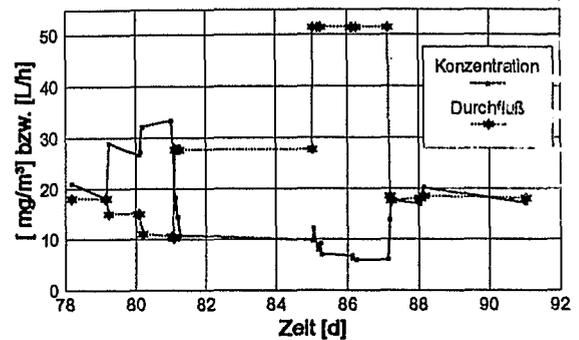


Abb. 4.14: Abhängigkeit der Schadstoffkonzentration von der Durchflußrate.

haltspunkte einer diffusionskontrollierten Schadstofffreisetzung:

- Die Schadstoffkonzentrationen (PCE) des Eluats (ca. 3000 mg/m^3) im Gleichgewichtszustand vor Beginn der Elution waren deutlich unterhalb der Sättigungskonzentration (vgl. Tab. 3.3).
- Die Schadstoffkonzentrationen im Eluat der Probe waren, nachdem die Schadstoffaustragsrate im Verlauf der Elution auf einen relativ konstanten niedrigen Wert abgefallen war (vgl. Abb. 4.17), von der Durchflußrate der mobilen Phase (Luft) abhängig, d.h. bei einer Erhöhung der Durchflußrate wurde eine Erniedrigung der Eluatkonzentration beobachtet und umgekehrt. In Abb. 4.14 ist dieser Zusammenhang für den Zeitraum zwischen dem 78. Tag und dem 92. Tag nach Beginn der Elution dargestellt.
- Durch Normierung der Konzentrations- und Durchflußwerte sowie der Austragsrate auf das jeweilige arithmetische Mittel konnten diese unterschiedlichen Parameter durch die Abweichungen von ihrem Mittelwert miteinander verglichen werden (Abb. 4.15). Dabei zeigte sich, daß die Schadstoffaustragsrate F [mg/h] von der Durchflußrate weitgehend unabhängig war. Dieser Sachverhalt wird auch durch den geringen Variationskoeffizienten (Standardabweichung dividiert durch den Mittelwert) der Austragsrate wiedergegeben (Tab. 4.8).

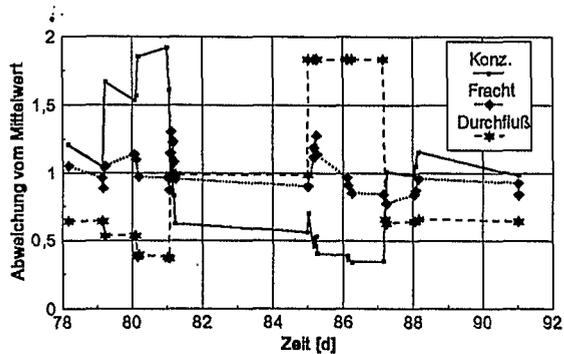


Abb. 4.15: Abweichung vom Mittelwert (1) von Durchfluß, Konzentration und Austragsrate.

Diese Befunde können nach GRATHWOHL & REINHARD (1993) dahingehend interpretiert werden, daß eine durch die Diffusion limitierte Austragsrate existiert, und somit eine Abhängigkeit der Schadstoffdesorption von der Durchflußmenge bzw. der Abstandsgeschwindigkeit nicht zu erwarten ist.

- Weiterhin zeigte sich zu Beginn der Elution bei einer doppel-logarithmischen Darstellung der Schadstoffaustragsrate gegen die Zeit ein Kurvenverlauf der einer Geraden mit der Steigung von $-1/2$ entspricht (vgl. Abb. 4.16).

Der Kurvenverlauf in Abb. 4.16 ist durch die Kurzzeitapproximation von Gl. (2-4) für ($D_a t/a^2 < 0,1$) gegeben:

$$F = M_{eq} 3 \sqrt{\frac{D_a}{\pi a^2}} \frac{1}{\sqrt{t}} \quad [4-1]$$

Demzufolge nehmen die Freisetzungsraten bei einer diffusionskontrollierten Freisetzung zu Beginn der Desorption mit dem Kehrwert der Wurzel der Zeit ab. In einer doppel-logarithmischen Darstellung der Schadstoffaustragsrate gegen die Zeit erhält man daher eine Gerade mit der Steigung von $-1/2$.

Tab. 4.8: Vergleich von Durchfluß, Konzentration und Austragsrate vom 78-92 Versuchstag.

	Durchfluß [L/h]	Konzentration [mg/m³]	Austragsrate [mg/h]
Mittel der Werte vom 78-92 Versuchstag (n=31)	28,03	17,34	0,37
Stabw.	15,46	9,35	0,054
Variationskoeffizient. (Stabw./Mittelwert)	0,551	0,539	0,147

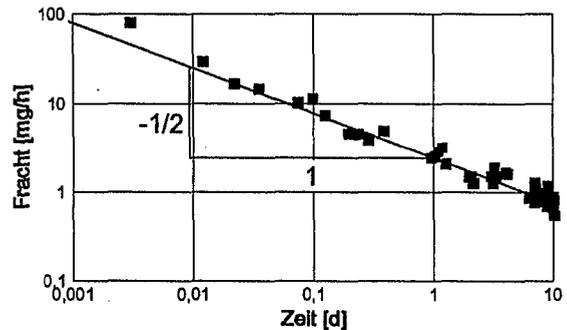


Abb. 4.16: Abnahme der Schadstoffaustragsrate im Lauf der Zeit in doppel-logarithmischer Darstellung.

- Weiterhin war aus den durchgeführten Tracerversuchen und den boden-physikalischen Untersuchungen die heterogene Durchströmung des Bodenkörpers bekannt (vgl. Kapitel 4.2).

Aufgrund dieser Befunde konnte davon ausgegangen werden, daß die Schadstofffreisetzung durch die molekulare Diffusion von PCE im wassergefüllten Porenraum der impermeablen Bereiche kontrolliert wurde.

Unter der Annahme einer diffusionskontrollierten Schadstofffreisetzung läßt sich im Folgenden das Elutionsverhalten der Probe während der gesamten Versuchszeit beschreiben. Die Elution der Bodenprobe läßt sich dabei in drei Versuchsphasen gliedern (vgl. Abb. 4.17).

1. Elution der ungestörten Probe:

Am ungestörten Probekörper waren vor Elutionsbeginn die Verteilungsgleichgewichte eingestellt. Nach Beginn der Elution war ein starker Abfall der PCE-Austragsraten zu beobachten, wie er für den Prozeß der diffusionskontrollierten Desorption charakteristisch ist. Nach dem zehnten Versuchstag wurde die Elution für 17 Tage unterbrochen um eine bei konventionellen Bodenluftabsaugungen oft diskutierte intermittierende Absaugung zu simulieren (SCHATTNEY, 1992). In diesem Zeitraum konnte sich das Verteilungsgleichgewicht zwischen der mobilen Phase (Luft) und der immobilen Phase (Boden) wieder teilweise einstellen. Dies führte bei der Wiederaufnahme der Elution zu einem Anstieg der Schadstoffkonzentrationen und damit auch der Schadstoffaustragsraten auf das Mehrfache der vor dem

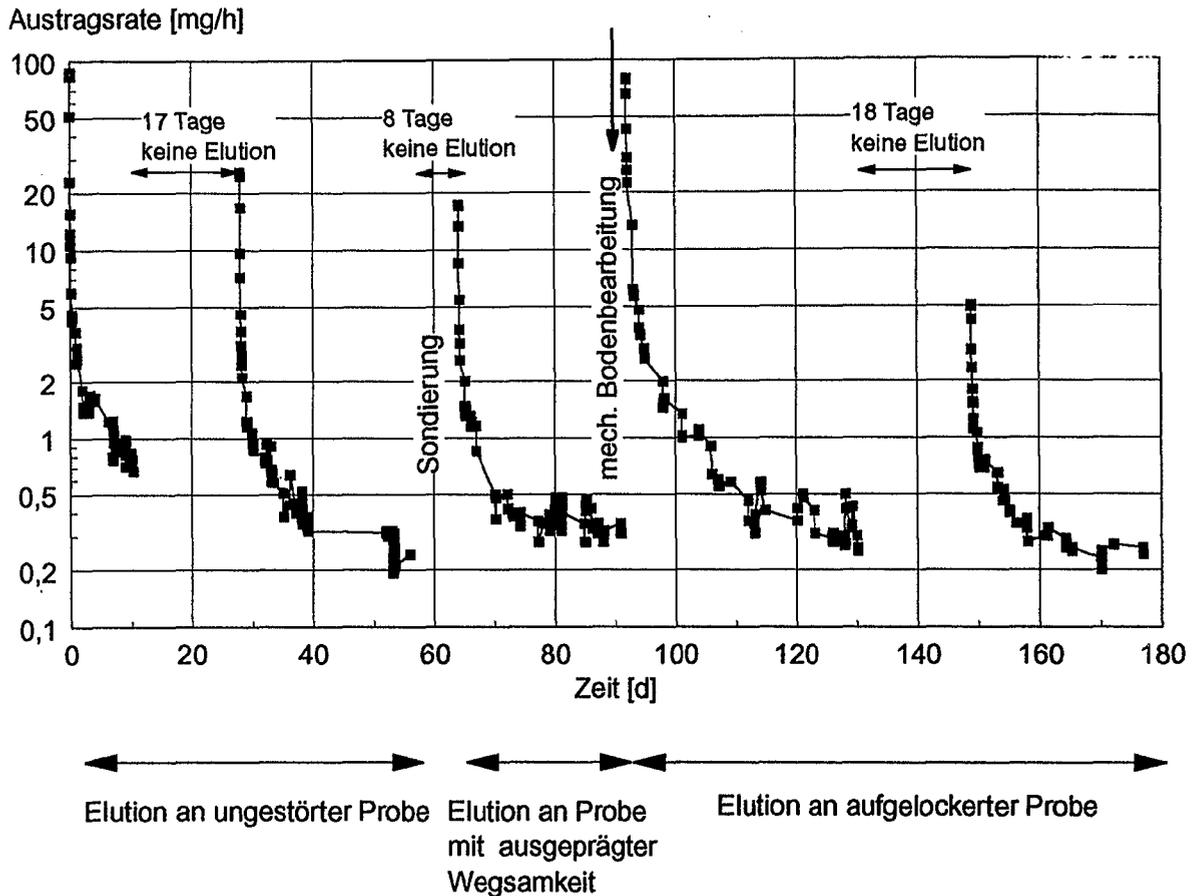


Abb. 4.17: Schadstoffaustragsraten über den gesamten Versuchszeitraum. Die Elution der Bodenprobe läßt sich in drei Versuchsphasen gliedern: 1. Elution an der ungestörten Probe; 2. Elution an der Probe mit ausgeprägter Wegsamkeit; 3. Elution an der aufgelockerten Probe.

Stillstand erreichten Werte. Geringe Austragsraten, bedingt durch die oben beschriebenen Prozesse, lassen bei konventionellen Bodenluftabsauganlagen eine intermittierende Betriebsweise als sinnvoll erscheinen, da dadurch, bei insgesamt annähernd gleicher Schadstofffracht, ein geringerer Energieeinsatz aufgebracht werden muß (SCHATTNEY, 1992). Diese Maßnahme kann jedoch nur eine Optimierung der Betriebskosten ermöglichen und nicht die Limitation durch die molekulare Diffusion aufheben. Verglichen mit einer kontinuierlichen Maßnahme, bei der ein konstant hoher Konzentrationsgradient zwischen mobiler und immobil Phase auftritt, ist dies beim zeitweiligen Abstellen der Sanierungsanlage nicht mehr der Fall. Daraus kann eine insgesamt etwas längere Sanierungsdauer resultieren. Somit hat diese Maßnahme weder günstige Auswirkungen auf die Sanierungsdauer, noch wird das Gefährdungspotential für das Grundwasser verringert (vgl. Abb. 4.21).

2. Elution der Probe mit ausgeprägter Wegsamkeit:

Der Anstieg der Austragsrate am 64 Tag der Elution war auf die 8-tägige Stillstandszeit und die Entnahme von Bodenmaterial aus der Versuchssäule mittels einer Sondierung (\varnothing : 8 cm) zurückzuführen. Durch die Sondierung wurde zum einen eine Störung des Aggregatgefüges verursacht, die neben der durch den Stillstand verursachten teilweisen Gleichgewichtseinstellung zu einer Erhöhung der Schadstofffreisetzung führte, zum anderen war für den weiteren Verlauf dieses Teils der Elutionskurve die geschaffene ausgeprägte Wegsamkeit für die durchströmende Luft von Bedeutung. Durch diese ausgeprägte Heterogenität wurde die Bodenprobe nur noch durch die geschaffene Wegsamkeit durchströmt und es kam ebenfalls zu einem schnellen Rückgang der Austragsraten.

3. Elution der aufgelockerten Probe:

Der Anstieg der Austragsrate am 92 Tag war auf die zehnmünütige Anwendung der mechanischen Bodenbearbeitung zurückzuführen. Die mechanische Bodenbearbeitung bewirkte ein Aufbrechen des im ungestörten Zustand als Makrogefüge vorliegenden Bodenmaterials in kleinere Aggregate (vgl. Kapitel 4.2) und damit die Schaffung neuer Kontaktflächen und eine Verkürzung der diffusionswirksamen Strecken (vgl. Kapitel 2.4.3). Dadurch konnte die Gleichgewichtseinstellung zwischen der mobilen und der immobilen Phase trotz des nur einen Tag dauernden Stillstandes vollständig erfolgen (Abluftkonzentrationen bzw. Austragsraten wie zu Beginn der Elution). Im weiteren Verlauf der Elution führte die Verkürzung der diffusionswirksamen Strecken zu einem merklich gesteigerten Schadstoffaustrag, der besonders in der kumulativen Darstellung der ausgetragenen Schadstoffmassen deutlich wird (Abb. 4.18).

Der Wiederanstieg der Austragsraten am 159 Versuchstag nach einer 18-tägigen Unterbrechung der Elution war wiederum auf die Einstellung des Gleichgewichts zwischen der mobilen und der immobilen Phase zurückzuführen. Durch den Austrag eines Großteils der Schadstoffmasse wurden die zu Beginn der Elution und nach der mechanischen Bodenbearbeitung erreichten Gleichgewichtskonzentrationen der Bodenluft bzw. Austragsraten nicht mehr erreicht.

4.4.2 Modellierung des Desorptionsverlaufs

Eine durch eine Modellierung erhaltene aussagekräftige Diffusionsratenkonstante läßt sich nur mittels einer genau bestimmten Massenbilanz erzielen. Trotz fehlerhafter oder ungenügender Massenbilanz kann für frühe Zeiten der Desorption eine perfekte Anpassung der Modellkurve an die Daten gelingen. Erst Daten die zu einem späteren Zeitpunkt der Desorption gewonnen werden, würden Abweichungen von der Modellkurve zeigen.

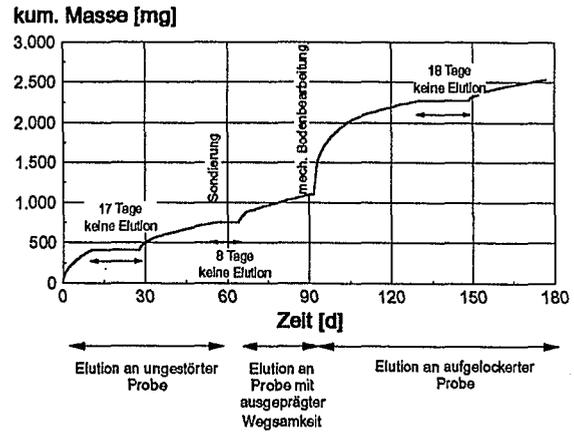


Abb. 4.18: Kumulativer PCE-Austrag während der Elution.

Bei Betrachtung der Kurzzeitapproximation von Gl. (2-2) für $(D_a t/a^2 < 0,1)$, (Gl. 4-2) zeigt sich, daß eine Fehlbestimmung der Schadstoffmasse bei der Bilanzierung um den Faktor x eine Abweichung um den Faktor x^2 von der tatsächlichen Diffusionsratenkonstanten zur Folge hat (da D_a/a^2 in Gl. (4-2) unter der Wurzel steht).

$$\frac{M}{M_{eq}} = 6 \sqrt{\frac{D_a t}{\pi a^2}} \quad [4-2]$$

Eine exakte Bestimmung der Schadstoffmasse, beispielsweise durch die Extraktion des gesamten Probenmaterials nach Abschluß der Elutionsversuche, war aufgrund der Probenmenge nicht durchführbar. Zur möglichst genauen Bilanzierung der Schadstoffmasse wurden daher im Rahmen einer Diplomarbeit (GEISELMANN, 1996) aus der oben erwähnten Sondierung am 56 Versuchstag sowie nach Abschluß der Elutionsversuche am 177 Versuchstag in Abständen von 10 cm Bodenproben entnommen und auf ihren Schadstoffgehalt untersucht. Die gefundenen Schadstoffgehalte wurden jeweils dem entsprechenden Bodenhorizont zugeordnet. Die Gesamtschadstoffmasse in der Säule vor Beginn der Elution setzte sich dann aus der Schadstoffmasse in den Bodenhorizonten und der durch die Elution ausgetragenen Schadstoffmasse zusammen. Tab. 4.9 zeigt die dabei ermittelten Schadstoffmassen, die sich um den Faktor 1,52 unterscheiden. Einzelheiten der Schadstoffbilanzierung im Hinblick auf die Probenanzahl, Einzelwerte, Stan-

Tab. 4.9: Abschätzung der anfänglichen PCE-Masse in der Probensäule.

Restmasse PCE [mg] im Boden am 56. Versuchstag	1780 ± 445
Masse PCE [mg] in der Abluft (1.-56. Versuchstag)	750 ± 38
geschätzte Anfangsmasse PCE [mg] in der Säule (Restmasse + ausgetragene Masse)	$2530 + 483$
Restmasse PCE [mg] im Boden am 177. Versuchstag	1315 ± 301
Masse PCE [mg] in der Abluft (1.-177. Versuchstag)	2535 ± 127
geschätzte Anfangsmasse PCE [mg] in der Säule (Restmasse + ausgetragene Masse)	$3850 + 428$

Abweichungen, usw. siehe GEISELMANN (1996).

Die unterschiedlichen Ergebnisse der beiden Abschätzungen beruhen vor allem auf der Variabilität der Schadstoffgehalte der Bodenproben, die wiederum durch die Heterogenität des Bodenmaterials z.B. bezüglich des C_{org} -Gehaltes bedingt waren (siehe GEISELMANN, 1996). Die Messungen der PCE-Konzentrationen in der Abluft konnten dagegen mit einem Fehler von nur 5% durchgeführt werden. Die Abschätzung der Anfangsschadstoffmasse in der Versuchssäule basiert daher auf der Abschlußbeprobung am 177. Versuchstag, da hier der Anteil der durch die Bodenluftabsaugung ausgetragenen Schadstoffmasse an der Gesamtschadstoffmasse größer war als bei der Abschätzung am 56. Versuchstag. Die bei der Modellierung eingesetzte PCE-Schadstoffmasse im Gleichgewichtszustand zu Beginn der Elution (M_{eq}) betrug 3450 mg.

Die Modellierung wurde jeweils für die in Abb. 4.17 aufgeführten verschiedenen Phasen der Elution mit der Diffusionsratenkonstanten D_a/a^2 als Fittingparameter durchgeführt:

- Eluierung der ungestörten Probe vom 0. bis 10. Tag.
- Eluierung der Probe mit ausgeprägter Wegsamkeit (Sondierung) vom 64. bis 91. Tag.
- Eluierung der mechanisch bearbeiteten Probe vom 92. bis 130. Tag.

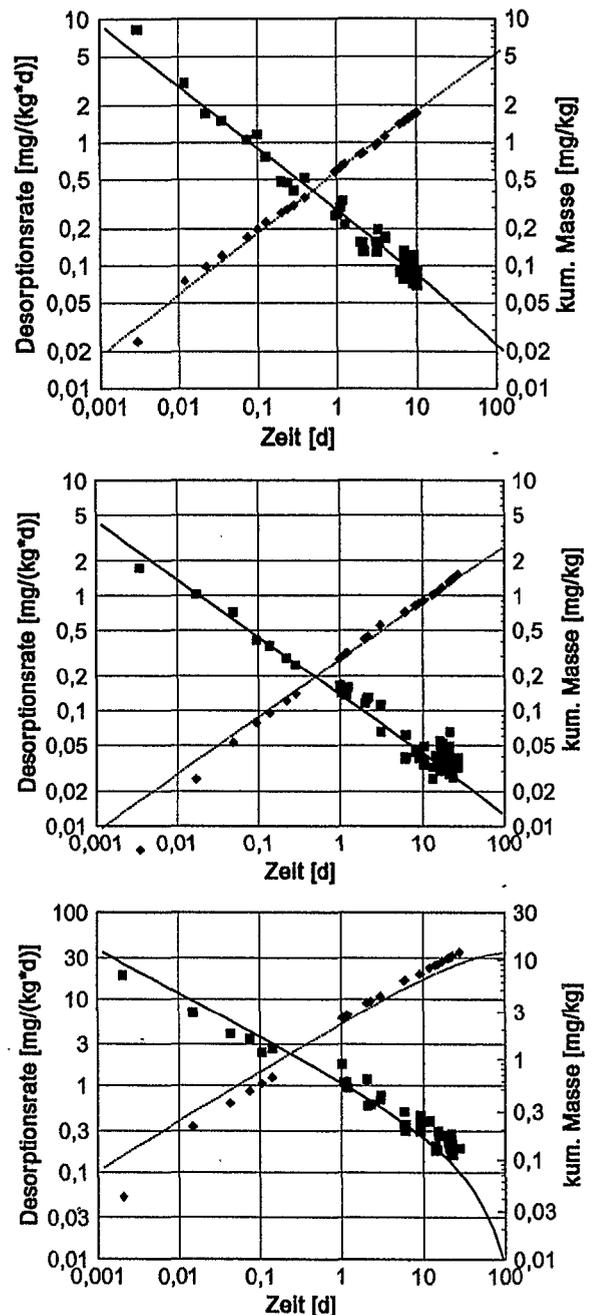


Abb. 4.19: Desorptionsraten (Kurven mit negativer Steigung) und kumulativ ausgetragene Massen (Kurven mit positiver Steigung). Oben: ungestörte Probe; Mitte: Probe mit ausgeprägter Wegsamkeit; Unten: Mechanisch bearbeitete Probe.

Dadurch erhielt man unterschiedliche Diffusionsratenkonstanten D_a/a^2 für die verschiedenen Phasen der Elution, die aus der Anpassung der berechneten Typkurven (Gl. 2-2; 2-4) an die gemessenen Daten resultierten. Abb. 4.19 zeigt die PCE-Freisetzungsraten sowie die kumulativ ausgetragenen PCE-Massen für die verschiedenen Phasen der Elution und die bestmögliche Anpassung des Modells. Die Anpassung des Diffusionsmodells erfolgte durch Minimierung

Tab. 4.10: Eingesetzte Schadstoffmassen und ermittelte Diffusionsratenkonstanten D_a/a^2 der verschiedenen Phasen der Elution.

	M_{sa} [mg]	D_a/a^2 [1/sec]
ungestörte Probe	3450	$1,5 \times 10^{-9}$
Probe mit Wegsamkeit	3220	$4,0 \times 10^{-10}$
mechanisch bearbeitete Probe	1400	$4,0 \times 10^{-8}$

der gewichteten Fehlerquadrate. Die Wichtung erfolgte über die Beziehung:

$$\left(\frac{\text{Meßwert} - \text{Modellwert}}{\text{Meßwert}} \right)^2 \quad [4-3]$$

In Tab. 4.10 sind die aus der Modellierung erhaltenen Diffusionsratenkonstanten D_a/a^2 der verschiedenen Phasen der Elution mit den jeweiligen Ausgangsschadstoffmassen dargestellt. Die Schadstoffmassen wurden aus der Anfangsschadstoffmasse und der durch die Absaugung entfernten Schadstoffmassen berechnet. Da die mechanische Bearbeitung der Bodenprobe nur teilweise durchgeführt werden konnte wurde bei der Elution der aufgelockerten Probe nur die Schadstoffmasse die von der mechanischen Bearbeitung beeinflusst wurde berücksichtigt.

Durch die Abschätzung des scheinbaren Diffusionskoeffizienten D_a kann aus den ermittelten Ratenkonstanten D_a/a^2 der jeweilige Aggregatradius (effektive Diffusionsstrecke) a errechnet werden. D_a für PCE errechnet sich nach Gl. (2-5) mit den in Tab. 4.11 angegebenen Parametern zu $4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$.

Tab. 4.11: Parameter zur Abschätzung von D_a (PCE).

D_{sa} bei 18°C (Gl. 2-12)	[cm ² /sec]	$6,96 \times 10^{-6}$
n (vgl. Tab. 4.5)	[-]	0,44
ρ	[kg/L]	1,51
K_{OC}^b	[-]	$2,59 \pm 0,22$
C_{org}^a	[%]	0,5
D_a	[cm ² /sec]	4×10^{-7}

^a Mittelwert aus GEISELMANN (1996); ^b Mittel der empirischen K_{OC} -Beziehungen abgeschätzt aus der Löslichkeit von PCE von KARICKHOFF *et al.* (1979), KENEGA (1980), MEANS *et al.* (1980), HASSET *et al.* (1983), CHIOU *et al.* (1983) sowie des experimentell bestimmten K_{OC} -Wertes für PCE für Boden-Sand-Löß von GRATHWOHL (1990).

Tab. 4.12: Berechnete und beobachtete Aggregatradien.

	Berechneter Aggregatradius a [cm]	Beobachteter Aggregatradius a [cm]
ungestörte Probe	16,3	15-20
Probe mit Wegsamkeit	31,6	-
mechanisch aufgelockerte Probe	3,1	1,5-5

Die so ermittelten Aggregatradien zeigen eine bemerkenswert gute Übereinstimmung mit den an der Probe beobachteten Aggregatradien (Tab. 4.12). Der beobachtete Aggregatradius der ungestörten Probe war auf das in Kapitel 4.2 angesprochene Makrogefüge zurückzuführen, das vor der mechanischen Bodenbearbeitung in der gesamten Säule und danach noch in dem von der mechanischen Bodenbearbeitung nicht beeinflussten Bereich der Säule vorlag. Die deutlich kleineren Aggregatradien der mechanisch bearbeiteten Probe entstanden durch das Aufbrechen des Bodens. Die, bei der Probe mit der Wegsamkeit bestimmte Diffusionsratenkonstante ist nur als Fittingfaktor zu verstehen, die das Elutionsverhalten der Probe im Mittel beschreibt und die keine direkte physikalische Bedeutung hat. Die Übereinstimmung der beobachteten und der berechneten Aggregatgrößen kann als Bestätigung der ermittelten Diffusionsratenkonstanten herangezogen werden.

Weiterhin mußte bei einer realistischen Abschätzung des scheinbaren Diffusionskoeffizienten D_a für PCE die Entwicklung der Konzentrationsprofile C/C_0 im Lauf der Zeit in den verschiedenen großen Aggregaten nachvollzogen werden können. Das Konzentrationsprofil in einem kugelförmig angenommenen porösen Aggregat errechnet sich nach CRANK (1975) mit:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \left[1 + \frac{2a}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{n\pi r}{a} \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2 D_a t}{a^2}\right) \right] \quad [4-4]$$

r : radialer Abstand vom Kornmittelpunkt

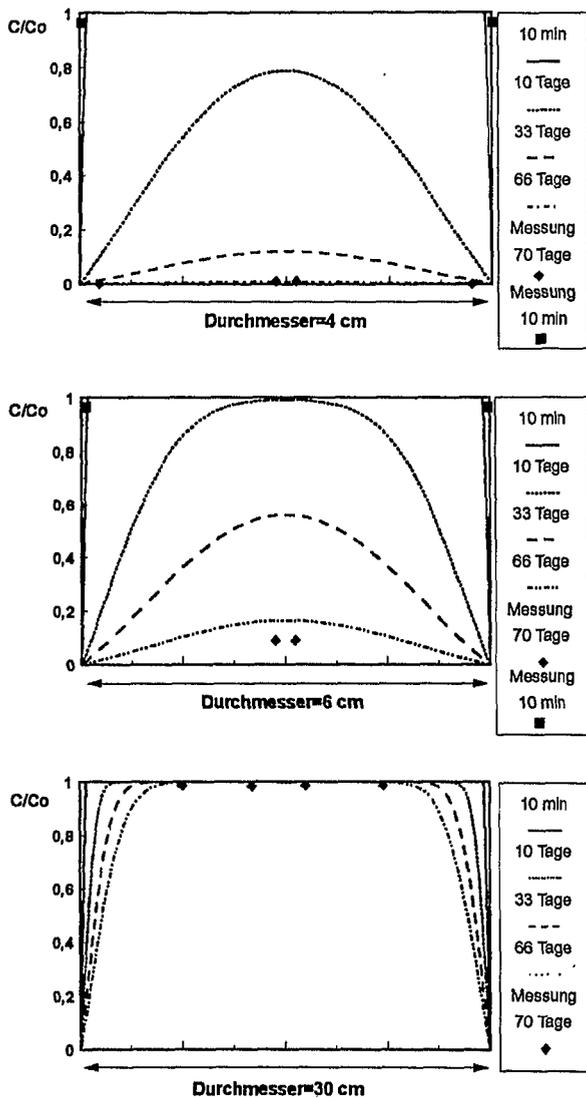


Abb. 4.20: Berechnete PCE-Konzentrationsprofile und Messungen an verschiedenen großen Aggregaten; C_0 bezieht sich auf Messungen direkt vor der mechanischen Bearbeitung.

Abb. 4.20 zeigt eine grundsätzliche Übereinstimmung der berechneten Konzentrationsprofile mit den durchgeführten Messungen der Schadstoffkonzentrationen, so daß von einer realistischen Abschätzung des scheinbaren Diffusionskoeffizienten D_a für PCE und daher auch von einer repräsentativen Wahl der effektiven Parameter die zur Bestimmung von D_a herangezogen wurden ausgegangen werden kann.

Durch die aus der Phase der Elution an der ungestörten Probe erhaltenen Diffusionsratenkonstanten läßt sich der Schadstoffaustrag prognostizieren, der sich bei der Fortführung der Elution an der ungestörten Probe über den ge-

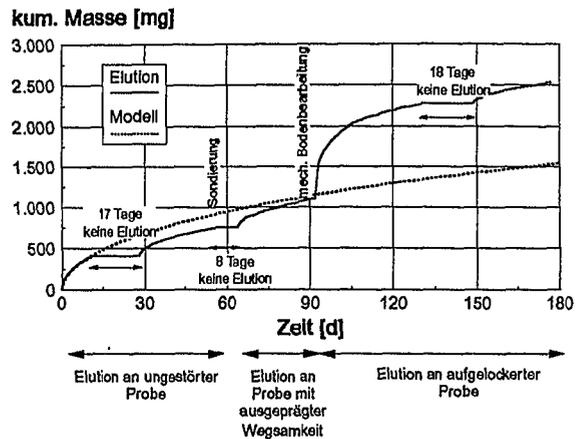


Abb. 4.21: Gemessener Schadstoffaustrag und durch Modellierung für die ungestörte Probe prognostizierter Schadstoffaustrag.

samten Elutionszeitraum ergeben hätte (Abb. 4.21).

Es zeigt sich, daß die nach der mechanischen Bodenbearbeitung am 91 Versuchstag tatsächlich ausgetragene Schadstoffmasse (ca. 1450 mg) um den Faktor 3,6 über der von dem Modell für den ungestörten Zustand für den gleichen Zeitraum prognostizierten Schadstoffmasse lag (ca. 400 mg). Dieser erhöhte Schadstoffaustrag stammte aus dem mechanisch bearbeiteten Teil der Säule mit den zerkleinerten Aggregaten der, wie schon aus den Messungen der Schadstoffkonzentrationen in den Aggregaten hervorging (vgl. Abb. 4.20 Oben und Mitte) nach Beendigung der Elution praktisch saniert war. Dies wurde auch durch die Abschlußbeprobung nach dem 177 Versuchstag durch Messung der Schadstoffkonzentrationen in verschiedenen Bodenproben nachgewiesen (GEISELMANN, 1996). In den von der mechanisch Bearbeitung nicht erreichten Bereichen der Säule war dagegen keine deutliche Abnahme der Schadstoffkonzentrationen festzustellen (Abb. 20 Unten).

Mit den aus der Modellierung gewonnenen Ratenkonstanten D_a/a^2 lassen sich die Schadstofffreisetzungsraten für verschiedene Szenarien (ungestörte Probe, mechanisch bearbeitete Probe und Probe mit Wegsamkeit) bei gleicher Anfangsschadstoffmasse (3450 mg) und die daraus resultierenden Sanierungszeiten berechnen und miteinander vergleichen (vgl. Abb. 4.22).

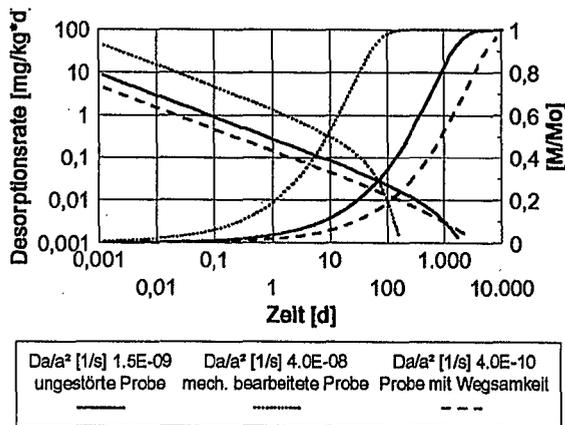


Abb. 4.22: Vergleich der PCE-Freisetzungsraten (Kurven mit negativer Steigung) und des kumulativen PCE-Austrags (Kurven mit positiver Steigung) der unterschiedlichen Ratenkonstanten.

Tab. 4.13: Sanierungszeiten der Versuchssäule für unterschiedliche Diffusionsratenkonstanten bei gleicher Anfangsschadstoffmasse (3450 mg).

	D_a/a^2 [1/sec]	90% Sanierung [Tage]	99% Sanierung [Tage]
ungestörte Probe	$1,5 \times 10^{-9}$	1759	3557
Probe mit Wegsamkeit	4×10^{-10}	6597	13339
mechanisch auf- gelockerte Probe	4×10^{-8}	66	133

Die Zeit um 90% bzw. 99% der Schadstoffe zu entfernen kann ausgehend von der Langzeitapproximation ($D_a t / a^2 \geq 0,15$) von Gl. (2-2) wie folgt ermittelt werden:

$$t = \left(-0.233 \log \left[1 - \frac{M}{M_{eq}} \right] - 0.05 \right) \frac{a^2}{D_a} \quad [4-5]$$

Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Tab. 4.13 zusammengefaßt. Man erkennt die großen Unterschiede in den Zeitskalen, die von den jeweils relevanten Aggregatgrößen abhängen. Durch den Einsatz der mechanischen Bodenbearbeitung im vorliegenden Versuch läßt sich durch eine für die gesamte Säule erzielte Aggregatzerkleinerung (ca. 1,5 cm - 5 cm) der Sanierungszeitraum um den Faktor 26 verkürzen. Gleichzeitig wird deutlich, daß die geschaffene Wegsamkeit (Kurzschluß) und somit eine erhöhte Heterogenität die Sanierungseffizienz deutlich herabsetzt.

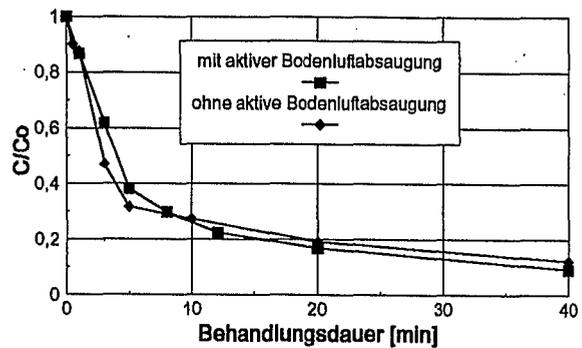


Abb. 4.23: Einfluß der Bodenbearbeitungsdauer auf den Sanierungsgrad einer kontaminierten Bodenprobe.

4.4.3 Versuche an Kleinsäulen

Neben dem Großsäulenversuch wurde noch eine Versuchsserie mit kleinerskaligen Säulen durchgeführt (vgl. Abb. 3.5) um insbesondere den Zeitraum zu ermitteln, der zur vollständigen Sanierung einer kontaminierten Bodenprobe durch die mechanische Bodenbearbeitung unter optimalen Bedingungen notwendig ist. Die Reduktion der anfänglichen Schadstoffkonzentration in einer kontaminierten Bodenprobe während der dauernden intensiven Anwendung der mechanischen Bodenbearbeitung ist in Abb. 4.23 dargestellt.

Um eine Sanierungseffizienz $\geq 90\%$ zu erreichen war eine Behandlungsdauer von 40 min notwendig. Die Versuchsreihen mit und ohne aktive Bodenluftabsaugung brachten nahezu dieselben Ergebnisse (vgl. Abb. 4.23). Da Bodenproben vom Entnahmeort der großskaligen Versuche verwendet wurden, konnte auch bei den kleinskaligen Versuchen von einer diffusionskontrollierten Desorption der Schadstoffe ausgegangen werden. Diese Annahme würde wiederum die Unabhängigkeit der Schadstofffreisetzungsrates von der Luftdurchflußrate erklären, unter der Voraussetzung, daß entweder die rasche Gasdiffusion oder die advective Luftbewegung, die durch das mechanische Werkzeug verursacht wurde, ausreichte, um die in die Gasphase übergegangenen Schadstoffe abzuführen. Dieser Versuchsansatz wurde ebenfalls zur Modellierung der Desorptionsraten herangezogen und die Ratenkonstante D_a/a^2 für den Versuch mit aktiver Bodenluftabsaugung ermittelt (Abb. 4.24), (Tab. 4.14). Bei dieser intensiven mechanischen Behand-

lung wurde neben einer diffusionslimitierten Freisetzung, zu Beginn ein Teil der Schadstoffe X_i mit einer schnellen Ratenkonstante λ freigesetzt. Der schnell desorbierende Schadstoffanteil wird über eine Kinetik erster Ordnung beschrieben. Die Langzeitdesorption wird durch die Diffusion bestimmt. Beide Prozesse können mit den Gl. (4-6) bzw. (4-7) modelliert werden:

$$\frac{F}{M_{eq}} = (1 - X_i) \left(6 \frac{D_a}{a^2} \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left[-n^2 \pi^2 \frac{D_a}{a^2} t \right] \right) + X_i \lambda (1 - \exp[-\lambda t]) \quad [4-6]$$

$$\frac{M}{M_0} = (1 - X_i) \left(1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \left[-n^2 \pi^2 \frac{D_a}{a^2} t \right] \right) + X_i (1 - \exp[-\lambda t]) \quad [4-7]$$

X_i : Anteil der schnell desorbierenden Schadstoff-Fraktion mit Ratenkonstante λ [1/sec]

$(1-X_i)$: Anteil der langsam desorbierenden, diffusionskontrollierten Schadstoff-Fraktion mit Diffusionsratenkonstante D_a/a^2 [1/sec]

Analog zur Großsäule kann durch die Abschätzung des scheinbaren Diffusionskoeffizienten D_a aus der ermittelten Ratenkonstanten D_a/a^2 der Aggregatradius a errechnet werden (Tab. 4.15).

Auffällig ist jetzt die Diskrepanz des beobachteten und des berechneten Aggregatradius beim kleinskaligen Versuch. Als Erklärung hierfür kann die Beobachtung dienen, daß bei bindigen Böden nicht beliebig kleine Aggregatradien erreicht werden können. Während des mechanischen Bearbeitung wurden wohl laufend Aggregate zerkleinert, die sich aber sofort wieder an andere Aggregate anlagerten um im nächsten Moment wieder durch die mechanische Bearbeitung abgeschert zu werden. Nach Beendigung der mechanischen Bodenbearbeitung beobachtete man daher Aggregate, die deutlich größer waren als die Aggregate welche die ermittelte Diffusionsratenkonstante verursachten. Mit der aus dieser Modellierung gewonnenen Ratenkonstanten D_a/a^2 lassen sich die Schad-

Tab. 4.14: Schadstoffmasse M_{eq} , X_i , k_i und ermittelte Diffusionsratenkonstante D_a/a^2 .

M_{eq} [mg]	X_i [-]	k_i [1/sec]	D_a/a^2 [1/sec]
2	0,35	0,008	1×10^{-4}

Tab. 4.15: Berechneter und beobachteter Aggregatradius der kleinskaligen Probe.

Berechneter Aggregatradius a [cm]	Beobachteter Aggregatradius a [cm]
0,063	1-2

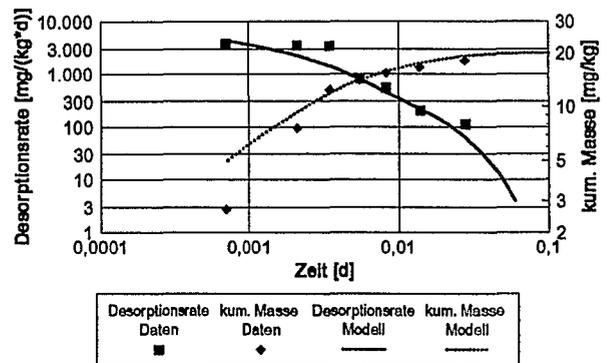


Abb. 4.24: Desorptionsrate und kumulativ ausge-tragene Masse der mechanisch bearbeiteten kleinskaligen Probe.

stofffreisetzungsraten der verschiedene Szenarien (ungestörte Probe, mechanisch bearbeitete Probe und Probe mit Wegsamkeit) um ein weiteres Szenario (Übertragung der bei dem kleinskaligen Dauerversuch erzielten effektiven Aggregatgröße auf die Großsäule) ergänzen und bei gleicher Anfangsschadstoffmasse (3450 mg) die daraus resultierenden Sanierungszeiten berechnen und miteinander vergleichen (Abb. 4.25).

Die Zeit um 90% bzw. 99% der Schadstoffe zu entfernen, kann wiederum nach Gl. (4-5) ermittelt werden. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Tab. 4.16 dargestellt. Bei einer Übertragung der Freisetzungsraten, die in den kleinskaligen Versuchen erzielt wurden, auf die Großsäule würden daraus im Vergleich

Tab. 4.16: Sanierungszeit der Großsäule für die Diffusionsratenkonstante die bei dem kleinskaligen Dauerversuch ermittelt wurde (Anfangsschadstoffmasse 3450 mg).

	D_a/a^2 [1/sec]	90% Sanierung [h]	99% Sanierung [h]
kleinskaliger Dauerversuch	$1,0 \times 10^{-4}$	0,6	1,3

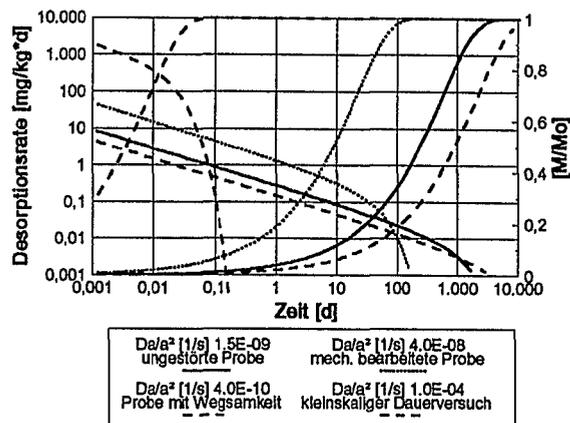


Abb. 4.25: Vergleich der PCE-Freisetzungsraten (Kurven mit negativer Steigung) und des kumulativen PCE-Austrags (Kurven mit positiver Steigung) der unterschiedlichen Ratenkonstanten.

mit den in Tab. 4.13 aufgeführten berechneten Sanierungszeiten sehr kurze Sanierungszeiten resultieren.

4.4.4 Zusammenfassung

- Die Schadstofffreisetzung der CKW erfolgte bei allen Versuchsphasen diffusionskontrolliert.
- Durch die Modellierung konnten für die Groß- und die Kleinsäule die Diffusionsratenkonstanten D_a/a^2 bestimmt werden, welche die Schadstofffreisetzung kontrollieren.
- Die Diffusionsratenkonstante D_a/a^2 konnte in den Versuchen durch die mechanische Bodenbearbeitung durch Aggregatzerkleinerung z.T. stark erhöht werden, was zu höheren Schadstofffreisetzungsraten führte, welche kürzere Sanierungszeiten gegenüber der ungestörten Probe zur Folge hatten.
- Bei der intensiven mechanischen Dauerbearbeitung eines Bodens traten während der Bearbeitung kleinere Aggregate auf als nach Beendigung der Maßnahme vorlagen. Daher erscheint bei einer Anwendung der mechanischen Bodenbearbeitung eine Einleitung der Luft in der Nähe der Schneide sinnvoll.

4.5 Auswirkungen der mechanischen Bodenbearbeitung in der ungesättigten Zone auf die Freisetzung von BTEX

4.5.1 Ungestörte großskalige Probe

Erfahrungen aus der Erkundungs- und Sanierungspraxis zeigten, daß beim Tankstellenbetrieb mit der Versickerung von organischen Flüssigphasen (hier: Dieselkraftstoffe) gerechnet werden muß. Bei den Erkundungen des Standortbüros, der Entnahme von Bodenproben während der Probenahme und im Verlauf des Versuches und ihrer anschließenden visuellen und analytischen Begutachtung konnten jedoch keine eindeutigen Anzeichen für die Anwesenheit von organischer Flüssigphase festgestellt werden. Eine organoleptische Begutachtung der Bodenproben zur Feststellung von organischer Flüssigphase war aufgrund der sehr niedrigen Geruchsschwelle für Kohlenwasserstoffe von $1 \mu\text{g/L}$ - $5 \mu\text{g/L}$ (LFU, 1995) nicht aussagekräftig. Auffallend war jedoch die sehr heterogene Verteilung der Schadstoffe in den einzelnen Bodenproben, wie sie vielfach bei der Anwesenheit von Phase auftritt (vgl. Abb. 4.36). Auf die mögliche Anwesenheit, vor allem geringer Mengen von organischer Phase in der gesamten Bodenprobe (ca. $0,09 \text{ m}^3$) konnte bei diesem großen Bodenvolumen letztendlich nicht aus der zwangsläufig begrenzten Auswahl von Bodenproben, sondern nur aus der Beprobung der mobilen Phase (hier Bodenluft) geschlossen werden, da die perkolierende Luft die gesamte Bodenprobe durchströmte und daher das Elutionsverhalten die gesamte Probe charakterisierte.

Aus der Beprobung der Bodenluft ergaben sich folgende Anhaltspunkte für das Vorliegen von Schadstoffen in Phase:

- Die Schadstoffkonzentrationen (BTEX) des Eluats im Gleichgewichtszustand vor Beginn der Elution waren zwar deutlich unterhalb der Sättigungskonzentration der Einzelstoffe (vgl. Tab. 3.2). Die Sättigungskonzentrationen aus einem Gemisch (hier: Dieselkraftstoff) ist jedoch immer niedriger als die der Einzelstoffe (Raoult'sches Gesetz). Unter der Annahme eines Gewichts-

anteiles der einzelnen BTEX von 1 % am Gesamtgewicht des Dieselkraftstoffes und einem durchschnittlichen Molekulargewicht des Dieselkraftstoffes von 227 g/mol (LEE *et al.*, 1992) lassen sich die Sättigungskonzentration der BTEX in einem Dieselkraftstoff abschätzen (Tab. 4.17). Die sich aufgrund dieser Abschätzung ergebenden Sättigungskonzentrationen in Luft für die BTEX liegen außer für Benzol und Toluol in der selben Größenordnung wie die gemessenen Konzentrationen vor Beginn der Elution. Die im Säulenversuch zu Beginn auftretenden Konzentration können daher als Sättigungskonzentrationen interpretiert werden. Obwohl die tatsächlichen Anteile der BTEX am Dieselkraftstoff unbekannt waren und somit auch die jeweiligen Sättigungskonzentrationen nur vage abgeschätzt werden konnten, scheint aufgrund der großen Abweichungen zwischen den Sättigungskonzentrationen nach Raoult und den gemessenen Konzentrationen bei den leichtflüchtigen BTEX-Aromaten Benzol und Toluol (Tab. 4.17) eine an leichtflüchtigen Bestandteilen verarmte organische Phase vorzuliegen.

- Die Eluatkonzentrationen der mehrfach mit Methyl- bzw. Ethylgruppen substituierten BTEX-Aromaten (EB, p-Xylol, o-Xylol, 1,3,5-Trim., 1,2,3-Trim. und 1,2,3,5-Tetr.) zeigten zu Beginn der Elution während der ersten 9,5 Stunden, bzw. während der ersten 6,2 Porenvolumen praktisch keine Abnahme der Sättigungskonzentrationen (Abb. 4.26). Lediglich bei den leichtflüchtigen BTEX Benzol und Toluol konnte eine signifikante Abnahme festgestellt werden. Das

Tab. 4.17: Abgeschätzte Sättigungskonzentration der BTEX in Luft aus einem Dieselkraftstoff.

Verbindung	$C_{G,Sat}^*$ Raoult berech. [mg/L]	C_G Eluat beob. [mg/L]	$C_{G,Sat}$ berech./ C_G beob. [-]
Benzol	9,27	0,031	299
Toluol	2,71	0,039	69,4
EB	0,854	0,039	21,8
p-Xylol	0,81	0,182	4,6
o-Xylol	0,61	0,049	12,4
1,3,5-Trim.	0,264	0,028	9,4
1,2,3-Trim.	-	0,016	-
1,2,3,5-Tetr.	-	0,008	-

Auftreten der Sättigungskonzentrationen über mehrere Porenvolumen kann z.B. durch die Anwesenheit von tröpfchenförmig verteilter organischer Phase (Blobs) im System erklärt werden, da eine kohärente organische Phase (Pool) visuell aufgefallen wäre und bei der Desorption von Schadstoffen die Sättigungsstrecken in der Regel sehr viel größer als das hier betrachtete System sind (GRATHWOHL, 1997). Die Abnahme der Eluatkonzentrationen von Benzol und Toluol nach ca. 3 Stunden bzw. 2 Porenvolumen konnte durch den wahrscheinlich geringen Anteil dieser Stoffe am Dieselloststoff und/oder durch die relativ hohen Dampfdrucke dieser Verbindungen bedingt sein. Durch die Abnahme der Verbindungen mit hohem Dampfdruck in dem Gemisch steigt der Molenbruch der Verbindungen mit niedrigem Dampfdruck und es kann daher sogar zu einer geringen Zunahme der Sättigungskonzentration kommen wie bei 1,2,3,5-Tetr. zu beobachten war (Abb. 4.26).

Das beobachtete Plateau zu Beginn der Elution könnte auch auf eine Retardation der freigesetzten BTEX zurückzuführen sein. Ein puls-förmiger Tracertest nach 20 Versuchstagen mit CO₂ und TCA (Trichlorethan; log K_{ow} 2,49), (HANSCH & LEO, 1979) zeigte jedoch keine signifikante Retardation von TCA gegenüber CO₂ (ohne Abb.). Die Hauptmasse beider Stoffe wurde nach einem PV detektiert. Der reaktive Tracer TCA zeigte lediglich im hinteren Teil der Durchgangskurve eine geringe Retardation gegenüber dem konservativen Tracer CO₂. Diese nur sehr geringe Retardation war auf die heterogene Durchströmung der Bodenprobe auf bevorzugten Fließwegen und der damit einher gehenden geringen Kontaktfläche für die, die Retardierung verursachenden

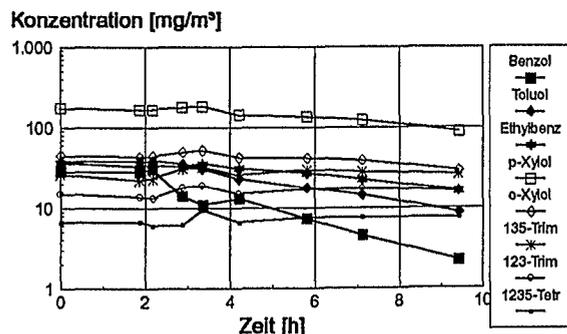


Abb. 4.26: Eluatkonzentrationen zu Beginn der Elution.

Sorptionsprozesse, sowie auf die hohe Abstandsgeschwindigkeit von ca. 12 m/h in der Bodenprobe zurückzuführen. Eine Verursachung des in Abb. 4.26 beobachteten Plateaus über mehrere Porenvolumen durch eine Retardation der BTEX ist daher als unwahrscheinlich anzunehmen.

Nach 9,5 Stunden wurde die Flußrate von 45 l/h auf 60 l/h erhöht. Die Eluatkonzentrationen der mehrfach mit Methylgruppen substituierten BTEX-Aromaten zeigten daraufhin ebenfalls ein Abfallen der Sättigungskonzentration auf ein niedrigeres konstantes Niveau zwischen 20 h und 30 h nach Elutionsbeginn (Abb. 4.27). Abweichungen von den Sättigungskonzentrationen bei höheren Abstandsgeschwindigkeiten wurden auch von WILKINS *et al.* (1995) bei mit organischer Phase kontaminierten ungesättigten Systemen beobachtet. In diesem Fall war die von der Abstandsgeschwindigkeit abhängige Sättigungsstrecke länger als die Säulenlänge. Die weitere Abnahme der Eluatkonzentrationen war auf die Reduzierung der Kontaktfläche der organischen Phase mit der perkolierenden Luft und schließlich bei den leichtflüchtigen Komponenten auf die vollständige Verflüchtigung der organischen Phase zurückzuführen. Die Abnahme der zuvor konstanten Eluatkonzentrationen erfolgte in der Weise, daß die Verbindungen mit hohem Dampfdruck (vgl. Tab. 3.2) zuerst abgereichert wurden und somit auch deren Eluatkonzentrationen am schnellsten zurückgingen. Die fortwährende Elution der Bodenprobe führte schließlich auch zur Abnahme der schwererflüchtigen Verbindungen.

Im weiteren Verlauf der Elution ergaben sich aus der Beprobung der Bodenluft auch An-

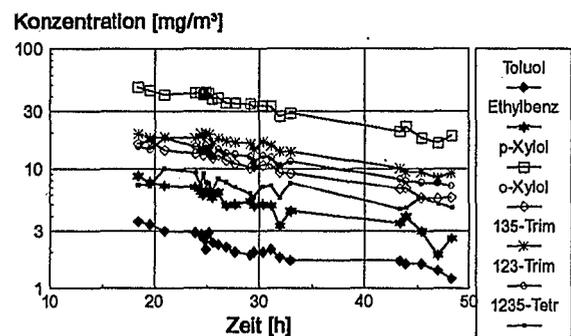


Abb. 4.27: Eluatkonzentrationen nach Steigerung der Flußrate.

haltspunkte einer diffusionskontrollierten Schadstofffreisetzung:

- Die Schadstoffkonzentrationen im Eluat der Probe waren, nachdem die Schadstoffaustragsrate im Verlauf der Elution auf einen relativ konstanten niedrigen Wert ($C/C_{eq}=0,03$) abgefallen war (vgl. Abb. 4.31), von der Durchflußrate der mobilen Phase (Luft) abhängig, d.h. bei einer Erhöhung der Durchflußrate wurde eine Erniedrigung der Eluatkonzentration beobachtet und umgekehrt. In Abb. 4.28 ist dieser Zusammenhang für den Zeitraum zwischen dem 81. und 82. Elutionstag nach Beginn der Elution dargestellt.
- Durch Normierung der Konzentrations- und Durchflußwerte sowie der Austragsrate auf das jeweilige arithmetische Mittel konnten diese unterschiedlichen Parameter durch die Abweichungen von ihrem Mittelwert miteinander verglichen werden (Abb. 4.29). Dabei zeigte sich, daß die Schadstoffaustragsrate F [mg/h] von der Durchflußrate weitgehend unabhängig war. Dieser Sachverhalt wird auch durch den geringen Variationskoeffizienten der Austragsrate wiedergegeben (Tab. 4.18).

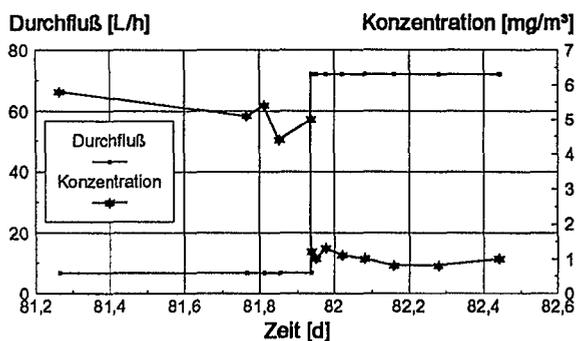


Abb. 4.28: Abhängigkeit der Schadstoffkonzentration von der Durchflußrate.

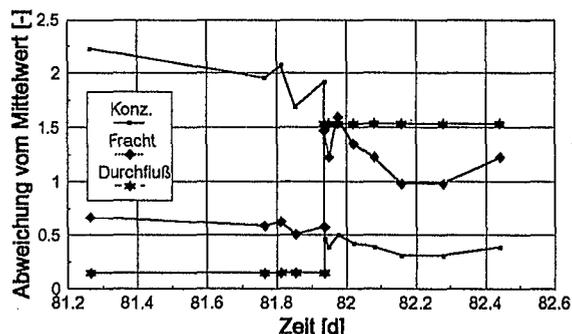


Abb. 4.29: Abweichungen vom Mittelwert (1) von Durchflußrate, Schadstoffkonzentration und Austragsrate (Fracht).

Tab. 4.18: Vergleich von Durchflußrate, Konzentration und Austragsrate (p-Xylol).

	Durchflußrate [L/h]	Konzentration [mg/m³]	Austragsrate [mg/h]
Mittel der Werte vom 81 und 82 Versuchstag (n=13)	46,9	2,49	1,41
Stabw.	31,75	2,07	0,545
Variationskoeffizient	0,677	0,831	0,38

Diese Befunde können nach GRATHWOHL & REINHARD (1993) dahingehend interpretiert werden, daß eine durch die Diffusion limitierte Austragsrate existierte (siehe Kapitel 4.4).

Im Gegensatz zu dem in Kapitel 4.4 (CKW-Kontamination) geschilderten Kurvenverlauf der Schadstoffaustragsrate gegen die Zeit konnte bei einer doppel-logarithmischer Darstellung die diffusionskontrollierte Freisetzung nicht durch eine Gerade mit der Steigung von $-1/2$ beschrieben werden. In diesem Fall erhielt man einen Kurvenverlauf der einer Geraden mit der Steigung von -1 entsprach (vgl. Abb. 4.30).

Da, wie oben ausgeführt, zu Beginn der Elution die Schadstofffreisetzung durch die Verflüchtigung der Phasenkörper erfolgte, konnte eine diffusionskontrollierte Schadstofffreisetzung mit der Randbedingung von Gl. (2-2) (Konzentration in der mobilen Phase nahe null) und dem typischen Kurvenverlauf erst nach der vollständigen Verflüchtigung der Phase, d.h. nach Rückgang der Sättigungskonzentrationen in der Bodenluft auf Konzentrationen nahe null erfolgen.

Unter der Annahme, daß ein diffusiver Schadstoffaustrag vorliegt wenn bei einer linearen

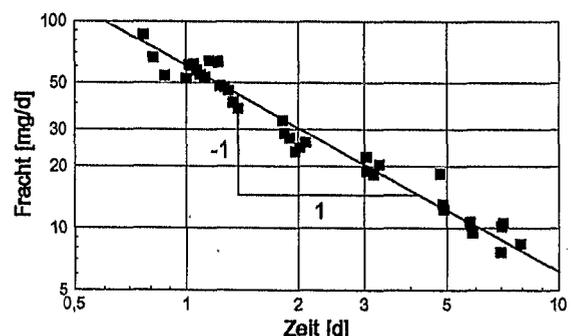


Abb. 4.30: Abnahme der Schadstoffaustragsrate im Lauf der Zeit in doppel-logarithmischer Darstellung am Beispiel von p-Xylol (Hauptschadstoff).

Darstellung der logarithmierten Austragsraten gegen die logarithmierte Zeit die Steigung der Kurve $-1/2$ beträgt, kann die Elutionszeit, die bis zum Einsetzen der diffusionskontrollierten Schadstofffreisetzung verstreicht (t_{lag}) dadurch erhalten werden, daß man t_{lag} in der Geradengleichung (4-8) dahingehend wählt, daß die Steigung m sich dem Wert von $-1/2$ annähert.

$$\log F = m \times \log(t - t_{lag}) + b \quad [4-8]$$

$b =$ Konstante (Schnittpunkt der Geraden mit der Abszisse)

Zur Erfüllung der o.g. Randbedingung wurde festgelegt, daß zum Zeitpunkt t_{lag} die Konzentration $C/C_{eq} < 0,2$ betragen mußte.

In Tab. 4.19 sind die auf diese Weise ermittelten Elutionszeiten, die bis zum Einsetzen der diffusionskontrollierten Schadstofffreisetzung verstreichen (t_{lag}), zusammengestellt.

- Deutlich erkennbar ist die Zunahme von t_{lag} mit sinkendem Dampfdruck der Verbindungen. Bei Verbindungen mit hohem Dampfdruck kommt es wie schon erwähnt zu einer schnellen Verflüchtigung dieser Komponenten aus dem Gemisch. Dementsprechend kurz ist daher t_{lag} . Bei Verbindungen mit niedrigem Dampfdruck kommt es dagegen nur zu einer langsamen Verflüchtigung dieser Komponenten aus dem Phasengemisch, was wiederum große t_{lag} -Zeiten bedingt.

Im Fall von 1,2,3-Trim. und 1,2,3,5-Tetr. konnte aufgrund der geringen Abnahme von C/C_{eq} im Verlauf der Elution nicht von einer diffusionskontrollierten Schadstofffreisetzung ausgegangen werden.

Tab. 4.19: Elutionszeiten, die bis zum Einsetzen der diffusionskontrollierten Schadstofffreisetzung verstreichen (t_{lag}) und Steigungen im ungestörten Zustand.

Verbindung	t_{lag} [Tage]	m [-]	C/C_o
Benzol	0,44	-0,503	0,05
Toluol	0,68	-0,506	0,1
EB	0,72	-0,507	0,18
p-Xylol	1,375	-0,51	0,18
o-Xylol	1,45	-0,52	0,16
1,3,5-Trim.	4,45	-0,51	0,19
1,2,3-Trim.	$C/C_{eq} > 0,2$		
1,2,3,5-Tetr.	$C/C_{eq} > 0,2$		

Tab. 4.20: Auswirkungen von t_{lag} auf die Steigung.

Zeitverzögerung (t_{lag}) [Tage]	Steigung [-]
0,12	-0,81
0,17	-0,76
0,3	-0,53
0,39	-0,59
0,44	-0,503

Tab. 4.20 zeigt am Beispiel von Benzol wie, unter Einhaltung der Randbedingung $C/C_{eq} < 0,2$, durch Variation von t_{lag} verschiedene Steigungen erzeugt werden können.

Diese Kurvenverläufe mit einer deutlich anderen Steigung als durch das Diffusionsmodell (Gl. 4-1) vorhergesagt, schließen eine diffusionskontrollierte Schadstofffreisetzung jedoch keineswegs aus.

Zum einen kann eine nicht vollständig erfolgte Gleichgewichtseinstellung bei der Schadstoffaufnahme zu einer ungleichförmigen Konzentrationsverteilung innerhalb eines Aggregates führen. Unter der Annahme, daß die Konzentration im Inneren eines Aggregates nahe null ist kann die Freisetzungsrates durch folgende Gleichung (Kurzzeitapproximation) ausgedrückt werden (GRATHWOHL, 1994):

$$F = M_{eq} \frac{3}{2} t_e \sqrt{\frac{D_a}{\pi a^2 t^3}} \quad [4-9]$$

t_e : Zeit in der die nicht vollständig erfolgte Schadstoffaufnahme stattgefunden hat

Nach Gl. (4-9) nimmt die Freisetzungsrates F in einer doppel-logarithmischen Darstellung des Kurvenverlaufs gegen die Zeit mit einer Steigung von $-1,5$ ab.

Ebenso kann auch eine Desorption aus heterogen zusammengesetzten Aggregatmischungen erfolgen. Die in Kapitel 4.4 verwendeten analytischen Lösungen zur Beschreibung der diffusionskontrollierten Desorption gelten nur für Mischungen deren Komponenten sich um nicht mehr als eine Größenordnung unterscheiden (WU & GSCHWEND, 1986). Bei einer hypothetischen Mischung aus fünf Komponenten bei der jede Komponente 20% der Schadstoffmasse sorbierte und die Diffusionsratenkonstante D_a/a^2 über fünf Größenordnungen variierte (das entspricht einer Änderung der Aggregat-

größe um drei Größenordnungen) konnte GRATHWOHL (1994) einen Kurvenverlauf mit einer Steigung von ca. -1 errechnen.

Die obigen Ausführungen zeigen, daß bei einer diffusionskontrollierten Schadstofffreisetzung aus natürlichen heterogen zusammengesetzten und/oder sich nicht im Sorptionsgleichgewicht befindenden Proben Kurvenverläufe resultieren können die sich deutlich von dem durch die verwendete analytische Lösung in Kapitel 2.2.1 prognostizierten Kurvenverlauf unterscheiden können. Die Festlegung von t_{lag} zur zeitlichen Abgrenzung der Freisetzungsprozesse, die bei der Anwesenheit von Phase und bei der diffusionskontrollierten Desorption der Schadstoffe auftraten, war daher nur näherungsweise abzuschätzen.

- Aus den durchgeführten Tracerversuchen und den bodenphysikalischen Untersuchungen war die heterogene Durchströmung des Bodenkörpers bekannt (vgl. Kapitel 4.4).

Aufgrund dieser Befunde konnte davon ausgegangen werden, daß die Schadstofffreisetzung sowohl durch die Verflüchtigung von der Advektion zugänglicher organischer Phase als auch nach deren Auflösung durch die molekulare Diffusion der Schadstoffe im wassergefüllten Porenraum der impermeablen Bereiche kontrolliert wurde.

Unter der Annahme dieser beiden hintereinander folgenden Schadstofffreisetzungsprozesse läßt sich im Folgenden das Elutionsverhalten der Probe während der gesamten Versuchszeit beschreiben. Die Elution der Bodenprobe läßt sich dabei in zwei Versuchsphasen gliedern (vgl. Abb. 4.31):

1. Elution der ungestörten Probe:

Am ungestörten Probekörper war wie schon angesprochen vor Elutionsbeginn das Gleichgewicht zwischen der organischen Phase und der Bodenluft eingestellt. Aufgrund der kurzen Sättigungsstrecke waren im Eluat (Abluft) nach den ersten durchflossenen Porenvolumen ebenfalls die Sättigungskonzentrationen zu beobachten. Im weiteren Verlauf der Elution kam es wie ebenfalls schon besprochen aufgrund der Durchflußänderung zu einem Abfallen der Konzentrationen im Eluat. Der nachfolgende vermutete Übergang von dem durch die Phase dominierten Austragsverhalten und dem durch die diffusive Nachlieferung der Schadstoffe bestimmten Austragsverhalten war für jede Verbindung unterschiedlich (vgl. Tab. 4.17) und korrelierte mit den Dampfdrücken der Verbindungen. Nach dem achten Versuchstag wurde die Elution für 25 Tage unterbrochen um analog zur CKW-kontaminierten Bodenprobe eine intermittierende Absaugung zu simulieren. In diesem Zeitraum konnte sich für

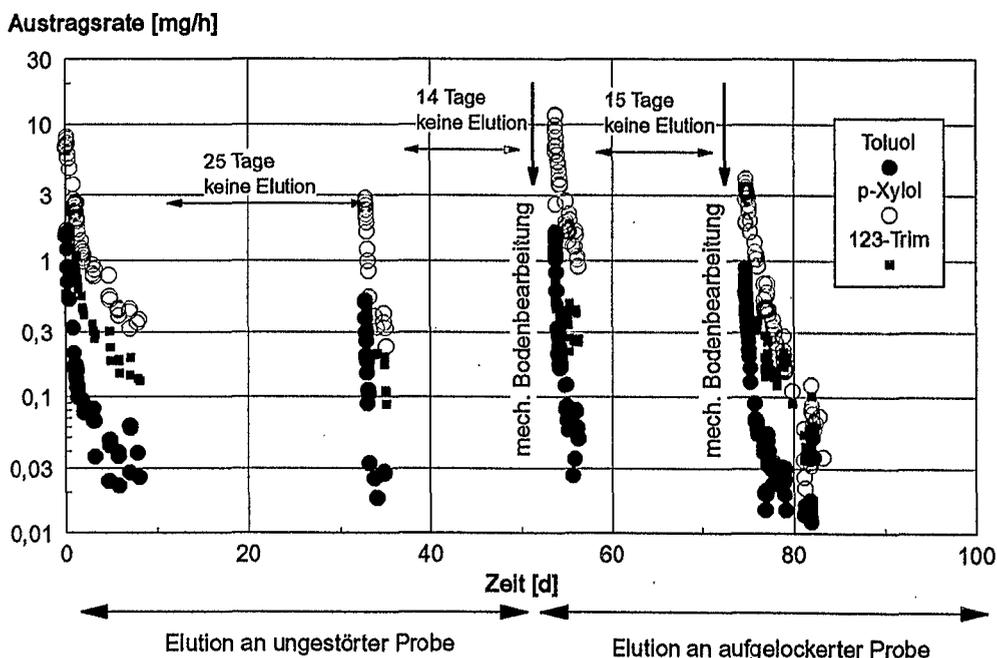


Abb. 4.31: Schadstoffaustragsraten über den gesamten Versuchszeitraum. Die Elution der Bodenprobe läßt sich in zwei Versuchsphasen gliedern: 1. Elution an der ungestörten Probe; 2. Elution an der aufgelockerten Probe.

die Verbindungen deren Freisetzung durch die diffusionskontrollierte Desorption bestimmt war das Verteilungsgleichgewicht zwischen der mobilen Phase (Luft) und der immobilen Phase (Boden) wieder teilweise einstellen. Dies führte bei der Wiederaufnahme der Elution zu einem Anstieg der Schadstoffkonzentrationen und damit auch der Schadstoffaustragsraten auf das Mehrfache der vor dem Stillstand erreichten Werte. Die Erhöhung des Schadstoffaustrags wurde durch die diffusive Nachlieferung der Schadstoffe aus den impermeablen Bereichen verursacht. Daher konnte eine um so größere Zunahme der Austragsraten beobachtet werden je geringer die Retardierung der Diffusion ist. Die Retardierung der Diffusion stieg mit zunehmendem K_{OC} an und dementsprechend nahm die Zunahme der Schadstoffkonzentrationen bzw. der Austragsraten von Benzol über Toluol bis zu den mehrfach mit Methylgruppen substituierten BTEX-Aromaten ab (Tab. 4.19). Für 1,2,3-Trim. und 1,2,3,5-Tetr. wurde aufgrund der nur relativ geringen Abnahme der Austragsraten vor der Elutionspause (bedingt durch die noch nicht erfolgte Verflüchtigung der Phase) kein signifikanter Anstieg der Austragsraten festgestellt. Wie bei den Ausführungen in Kapitel 4.4 gezeigt werden konnte, wurde die Sanierungsdauer im Fall der diffusionskontrollierten Schadstofffreisetzung durch die intermittierende Absaugung nicht beeinflusst. Bei der Optimierung der Betriebskosten durch diese Maßnahme sollten jedoch nach den vorliegenden Resultaten die Stillstandszeiten der jeweiligen Kontamination angepaßt werden. Beim Vorliegen von Phase ist eine intermittierende Betriebsweise nicht sinnvoll.

Tab. 4.21: Vergleich der Anstiege der Eluatkonzentrationen nach dem ersten Stillstand und nach der mechanischen Bodenbearbeitung.

Verbindung	Anstieg der Eluatkonzentrationen nach Stillstand (25 Tage) [-]	Anstieg der Eluatkonzentrationen nach mech. Bodenbearbeitung [-]
Benzol	71,5	-
Toluol	11,0	51,3
EB	1,8	66,3
p-Xylol	3,5	81,5
o-Xylol	4,25	15,0
1,3,5-Trim.	1,8	19,6
1,2,3-Trim.	1,03	10,3
1,2,3,5-Tetr.	0,84	-

2. Elution der aufgelockerten Probe

a) Erster Einsatz der mechanischen Bodenbearbeitung.

Der Anstieg der Austragsrate am 53. Tag war auf die zehnminütige Anwendung der mechanischen Bodenbearbeitung zurückzuführen. In Abb. 4.32 sind die Freisetzungsraten dargestellt die sich aus den, nach der Beendigung der mechanischen Bodenbearbeitung und Wiederinbetriebnahme der Absaugung, auftretenden Eluatkonzentrationen errechneten. Die während der Anwendung der mechanischen Bodenbearbeitung auftretende sehr hohe Freisetzungsraten ist in Abb. 4.32 nicht berücksichtigt.

Die Eluatkonzentration aller BTEX blieben nach der mechanischen Bodenbearbeitung zunächst auf einem charakteristischen konstanten Niveau (ca. 10 h bzw. ca. 10 PV) und kamen den zu Beginn der Elution aufgetretenen Sättigungskonzentrationen nahe, bzw. übertrafen diese sogar. Der Anstieg der Konzentrationen nach Anwendung der mechanischen Bodenlockerung war deutlich höher als der Anstieg der allein durch die Stillstandszeit verursacht wurde (Tab. 4.21).

Dieses nach der mechanischen Bodenbearbeitung auftretende Elutionsverhalten konnte analog zum Elutionsverhalten der ungestörten Probe wiederum als Schadstofffreisetzung aus organischer Phase interpretiert werden.

Für die Schadstofffreisetzung aus organischer Phase sprach auch die hohe Schadstoffaustragsrate die während der Anwendung der mechanischen Bodenbearbeitung auftrat. Die Austragsraten wurden mittels den in Kapitel 3.3 beschriebenen Aktivkohlefiltern bestimmt.

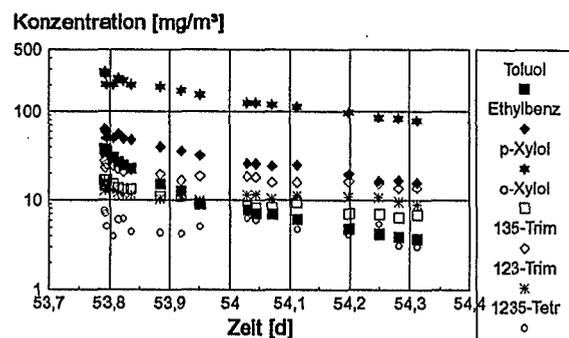


Abb. 4.32: Konzentrationen im Eluat nach dem ersten Einsatz der mechanischen Bodenbearbeitung.

Da vor der mechanischen Bodenbearbeitung die Elution für 18 Tage ausgesetzt wurde, war auch ein geringer Anteil der Austragsrate auf eine teilweise Gleichgewichtseinstellung zwischen den impermeablen Aggregaten und der Bodenluft zurückzuführen. Aus dem mit durchschnittlich ca. 2 mg/kg (p-Xylol) kontaminierten Boden, der allerdings sehr heterogen kontaminiert war (Messung an einem ungestörten Randbereich) wurden während der zehnminütigen Dauer der mechanischen Bodenbearbeitung ca. 12 mg p-Xylol freigesetzt. Im Gegensatz dazu wurden bei der mit ca. 21 mg/kg kontaminierten PCE-Probe bei gleicher Bearbeitungszeit und gleichem Werkzeug aus einem ca. um den Faktor 2 größeren bearbeiteten Bodenvolumen nur etwa 2,7 mg PCE entfernt, wobei die unterschiedlich großen behandelten Bodenvolumina allerdings auch eine unterschiedliche Intensität der mechanischen Bearbeitung bedingten.

Das bedeutete, daß die Freisetzungsrates von p-Xylol (72 mg/h) während der mechanischen Bodenbearbeitung trotz der geringeren Gesamtbelastung um den Faktor 4,5 höher war als die Austragsrate von PCE (16,2 mg/h) und kann auf die unterschiedlichen Freisetzungprozesse (diffusionskontrollierte Freisetzung \leftrightarrow lösungskontrollierte Freisetzung) zurückgeführt werden.

Das Zurückgehen der Eluatkonzentrationen von dem konstanten Niveau der Sättigungskonzentrationen zu einer für die jeweilige Verbindung eigenen Zeit korrelierte analog zum Elutionsverhalten der ungestörten Probe, mit dem Dampfdruck der jeweiligen Verbindung. Die Elutionszeiten, die bis zum erneuten Einsetzen der diffusionskontrollierten Schadstofffreisetzung vorübergingen (t_{lag}) wurden entsprechend dem Vorgehen bei der ungestörten Probe bestimmt und sind in Tab. 4.22 dargestellt.

Da bei 1,3,5-Trim., 1,2,3-Trim. und 1,2,3,5-Tetr. nach der mechanischen Bodenbearbeitung nur ein geringer Rückgang der Eluatkonzentrationen auftrat und bei keiner t_{lag} -Zeit die Steigung von $-1/2$ erreicht wurde, konnte bei diesen BTEX-Aromaten im beobachteten Zeitraum mit einer Schadstofffreisetzung aus Phase gerechnet werden.

Tab. 4.22: Zeitverzögerung bis zum Einsetzen der diffusionskontrollierten Freisetzung und Steigungen nach der mechanischen Bodenbearbeitung.

Verbindung	Zeitverzögerung [Tage]	PV Steigung [L] [-]	R ²
Toluol	0,32	-0,496	0,88
EB	0,6	-0,505	0,92
p-Xylol	0,55	-0,499	0,97
o-Xylol			R ² zu niedrig
1,3,5-Trim.	kein Ab-		
1,2,3-Trim.	fallen,		
1,2,3,5-Tetr.	Plateau		

b) Zweiter Einsatz der mechanischen Bodenbearbeitung.

Der Anstieg der Austragsrate am 74. Versuchstag war wiederum auf die zehnminütige Anwendung der mechanischen Bodenbearbeitung zurückzuführen.

Die Eluatkonzentration aller BTEX blieben nach der mechanischen Bodenbearbeitung wiederum zunächst auf einem charakteristischen konstanten Niveau und kamen den zu Beginn der Elution aufgetretenen Sättigungskonzentrationen nahe, bzw. übertrafen diese sogar (Abb. 4.33).

Dieses nach der mechanischen Bodenbearbeitung auftretende Elutionsverhalten konnte wiederum durch die Schadstofffreisetzung aus organischer Phase interpretiert werden. Bei der zweiten Anwendung der mechanischen Bodenbearbeitung wurde sowohl ein noch ungestörter Teil der Bodenprobe als auch ein bereits bearbeiteter Teil behandelt. Die Schadstofffreisetzungsrates, die während der Anwendung der mechanischen Bodenbearbeitung auftrat, war

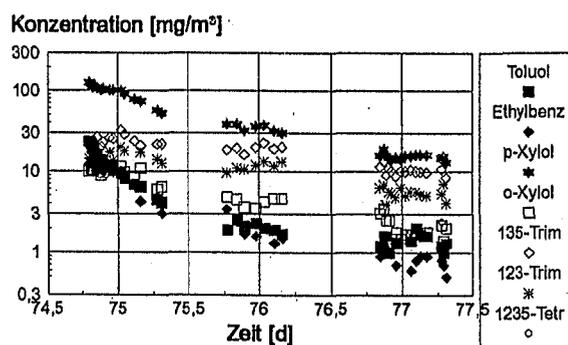


Abb. 4.33: Konzentrationen im Eluat nach dem zweiten Einsatz der mechanischen Bodenbearbeitung.

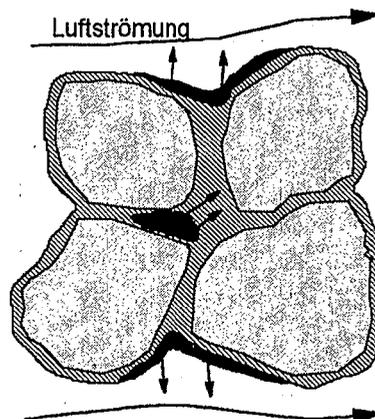
daher deutlich geringer als bei der ersten Anwendung. So wurden aus dem mit durchschnittlich ca. 2 mg/kg p-Xylol kontaminierten Boden (ungestört) während der mechanischen Bodenbearbeitung ca. 2,2 mg p-Xylol freigesetzt.

Das Zurückgehen der Eluatkonzentrationen unter das Niveau der Sättigungskonzentrationen zu einer für die jeweilige Verbindung eigenen Zeit korrelierte wie schon zuvor mit dem Dampfdruck der jeweiligen Verbindung.

Die genannten Befunde führten unter Einbeziehung der Ergebnisse von experimentellen Arbeiten über das Ausbreitungsverhalten von organischen Flüssigphasen (vgl. Kapitel 2.1.3) zu folgendem konzeptionellen Modell der Schadstoffverteilung in der untersuchten ungestörten Bodenprobe (Abb. 4.34):

Das Wasser als benetzende Phase besetzt im Boden bevorzugt die kleinen Poren und umgibt die Bodenpartikel mit einem Film, während die Luft die großen Poren ausfüllt. Eine eindringende organische Flüssigphase hinterläßt dann aufgrund ihrer Benetzungseigenschaften an der Grenzfläche Wasser/Luft Filme mit organischer Flüssigphase. Zusätzlich zu diesen residualen Filmen wird weiterhin angenommen, daß ein Teil der organischen Phase während der Schadstoffausbreitung isoliert im Porenraum zurückbleibt. Dieser Teil der organischen Phase verhält sich gewissermaßen wie unter gesättigten Bedingungen. Außerdem kann angenommen werden, daß ein weiterer Teil der Schadstoffmasse sorbiert an der Bodenmatrix vorliegt.

Grundsätzlich ist beim Vorliegen von Phase im Untergrund die Bodenluftabsaugung, aufgrund der höheren erzielbaren Durchflußraten der Luft in der ungesättigten Zone gegenüber den niedrigeren erzielbaren Durchflußraten des Wassers in der gesättigten Zone, als das effektivere Verfahren zur Entfernung von organischer Phase anzusehen (TRAVIS & MACINNES, 1992). Die Bodenluftabsaugung wird allerdings ineffektiv, wenn wie oben ausgeführt die Schadstoffe (auch Phase) in gering bis imper-



Legende:

- Poröses Medium mit sorbierten BTEX
- BTEX in Phase (Diesel)
- immobiles Wasser

Abb. 4.34: Schematische Darstellung der Schadstoffverteilung in der ungesättigten Bodenzone (Modellvorstellung) nach WILKINS *et al.* (1995).

meablen Bereichen vorliegen. Die mechanische Bodenbearbeitung kann in diesem Fall dazu führen, daß Phase-Blobs, die der Advektion vor der mechanischen Bodenbearbeitung nicht zugänglich waren, nach der mechanischen Bodenbearbeitung Kontaktflächen mit der perkolierenden Luft ausbilden.

Die Auswirkung der mechanischen Bodenbearbeitung auf den Schadstoffaustrag, die bei dieser Probe vor allem darin bestand isolierte Phase zugänglich zu machen, wird besonders in der kumulativen Darstellung der ausgetragenen Schadstoffmassen deutlich und ist in Abb. 4.35 dargestellt. In Abb. 4.35 sind auch die während der mechanischen Bodenbearbeitung ausgetragenen Schadstoffmassen mit berücksichtigt.

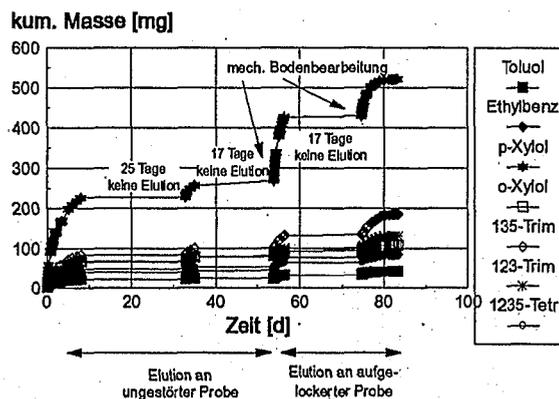


Abb. 4.35: Kumulativer BTEX-Austrag während der Elution und der mechanischen Bodenbearbeitung.

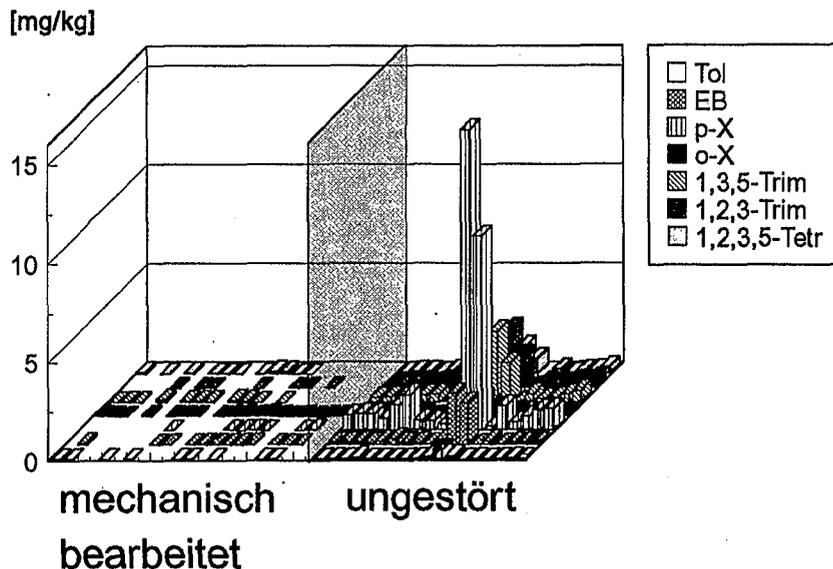


Abb. 4.36: Bodengehalte [mg/kg] in mechanisch bearbeiteten und ungestörten Bereichen der Säule. Die einzelnen Proben sind in vertikalen Reihen angeordnet.

Nach Abschluß der Elutionsversuche wurde noch ungestört vorliegendes und mechanisch bearbeitetes Säulenmaterial entnommen und die Schadstoffgehalte bestimmt. Die Schadstoffkonzentrationen im ungestörten Bodenmaterial zeigten z.T. große Schwankungen, die wohl auf die inhomogene Schadstoffausbreitung während der Kontaminationsphase und das unterschiedliche Sorptionsvermögen des Boden zurückzuführen sind. Die Schadstoffkonzentrationen im aufgelockerten Bereich der Säule zeigten dagegen ein einheitliches Bild und waren deutlich abgereichert gegenüber dem ungestörten Bodenmaterial (Abb. 4.36). Durchschnittlich waren nach der Elution der Säule in den mechanisch bearbeiteten Bodenbereichen ca. 96% weniger Schadstoffe anzutreffen als in von der mechanischen Bearbeitung unbeeinflussten Bereichen.

4.5.2 Modellierung der Schadstofffreisetzung

a) Schadstofffreisetzung aus organischer Phase

In Systemen in denen die Sättigungsstrecke kürzer ist als die Fließstrecke, entlang der die Stoffübertragung der Schadstoffe in eine mobile Phase erfolgen kann, stellt sich in der mobilen Phase die maximal mögliche Konzentration ein. Die Schadstoffaustragsrate errechnet sich im vorliegenden Fall einfach mit:

$$F = C_{G,Sat}^* Q \quad [4-10]$$

Die Parameter $C_{G,Sat}^*$ (Sättigungskonzentration nach Raoult in Luft) und Q (Flußrate) können dabei direkt aus dem Experiment bestimmt werden. Mit diesem Modellansatz (Schadstofffreisetzung im (Lösungs)-Gleichgewicht) kann für alle Flußraten Q die nicht zu einer Verlängerung der Sättigungsstrecke über die o.g. Fließstrecke hinaus führen die Schadstoffaustragsrate bestimmt werden. Bei höheren Flußraten findet die Schadstofffreisetzung unter Nichtgleichgewichtsbedingungen statt.

Für diesen Fall läßt sich die Schadstoffaustragsrate unter Verwendung der modifizierten Sherwood-Zahl Sh^* , welche die unbekannte spezifische Oberfläche A_o bereits enthält, abschätzen (POWERS *et al.*, 1992; MILLER *et al.*, 1990):

$$Sh^* = \frac{kA_o d_{50}^2}{D_{air}} \quad [4-11]$$

d_{50} : mittlerer Korndurchmesser

Die modifizierte Sherwood-Zahl Sh^* kann nach WILKINS *et al.* (1995) für ungesättigte Sandsäulen mit residualen NAPLs welche durch einen Luftstrom verdampft werden, durch folgende empirische Korrelation für

verschiedene Flußraten bzw. Abstands-
geschwindigkeiten ermittelt werden:

$$Sh^* = 10^{-2,79} Pe^{0,62} d_o^{1,82} \quad [4-12]$$

$$\text{mit } Pe = v_x \frac{d_{50}}{D_{air}} \quad [4-13]$$

d_o ist die auf die Korngröße eines Mittelsandes ($d_M = 0,05$ cm) normalisierte mittlere Korngröße (entspricht d_{50}/d_M), Pe ist die Peclet-Zahl und v_x ist die Abstandsgeschwindigkeit der Gasphase. Die Freisetzungsrate bzw. Fracht berechnet sich dann mit:

$$F = \frac{Sh^* D_{air}}{d_{50}^2} Ax \Delta C \quad [4-14]$$

Der zusammengesetzte Stoffübertragungs-
koeffizient k_o ($k_o = kA_o$) kann weiterhin durch
Umstellung von Gl. (2-12) aus den Effluent-
daten eines Systems errechnet werden.

$$k_o = - \left(\frac{v_f}{x} \right) \ln \left(1 - \frac{C_G}{C_{G,Sat}} \right) \quad [4-15]$$

Der aus Gl. (4-15) erhaltene Stoffübertra-
gungskoeffizient kann in Gl. (4-11) eingesetzt
werden und so die modifizierte Sherwood-Zahl
 Sh^* berechnet werden. In Tab. 4.23 ist die so
berechnete Sherwood-Zahl Sh^* aus relativ
konstanten Effluentdaten von p-Xylol vom 20 -
30 Versuchstag und die aus der Korrelations-
gleichung (4-12) berechnete Sherwoodzahl Sh^*
einschließlich der Eingabeparametern zusam-
mengestellt. Bei der Wahl von d_{50} wurde die,
bei dieser heterogenen bindigen Bodenprobe
denkbare, große Spanne von 0,004 cm bis 4
cm abgedeckt.

Eine Übertragung der aus Gl. (4-12) abgelei-
teten Sherwood-Zahlen auf das hier vorliegen-
de System führt bei $d_{50}=0,004$ cm bzw. bei
 $d_{50}=4$ cm zu einer Überschätzung der Aus-
tragsraten um den Faktor 730 bzw. 2015 und
ist daher nicht durchführbar. Sherwood-
Korrelationen für bindige Böden wurden bisher
in der Literatur nicht beschrieben, doch ist zu
vermuten, daß aufgrund der heterogenen
Durchströmung der Probe nur eine geringe
Kontaktfläche A_o für die Stoffübertragung zur
Verfügung steht und somit die beobachteten

Tab. 4.23: Vergleich der nach Gl. (4-12), (Sher-
wood-Korrelation nach WILKINS *et al.* (1995)) und
Gl. (4-11), (ungestörte Probe, p-Xylol vom 20-30
Versuchstag) ermittelten Sherwood-Zahlen.

	Sh^* (Gl. 4-12)		Sh^* (Gl. 4-11; Gl. 4-15)	
	[-]		[-]	
	$C_G/C_{G,Sat}=0,23$			
	[-]			
$Sh^* [-]$	$9,5 \times 10^{-6}$	26,2	$1,3 \times 10^{-8}$	0,013
d_{50} [cm]	0,004 ^a	4 ^b	0,004 ^a	4 ^b
D_{air} [cm ² /sec] ^c	0,067	0,067	0,067	0,067
Pe [-]	0,016	15,9		
x [m]			0,5	0,5
v_f [m/h]			0,38	0,38
v_x [m/h]	9,6	9,6		
k_o [m/h]			$5,5 \times 10^{-5}$	

^a d_{50} aus dem mittleren Korndurchmesser der Sieblinie des bindigen Materials, ^b d_{50} aus dem mittleren Durchmesser der Steine und Aggregate, ^c nach WILKE & LEE (1955).

kleinen Sherwood-Zahlen und Stoffübertra-
gungskoeffizienten eine Erklärung finden.
Nach der mechanischen Bearbeitung der Pro-
ben ergaben sich bei gleichen Abstandsge-
schwindigkeiten zunächst die Sättigungskon-
zentrationen und daran anschließend ein Ab-
fallen der Eluatkonzentrationen, so daß eine
Bestimmung des Stoffübertragungskoeffizien-
ten für steady-state-Verhältnisse, d.h. bei
gleichbleibender Kontaktfläche A_o , nicht durch-
führbar war.

Da die Abhängigkeit der Eluatkonzentrationen
bzw. der Schadstoffaustragsrate von der Ab-
standsgeschwindigkeit bzw. Flußrate im vor-
liegenden Versuch nicht untersucht wurde,
konnte über die Schadstoffaustragsentwicklung
in Anwesenheit von Phase bei höheren Fließ-
geschwindigkeiten keine Aussage getroffen
werden.

b) Diffusionskontrollierte Schadstofffrei- setzung

Da bei der vorliegenden Bodenprobe aufgrund
der heterogenen Schadstoffverteilung und der
Bodenbeschaffenheit (große Steine) keine re-
präsentative Bodenbeprobung möglich war,
ließ sich wegen der fehlenden Massenbilanz
eine Modellierung der Austragsraten nur durch
die Miteinbeziehung der Schadstoffmasse M_o in
den Fittingparameter sinnvoll durchführen. Für
die Modellierung wurde die Kurzzeitapproximi-

mation von Gl. (2-4), (für $D_a t/a^2 < 0,1$) verwendet:

$$F = 3M_0 \sqrt{\frac{D_a}{\pi a^2 t}} \quad [4-16]$$

Der bei der Modellierung verwendete Fittingparameter β [$M\sqrt{1/t}$] setzt sich wie folgt zusammen:

$$\beta = M_0 \sqrt{\frac{D_a}{a^2}} \quad [4-17]$$

Die Schadstoffaustragsrate F berechnet sich dann entsprechend aus:

$$F = \frac{3}{\sqrt{\pi t}} \beta \quad [4-18]$$

In Abb. 4.37 sind die Austragsraten von p-Xylol, die nach dem jeweiligen t_{lag} der ungestörten Probe bzw. nach der ersten Bodenbearbeitung auftraten, sowie die nach Gl. (4-18) berechneten Modellkurven aufgetragen. Der Fittingparameter β wurde im Fall der ungestörten Probe mit $0,048$ [$mg \sqrt{1/sec}$] im Fall der mechanisch bearbeiteten Probe mit $0,082$ [$mg \sqrt{1/sec}$] bestimmt. Die Zunahme des Fittingfaktors β nach der mechanischen Bodenbearbeitung war auf das Aufbrechen des im ungestörten Zustand als Makrogefüge vorliegenden Bodenmaterials in kleinere Aggregate (vgl. Kapitel 4.2) und damit auf die Verkürzung der diffusionswirksamen Strecken (vgl. Kapitel 2.4.3) zurückzuführen.

Bei der beobachteten Vergrößerung von β nach der mechanischen Bodenbearbeitung um den Faktor 1,7 hatte, unter der Voraussetzung daß D_a und M_0 konstant blieben, mindestens eine Aggregatzerkleinerung um den selben Faktor stattgefunden.

Da M_0 aber von Beginn der diffusionskontrollierten Desorption der ungestörten Probe bis zum Zeitpunkt t_{lag} nach der mechanischen Bodenbearbeitung abgenommen hatte und zudem nur ein Teil der Schadstoffmasse von der mechanischen Bodenbearbeitung beeinflusst wurde, war eine Aggregatzerkleinerung um einen größeren Faktor anzunehmen. Beobachtet wur-

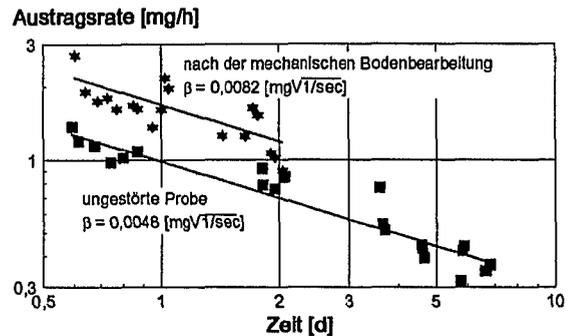


Abb. 4.37: Vergleich der Austragsraten und Modellierung (p-Xylol) der ungestörten Probe und nach der mechanischen Bodenbearbeitung. Die Zeit beginnt beim jeweiligen t_{lag} .

de eine Aggregatzerkleinerung etwa um den Faktor 4 bis 5.

Durch den aus der Phase der Elution der ungestörten Probe erhaltenen zusammengesetzten Modellparameter β ließ sich der Schadstoffaustrag prognostizieren, der sich bei der Fortführung der Elution an der ungestörten Probe über den gesamten Elutionszeitraum ergeben hätte (Abb. 4.38). Aus Abb. 4.38 ist ersichtlich, daß der gemessene kumulative Austrag deutlich unter dem von dem Modell prognostizierten kumulativen Austrag liegt. Die Modellkurve und die gemessenen Daten näherten sich erst durch den zweimaligen Einsatz der mechanischen Bodenbearbeitung wieder einander an.

Für diese Abweichungen gibt es folgende Erklärungsmöglichkeiten:

- Während der Stillstandsphase vom 8 bis zum 32 Versuchstag wurden insgesamt fünf Tracerversuche mit jeweils ca. zwei Stun-

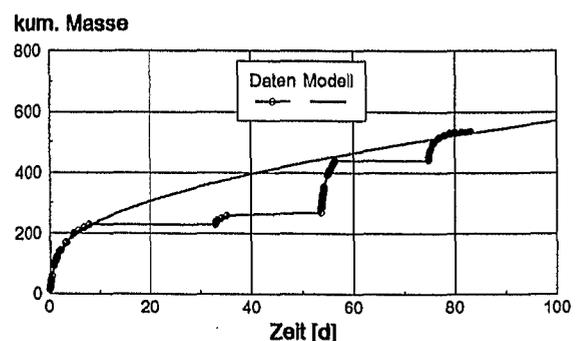


Abb. 4.38: Vergleich der durch die Modellierung prognostizierten ausgetragenen Masse an p-Xylol der ungestörten Probe mit der tatsächlich ausgetragenen Schadstoffmasse im ungestörten Zustand und im mechanisch behandelten Zustand.

den Versuchszeit durchgeführt. Die dabei ausgetragenen Schadstoffmassen konnten aus versuchstechnischen Gründen nicht erfaßt werden.

- Weiterhin kann das verwendete Diffusionsmodell eine zu hohe kumulative Masse voraussagen. Zum Einen wurde für die Modellierung eine Kurzzeitlösung verwendet, welche bei größeren Zeiten zu hohe Freisetzungsraten und daher auch eine zu hohe kumulative Masse liefert. Diese Fehlbestimmung kann, wie anhand der CKW kontaminierten Probe abgeschätzt wurde, allerdings höchstens 4% betragen. Zum Anderen kann auch der Zeitpunkt ab dem eine diffusionskontrollierte Schadstofffreisetzung stattfindet (t_{lag}) später einsetzen als wie er durch die oben beschriebene Vorgehensweise festgelegt wurde. Dadurch werden mit dem Fittingfaktor β höhere Freisetzungsraten, als wie sie tatsächlich beim Diffusionsprozeß auftreten, beschrieben und somit ist auch die daraus berechnete kumulative Schadstoffmasse zu groß.
- Da die Milieubedingungen für die aeroben Mikroorganismen in der Säule durch die zuvor erfolgte Spülung mit O_2 -haltiger Luft günstig beeinflusst wurden, fand während der Stillstandszeiten ein mikrobiologischer Schadstoffabbau statt. Ein Hinweis auf diesen Vorgang lieferten CO_2 Messungen die während der Stillstandszeiten von 0,03 Vol.% (direkt nach Beendigung der Elution) bis auf Werte von ca. 1 Vol.% gegen Ende der Elutionspausen anstiegen. Der Hintergrundwert der atmosphärischen Luft liegt nach RICHTER (1986) bei ca. 0,03 Vol.%. Unter Einbeziehung des gemessenen volumetrischen CO_2 -Gehaltes (1%), der Reaktionsgl. (2-21), dem in Kapitel 4.2 bestimmten Bodenluftvolumen (Tab. 4.6) und dem Molvolumen sowie dem Molekulargewicht von CO_2 läßt sich eine Umsetzung von ca. 0,44 g Kohlenwasserstoffen zu CO_2 in den Elutionspausen abschätzen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß der Abbau der Kohlenwasserstoffe wahrscheinlich nur unvollständig erfolgte und daher eine größere Abnahme der Ausgangsverbindungen zu erwarten ist. Der Beitrag des mikrobiologischen Abbaus zur Erklärung der, im Ver-

gleich zum prognostizierten Austrag, geringen ausgetragenen kumulativen Schadstoffmasse war daher als nicht unerheblich anzusehen.

- Ein weiterer Hinweis auf die Bedeutung des mikrobiologischen Abbaus ergab sich aus der Auswertung der FID-Chromatogramme der Abluft (Bodenluft) während der verschiedenen Phasen der Elution (Abb. 4.39). Auffallend war bei der Wiederaufnahme der Elution nach der ersten Elutionspause das verstärkte Auftreten von Verbindungen zu frühen Zeiten im Chromatogramm, d.h. mit hohem Siedepunkt bzw. niedrigem Dampfdruck, wie sie für die Abbauprodukte von Alkanen/Alkenen, z.B. Methanol, Ethan, Ethen typisch sind. Auch zu Beginn der Elution ($t=0$) traten diese Verbindungen auf und wiesen so auf einen mikrobiologischen Abbau hin, der allerdings aufgrund der ungünstigeren Milieubedingungen (keine Spülung mit sauerstoffhaltiger Luft) nicht den Umfang wie nach der Elutionspause erreichte. Durch die Stillstandszeit vor der mechanischen Bodenbearbeitung wäre auch eine starke Zunahme der Abbauprodukte nach der Wiederaufnahme der Elution im Chromatogramm zu erwarten gewesen. Diese Abbauprodukte wurden jedoch durch die während der mechanischen Bodenbearbeitung erfolgte Absaugung entfernt. Das erneute Auftreten dieser Abbauprodukte nach der Wiederaufnahme der Elution am darauffolgenden Tag war auf die, durch die mechanische Bodenbearbeitung bedingten, erhöhten Freisetzungsraten und dadurch verbesserten Bioverfügbarkeit der Schadstoffe zurückzuführen.

Aus dem Chromatogramm ist weiterhin ersichtlich, daß nach der mechanischen Bodenbearbeitung verstärkt Peaks auftauchten, d.h. Verbindungen freigesetzt wurden, die während

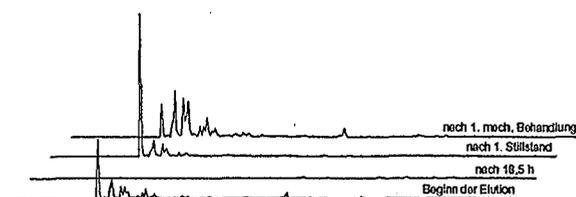


Abb. 4.39: FID-Chromatogramme der Abluft (Bodenluft) während der verschiedenen Phasen der Elution.

der anderen Phasen der Elution nur in geringem Maße ausgetragen wurden. Dies konnte darauf zurückzuführen sein, daß durch die mechanische Bodenbearbeitung Schadstoffe aus dem Innern von vorher nicht zugänglichen Aggregaten freigesetzt wurden, die von einem mikrobiellen Abbau noch unbeeinflusst waren.

Die erhöhte Bioverfügbarkeit der Schadstoffe spiegelte sich auch in den CO_2 -Werten wieder (Tab. 4.24). So war trotz einer kürzeren Elutionspause der CO_2 -Gehalt nach der mechanischen Bodenbearbeitung (3. Stillstand) höher als in den längeren Elutionspausen zuvor.

4.5.3 Versuche an Kleinsäulen

Neben dem Großsäulenversuch wurde wiederum eine Versuchsserie mit kleinerskaligen Säulen durchgeführt, um insbesondere den Zeitraum zu ermitteln, der zur vollständigen Sanierung einer kontaminierten Bodenprobe durch die mechanische Bodenbearbeitung unter optimalen Bedingungen erforderlich ist. Um den Einfluß der auch kleinräumig stark heterogenen Schadstoffverteilung zu erfassen, wurden zwei Parallelversuche mit Bodenmaterial durchgeführt, das aus einer Bodenprobe (ca. 5 L Volumen) stammte, welche bei der Gewinnung der ungestörten Großsäule aus dem Untergrund entnommen wurde. Die Reduktion der anfänglichen Schadstoffmassen in den kontaminierten Bodenprobe während der dauernden Anwendung der mechanischen Bodenbearbeitung ist in Abb. 4.40 dargestellt.

Die beiden Bodenproben zeigten bezüglich der Schadstoffabnahme während der mechanischen Bodenbearbeitung auffallende Unterschiede. In Probe A waren bei allen Schadstoffen nach 5 Minuten nur noch höchstens 20% der Ausgangsschadstoffmasse ($M/M_0=0,2$) vorhanden. In Probe B waren dagegen nach 5 Minuten

Tab. 4.24: CO_2 -Gehalte im Lauf der Versuches (Bl.: Bodenluft).

	CO_2 [Vol. %]
atmosphärische Luft	0,03
Bl. während Elution	0,03
Bl. nach 1. Stillstand (33. Tag)	0,55
Bl. nach 2. Stillstand (50. Tag)	0,43
Bl. nach 3. Stillstand (71. Tag)	1,00

noch bis zu über 50% der Ausgangsschadstoffmasse vorhanden. Da Bodenproben vom Entnahmeort des großskaligen Versuches verwendet wurden, konnte auch bei den kleinskaligen Versuchen sowohl mit einer Schadstofffreisetzung aus residualer Phase als auch von einer diffusionskontrollierten Desorption der Schadstoffe aus Aggregaten ausgegangen werden. In Abb. 4.41 sind am Beispiel von Toluol die unterschiedlichen Abnahmen der Schadstoffmassen bei den beiden Bodenproben dargestellt. Außerdem ist in Abb. 4.41 auch die Abnahme der Schadstoffmasse von PCE (vgl. Kapitel 4.4.3), das aufgrund seiner physikalisch-chemischen Eigenschaften (vgl. Tab. 3.3) mit Toluol verglichen werden kann, dargestellt. Da beide Proben ungefähr die gleiche Schadstoffbelastung aufwiesen (vgl. Tab. 4.25 und zudem die Bodenproben die gleichen bodenphysikalischen Eigenschaften besaßen, konnte bei Bodenprobe B aufgrund des selben Austragsverhaltens wie bei der PCE-Probe von einer diffusionskontrollierten Schadstofffreisetzung, wie sie bei der PCE kontaminierten Bodenprobe vorlag, ausgegangen werden. Die Nichtlinearität der Sorptionsisothermen wird vernachlässigt. Die schnellere Abnahme der Schadstoffmasse bei Probe A kann auf eine größere Diffusionsratenkonstante oder aber auf die Freisetzung aus organischer Phase zurückzuführen sein. Zur Ermittlung, der den beob-

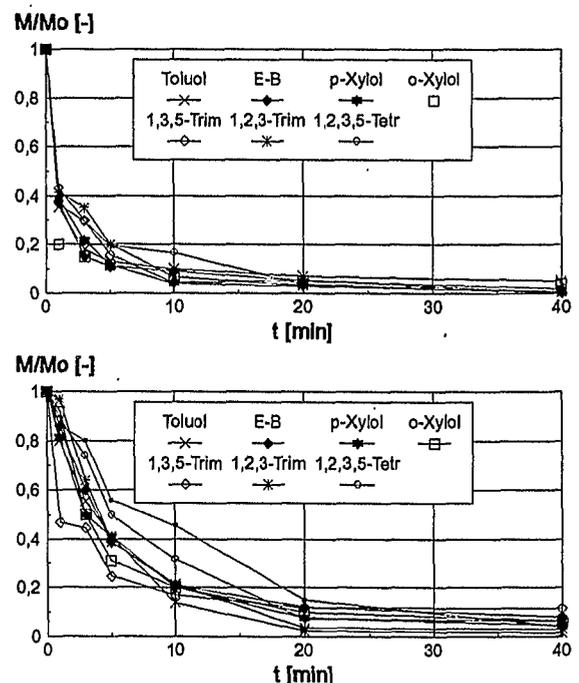


Abb. 4.40: Einfluß der Bodenbearbeitungsdauer auf den Sanierungsgrad einer kontaminierten Bodenprobe. Oben Bodenprobe A, unten Bodenprobe B.

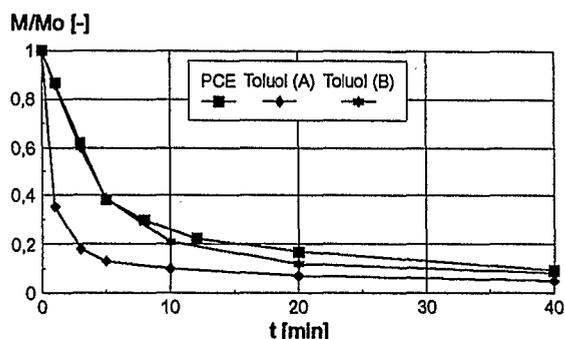


Abb. 4.41: Einfluß der Bodenbearbeitungsdauer auf den Sanierungsgrad der toluol-kontaminierten Bodenproben A und B sowie einer PCE-kontaminierten Probe.

achteten Freisetzungsraten zugrunde liegenden Prozesse wurde versucht das erweiterte Diffusionsmodell (Gl. 4-6 und Gl. 4-7) den Freisetzungsraten anzupassen (Abb. 4.42).

Wie aus Tab. 4.25 hervorgeht, lassen sich die Freisetzungsraten und kumulativen Massen von Probe B mit annähernd den gleichen Modellparametern wie bei der mit PCE kontaminierten Bodenprobe beschreiben (vgl. Tab. 4.14).

Die Freisetzungsraten und die kumulativen Massen von Probe A lassen sich nur unter Zuhilfenahme eines sehr großen Anteils einer

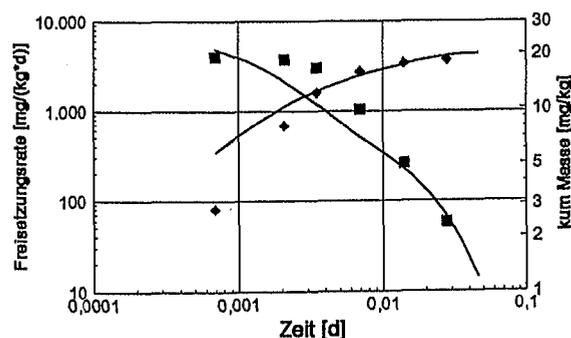
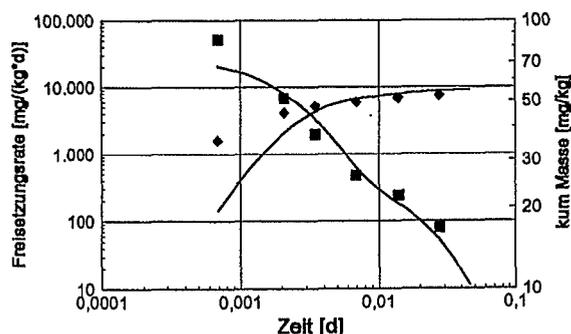


Abb. 4.42: Freisetzungsraten und kumulativ ausgetragene Massen (Toluol) der mechanisch bearbeiteten kleinskaligen Bodenproben A (oben) und B (unten).

Tab. 4.25: Schadstoffmassen M_0 , X_i , λ und ermittelte Diffusionsratenkonstanten D_a/a^2 von Toluol und PCE (vgl. Tab. 4.14).

	M_0 [mg]	X_i [-]	λ [1/sec]	D_a/a^2 [1/sec]
Probe A	5,5	0,8	0,008	$1 \cdot 10^{-4}$
Probe B	1,9	0,3	0,008	$1 \cdot 10^{-4}$
PCE	2	0,35	0,008	$1 \cdot 10^{-4}$

schnell freigesetzten Schadstofffraktion X_i ($X_i = 0,8$) an der Gesamtschadstoffmasse an das Modell anpassen. Die Schadstofffreisetzung mit der Ratenkonstanten erster Ordnung λ kann, im Gegensatz zur Ratenkonstanten D_a/a^2 welche sich auf das Konzept der retardierten Porendiffusion stützt, keinem physikalisch-chemischen Prozeß zugeordnet werden. Bei der untersuchten Probe kann die schnelle Ratenkonstante λ und der hohe Anteil der Schadstofffraktion X_i an der Gesamtschadstoffmasse eventuell auf die Anwesenheit von Phase zurückzuführen sein, die auch bei dem Großversuch ein von der diffusionskontrollierten Schadstofffreisetzung abweichendes Freisetzungverhalten zeigte. Auch wenn der Prozeß der Schadstofffreisetzung zu Beginn der Bodenbearbeitungsmaßnahme bei Probe A nicht abschließend geklärt werden konnte, traten bei beiden Proben (A und B) zu späteren Zeiten ungefähr dieselben Freisetzungsraten auf (vgl. Abb. 4.42). Dies könnte bedeuten, daß bei Bodenproben mit einem zu Beginn der mechanischen Bodenbearbeitung von der diffusionskontrollierten Schadstofffreisetzung abweichendem Freisetzungverhalten, zu späteren Zeiten, die Schadstofffreisetzung wieder durch Diffusionsprozesse kontrolliert werden.

Bei Probe B deren Schadstofffreisetzung überwiegend diffusionskontrolliert abläuft, läßt sich für Verbindungen mit hohem K_{OW} , d.h. mit kleinem scheinbaren Diffusionskoeffizienten D_a tendenziell eine geringere Abnahme der Schadstoffmasse im Boden beobachten als bei Verbindungen mit niedrigerem K_{OW} (Abb. 4.40 unten). Die Festmachung dieser Beobachtung durch aus der Modellierung erhaltene abnehmende Diffusionsratenkonstanten bei zunehmendem K_{OW} konnte jedoch aufgrund der nur ungenügenden Anpassung der Daten an das Modell nicht erfolgen.

4.5.4 Zusammenfassung

- Die Schadstofffreisetzung der BTEX in der Großsäule wurde zunächst durch die Verdunstung von der Advektion zugänglicher Phase dominiert.
- Aufgrund der großen Oberfläche der Filme mit organischer Flüssigphase wurde innerhalb der ca. 50 cm langen Bodenprobe die Sättigungsstrecke erreicht, d.h., daß sich am Säulenausgang die Sättigungskonzentrationen einstellen.
- Nach der Auflösung der zugänglichen organischen Phase (vermutlich Filme an der Grenzfläche Wasser/Luft) stellte sich ein Rückgang der Konzentrationen ein (Sättigungslänge > Säulenlänge). Die einzelnen Komponenten der organischen Phase wurden entsprechend ihrem Dampfdruck unterschiedlich schnell aus der organischen Flüssigphase abgereichert.
- Nach dem zu unterschiedlichen Zeiten beendeten Zeitraum der Phasenauflösung (t_{lag}) erfolgte die Schadstofffreisetzung durch Diffusion aus Aggregaten (sorbierte BTEX) und/oder der Freisetzung von Schadstoffen aus isolierten Blobs im wassergefüllten Porenraum und deren anschließenden Diffusion im immobilen Wasser.
- Durch die Anwendung der mechanischen Bodenbearbeitung wurden für vorher isolierte Blobs Kontaktflächen mit der Bodenluft geschaffen. Dabei ist es wahrscheinlich, daß diese Blobs beim Kontakt mit Luft wiederum Filme an der Grenzfläche Wasser/Luft bildeten und somit wieder relativ schnell aufgelöst werden konnten. Ein Teil der so zugänglich gemachten Schadstoffe wurde dabei schon direkt während der mechanischen Bodenbearbeitung entfernt. Aufgrund der großen Oberfläche der Filme wurde wieder die Sättigungsstrecke erreicht und am Säulenausgang wurden somit Sättigungskonzentrationen beobachtet.
- Nach dem zu unterschiedlichen Zeiten beendeten Zeitraum der Phasenauflösung (t_{lag}) erfolgte die Schadstofffreisetzung durch Diffusion aus Aggregaten.
- Die Modellierung der diffusionskontrollierten Freisetzung und die Messung von CO_2 -Gehalten ergab einen Hinweis, daß in der Großsäule ein mikrobieller Schadstoffabbau stattfand.
- Die mechanische Bodenbearbeitung führte neben einer erhöhten Freisetzungsrates vermutlich auch zu einer erhöhten Bioverfügbarkeit der Schadstoffe.
- Die Kleinversuche zeigten, daß unterschiedlich stark, vermutlich z.T. mit Phase, kontaminierte Proben innerhalb von 40 min durch die dauernde Anwendung der mechanischen Bodenbearbeitung abgereinigt werden konnten und sich die Freisetzungsrates zum Ende des Versuchs hin angleichen. Das Auftreten von Phase in Bodenproben, die mechanisch bearbeitet werden, verlängert demnach in der ungesättigten Zone bei ausreichenden Abstandsgeschwindigkeiten der mobilen Phase (Luft) die Sanierungsdauer gegenüber der diffusionskontrollierten Desorption nicht.

4.6 Diskussion der Ergebnisse von Kapitel 4.4 und 4.5

4.6.1 Vergleichbarkeit und Einordnung der gefundenen Freisetzungsraten

Die gefundenen Freisetzungsraten der quantifizierbaren klein- und großskaligen Säulenversuche mit PCE-kontaminiertem Bodenmaterial können insofern verglichen werden, als daß bei beiden Versuchen das mechanische Werkzeug zehn Minuten mit dem jeweiligen Bodenmaterial in Kontakt war. Der Dekontaminationsgrad, der aus dieser Kontaktzeit resultierte, unterschied sich jedoch bei den Versuchen erheblich. So wurden während der mechanischen Bearbeitung der Großsäule nur ca. 0,2 % der Schadstoffe, die vor der mechanischen Bearbeitung in dem behandelten Bereich vorlagen, entfernt (GEISELMANN, 1996), während durch die mechanischen Bearbeitung der Kleinsäule im gleichen Zeitraum ca. 75 % der Schadstoffe entfernt wurden (vgl. Abb. 4.25). Da bei den Versuchen die bodenphysikalischen Parameter und der C_{org} -Gehalt gleich waren und zudem bei beiden Versuchen die freigesetzten Schadstoffe aus dem System entfernt wurden (gleiche Randbedingungen) kann die Diskrepanz der Sanierungsgrade nur durch die unterschiedliche Leistungsfähigkeit der mechanischen Bearbeitung erklärt werden. Die Intensität der mechanischen Bearbeitung wird daher möglicherweise durch das Verhältnis der Größe des mechanischen Werkzeugs sowie der erzielten Drehzahl zum Volumen der zu bearbeitenden Bodenprobe bestimmt. Bei der intensiven mechanischen Bearbeitung im kleinskaligen Versuch wird daher in Abhängigkeit der Geschwindigkeit mit der das ständige Zerbrechen und die Neubildung von Aggregaten geschieht, ein gemittelter effektiver Wert der sich dauernd ändernden Aggregatradien die Desorptionsrate bestimmen. Bei der weniger intensiven mechanischen Bearbeitung im großskaligen Versuch bestimmten im Wesentlichen, die nach der zehnminütigen mechanischen Bearbeitung vorliegenden Aggregatgrößen die Desorptionsrate. Aufgrund der unterschiedlichen Intensität der mechanischen Bearbeitung können daher die Freisetzungsraten der

unterschiedlichen Versuche nicht unmittelbar miteinander in Beziehung gesetzt werden.

WEST *et al.* (1995) und GIERKE *et al.* (1995) bestimmten bei kleinskaligen Labor- bzw. großskaligen Feldversuchen mit TCE kontaminiertem Bodenmaterial ebenfalls Schadstofffreisetzungsraten bei der Anwendung der mechanischen Bodenbearbeitung („soil mixing“). Bei diesen Versuchen (Dauerbehandlung) wurde ebenfalls von einer diffusionslimitierten Schadstoffdesorption ausgegangen. In diesen Arbeiten erfolgte die mathematische Beschreibung der Schadstoffabnahme im Boden durch die Verwendung einer Exponential-Funktion mit einer Ratenkonstanten erster Ordnung λ [1/sec]. WU & GSCHWEND (1988) konnten beim Vorliegen einer diffusionskontrollierten Schadstofffreisetzung eine Beziehung zwischen der Diffusionsratenkonstanten D_a/a^2 und der Ratenkonstanten erster Ordnung aufstellen, indem sie die Exponential-Funktion mit der Ratenkonstanten erster Ordnung λ an das sphärische Diffusionsmodell (Gl. 2-2) bei $M/M_{eq} = 0,5$ anpaßten:

$$\lambda = 22,7 \frac{D_a}{a^2} \quad [4-19]$$

Eine weitere Abschätzung von λ kann durch die Anpassung der Exponential-Funktion an das Diffusionsmodell bei $M/M_{eq} = 0,2$ erhalten werden (WEST *et al.*, 1995):

$$\lambda = 14,2 \frac{D_a}{a^2} \quad [4-20]$$

Die Schadstoffabnahme im Boden läßt sich dann unter Verwendung einer Exponentialfunktion folgendermaßen berechnen:

$$\frac{M_t}{M_{eq}} = \exp(-\lambda t) \quad [4-21]$$

Abb. 4.43 zeigt die Daten des kleinskaligen Versuch der CKW-kontaminierten Probe ohne Absaugung und die Annäherung der beiden Exponentialfunktionen an das sphärische Diffusionsmodell.

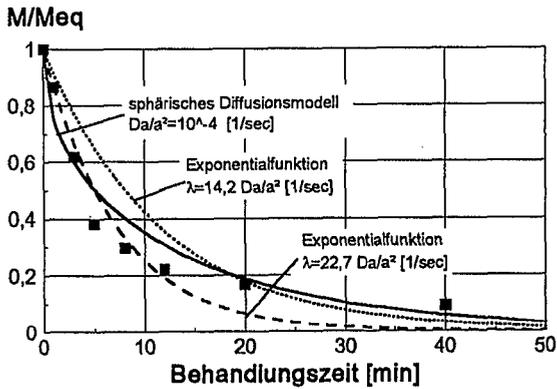


Abb. 4.43: Vergleich zwischen sphärischem Diffusionsmodell und den Exponentialfunktionen, die den Stoffübergang mit den Ratenkonstanten erster Ordnung λ nach Gl. (4-18) und Gl. (4-19) beschreiben.

Die Exponentialfunktion mit der Ratenkonstanten erster Ordnung $\lambda = 14,2 D_a/a^2$ nähert sich dem sphärischem Diffusionsmodell in zufriedenstellender Weise im gesamten Kurvenverlauf an. Die Exponentialfunktion mit der Ratenkonstanten erster Ordnung $\lambda = 22,7 D_a/a^2$ zeigt dagegen eine sehr gute Anpassung an den ersten Kurventeil des Diffusionsmodells, während die Behandlungszeit, die für die Entfernung eines Großteils der Schadstoffmasse benötigt wird (z.B.: $M/M_0 < 0,2$) unterschätzt wird.

Tab. 4.24 zeigt eine Zusammenstellung der in den Versuchen und in der Literatur gefundenen Freisetzungsraten. Der besseren Vergleichbarkeit wegen wurden die gefundenen Diffusionsratenkonstanten für PCE mit dem scheinbaren Diffusionskoeffizienten für TCE korrigiert. Der scheinbare Diffusionskoeffizient für TCE wurde mit den in Tab. 4.26 angegebenen Parametern berechnet.

Tab. 4.26: Parameter zur Abschätzung von D_a (TCE)

D_{aa} bei 18°C (Gl. 2-12)	[cm²/sec]	$7,87 \times 10^{-6}$
n vgl. Tab. 4.5 ^a	[-]	0,44
ρ^a	[kg/L]	1,51
K_{OC}^b	[-]	$2,09 \pm 0,27$
C_{org}^a	[%]	0,5
D_a	[cm²/sec]	$1,11 \times 10^{-6}$

^a Mittelwerte aus GEISELMANN (1996); ^b Mittel der empirischen K_{OC} -Beziehungen abgeschätzt aus der Löslichkeit von PCE von KARICKHOFF *et al.* (1979), KENEGA (1980), MEANS *et al.* (1980), HASSET *et al.* (1983), CHIOU *et al.* (1983).

Tab. 4.27: Vergleich der gefundenen und beschriebenen Ratenkonstanten erster Ordnung λ .

	[U/min]	λ [1/sec]
kleinskalig, Dauerbehandlung (diese Arbeit)	ca. 150	$* 3,97 \times 10^{-3}$
großskalig nach zehnmütigem Einsatz (diese Arbeit)	ca. 10-15	$* 1,65 \times 10^{-6}$
kleinskalig (WEST <i>et al.</i> , 1995), Dauerbehandlung	ca. 60	$3,83 \times 10^{-3}$
großskalig (GIERKE <i>et al.</i> , 1995), Dauerbehandlung	5-10	$9 \times 10^{-4} - 1,5 \times 10^{-3}$

*umgerechnet für TCE und λ

Weiterhin wurden diese umgerechneten Diffusionsratenkonstanten als Ratenkonstanten erster Ordnung λ dargestellt ($\lambda = 14,2 D_a/a^2$). In Tab. 4.27 sind außerdem, als Maß für die Intensität der mechanischen Bearbeitung, die Umdrehungszahlen pro Minute [U/min] des mechanischen Werkzeugs angegeben.

Auf die augenfällige Diskrepanz zwischen den Stoffübertragungsraten bei den eigenen Versuchen wurde schon eingegangen. Weiterhin fällt auf, daß bei den kleinskaligen Versuchen von WEST *et al.* (1995) und der vorliegenden Arbeit praktisch die selben Stoffübertragungsraten erzielt wurden, obwohl bei den, im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuchen eine höhere Intensität der mechanischen Bearbeitung angenommen werden kann (vgl. Tab. 4.24). Eine Erklärung kann in den von SCHMUNK (1994) ermittelten C_{org} -Gehalten (ca. 0,1 %) der von WEST *et al.* (1995) verwendeten Bodenproben gefunden werden, die deutlich geringer sind als die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten C_{org} -Gehalte (ca. 0,5 %) (vgl. Tab. 4.11). Die relativ geringe Abweichung der Stoffübertragungsraten bei den Laborversuchen von WEST *et al.* (1995) und den Feldversuchen von GIERKE *et al.* (1995) kann in der bei den Feldversuchen erfolgten zusätzlichen beträchtlichen Luftinjektion (28 m³/min - 40 m³/min) ihre Ursache haben, welche zu einer intensiveren Bearbeitung des behandelten Bodens führte. Auch GIERKE *et al.* (1995) konnten in den Feldversuchen eine Beeinflussung der Stoffübertragungskoeffizienten durch die Intensität der Bodenbearbeitung feststellen.

Bei der Anwesenheit von organischer Flüssigphase kann mit sehr großen Freisetzungsraten gerechnet werden. Zwar wurde die Freisetzungsraten während der mechanischen Bodenbearbeitung beim Vorhandensein von Phase bestimmt (BTEX-Probe), jedoch konnte eine Bestimmung des Stoffübertragungskoeffizienten k_0 nicht erfolgen, da keine Effluentkonzentrationen gemessen wurden, sondern die Austragsrate über ein zeitintegrierendes Verfahren (Aktivkohleadsorber) bestimmt wurde. Eine Abschätzung über die auftretenden Größenordnungen des Stoffübertragungskoeffizienten k_0 unterhalb der Sättigungslänge kann mit Gl. (4-11) erfolgen. Die modifizierte Sherwood-Zahl wurde mit dem Diffusionskoeffizienten von TCE in Luft und für eine Korngröße d_{50} von 0,063 mm ermittelt. Um die Freisetzungsratenkonstanten vergleichbar zu machen, wurde die modifizierte Sherwood-Zahl Sh^* in die Ratenkonstante λ ($\lambda \cong k_0$) [1/sec] übergeführt (GUIGUER & FRIND, 1994; MILLER *et al.*, 1990). Die ausgeprägte Abhängigkeit der Ratenkonstante λ von der Abstandsgeschwindigkeit ist in Abb. 4.44 dargestellt.

Die so berechneten Freisetzungsratenkonstanten berücksichtigen allerdings nicht die Abnahme der Kontaktfläche org. Phase/Luft im Lauf der Zeit und gelten daher nur für kurze Zeiten.

Auch ohne Anwendung der mechanischen Bodenbearbeitung sind die bei der Anwesenheit von Phase zu erzielenden Stoffübertragungskoeffizienten k_0 im gewählten Beispiel bei ausreichender Abstandsgeschwindigkeit ($v_x > 2,5$ m/h) größer als die bei einer intensiven An-

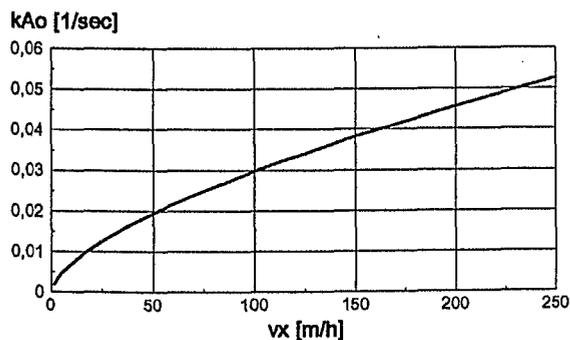


Abb. 4.44: Abhängigkeit vom Stoffübergangskoeffizienten $kA_0 \cong \lambda$ bei Anwesenheit von Phase von der Abstandsgeschwindigkeit (vor dem Erreichen der Sättigungslänge).

wendung der mechanischen Bodenbearbeitung im Fall einer diffusionskontrollierten Schadstofffreisetzung (vgl. Tab. 4.24). Es ist anzunehmen, daß die Anwendung der mechanischen Bodenbearbeitung durch die Vergrößerung der Kontaktfläche organische Phase/Luft zu einer Erhöhung der Freisetzungsraten führt. Diese hohen Freisetzungsraten finden jedoch nur auf einer kurzen Wegstrecke, vor dem Erreichen der Sättigungslänge, statt. Die Weiterentwicklung eines effizienten Werkzeugs zur mechanischen Bodenbearbeitung beinhaltet deshalb die Forderung nach einer möglichst kurzen Wegstrecke zwischen dem Ort der Schadstofffreisetzung und der Entfernung der Schadstoffe aus dem Untergrund, auf der hohe Fließgeschwindigkeiten zu erzielen sind. Diese Anforderung könnte durch die Konstruktion von Injektions- und Entnahmeöffnungen direkt am Bodenbearbeitungswerkzeug erfüllt werden (TEUTSCH *et al.*, 1997). Bei der Durchführung der mechanischen Bodenbearbeitung mit einem derart gestaltetem Werkzeug ist beim Vorhandensein von Phase aufgrund der raschen Auflösung nicht mit einer Verlängerung der Sanierungsdauer zu rechnen. Die Sanierungsdauer wird vielmehr durch die bei der mechanischen Bodenbearbeitung erzielte Aggregatgröße limitiert (vgl. Kapitel 4.5.4).

4.6.2 Diffusionsvorgänge im Porenraum

In der ungesättigten Zone findet die Diffusion in den Aggregaten sowohl im wasser- als auch im luftgefüllten Porenraum statt.

WEST *et al.* (1995) stellten in Laborversuchen zur mechanischen Bodenbearbeitung ebenfalls eine diffusionskontrollierte Abnahme der Schadstoffgehalte im Boden fest. Die Desorptionsrate wird aber nach deren Ansicht durch die molekulare Diffusion in der Bodenluft (Intraaggregatporosität) der entstandenen Aggregate kontrolliert, obwohl der luftgefüllte Porenanteil nur 10 % beträgt und somit die Luft in bindigen Böden nur in einzelnen voneinander isolierten Poren vorkommen kann (vgl. Kapitel 4.2). Zudem erscheint der luftgefüllte Intraaggregatporenanteil von 10 % in Anbetracht dessen, daß ein sehr ähnlicher bindiger Bodentyp bezüglich Kornzusammenset-

zung und Wassergehalt wie in den eigenen Versuchen verwendet wurde, mindestens um den Faktor 2 zu hoch. Die Autoren nehmen weiterhin im Gegensatz zu den Ergebnissen dieser Arbeit an, daß die nach Ende des Dauerversuchs zur mechanischen Bodenbearbeitung vorliegenden Aggregatgrößen die Schadstofffreisetzung bestimmen. Der bei WEST *et al.* (1995) auftretende scheinbare Diffusionskoeffizient der luftgefüllten Poren ist für TCE bei $n_{air} = 0,1$ ca. um den Faktor 113 größer als der scheinbare Diffusionskoeffizient der im Porenwasser auftreten würde. Bei der Berechnung der Aggregatgrößen aus der ermittelten Diffusionsratenkonstanten mit dem Diffusionskoeffizient in den luftgefüllten Poren ergibt sich daher bei WEST *et al.* (1995) ein um den Faktor 10,6 größerer Aggregatradius als er bei der Berechnung der Aggregatgrößen aus dem Diffusionskoeffizient im Porenwasser auftreten würde.

Unter der Annahme, daß auch bei WEST *et al.* (1995) von einer Diffusion der Schadstoffe im wassergefüllten Porenraum ausgegangen werden kann, tritt auch bei diesen Autoren eine Diskrepanz zwischen den berechneten und den beobachteten Aggregatradien bei der dauernden Anwendung der mechanischen Bodenbearbeitung auf.

Der scheinbare Diffusionskoeffizient D_a für PCE im luftgefüllten Porenraum des in den Versuchen verwendeten PCE-kontaminierten Bodenmaterials errechnet sich nach Gl. (2-5) mit den in Tab. 4.28 angegebenen Parametern zu $2,07 \times 10^{-6}$ cm²/sec.

Der scheinbare Diffusionskoeffizient D_a in den luftgefüllten Poren ist mit den oben angegebenen Parametern ca. um den Faktor 5 größer als

Tab. 4.28: verwendete Parameter zur Abschätzung von D_a (PCE) im luftgefüllten Porenraum.

D_{air} bei 18 °C (Gl. 2-27)	[cm ² /sec]	0,0765
n_{gesamt} vgl. Tab. 4.5	[-]	0,44
ρ	[kg/L]	1,51
$\log K_{OC}^a$	[-]	2,6±0,22
n_{air} vgl. Tab. 4.5	[-]	0,04
ρ	[kg/L]	1,51
H^a (20°C)	[-]	0,38
C_{org}	[%]	0,5
D_a	[cm ² /sec]	$2,07 \times 10^{-6}$

^a NIRMALAKHANDAN (1988) bei 20 °C.

der scheinbare Diffusionskoeffizient im Porenwasser. Bei der Berechnung der Aggregatgrößen aus der ermittelten Diffusionsratenkonstanten mit dem scheinbaren Diffusionskoeffizient in den luftgefüllten Poren würde sich daher bei den durchgeführten Versuchen ein um den Faktor 2,2 größerer Aggregatradius als bei der Berechnung des scheinbaren Diffusionskoeffizienten in den wassergefüllten Poren ergeben.

4.6.3 Auswirkungen der Temperatur auf die scheinbaren Diffusionskoeffizienten

Neben dem durch die mechanische Bodenbearbeitung erzielten Aggregatradius a wird die Schadstoffabnahme im Boden vom scheinbaren Diffusionskoeffizienten D_a bestimmt. D_a ist neben den physikalisch-chemischen Eigenschaften der diffundierenden Verbindung und den physikalisch-chemischen Eigenschaften des Bodens auch von der Temperatur abhängig. Um die temperaturbedingten Auswirkungen auf den scheinbaren Diffusionskoeffizienten richtig abzuschätzen, muß berücksichtigt werden, daß sich die Temperatur mehrfach auf den Diffusionskoeffizienten auswirkt. Die Temperatur wirkt sich sowohl auf den freien Diffusionskoeffizienten in Wasser bzw. Luft aus, als auch auf die Sorptionskapazität des Bodens, welche unter gesättigten und ungesättigten Bedingungen unterschiedlich definiert ist (vgl. Kapitel 2). Die nachfolgenden Abschätzungen des Temperatureinflusses gehen vereinfacht von einer Abnahme des K_d -Wertes von 20 % bei einer Temperaturerhöhung um 10 °C aus (vgl. Kapitel 2). Die Auswirkungen der Temperatur auf die Henry-Konstante wurden mit Gl. (2-22) abgeschätzt.

Die Auswirkungen einer Temperaturerhöhung unter gesättigten Bedingungen wurden für drei sich in ihrem K_{OC} -Wert insgesamt ca. um den Faktor 10 unterscheidenden Verbindungen (Benzol, PCE, EB) berechnet (Abb. 4.45). Die in die Berechnung der scheinbaren Diffusionskoeffizienten eingehenden Bodenparameter repräsentieren das in den Versuchen verwendete Bodenmaterial (Tab. 4.29).

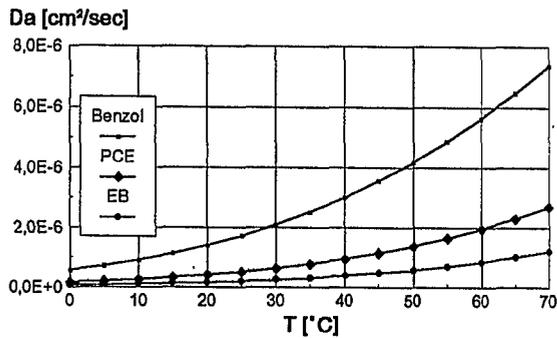


Abb. 4.45: Abhängigkeit des scheinbaren Diffusionskoeffizienten D_a in Wasser für Benzol, PCE und EB von der Temperatur.

Tab. 4.29: Verwendete Bodenparameter zur Berechnung der scheinbaren Diffusionskoeffizienten im wassererfüllten Porenraum.

	Benzol	PCE	EB
$\log K_{oc}$ bei 20°C [L/kg]	2,13	2,59	3,15
f_{oc} [-]	0,005	0,005	0,005
ρ [kg/L]	1,51	1,51	1,51
n [-]	0,44	0,44	0,44
D_a Änderung (D_a 70 °C / D_a 0 °C) um Faktor [-]	13,4	17,9	21,3

Wie aus Abb. 4.45 ersichtlich, werden die verschiedenen Verbindungen in unterschiedlichem Maße von einer Temperaturerhöhung beeinflusst.

In Abb. 4.46 ist die relative Zunahme der scheinbaren Diffusionskoeffizienten (bezogen auf den scheinbaren Diffusionskoeffizienten bei 0 °C) dargestellt. Aus Abb. 4.46 ist ersichtlich, daß sich zwischen 0 °C und ca. 30 °C eine Temperaturerhöhung bei allen drei Verbindungen gleichermaßen auf den scheinbaren Diffusionskoeffizienten auswirkt. Erst bei Temperaturen über 30 °C kommt es zu einer unterschiedlichen starken Zunahme des scheinbaren Diffusionskoeffizienten.

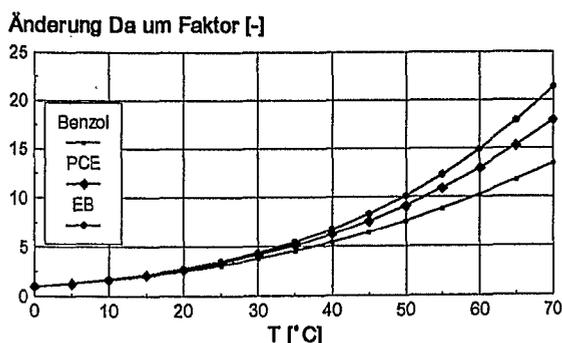


Abb. 4.46: Relative Zunahme von D_a (Wasser) mit steigender Temperatur.

Tab. 4.30: Verwendete Bodenparameter zur Berechnung der scheinbaren Diffusionskoeffizienten im luftgefüllten Porenraum.

	Benzol	PCE	EB
$\log K_{oc}$ [L/kg], 20°C	2,13	2,59	3,15
f_{oc} [-]	0,005	0,005	0,005
ρ [kg/L]	1,51	1,51	1,51
n_{air} [-]	0,04	0,04	0,04
n_w [-]	0,4	0,4	0,4
H [-], 25°C *	0,222	0,501	0,355
B [K]	3816	4918	5000
D_a Änderung (D_a (0°C) / D_a (70°C) um Faktor [-]	60,8	172,7	226,2

* alle Henry-Konstanten für 25 °C gemessen von NIRMALAKHANDAN (1988).

Die Auswirkungen einer Temperaturerhöhung wurden ebenfalls für ungesättigte Bedingungen, unter der Annahme daß die Schadstofffreisetzung von der Diffusion im luftgefüllten Porenraum dominiert wird, für die drei o.g. Verbindungen berechnet (Abb. 4.47). Die in die Berechnung der scheinbaren Diffusionskoeffizienten eingehenden Bodenparameter repräsentieren wiederum das in den Versuchen verwendete Bodenmaterial (Tab. 4.30).

Wie aus Abb. 4.47 ersichtlich ist werden die verschiedenen Verbindungen wieder in unterschiedlichem Maße von einer Temperaturerhöhung beeinflusst. Insgesamt können mit den in Tab. 4.30 aufgeführten Parametern vor allem bei höheren Temperaturen deutlich größere scheinbare Diffusionskoeffizienten erreicht werden als unter gesättigten Bedingungen. Die relative Zunahme der scheinbaren Diffusionskoeffizienten (bezogen auf den scheinbaren Diffusionskoeffizienten bei 0 °C) ist in Abb. 4.48 dargestellt.

Wieder wirkt sich von 0 °C bis ca. 30 °C eine

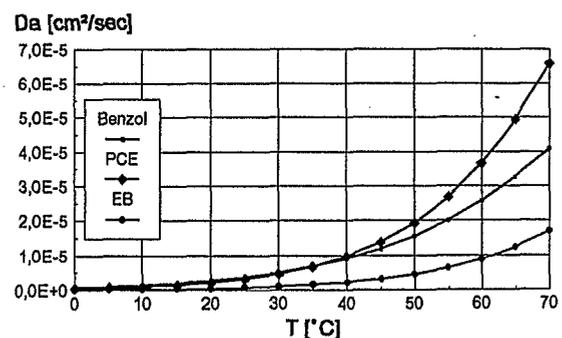


Abb. 4.47: Abhängigkeit des scheinbaren Diffusionskoeffizienten D_a (Luft) für Benzol, PCE und EB von der Temperatur.

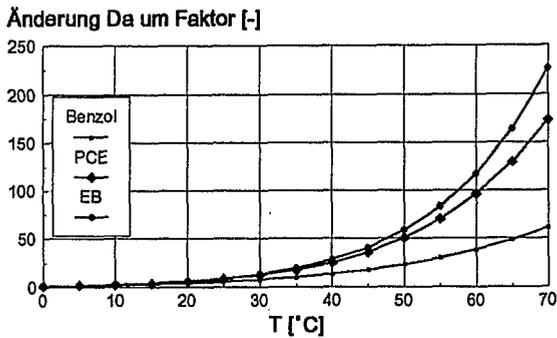


Abb. 4.48: Relative Zunahme von D_a (Luft) mit steigender Temperatur.

Temperaturerhöhung für alle drei Verbindungen in etwa gleichermaßen auf den scheinbaren Diffusionskoeffizienten aus (vgl. Abb. 4.46). Bei Temperaturerhöhungen auf über 30 °C kommt es zu einer sehr viel größeren Zunahme des scheinbaren Diffusionskoeffizienten als in der vorigen Betrachtung (vgl. Abb. 4.45 und Abb. 4.46). Dieser Effekt kommt durch die Miteinbeziehung der temperaturabhängigen Henry-Konstante in den Kapazitätsfaktor zustande.

Die Frage ob die Diffusion im Boden im wasser- oder luftgefüllten Porenraum stattfindet, hat bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Bodenverhältnissen aufgrund des geringen Anteils von luftgefüllten Poren bei niederen Temperaturen bis ca. 20 °C keine große Bedeutung. Die scheinbaren Diffusionskoeffizienten können sich jedoch bei hohen Temperaturen (ca. 70 °C) bis zu einem Faktor 25 unterscheiden (Abb. 4.49).

Die Abhängigkeit der scheinbaren Diffusionskoeffizienten von der Temperatur wird auch durch die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Bodens beeinflusst. Grundsätzlich

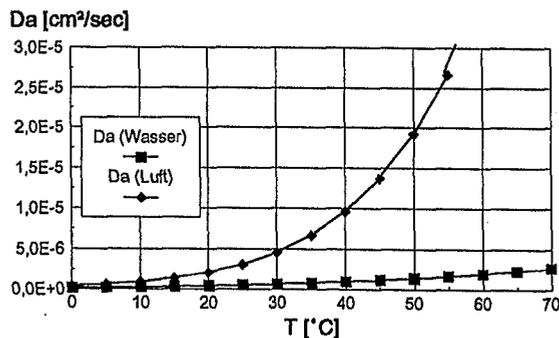


Abb. 4.49: D_a für Wasser und Luft (PCE) in Abhängigkeit der Temperatur (Parameter aus Tab. 4.26 und Tab. 4.27).

nehmen die scheinbaren Diffusionskoeffizienten mit abnehmender Porosität, zunehmendem Gehalt an organischem Kohlenstoff (f_{oc}) und zunehmendem K_{oc} ab. Bei einer gleichgerichteten Entwicklung der physikalisch-chemischen Eigenschaften des Bodens dahingehend, daß eine Abnahme der scheinbaren Diffusionskoeffizienten unter gesättigten Bedingungen zu beobachten ist, nimmt die Sensitivität der scheinbaren Diffusionskoeffizienten gegenüber Temperaturerhöhungen (D_a bei 70 °C/ D_a bei 0 °C) zu (Tab. 4.31).

In der ungesättigten Zone nehmen die scheinbaren Diffusionskoeffizienten außer durch die oben genannten Parameter auch bei einer Verringerung der luftgefüllten Porosität ab. Die Sensitivität der scheinbaren Diffusionskoeffizienten gegenüber Temperaturerhöhungen (D_a bei 70 °C/ D_a bei 0 °C) nimmt unter ungesättigten Bedingungen, analog zu den gesättigten Bedingungen, bei einer gleichgerichteten Entwicklung der physikalisch-chemischen Eigenschaften des Bodens hin auf abnehmende scheinbare Diffusionskoeffizienten, zu (Tab. 4.32).

Bei der Kenntnis des Einflusses der Temperatur auf die scheinbaren Diffusionskoeffizienten läßt sich z. B. abschätzen, inwiefern eine durch die mechanische Bodenbearbeitung ungenügend stattgefundene Aggregation durch eine Temperaturerhöhung des Bodens, z.B.

Tab. 4.31: Einfluß der physikalisch-chemischen Eigenschaften des Bodens auf die temperaturbedingten Änderungen (D_a 70 °C/ D_a 0 °C) der scheinbaren Diffusionskoeffizienten (gesättigte Bedingungen).

n [-]	ρ [kg/L]	f_{oc} [-]	D_a 70 °C/ D_a 0 °C [-]		
			Benzol	PCE	EB
0,35	1,76	0,05	21,5	22,5	23,0
0,44	1,51	0,005	13,4	17,9	21,3
0,50	1,35	0,0005	6,7	8,5	13,1

Tab. 4.32: Einfluß der physikalisch-chemischen Eigenschaften des Bodens auf die temperaturbedingten Änderungen (D_a 70 °C/ D_a 0 °C) der scheinbaren Diffusionskoeffizienten (ungesättigte Bedingungen).

n [-]	n_{dir} [-]	f_{oc} [-]	D_a 70 °C/ D_a 0 °C [-]		
			Benzol	PCE	EB
0,35	0,02	0,05	101,6	239,6	249,7
0,44	0,04	0,005	60,8	172,7	226,2
0,50	0,15	0,0005	22,7	40,2	92,1

durch erwärmte injizierte Luft, ausgeglichen werden kann.

Wie die vorherigen Ausführungen zeigten, müssen bei dieser Fragestellung die jeweiligen Boden- und Schadstoffparameter berücksichtigt werden. Im gesättigten Bereich wurden die in Tab. 4.29 aufgeführten Parameter zur Berechnung der Temperatureffekte herangezogen.

Bei der durch die Diffusion im Porenwasser kontrollierten Freisetzung von Benzol könnte bei einer Bodentemperatur von 10 °C eine Verdopplung des Aggregatradius durch eine Temperaturerhöhung um $\Delta T = 35$ °C kompensiert werden, um die gleiche Freisetzungsrates zu erhalten (Abb. 4.50). Bei höheren Bodentemperaturen wäre ein größeres ΔT notwendig um eine Verdopplung der Aggregatradien zu kompensieren (vgl. Abb. 4.50).

Bei der durch die Diffusion im Porenwasser kontrollierten Freisetzung von Ethyl-Benzol sind deutlich niedrigere ΔT notwendig um eine Verdopplung der Aggregatradien zu kompensieren (Abb. 4.51). Dies liegt in dem größeren Anstieg des scheinbaren Diffusionskoeffizienten bei zunehmender Temperatur (vor allem ab ca. 30 °C) von Ethyl-Benzol gegenüber Benzol begründet (vgl. Abb. 4.46). Bei niederen Temperaturen ($T < 30$ °C) unterscheidet sich in Abb. 4.46 der Anstieg der scheinbaren Diffusionskoeffizienten der beiden Verbindungen bei zunehmender Temperatur kaum. Daher treten bei niedrigeren Temperaturen für Benzol und Ethyl-Benzol ähnliche ΔT auf.

Im ungesättigten Bereich wurden die in Tab. 4.30 aufgeführten Parameter zur Berechnung der Temperatureffekte herangezogen. Bei der

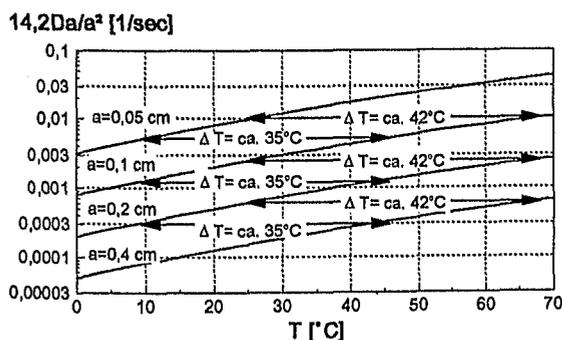


Abb. 4.50: Freisetzungsrates von Benzol bei einer durch die Diffusion im Porenwasser kontrollierten Freisetzung.

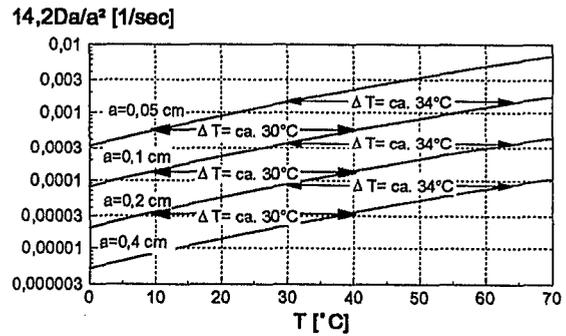


Abb. 4.51: Freisetzungsrates von Ethyl-Benzol bei einer durch die Diffusion im Porenwasser kontrollierten Freisetzung.

durch die Diffusion im luftgefüllten Porenraum kontrollierten Freisetzung von Benzol sind deutlich niedrigere ΔT notwendig, um eine Verdopplung der Aggregatradien zu kompensieren (Abb. 4.52) als dies bei der durch die Diffusion im Porenwasser kontrollierten Freisetzung der Fall war. Dies ist in dem größeren Anstieg der scheinbaren Diffusionskoeffizienten bei zunehmender Temperatur in der ungesättigten Zone begründet (vgl. Abb. 4.49).

Die noch geringeren ΔT , die im Fall der von der Diffusion im luftgefüllten Porenraum kontrollierten Freisetzung von Ethyl-Benzol auftreten (Abb. 4.53), resultieren wieder aus dem größeren Anstieg des scheinbaren Diffusionskoeffizienten bei zunehmender Temperatur von Ethyl-Benzol gegenüber Benzol.

Aus den betrachteten Beispielen wird ersichtlich, daß die Auswirkungen einer Temperaturerhöhung am bedeutsamsten für Verbindungen mit einer hohen Sorptionsneigung (hoher K_{ow} , bzw. K_{oc}) und bei Böden mit hohem Sorptionsvermögen, d.h. hohem C_{org} -Gehalt und geringer Porosität ist. Bei der durch die Diffusion im Porenwasser kontrollierten

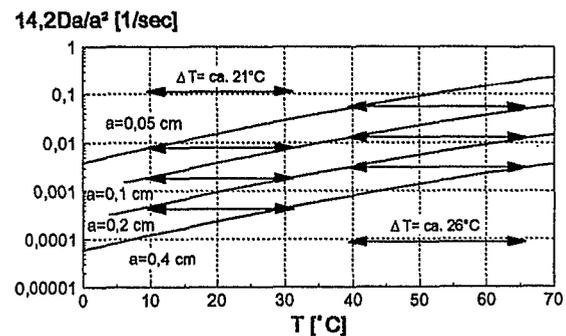


Abb. 4.52: Freisetzungsrates von Benzol bei einer durch die Diffusion im luftgefüllten Porenraum kontrollierten Freisetzung.

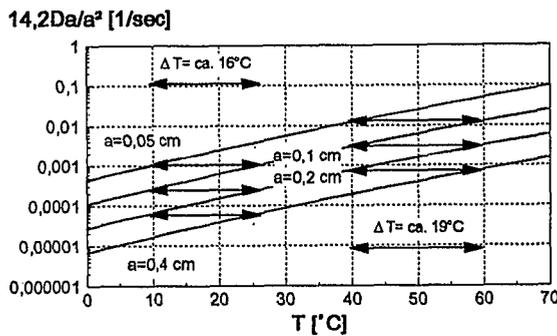


Abb. 4.53: Freisetzungsraten von Ethyl-Benzol bei einer durch die Diffusion im luftgefüllten Porenraum kontrollierten Freisetzung.

Schadstofffreisetzung, bei der die geringsten Schadstofffreisetzungsraten auftreten, sind die Auswirkungen einer Temperaturerhöhung auf die Schadstofffreisetzungsraten jedoch nicht so ausgeprägt wie dies bei der durch die Diffusion im luftgefüllten Porenraum kontrollierten Schadstofffreisetzung der Fall ist.

Aus den betrachteten Beispielen wird weiterhin ersichtlich, daß eine bei der mechanischen Bodenbearbeitung nur ungenügend stattgefunden Desaggregation nicht unbeschränkt durch eine Temperaturerhöhung ausgeglichen werden kann. Im günstigsten Fall kann in der gesättigten Zone eine Vergrößerung der Aggregatradien um den Faktor 4 und in der ungesättigten Zone um den Faktor 8 durch eine Temperaturerhöhung (bis maximal 70 °C) ausgeglichen werden. Diese Abschätzungen gelten jedoch nur unter der Annahme, daß das Bodenmaterial die jeweilige Temperatur vollständig angenommen hat (Gleichgewichtsbedingungen). Diese Annahme wird um so wahrscheinlicher je kleinere Aggregate durch die mechanische Bodenbearbeitung geschaffen wurden.

4.6.4 Umsetzung der Laborergebnisse in die Praxis

Die Ergebnisse der Versuche zur mechanischen Bodenbearbeitung mit den Kleinsäulen im BTEX-Fall zeigen, daß im Fall des Auftretens von residualer Phase in Bodenproben die Sanierungsdauer letztendlich durch die diffusionskontrollierte Freisetzung limitiert wird. So konnte eine Bodenprobe mit der Ratenkonstanten 0,008 1/sec innerhalb von 5 Minuten auf $M/M_0 < 0,1$ abgereinigt werden, während

eine Bodenprobe mit diffusionskontrollierter Freisetzung ($D_a/a^2 = 10^{-4}$ 1/sec) erst nach einer 40 minütigen Anwendung der mechanischen Bodenbearbeitung auf den selben Sanierungsgrad abgereinigt werden konnte (vgl. Abb. 4.40).

Da die Parameter welche unter Feldbedingungen die Schadstoffabnahme im Boden durch die molekulare Diffusion und damit auch die Auswirkungen der mechanischen Bodenbearbeitung bestimmen, aufgrund ihrer großen Streubreite nur näherungsweise abzuschätzen sind, läßt sich die Schadstoffabnahme, wie von WEST *et al.* (1995) vorgeschlagen, auch durch den einfachen Ansatz einer Exponentialfunktion mit der Ratenkonstanten erster Ordnung $\lambda = 14,2D_a/a^2$ beschreiben. Durch die Beziehung der Ratenkonstanten erster Ordnung λ zur Diffusionsratenkonstanten D_a/a^2 läßt sich die Ratenkonstante erster Ordnung λ aus den grundlegenden Parametern welche in die Diffusionsratenkonstante eingehen für verschiedene Böden abschätzen. Da in der ungesättigten Zone die Diffusion in den Aggregaten sowohl im wassergefüllten als auch im luftgefüllten Porenraum stattfinden kann, gilt es zwei Fälle zu unterscheiden.

1. Bei der Diffusion im wassergesättigten Porenraum kann die Ratenkonstante erster Ordnung λ durch folgende grundlegende Parameter abgeschätzt werden:

$$\lambda = 14,2 \frac{D_{aq} n_e^2}{(n + K_d \rho) a^2} \quad [4-22]$$

2. Bei der Diffusion im luftgefüllten Porenraum kann die Ratenkonstante erster Ordnung λ entsprechend abgeschätzt werden:

$$\lambda = 14,2 \frac{D_{air} n_{air}^{3,1}}{\left(n_{air} + \frac{n_w}{H} + \frac{K_d \rho}{H} \right) n^2 a^2} \quad [4-23]$$

Wichtig für die Anwendbarkeit der mechanischen Bodenbearbeitung ist es einen Sanierungszeitraum zu erreichen der ökonomisch realisierbar ist. Als Sanierungsziel wurde angenommen, daß $M/M_0 < 0,1$ (M : Schadstoffmasse nach Beendigung der Sanierung), d.h. eine

Sanierungseffizienz > 90% erreicht werden muß. Durch die oben aufgezeigten Zusammenhänge läßt sich, sofern die erforderlichen Parameter bekannt sind, für jede Verbindung und jeden Boden ein maximal möglicher Aggregatradius angeben, der durch die Anwendung der mechanischen Bodenbearbeitung erzielt werden muß, um in ökonomisch realisierbare Sanierungszeiträume zu gelangen. Dieser Zeitraum liegt in Abhängigkeit der Kosten, die z.B. bei off site-Verfahren bzw. Deponierung des kontaminierten Materials auftreten, bei der Durchführung der mechanischen Bodenbearbeitung mit Verfahren des Spezialtiefbaus, zur Zeit bei ca. einer Stunde (TEUTSCH *et al.*, 1997). Der Standort bzw. der behandelte Bereich sollte daher innerhalb einer Stunde abgereinigt werden können.

Die Abschätzung des maximal möglichen Aggregatradius a für einen bestimmten Behandlungszeitraum t in Abhängigkeit vom erzielten Sanierungsgrad M/M_0 läßt sich ausgehend von Gl. (4-21) mit Gl. (4-24) durchführen:

$$a = \sqrt{\frac{-14,2D_a \times t}{\ln M / M_0}} \quad [4-24]$$

Die maximal möglichen Aggregatradien a um diesen Sanierungszeitraum zu erreichen, wurden anhand von vier Beispielen mit den in Tab. 4.33 aufgeführten Parametern abgeschätzt. Zusätzlich zu den z.T. stark variierenden Boden- und Schadstoffeigenschaften wurden auch noch die Auswirkungen von verschiedenen Temperaturen im Untergrund auf die zu erzielenden maximal möglichen Aggregatradien berücksichtigt. Die Auswirkungen der Temperatur auf die maximal möglichen Aggregatradien können bei Verfahrensvarianten wie z.B. einer thermisch unterstützten mechanisch Bodenbearbeitung oder aber bei jahreszeitlich bedingten Temperaturschwankungen bedeutsam werden.

Man erkennt die großen Unterschiede der abgeschätzten maximal möglichen Aggregatradien, die auf die unterschiedlichen Temperaturen, Boden- und Schadstoffeigenschaften zurückzuführen sind. Im Fall von Benzol wurde von einer Diffusion der Schadstoffe im luftgefüllten Porenraum der Aggregate (n_{air}) ausge-

Tab. 4.33: Abgeschätzte maximale Aggregatradien bei unterschiedlichen Temperaturen, Boden- und Schadstoffeigenschaften, die erreicht werden müssen um 90% der Schadstoffe in einer Stunde Behandlungszeit zu entfernen.

	Benzol	PCE	EB	EB
$\log K_{oc}$ [L/kg]	2,13	2,59	3,15	3,15
f_{oc} [-]	0,0005	0,005	0,01	0,01
n [-]	0,48	0,44	0,38	0,38
n_{air} [-]	0,15	-	-	-
T [°C]	10	10	10	50
D_a [cm ² /sec]	2,44 $\times 10^{-4}$	3,3 $\times 10^{-7}$	3,3 $\times 10^{-8}$	2,0 $\times 10^{-7}$
a [cm]	□2	□0,1	□0,02	□0,07

gangen was zu einem deutlich größeren scheinbaren Diffusionskoeffizienten D_a führt. Die gewählten Beispiele stellen hinsichtlich der Werte der scheinbaren Diffusionskoeffizienten D_a , die in der ungesättigten Zone bei leichtflüchtigen Schadstoffen auftreten können, Extreme dar. Die ermittelte maximal mögliche Aggregatgröße für Benzol wäre in manchen Fällen schon durch das im Boden vorliegende Makrogefüge gegeben, so daß zur Sanierung dieses hypothetischen Schadenfalls die Installation einer herkömmlichen Bodenluftabsaugung ausreichen würde und somit der Einsatz der mechanischen Bodenbearbeitung nicht notwendig wäre. Der ermittelte maximal möglichen Aggregatradius bei Beispiel 3 (Ethyl-Benzol) beträgt bei einer Bodentemperatur von 10 °C nur ca. 0,2 mm und wird wohl bei der großmaßstäblichen Anwendung der mechanisch-pneumatischen Bodenbearbeitung nur schwer zu realisieren sein, so daß bei solch ungünstigen Voraussetzungen auf den Einsatz der mechanischen Bodenbearbeitung entweder verzichtet werden muß oder längere Behandlungszeiten in Kauf genommen werden müssen. Für diesen ungünstigen Fall wurde die Auswirkung einer Temperaturerhöhung während der Behandlungszeit auf den maximal möglichen Aggregatradius abgeschätzt. Der notwendige Aggregatradius von 0,2 mm bei 10 °C kann bei einer Temperaturerhöhung um 40 °C auf ca. 0,7 mm gesteigert werden. Der ermittelte maximal möglichen Aggregatradius für PCE wurde mit 10 mm bestimmt. Diese Aggregatgröße sollte das bei der großmaßstäblichen Anwendung der mechanischen Bodenbearbeitung eingesetzte Gerät bewerkstelligen können.

In Abb. 4.54 ist die Schadstoffabnahme im Boden (M/M_0) nach Gl. (4-20) für die in Tab. 4.33 angegebenen Parameter dargestellt. Der Verlauf der Schadstoffabnahme gilt für alle vier in Tab. 4.33 aufgeführten Beispiele.

Arbeitsgespräche mit Fachleuten aus dem Spezialtiefbau ließen erkennen, daß eine rein mechanische Zerkleinerung des Untergrundes aus wirtschaftlichen Gründen (zu hohes Drehmoment, d.h. zu große Bohrwerkzeuge) nicht durchzuführen ist. Diese Überlegungen führten dazu, daß zur Weiterentwicklung des mechanischen Bodenbearbeitungswerkzeugs zusätzliche Preßluftöffnungen angebracht werden müssen (mechanisch-pneumatisches Verfahren) (TEUTSCH *et al.*, 1997) (Abb. 4.55). Die mit hohem Druck austretende Preßluft bewirkt eine Desaggregation des bindigen Bodens und damit auch eine Herabsetzung des Drehmoments. Die austretende Preßluft entspannt sich während der Ausbreitung im Boden, was mit einer entsprechenden Abkühlung der Luft und durch Wärmeaustausch auch des Bodens verbunden ist. Eine theoretische Betrachtung der Temperaturverhältnisse beim Auflockern des Bodens durch Druckluft zeigte, daß bei der Verwendung von handelsüblichen Kompressoranlagen je nach den gegebenen Randbedingungen und Eingabeparametern mit Bodentemperaturen von 0°C bis 8°C gerechnet werden kann (DEDEGIL & WEBER, 1996). Unter der Annahme, daß durch Preßluftinjektionen die Bodentemperatur von 10°C - 12°C (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL, 1984) auf 5°C absinkt, was auch bei einer oberflächennahen Bodenbearbeitung im Winter vorkommen kann, verkleinern sich die notwendigen Mindestaggregatradien um 10% - 15%. Die Durchführung der mechanischen Bodenbearbeitung mittels Preßluft bzw. im Winter beeinträchtigt

daher das Verfahren nur unwesentlich.

Durch die Verwendung von beheizten Druckbehältern (Kompressoren) könnten sowohl die Bodentemperaturen als auch die mechanische Wirkung durch Erhöhung des Luftdrucks erhöht werden. Auch unter diesem Aspekt ist eine Betrachtung der Temperatureffekte notwendig und sinnvoll.

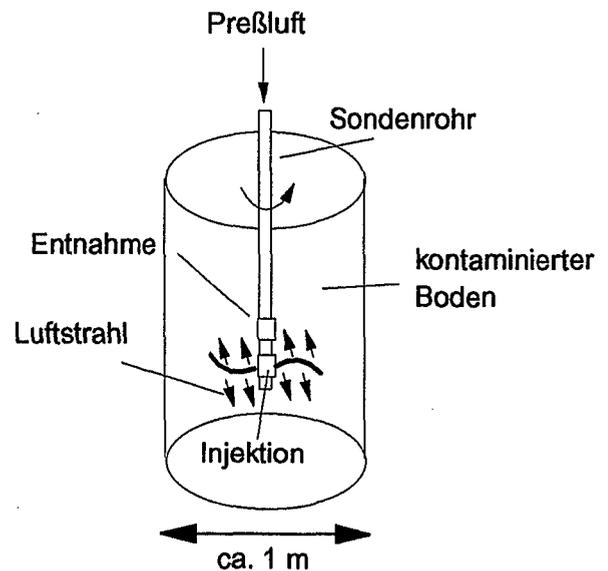


Abb. 4.55: Schematische Darstellung der mechanisch-pneumatischen Bodenbearbeitung.

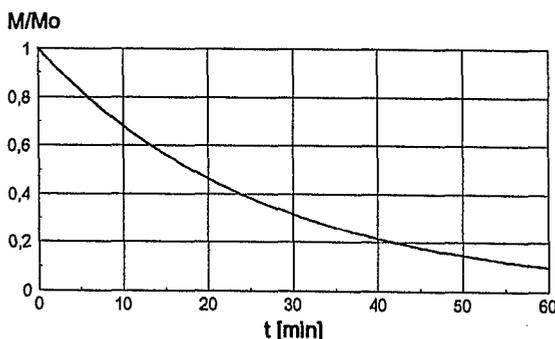


Abb. 4.54: Schadstoffabnahme im Boden M/M_0 für die vier Beispiele von Tab. 4.33.

4.7 Auswirkungen der mechanischen Bodenbearbeitung auf die diffusionskontrollierte Freisetzung im gesättigten Bereich

Die Auswirkungen der mechanischen Bodenbearbeitung auf die diffusionskontrollierte Freisetzung aus impermeablen Bereichen in der gesättigten Zone wurde anhand von Kleinsäulenversuchen mit künstlich geschüttetem Quarzsand und darin eingebauten kugeligen mit Kalium-Jodid (KJ) versetzten Auelehmkörpern untersucht (vgl. Kapitel 3.1). Diese Säulenversuche waren Gegenstand einer Diplomarbeit (LEMP, 1996) in der sich Einzelheiten zum Versuchsaufbau, Versuchsdurchführung und Versuchsauswertung finden. Auf die Ergebnisse der Versuche konnte im Rahmen dieser Arbeit zurückgegriffen werden.

Bei diesen Versuchen wurde zunächst vor Anwendung der mechanischen Bodenbearbeitung geprüft, ob das Konzept der diffusionskontrollierten Freisetzung in dem untersuchten System die beobachteten KJ-Konzentrationen im Eluat beschreiben kann. Der diffusive Fluß aus den Aggregaten heraus läßt sich durch die Kurzzeitapproximation von Gl. (2-4) für $D_a t/a^2 < 0,15$ bestimmen. Unter Einbeziehung der im Versuch auftretenden Durchflußmenge pro Zeit Q ergibt sich die Konzentrationen im Eluat C mit:

$$C = \frac{F}{Q} = \frac{3M_{eq} \left(\sqrt{\frac{D_a}{\pi a^2 t}} - \frac{D_a}{a^2} \right)}{Q} \quad [4-25]$$

Da KJ als nichtreaktive Verbindung angesehen werden kann, reduziert sich der scheinbare Diffusionskoeffizient D_a in diesem Fall auf den Porendiffusionskoeffizienten D_p ($D_p \cong D_{aq} n$).

Bei den durchgeführten Versuchen waren vor der mechanischen Bodenbearbeitung alle in Gl. (4-25) eingehenden Parameter bekannt (LEMP, 1996). Abb. 4.56 zeigt beispielhaft an Säule 1 die gemessenen KJ-Konzentrationen im Eluat

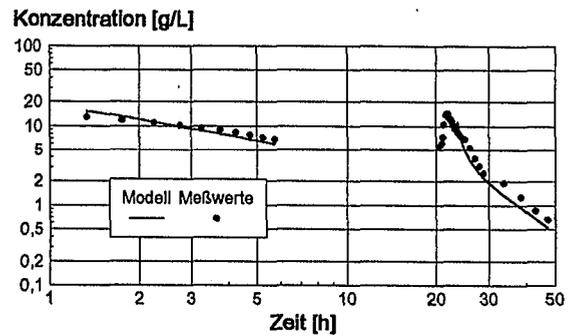


Abb. 4.56: Gemessene und modellierte Konzentrationen der künstlich befüllten Säule 1 mit definierten Aggregaten.

und die anhand von Gl. (4-25) prognostizierten Konzentrationen.

Die Unterbrechung der Meßwertreihe kam durch einen mehrstündigen Stillstand der Elution zustande. Nach dem Neustart wurde zunächst ein Anstieg der Konzentrationen beobachtet, der darauf beruht, daß während der Stillstandszeit aus den Aggregaten herausdiffundierendes KJ erst nachdem das über den Aggregaten vorhandene gering konzentrierte Wasser ausgetauscht war im Eluat auftrat (näheres siehe LEMP, 1996). Wie Abb. 4.56 zu entnehmen ist, ergab die reine Vorwärtsmodellierung nach Gl. (4-25) eine gute Anpassung an die Meßreihe. Der gewählte Modellansatz war daher ohne variable Fittingparameter für diese Versuche gültig.

Durch den Einsatz der mechanischen Bodenbearbeitung erfolgte eine Veränderung der vorher klar definierten Aggregatradien der impermeablen Bereiche. In dem System war nun die in Folge der mechanischen Bodenbearbeitung entstandene effektive Aggregatgröße der einzige unbekannte Parameter. Die Modellierung dieser Säulenversuche ließ sich jedoch unter der Annahme einer einzigen neu entstandenen Aggregatgröße nicht befriedigend durchführen. Die Modellierung wurde durch die Ausbildung unterschiedlich großer gering permeabler Zonen erschwert. Durch die Erweiterung von Gl. (4-25) in der Weise, daß eine Aufteilung der KJ-Masse auf zwei unterschiedliche Aggregatgrößen ermöglicht wurde (Gl. 4-26), ließ sich die Konzentrationsentwicklung, beispielhaft durchgeführt bei Säule 2, zufriedenstellend nachmodellieren (Abb. 4.57).

$$C = \frac{3M_{eq} \left[X_1 \left(\sqrt{\frac{D_a}{\pi a_1^2 t}} - \frac{D_a}{a_1^2} \right) + X_2 \left(\sqrt{\frac{D_a}{\pi a_2^2 t}} - \frac{D_a}{a_2^2} \right) \right]}{Q} \quad [4-26]$$

X_1 : Anteil der KJ-Masse in kleinen Aggregaten [-]
 $X_2 = (1 - X_1)$: Anteil der KJ-Masse in großen Aggregaten [-]

Im Gegensatz zu Säule 1 erfolgte beim Neustart der Säule 2 kein Ansteigen der Eluatkonzentration. Aufgrund der mechanischen Durchmischung in Säule 2 wurde das KJ-haltige Lehmmaterial über das gesamte Säulenvolumen verteilt und konnte überall gleichmäßig KJ freigesetzt werden. In Tab. 4.34 sind die in die Vorwärtsmodellierung eingehenden Aggregatradien der künstlich befüllten Säulen sowie die aus der Modellierung der Säulenversuche nach der mechanischen Bodenbearbeitung als Fittingparameter erhaltenen Aggregatradien bzw. die effektiven Diffusionsstrecken und die Verteilung der KJ-Masse auf die Aggregate zusammengestellt.

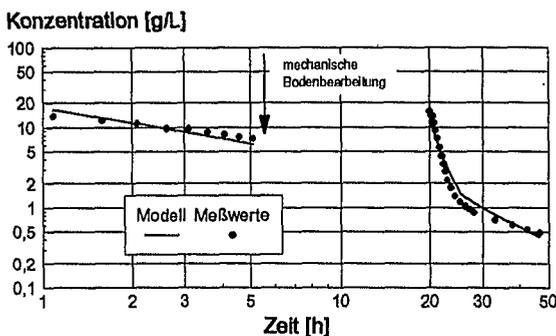


Abb. 4.57: Gemessene und modellierte Konzentrationen der künstlich befüllten Säule 2 vor (mit definierten Aggregaten) und nach der mechanischen Bodenbearbeitung.

Tab. 4.34: Eingebaute und durch die Modellierung nach der mechanischen Bodenbearbeitung erhaltene Aggregatradien und Verteilung der KJ-Masse.

	Eingebaute Aggregatradien [cm]	X_1 [-]	Aggregatradien nach der mech. Bodenbearbeitung [cm]	
			a_1	a_2
Säule 1	2,2			
Säule 2	2,2	0,3	0,7	3,0
Säule 3	1,7			
Säule 4	1,7	0,1	1,2	2,8
Säule 5	1,79	0,5	0,7	3,0
Säule 6	1,38	0,3	0,58	3,0

Aus Tab. 4.34 ist ersichtlich, daß es aufgrund der Modellierungsergebnisse nach der mechanischen Bodenbearbeitung neben dem Auftreten kleinerer Aggregate auch zu einer Vergrößerung der Aggregate kam. Nach Versuchsende wurden die Säulen entleert und das Material untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß die kugelförmigen Auelehmkörper durch die mechanische Bearbeitung vollständig zerstört wurden und ein Gemisch aus Sand und Ton entstanden war. Die Ergebnisse der Modellierung legen den Schluß nahe, daß es in dem Sand-Ton-Gemisch größere Bereiche gab, die relativ undurchlässig waren. Diese entstandenen großen undurchlässigen Bereiche können auch als Erklärungsmöglichkeit für die Erhöhung der Dispersion, wie sie bei den Großsäulen beobachtet wurde (vgl. Kapitel 4.1), herangezogen werden. Die großen undurchlässigen Bereiche führten auch zu einer Verlängerung der Diffusionsstrecken und somit insgesamt zu einem geringeren KJ-Austrag im Vergleich zu den unbehandelten Säulen (Abb. 4.58).

In den Säulen 1-4 war ein Auelehmanteil von ca. 21 Vol. % eingebaut. In den Säulen 5 und 6 betrug der Auelehmanteil nur ca. 6 Vol. %. Auch bei diesem geringen Anteil der impermeablen Bereiche kam es jedoch zu einer Vergrößerung dieser Bereiche (vgl. Tab. 4.34) infolge der mechanischen Bodenbearbeitung und somit langfristig nicht zu einer Steigerung des KJ-Austrages.

Die Auswirkungen der mechanischen Bodenbearbeitung in der gesättigten Zone unter den gegebenen Versuchsbedingungen können mit einer Modellrechnung, bei der die versuchsbedingten Elutionspausen wegfallen, nochmals veranschaulicht werden. In Abb. 4.59 sind die

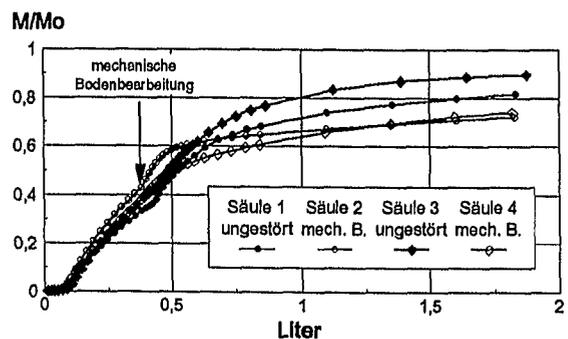


Abb. 4.58: Vergleich der kumulativen KJ-Austräge der mechanisch behandelten und der ungestörten Säulen; mech. B.: mechanische Bearbeitung.

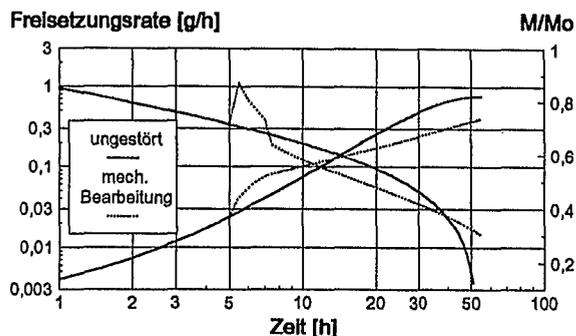


Abb. 4.59: Vergleich der modellierten Freisetzungsraten (Kurven mit negativer Steigung) und des kumulativen Austrags (Kurven mit positiver Steigung) von KJ bei Säule 1 (ungestört) und Säule 2 (mechanisch behandelt) (Modellparameter: Aggregatradien und X_i siehe Tab. 4.34; $M_{eq}=8,8$ g; $D_p=8 \times 10^{-5}$ cm²/sec).

Auswirkungen der mechanischen Bodenbearbeitung anhand der vorgegebenen bzw. ermittelten Modellparameter der Säulen 1 und 2 dargestellt. Die Freisetzungsraten wurden dabei analog zur Bestimmung der Eluatkonzentrationen mit folgender Formel bestimmt:

$$F = 3M_{eq} \left[X_1 \left(\sqrt{\frac{D_a}{\pi a_1^2 t}} - \frac{D_a}{a_1^2} \right) + X_2 \left(\sqrt{\frac{D_a}{\pi a_2^2 t}} - \frac{D_a}{a_2^2} \right) \right] \quad [4-27]$$

Aufgrund der mechanischen Bodenbearbeitung kommt es kurzfristig zu einem Anstieg der Konzentration bzw. der Freisetzungsrates, der auf die Freisetzung aus den geschaffenen kleinen Aggregaten zurückzuführen ist. Nach dem Austrag eines Großteils der Masse, die sich in diesen Aggregaten befindet, wird die Freisetzungsrates durch die ebenfalls entstandenen großen Aggregate dominiert. Dies führt aufgrund der längeren Diffusionsstrecken zu niedrigeren Konzentrationen bzw. Freisetzungsrates. Im betrachteten Zeitraum wird daher aus dem Säulenmaterial an dem die mechanische Bodenbearbeitung durchgeführt wurde (Säule 2) insgesamt weniger Masse ausgetragen als bei dem unbehandelten Säulenmaterial (Säule 1).

Das Modell (Gl. 4-26) bietet auch die Möglichkeit den diffusionsgesteuerten Schadstoffaustrag reaktiver Verbindungen vorauszusagen. Stellvertretend für organische Schadstoffe mit hoher Sorptionsneigung und geringen scheinbaren Diffusionskoeffizienten wurde FTH aus-

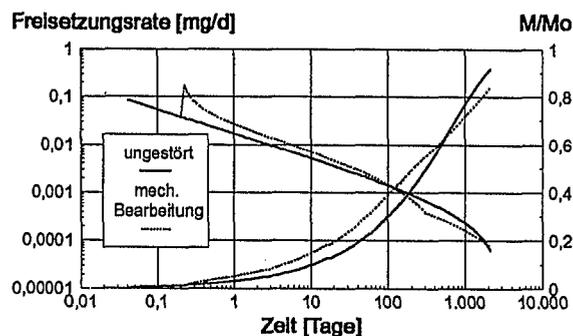


Abb. 4.60: Vergleich der modellierten Freisetzungsraten (Kurven mit negativer Steigung) und des kumulativen Austrags (Kurven mit positiver Steigung) von Fluoranthen bei Säule 1 (ungestört) und Säule 2 (mechanisch behandelt), (Modellparameter: Aggregatradien und X_i siehe Tab. 4.34; $M_{eq}=1$ mg; $D_a=5,8 \times 10^{-9}$ cm²/sec); Die mechanische Bearbeitung der Säule erfolgte wie in Abb. 4.59 nach fünf Stunden.

gewählt und die Auswirkungen der mechanischen Bodenbearbeitung auf die Schadstofffreisetzung simuliert (Abb. 4.60). Für diese Modellierung wurden die ermittelten bzw. bestimmten Aggregatradien a und die Verteilung der Schadstoffmasse X_i der Säulen 1 und 2 verwendet. Der scheinbare Diffusionskoeffizient D_a wurde mit den in Tab. 4.35 aufgeführten Parameter berechnet. Abb. 4.60 zeigt, daß bei reaktiven Verbindungen die erhöhte Schadstofffreisetzung aus den kleinen Aggregaten aufgrund der retardierten Porendiffusion sehr viel länger anhält als dies bei der nichtreaktiven Verbindung KJ mit dem ungleich größeren Diffusionskoeffizienten der Fall war. Mit den gewählten Modellparametern setzt die verminderte Schadstofffreisetzung aus den entstandenen großen Aggregaten erst nach über 100 Tagen ein. Die verminderte Schadstofffreisetzung der großen Aggregate bewirkt, daß nach ca. 580 Tagen die kumulativ ausgetragene Schadstoffmasse der ungestörten Säule die der

Tab. 4.35: Parameter zur Abschätzung von D_a (FTH).

D_a bei 18 °C (Gl. 2-5)	[cm ² /sec]	$5,88 \times 10^9$
n	[-]	0,44
ρ	[kg/L]	1,51
$\log K_{ow}^a$	[-]	5,12
C_{org}	[%]	0,1
D_{aq} bei 18 °C (Gl. 2-23)	[cm ² /sec]	$6,01 \times 10^6$

^a SIMS & OVERCASH (1983); Die Bestimmung des K_{oc} -Wertes erfolgte nach der K_{oc}/K_{ow} Beziehung von KARICKHOFF *et al.* (1979), ($\log K_{oc} = \log K_{ow} - 0,21$).

mechanisch bearbeiteten Säule übertrifft.

4.7.1 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

- In der gesättigten Zone entstehen durch die mechanische Bodenbearbeitung aus den vorliegenden Aggregaten sowohl kleinere als auch größere Aggregate.
- Die Dauer der erhöhten Schadstofffreisetzung aus den kleinen Aggregaten ist bei reaktiven Verbindungen vom scheinbaren Diffusionskoeffizienten D_a abhängig.
- Im Gegensatz zu den Ergebnissen in der ungesättigten Zone kommt es in der gesättigten Zone bei den durchgeführten Laborversuchen nach der mechanischen Bodenbearbeitung durch die Bildung von großen Aggregaten längerfristig zu einer geringeren Schadstofffreisetzung.
- In der gesättigten Zone wäre das Verfahren der mechanischen Bodenbearbeitung durch die Ausbildung großer impermeabler Bereiche und der damit einher gehenden Verlängerung der Diffusionsstrecken bei Verbindungen mit großen Diffusionskoeffizienten geeignet nach relativ kurzer Zeit geringere Freisetzungsraten im Untergrund zu bewirken.
- Bei reaktiven Verbindungen (z.B. PAK) ist das Verfahren der mechanischen Bodenbearbeitung zur Unterstützung von in situ Sanierungen in der gesättigten Zone bei einer diffusionskontrollierten Freisetzung ungeeignet, da zwar die Freisetzungsraten durch die teilweise Aggregatzerkleinerung erhöht wird, diese jedoch sehr lange andauern kann und die während diesem Zeitraum ausgetragene Schadstoffmasse im Verhältnis zur Gesamtschadstoffmasse gering ist.

Das Verfahren der mechanischen Bodenbearbeitung könnte daher in der gesättigten Zone unter bestimmten Voraussetzungen eher zur Immobilisierung von Schadstoffen verwendet werden. Bei den hier erhaltenen Ergebnissen ist zu berücksichtigen, daß die Versuche mit

künstlich hergestelltem Probenmaterial mit großen K -Kontrasten durchgeführt wurden. Nach den Ergebnissen von Kapitel 4.1 ist zu vermuten, daß sich bei der Durchführung der Versuche mit natürlichem Probenmaterial keine so großen impermeablen Zonen ausgebildet hätten und daher größere Freisetzungsraten als die beobachteten zu erwarten gewesen wären.

Die Auswirkungen einer dauernden mechanischen Behandlung des Bodens im gesättigten Bereich wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht. Die Frage, ob es dabei auch in der gesättigten Zone zur Reduzierung der effektiven Aggregatgrößen und somit zu einer Steigerung der Austragsraten kommt, konnte daher nicht beantwortet werden. Es ist zu vermuten, daß durch den Wegfall der Kohäsion im gesättigten Bereich keine kleinen voneinander abgegrenzten Aggregate entstehen können. Zudem wäre eine hydraulische Kontrolle während der Bodenbehandlung, das heißt die Abführung der freigesetzten Verbindungen, aufgrund der sich ergebenden geringen K -Werte und der während der Behandlungszeit massiv auftretenden Trübe, die zu Verstopfungen bei den eingesetzten Grundwasserentnahmesystemen führen könnte, nur schwer zu realisieren. Auch wäre der partikelgebundene Schadstofftransport während der Behandlungszeit, der zu einer nicht vernachlässigbaren Menge an schadstoffbelastetem Material on site führen würde, nicht außer acht zu lassen.

4.8 Auswirkungen der mechanischen Bodenbearbeitung auf die Freisetzung von PAK aus Teeröl im gesättigten Bereich

4.8.1 Teerzusammensetzung und PAK-Gleichgewichtswasserlöslichkeiten

Die Zusammensetzung der Steinkohlenteere an den Standorten Geislingen, Tübingen und Karlsruhe wurde von WEIß (1997) bestimmt und ist in Tab. 4.36 dargestellt. Die Summe der 16 PAK an der Teerzusammensetzung nimmt einen Anteil von > 10 % ein. Der Anteil von NAP gefolgt von PHE und FLN dominiert die PAK-Zusammensetzung. Demgegenüber erreichen die 5- und 6-Ring PAK von BbF bis BghiP zusammen nur einen Anteil von wenigen Prozent am PAK-Gesamtgehalt. Bei der Gegenüberstellung zeigten die Steinkohlenteere aus Geislingen und Tübingen eine nahezu gleiche Zusammensetzung, während der Steinkohlenteer aus Karlsruhe mit ca. 18 Gew.% einen wesentlich höheren PAK-Anteil an der Teermasse aufwies.

Die experimentelle Bestimmung der PAK-Gleichgewichtskonzentrationen im Wasser wurde mit einer Teerprobe aus Geislingen durchgeführt (LOYEK, 1997). Die Berechnung

der PAK-Gleichgewichtswasserlöslichkeiten unter Annahme der Gültigkeit des Raoult'schen Gesetzes erfolgte gemäß Gl. (2-17). Das mittlere Molekulargewicht der Teere zur Berechnung des Molenbruchs konnte nicht direkt bestimmt werden, so daß ein Wert von 250 g/mol, der beim Vergleich von gemessenen und berechneten Wasserlöslichkeiten der Teerprobe aus Geislingen die beste Übereinstimmung zeigte, vereinfachend auch auf die Teere aus Tübingen und Karlsruhe angewendet wurde.

Die, für den Teer aus Geislingen analysierten PAK-Gleichgewichtskonzentrationen im Wasser, sowie die nach Gl. (2-17) berechneten Werte der Teere Geislingen, Tübingen und Karlsruhe, sowie die Löslichkeiten der jeweiligen Einzelverbindungen als unterkühlte Flüssigkeit $C_{i,W,sel}$ (Gl. 2-18) sind in Tab. 4.37 zusammengestellt.

Die für den Teer aus Geislingen berechneten Wasserlöslichkeiten stimmen relativ gut mit den gemessenen Werten überein (Tab. 4.37). Beim Vergleich der berechneten Wasserlöslichkeiten weisen die Teere aus Geislingen und Tübingen entsprechend ihrer Teerzusammensetzung relativ ähnliche Werte auf. Die PAK-Gleichgewichtswasserlöslichkeiten des Teers aus Karlsruhe liegen mit Ausnahme von NAP generell über denen der Teere aus Geislingen

Tab. 4.36: Teerzusammensetzung der Standorte Geislingen, Tübingen und Karlsruhe [Gew. %]; prozentuale Verteilung der 16 Einzel-PAK am PAK-Gesamtgehalt des jeweiligen Teers (kursiv).

PAK	Teer Geislingen		Teer Tübingen		Teer Karlsruhe	
	Gew. %	%	Gew. %	%	Gew. %	%
NAP	4,49	40,0	5,37	50,6	3,74	20,7
ANY	0,24	2,2	0,60	5,7	0,92	5,1
ACE	0,07	0,6	0,10	1,0	0,54	3,0
FLN	0,80	7,1	0,45	4,3	1,51	8,4
PHE	1,65	14,7	1,57	14,9	3,94	21,8
ANT	0,58	5,1	0,35	3,3	0,64	3,5
FTH	0,68	6,1	0,66	6,3	2,15	11,9
PY	0,44	3,9	0,48	4,5	1,42	7,9
BaA	0,47	4,2	0,25	2,3	0,79	4,4
CHR	0,37	3,3	0,17	1,7	0,54	3,0
BbF - BkF	0,71	6,3	0,29	2,7	0,82	4,6
BaP	0,22	1,9	0,11	1,0	0,49	2,7
INDENO	0,17	1,5	0,05	0,5	0,27	1,5
DahA	0,14	1,2	0,05	0,5	0,07	0,4
BghiP	0,19	1,8	0,08	0,8	0,21	1,2
Σ 16PAK	11,23		10,61		18,06	
nicht identifiziert	27,40		26,10		14,54	
unlöslicher Rest	61,37		63,29		67,40	

Tab. 4.37: Experimentell bestimmte PAK-Gleichgewichtswasserlöslichkeiten für den Teer aus Geislingen (LOYEK, 1997) sowie nach Raoult berechnete PAK-Wasserlöslichkeiten (Gl. 2-17) für die Teere aus Geislingen, Tübingen und Karlsruhe; NG: Nachweisgrenze.

PAK	$C_{i,w,sel}$ berechnet [$\mu\text{g/L}$]	Teer Geislingen		Teer Tübingen	Teer Karlsruhe
		gemessen [$\mu\text{g/L}$]	berechnet [$\mu\text{g/L}$]	berechnet [$\mu\text{g/L}$]	berechnet [$\mu\text{g/L}$]
NAP	119430	10584	10560	12530	8730
ANY	84494	144	340	823	1260
ACE	19967	31,5	21,9	32,8	174
FLN	18057	185	219	124	410
PHE	8329	128	195	184	460
ANT	6384	36,4	52,1	31,3	57,4
FTH	2113	14,8	18,1	17,4	56,4
PY	2730	8,7	14,9	16,2	48,1
BaA	336	3,3	1,75	0,917	2,92
CHR	447	2,4	1,83	0,873	2,66
BbF - BkF	35,4	<NG	0,252	0,102	0,290
BaP	147	<NG	0,322	0,157	0,721
INDENO	1668	3,0	2,58	0,788	4,05
DahA	131	<NG	0,164	0,0610	0,0812
BghiP	27,2	<NG	0,0489	0,0212	0,0514
Σ 16PAK	264296	11151	11428	13762	11206
Σ 16PAK- NAP	144866	566	869	1232	2476

und Tübingen.

4.8.2 Freisetzung aus Großsäulen

Bei der Darstellung des PAK-Austrags aus den teerölkontaminierten Proben wurde auf eine Wiedergabe aller 16 PAK aus Gründen der Übersichtlichkeit und Anschaulichkeit verzichtet. Statt dessen wurden aus den 16 PAK 6 PAK ausgewählt, die hinsichtlich ihres K_{ow} -Wertes und der Wasserlöslichkeit die 16 EPA-PAKs repräsentativ vertreten. Dies waren: Naphthalin (NAP), Acenaphthylen (ANY), Phenanthren (PHE), Fluoranthren (FTH), Chrysen (CHR) und Benzo[b]-fluoranthren /Benzo[k]fluoranthren (BbF/BkF).

4.8.2.1 Probe aus Karlsruhe (gestört)

Bei dieser Probe konnte während der Befüllung der Säule das Bodenmaterial visuell und organoleptisch begutachtet werden. Dabei wurden große Mengen von Teerphase festgestellt, was auch durch die Extraktion des Bodenmaterials bestätigt wurde. Dabei wurden PAK-Gehalte bis zu 1000 mg/kg festgestellt.

Bei der Elution von Bodenmaterial mit großen Mengen an organischen Schadstoffen in Phase konnte bei einer Säulenlänge von einem Meter davon ausgegangen werden, daß die Sättigungsstrecke überschritten wurde und somit

die Schadstoffe mit der maximal möglichen Konzentration, der Sättigungskonzentration, ausgetragen wurden (vgl. Kapitel 2). Eine Überprüfung dieser Annahme konnte durch die Betrachtung der Eluatkonzentrationen vorgenommen werden. Abb. 4.61 zeigt die Konzentrationen der einzelnen PAK im Verlauf der Elution vor der Anwendung der mechanischen Bodenbearbeitung.

Mit der Ausnahme von Naphthalin waren im gesamten betrachteten Elutionszeitraum annähernd gleichbleibende Konzentrationen über mehrere Porenvolumen auch bei Variationen der Fließgeschwindigkeit zu beobachten. Dieses Elutionsverhalten ließ auf das Erreichen der Gleichgewichts-, bzw. Sättigungskonzentration des Eluats während der Passage durch die kontaminierte Bodensäule schließen. Die

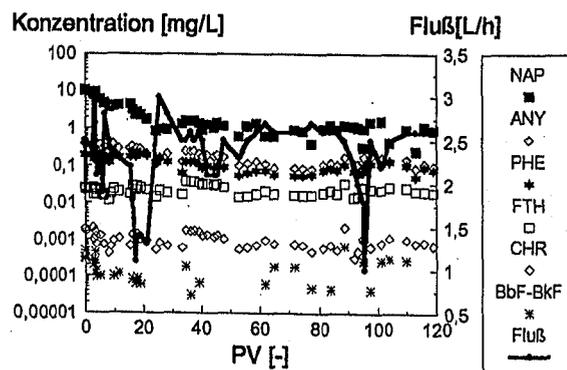


Abb. 4.61: Eluatkonzentrationen vor der mechanischen Bodenbearbeitung.

Abnahme der Naphthalinkonzentrationen erfolgte dabei nicht durch die Auswaschung des gut löslichen Naphthalins aus der Teerphase. Dies wurde durch Extraktion und die Ermittlung der PAK-Gehalte von Bodenmaterial am Säulenende nach Beendigung der Elutionsversuche ermittelt, bei der keine signifikante Abnahme der Naphthalinkonzentrationen im Bodenmaterial festgestellt wurde. Dennoch war nicht auszuschließen, daß durch bevorzugte Wegsamkeiten in der Säule nur eine begrenzte Kontaktfläche Teer/Wasser für den Stoffaustausch zur Verfügung stand und diese Kontaktfläche im Lauf der Elution eine Abreicherung von NAP erfahren hatte. Diese „Auswaschung“ von NAP entlang der bevorzugten Wegsamkeiten könnte die Konzentrationen von NAP unterhalb der zu Beginn der Elution auftretenden Gleichgewichtslöslichkeit erklären.

Weiterhin konnte bei der hier untersuchten Probe angenommen werden, daß auch an die spezifischen Standortbedingungen angepaßte Mikroorganismen mit dem Probenmaterial entnommen wurden und diese durch die Elution der Probe mit nicht entgastem Wasser (sauerstoffhaltig) günstige Milieubedingungen vorfanden. Somit war ein starker biologischer Abbau von Naphthalin und daher eine Abnahme der Eluatkonzentrationen im Verlauf der Elution anzunehmen. Eine Elution mit entgastem Wasser (sauerstofffrei) zur Minimierung des biologischen Abbaus war aufgrund der großen eluierten Wassermenge (insgesamt ca. 4,7 m³) technisch nicht durchführbar. Die höher molekularen PAK ANY und PHE (drei Ringe) zeigten aufgrund des eingeschränkten biologischen Abbaus nur eine geringe Abnahme der Eluatkonzentrationen. FTH, CHR und BbF-BkF (vier bzw. fünf Ringe) zeigten keine Beeinflussung durch mikrobielle Aktivitäten.

Da zu Beginn der Elution in der Probe kein Sauerstoff vorhanden war, bzw. sich noch keine unregelmäßige Lösungsfront ausgebildet hatte, wurde NAP zunächst mit der Sättigungskonzentration eluiert. Die gemessenen Konzentrationen der PAK zu Beginn der Elution wichen allerdings von den nach Raoult berechneten Sättigungskonzentrationen z. T. erheblich ab (Tab. 4.38).

Tab. 4.35: Vergleich der nach Raoult abgeschätzten Werte der Sättigungskonzentrationen [$\mu\text{g/L}$] mit den Werten aus dem Säulenversuch nach 2,8 PV [$\mu\text{g/L}$].

	NAP	ANY	PHE	FTH	CHR	BbF-BkF
$C_{w,sat}$ Raoult	8730	1260	460	56,4	2,66	0,29
$C_{w,sat}$ Säule	7791	300	159	16,5	1,0	0,2

In Anbetracht dessen, daß neben der unterschiedlichen „Alterung“ des Teers im Untergrund, durch die Abreicherung gut wasserlöslicher Verbindungen, auch die Teerzusammensetzung infolge der verschiedenen Herstellungsverfahren während der langen Produktionszeit eine erhebliche Variabilität aufweisen konnte (IARC, 1985), wurden als Sättigungskonzentration die zu Beginn der Elution nach ca. 2,8 PV auftretenden Eluatkonzentrationen angenommen, da nach diesem Zeitpunkt die durch den Einbau verursachte Trübe zurückgegangen war (visuell klare Probe) und auch der Austrag von mobilisierter Phase nach diesem Zeitpunkt als unwahrscheinlich anzunehmen war.

Elution an der mechanisch bearbeiteten Probe

Nach der Elution von 125 PV wurde die mechanische Bodenbearbeitung durchgeführt und nach einem einwöchigen versuchsbedingten Stillstand wurde die Elution wieder aufgenommen. Abb. 4.62 und Tab. 4.39 zeigen die Auswirkungen dieser Maßnahme auf die relativen Eluatkonzentrationen C/C_0 und die relative Löslichkeitserhöhung.

Die mechanische Bodenbearbeitung hatte nur

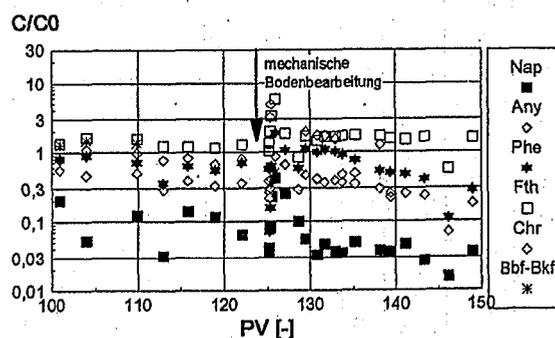


Abb. 4.62: Auswirkungen der mechanischen Bodenbearbeitung auf die relativen Eluatkonzentrationen C/C_0 .

Tab. 4.39: Relative Löslichkeitserhöhung und relative Eluatkonzentrationen nach der mechanischen Bodenbearbeitung.

	Rel. Löslichkeitserhöhung*	C/C_0 nach der mechanischen Bodenbearbeitung
NAP	11,5	0,4
ANY	3,3	0,85
PHE	3,3	1,9
FTH	4,5	5,7
CHR	5,3	4,8
Bbf-BkF	-	-

*Eluatkonzentration nach der mechanischen Bodenbearbeitung dividiert durch die Eluatkonzentration vor der mechanischen Bodenbearbeitung.

eine geringe kurzfristige Erhöhung der Eluatkonzentrationen zur Folge, die im Fall von PHE, FTH und CHR über die maximal erreichbare Sättigungskonzentration hinausgingen (Abb. 4.62, Tab. 4.39). Daher war die beobachtete Löslichkeitserhöhung wohl zu einem großen Teil auf den Austrag von Phase zurückzuführen. Bei NAP war während des Elutionsstillstandes wiederum ein biologischer Abbau anzunehmen, so daß nach Wiederaufnahme der Elution die Eluatkonzentration unter der maximal erreichbaren Sättigungskonzentration lagen. Da NAP jedoch vor der mechanischen Bodenbearbeitung ebenfalls nur sehr geringe Eluatkonzentrationen aufwies, erfolgte hier die größte Löslichkeitserhöhung.

Eine weitere Möglichkeit, die nach der mechanischen Bodenbearbeitung über den Sättigungskonzentrationen liegenden Eluatkonzentrationen zu erklären, liegt in der Lösungsvermittlung durch Schwebstoffe (Trübe). Wie in Kapitel 4.1.3 ausgeführt, war bei allen Versuchen unmittelbar nach der mechanischen Bodenbearbeitung eine starke Trübeentwicklung festzustellen (im vorliegenden Versuch bis 1300 FNU). Eine Abschätzung der Löslichkeitserhöhung verursacht durch Trübe zeigt Tab. 4.40.

Tab. 4.40 zeigt, daß bei den auftretenden Trübewerten allenfalls für BbF eine signifikante Löslichkeitserhöhung zu erwarten wäre. Für die übrigen PAK kann die Lösungsvermittlung durch Schwebstoffe mit den in Tab. 4.40 getroffenen Annahmen vernachlässigt werden.

Tab. 4.40: Berechnung der Löslichkeitserhöhung ($C_{w,Sat}^{\#}/C_{w,Sat}$) durch Trübe nach Gl. (2-19). Die Bestimmung der K_d -Werte erfolgte nach der K_{OC}/K_{OW} -Beziehung von KARICKHOFF *et al.* (1979), ($\log K_{OC} = \log K_{OW} - 0,21$) sowie einem mittleren C_{org} -Gehalt der Schwebstoffe von 0,1 [Gew. %]. Für eine starke Trübung (1300 FNU) wurde ein Feststoffgehalt X von ca. 0,5 g/L ermittelt (vgl. Kapitel 4.1.3).

	$\log K_{OW}^*$	$\log K_d$	$C_{w,Sat}$	$C_{w,Sat}^{\#}$	$C_{w,Sat}^{\#}/C_{w,Sat}$
	[-]	[L/kg]	[µg/L]	[µg/L]	[-]
NAP	3,37	0,16	8730	8736,3	1,00076
ANY	4,07	0,86	1260	1268,3	1,0066
PHE	4,46	1,25	460	464,1	1,0089
FTH	5,33	2,12	56,4	60,1	1,066
CHR	5,61	2,4	2,66	2,99	1,12
BbF	6,57	3,36	0,29	0,622	2,14

*SIMS & OVERCASH (1983)

Die Auswirkungen der mechanischen Bodenbearbeitung auf den Austrag von mit Phase kontaminierten Zonen, die länger als die Sättigungsstrecke sind und die somit vom durchströmenden Grundwasser mit der Sättigungskonzentration verlassen werden, beschränken sich daher auf die eventuelle Mobilisierung von Phase, da eine wesentliche Erhöhung der Löslichkeit nicht erreicht werden kann. Eine Erhöhung der wässrigen Konzentration der PAK durch Erhöhung der Kontaktfläche infolge der mechanischen Bodenbearbeitung kann nur lokal auf Strecken, die kürzer als die Sättigungsstrecken sind erreicht werden.

Auswirkungen einer Tensidspülung

Nach der Elution von weiteren 76 PV wurde die Säule über einen Zeitraum von 10 PV mit Triton X 100 in einer Konzentration von 1,65 g/L gespült (11fache CMC). Die Auswirkungen dieser Tensidspülung sind in Abb. 4.63 und Tab. 4.41 dargestellt.

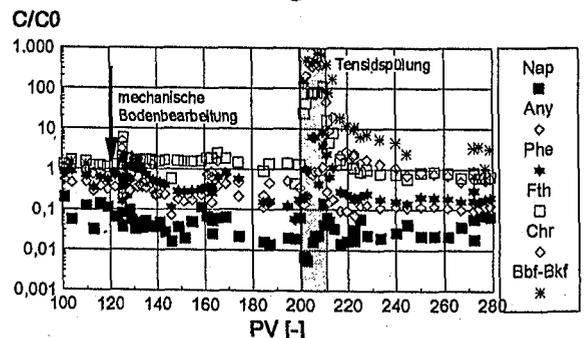


Abb. 4.63: Auswirkungen der Tensidspülung auf die relativen Eluatkonzentrationen der PAK.

Tab. 4.41: Berechnete und gemessene Löslichkeits-
erhöhung durch den Tensideinsatz.

	log K_{OW}^* [-]	Rel. Löslichkeits- erhöhung nach PYKA (1994), Gl. (2-27) [-]	Rel. Löslich- keitserhöhung ⁺ gemessen [-]
NAP	3,37	2,3	1,17
ANY	4,07	7,8	7,2
PHE	4,46	17,7	38,5
FTH	5,33	124,5	139,5
CHR	5,61	236,3	743
BbF	6,57	2146	

*SIMS & OVERCASH (1983), ⁺Eluatkonzentration während des Tensideinsatzes dividiert durch die Eluatkonzentration vor dem Tensideinsatz.

Aus Abb. 4.63 ist zu erkennen, daß sich die Tensidzugabe unterschiedlich auf die einzelnen PAK auswirkt. Die relativen Eluatkonzentrationen C/C_0 zeigten eine deutliche K_{OW} -Abhängigkeit (Tab. 4.41). Je größer der hydrophobe Charakter eines PAK und somit dessen K_{OW} -Wert, desto größer war der solubilisierende Einfluß der Mizellen auf die Eluatkonzentrationen. Die beobachtete Löslichkeits-erhöhung durch den Tensideinsatz ließ sich näherungsweise mit der von PYKA (1994) gefundenen Abschätzung beschreiben (Tab. 4.41).

In Gl. (2-27) läßt sich das Produkt aus K_{OW} und der Wasserlöslichkeit C_w als annähernd konstant betrachten, so daß ab einer Tensidkonzentration über 1 Gew. % die Wasserlöslichkeit C_w vernachlässigt werden kann und die erhöhte Wasserlöslichkeit $C_w^{\#}$ der PAK nur noch von der Tensidkonzentration abhängt (GRATHWOHL & LOYEK, 1996). Dieser Effekt zeigt sich in Abb. 4.64. Hier nähern sich die vor der Tensidspülung sehr unterschiedlichen Eluatkonzentrationen während der Tensidspülung einem gemeinsamen erhöhten Konzentrationsniveau an. Dies bedeutet, daß während der Tensidspülung alle PAK mit annähernd gleicher Geschwindigkeit aus dem kontaminierten Bereich gelöst wurden. Nach Beendigung der Tensidspülung gingen die Eluatkonzentrationen der PAK, nach einer gewissen Verzögerungszeit bedingt durch die Retardation des Tensides, auf ihre ursprünglichen stark unterschiedlichen Werte zurück.

Insgesamt wurden während der gesamten Elutionszeit ca. 9,6 g PAK ausgetragen. Dabei

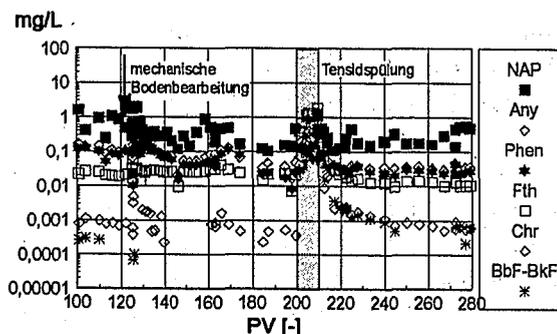


Abb. 4.64: Auswirkungen der Tensidspülung auf die Eluatkonzentrationen der PAK.

muß berücksichtigt werden, daß NAP wahrscheinlich ebenfalls wie die übrigen PAK mit der maximalen Freisetzungsrates ausgetragen wurde, jedoch die im Eluat gemessenen Konzentrationen aufgrund des biologischen Abbaus deutlich geringer als die Sättigungskonzentration waren und somit in die kumulativ ausgetragene Masse ein geringere als die maximale Freisetzungsrates einging. Die durch die mechanische Bodenbearbeitung erzielte Löslichkeits-erhöhung war nur von kurzer Dauer, da die Phasenmobilisierung nur unmittelbar nach der mechanischen Bearbeitung der Probe auftrat. Die beobachtete Löslichkeits-erhöhung beim Tensideinsatz ging nach dieser lösungsverstärkenden Maßnahme zurück und im Eluat traten wieder die Konzentrationen auf, wie sie vor dem Tensideinsatz beobachtet wurden. Trotz des großen Schadstoffaustrags wurde zum Ende der Elutionsversuche bei den höhermolekularen PAK keine verringerte Emission festgestellt (vgl. Abb. 4.64).

4.8.2.2 Probe aus Karlsruhe (ungestört)

Die vorangegangenen Ausführungen zur PAK-Elution bezogen sich auf einen durch Auswaschungsvorgänge nahezu unbeeinflussten Teer. Die Auswaschungsvorgänge bzw. die PAK-Lösung fanden nur am Säulen-anfang statt, während im übrigen Teil der Säule aufgrund der hohen residualen Sättigung und dem damit verbundenen schnellen Erreichen der Sättigungskonzentration, keine Abreicherung der PAK stattfand.

Die Entwicklung der Eluatkonzentrationen der ebenfalls einen Meter langen ungestörten Säule mit einem geringen residualen Teergehalt unterscheiden sich deutlich vom vorherigen Fall.

Außer bei CHR und BbF-BkF gingen die Eluatkonzentrationen schon nach wenigen PV auf geringe Werte zurück (Abb. 4.65).

Die Ursache hierfür kann in der Auswaschung der vergleichsweise gut löslichen Teerinhaltstoffe aus dem in geringer residualer Sättigung vorliegenden Teer und der damit verbundenen Änderung der Gleichgewichtskonzentration begründet liegen.

Kleinskalige Säulenversuche mit gestörtem Probenmaterial, welche eine vollständige Massenbilanz erlaubten und mit dem selben Aquifermaterial wie dem hier verwendeten durchgeführt wurden zeigten, daß NAP nach 10 - 15 PV zu ca. 50 %-60 % aus dem System entfernt worden war. Elutionsversuche mit dem selben Bodenmaterial von WEIß (1997) zeigten nach einigen PV sogar eine Entfernung bis zu 90% der Ausgangsmasse. Auch ANY und PHE wurden bei den Kleinsäulen zu einem gewissen Prozentsatz aus dem System entfernt. Die bevorzugte Entfernung von gut wasserlöslichen Bestandteilen aus organischen Gemischen wurde auch schon von MACKAY *et al.* (1991) beobachtet. Die massive Abreicherung einiger PAK im Teer hat nach Gl. (2-17) durch Verkleinerung des Molenbruchs χ_i auch Auswirkungen auf die Gleichgewichtswasserlöslichkeit. Die verringerte Wasserlöslichkeit von NAP wurde für verschieden starke Abreicherungen im Teer exemplarisch berechnet (Tab. 4.42). Bei gleichbleibender Teermasse bedingt unter der Annahme von idealem Lösungsverhalten der Rückgang des Gewichtsanteils von NAP an der Teermasse einen ebenso großen Rückgang der Gleichgewichtslöslichkeit (Tab. 4.42). Nach dem Raoult'schen Gesetz (Gl. 2-17) kommt es weiterhin durch die Abreicherung von gut löslichen Teerinhaltstoffen bei

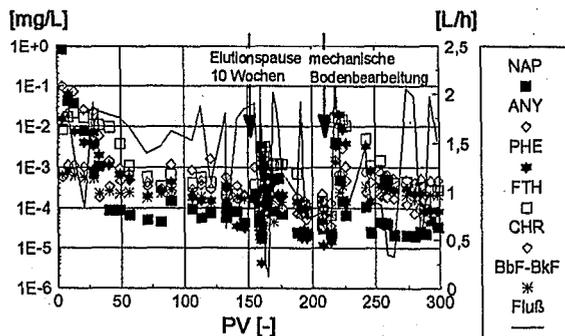


Abb. 4.65: Eluatkonzentrationen im Verlauf der Elution.

Tab. 4.42: Verringerung der Wasserlöslichkeit von NAP aufgrund der Abreicherung von NAP im Teergemisch (bei gleichbleibender Teermasse) nach Gl. (2-17).

Gewichtsanteil [%]	χ_{NAP} [-]	$C_{w,Sat}$ [mg/L]
3,74 (Tab. 4.33)	0,073	8,73 (Tab. 4.34)
2,0	0,039	4,67
0,374	0,0073	0,873

den gering wasserlöslichen Verbindungen zu einem Anstieg des Molenbruchs und somit auch der Wasserlöslichkeit. Die Änderung der Wasserlöslichkeiten muß jedoch nicht berücksichtigt werden, solange die Molenbrüche unter 0,001 sind (BANJERJEE, 1984; BURRIS & MACINTYRE, 1986; MUNZ & ROBERTS, 1986). Dies trifft im vorliegenden Fall für CHR und BbF-BkF zu.

Nach einer zehnwöchigen Elutionspause war eine Zunahme der Eluatkonzentrationen von NAP, ANY, PHE und eingeschränkt auch FTH zu beobachten (Abb. 4.66). Dieses Verhalten kann nicht mit dem Raoult'schen Gesetz erklärt werden und deutet auf das Vorliegen von Ungleichgewichtsbedingungen während der Elution hin.

Diese Ungleichgewichtsbedingungen beim Vorliegen von residualer Phase können verschiedene Ursachen haben und werden exemplarisch an dieser Stelle besprochen:

- Abweichung vom idealen Lösungsverhalten

PYKA (1994) beobachtete in Batch-Versuchen bei statischen Wasser/Teer-Verhältnissen die selben Sachverhalte wie in Tab. 4.42 darge-

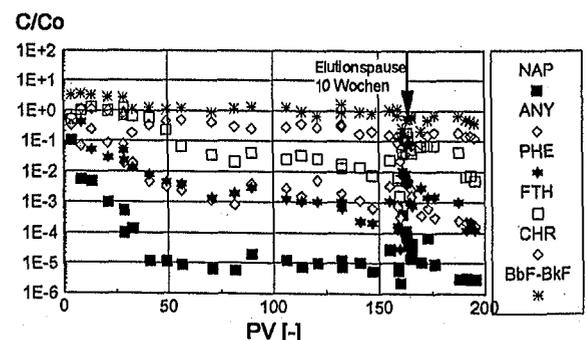


Abb. 4.66: Auswirkungen der zehnwöchigen Elutionspause auf die relativen Eluatkonzentrationen C/C_0 .

stellt. Bei zunehmenden statischen Wasser/Teer-Verhältnissen lagen jedoch bei PYKA (1994) die PAK-Gehalte im Wasser signifikant unter den Konzentrationen, die bei idealem Lösungsverhalten zu erwarten gewesen wären. PYKA (1994) führte diese Abweichungen auf Veränderungen der Eigenschaften des Teers durch Auswaschung der vergleichsweise gut wasserlöslichen Verbindungen zurück (Alterung). Auch LUTHY *et al.* (1993) beobachteten Abweichungen vom idealen Lösungsverhalten bei der Elution von Teerproben und führten die verringerte Stoffübertragung auf die Ausbildung eines semirigiden Films auf der Teeroberfläche zurück. Nach NELSON *et al.* (1996) entsteht dieser Film nicht durch die Abreicherung leichtlöslicher Komponenten sondern durch die Wechselwirkung der Teerbestandteile mit Wasser, die zu einer emulsionsartigen Schicht an der Teer/Wasser Kontaktfläche führt. Bei der Ausbildung eines Films oder einer Alterung des Teers, wodurch die Freisetzung der PAK aus dem Teeraggregat limitiert wird, müßte jedoch die Stoffübertragung aller PAK beeinflusst werden. Tatsächlich aber zeigte sich für CHR und BbF-BkF keine Veränderung der Eluatkonzentrationen im Lauf der Elution.

- Zone der Stoffübertragung wird kürzer als die Sättigungsstrecke

Durch die fortlaufende Elution kommt es zur

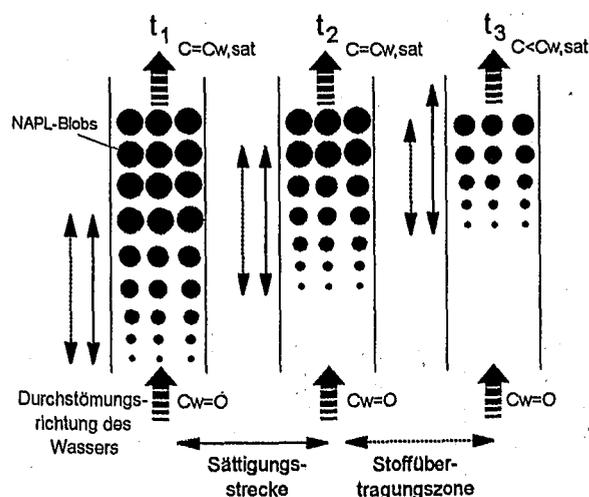


Abb. 4.67: Fortschreiten der Stoffübertragungszone und der Sättigungsstrecke im Verlauf der Elution (t_1 , t_2) und Verkürzung der Stoffübertragungszone zu einem späteren Zeitpunkt t_3 , so daß die notwendige Sättigungsstrecke zum Erreichen von $C_{w,sat}$ im Eluat nicht mehr erreicht wird (schematisch).

Auflösung von Blobs am Säulenanfang und somit zu einer Bewegung der Stoffübertragungszone bzw. Lösungsfront durch die Säule (Abb. 4.66). Dies führt ab einem bestimmten Zeitpunkt dazu, daß die verbleibende Fließstrecke in der Säule $< x_{Sat}$ ist und $C_{w,sat}$ im Eluat nicht mehr erreicht wird (vgl. Abb. 4.67).

Die Sättigungslängen für verschiedene Schadstoffe unterscheiden sich bei ansonsten gleichen Systembedingungen sowie gleichem A_0 nach Gl. (2-14) nur durch den Stoffübertragungskoeffizienten k bzw. die unterschiedlichen aquatischen freien Diffusionskoeffizienten D_{aq} der Schadstoffe. Die Sättigungsstrecken zweier Verbindungen unterscheiden sich dann genau um das Verhältnis ihrer Diffusionskoeffizienten D_{aq} . Die relative Änderungen der Sättigungsstrecken bezogen auf NAP für die betrachteten PAK sind in Tab. 4.43 zusammengestellt.

Nach diesen Berechnungen würden aufgrund der etwas längeren Sättigungsstrecken die Eluatkonzentrationen der höhermolekularen PAK zuerst abnehmen, während die niedermolekularen PAK noch mit der Sättigungskonzentration eluiert werden. Im Säulenversuch wurde jedoch ein zu diesen Überlegungen gegenläufiges Verhalten beobachtet. CHR und BbF-BkF zeigten keine Abnahme der Eluatkonzentrationen, während die Eluatkonzentrationen der übrigen PAK zurückgingen.

- Unregelmäßige Lösungsfront „dissolution fingering“

Abb. 4.67 zeigt die Auflösung der Blobs und das Fortschreiten der Lösungsfront in idealisierter Weise. In heterogenen Systemen kann

Tab. 4.43: Relative Zunahme der Sättigungsstrecke x_{Sat} (bezogen auf NAP) bei abnehmenden Diffusionskoeffizienten D_{aq} .

	D_{aq} [cm ² /sec]* 10 °C	rel. Zunahme von x_{Sat} bezogen auf NAP [-]
NAP	$7,76 \times 10^{-6}$	1
ANY	$7,04 \times 10^{-6}$	1,1
PHE	$6,52 \times 10^{-6}$	1,19
FTH	$6,01 \times 10^{-6}$	1,27
CHR	$5,72 \times 10^{-6}$	1,36
BbF-BkF	$5,42 \times 10^{-6}$	1,43

*nach WORCH (1993)

es jedoch zu einer unregelmäßigen Lösungsfront kommen (vgl. Kapitel 2), die dazu führt, daß aufgrund bevorzugter Wegsamkeiten die Kontaktfläche und Kontaktzeit Wasser/Phase abnimmt. Dadurch können im Eluat Konzentrationen unterhalb der Sättigungskonzentration beobachtet werden (Ungleichgewichtsbedingungen), obwohl das System noch ausreichend Phase enthält um bei homogener Durchströmung die Sättigungskonzentration zu erreichen. Von diesem Prozeß müßten wiederum alle PAK gleichermaßen betroffen werden, was bei der hier betrachteten Säule nicht zutrif.

• Biologischer Abbau

Für die mikrobiologische Abbaubarkeit der PAK ist die Zahl der aromatischen Ringe ausschlaggebend (vgl. Kapitel 2.3.3). Der mikrobielle Abbau hat daher auf die Eluatkonzentrationen bzw. die relativen Eluatkonzentrationen C/C_0 als einziger der bisher genannten Prozesse einen unterschiedlich starken Einfluß. NAP als PAK mit nur zwei Ringen war daher vom biologischen Abbau am stärksten betroffen und wies nur noch geringe Eluatkonzentrationen auf. ANY und PHE mit drei Ringen zeigten einen geringeren Rückgang der Eluatkonzentrationen und CHR sowie BbF-BkF mit vier Ringen zeigten keinen Rückgang der Eluatkonzentrationen. Dieses unterschiedliche Verhalten der PAK läßt sich mit der spezifischen biologische Abbaubarkeit der PAK korrelieren. Die biologische Abbaubarkeit der PAK kann demzufolge bei einer limitierten Freisetzung der PAK bei geringen residualer Sättigungen den Grad des Ungleichgewichts bestimmen. Ein sicheres Anzeichen für die mikrobiologische Aktivität in der Säule war die Bildung von Biomasse, die z.T. zu erheblichen Schwankungen der hydraulischen Durchlässigkeit im Lauf des Versuchs führten (vgl. Kapitel 4.1).

Der Anstieg der Eluatkonzentrationen der abbaubaren PAK nach der Stillstandszeit dürfte auf die Verschlechterung der Milieubedingungen (Sauerstoffzehrung) zurückzuführen sein. Dadurch konnten die während der Stillstandszeit freigesetzten PAK nicht oder nur eingeschränkt abgebaut werden. Nach Wiederaufnahme der Elution kam es durch die Verbesserung der Milieubedingungen wiederum schnell zu einer Abnahme der Eluatkonzentrationen.

Das Auftreten von Ungleichgewichtsbedingungen bei den durchgeführten Laborversuchen kann nach den obigen Ausführungen auf den mikrobiellen Abbau zurückzuführen sein, da dieser Prozeß als einziger Vorgang zu dem beobachteten Verlauf der Eluatkonzentrationen führen kann. Die übrigen diskutierten Prozesse spielen im vorliegenden Fall wahrscheinlich nur eine untergeordnete Rolle.

Unter Feldbedingungen tritt bei Teeröl-Kontaminationen, aufgrund der schlechteren Milieubedingungen, allerdings ein weit geringerer mikrobiologischer Abbau auf, da vor allem an kontaminierten Standorten meist reduzierende bzw. anaerobe Grundwässer angetroffen werden (FETTER, 1993). Es ist daher zu vermuten, daß an kontaminierten Standorten die niedermolekularen PAK im Schadensherd höhere Konzentrationen im Grundwasser aufweisen, als dies bei Laborversuchen der Fall ist und daher im Feld mit einer höheren Freisetzungsrates emittiert werden.

Die mechanische Bodenbearbeitung hatte für die PAK, welche mit der Sättigungskonzentration eluiert wurden, keine Auswirkungen, da in diesem Fall keine Mobilisierung von Phase erfolgte. Durch die Erhöhung der Kontaktflächen org. Phase/Wasser, z.B. von Phase die vor der Bodenbearbeitung in sogenannten dead end Poren vorlag, konnte es bei den PAK die nicht mit der Sättigungskonzentration eluiert wurden (Ungleichgewichtsbedingungen), zu einer Erhöhung der Eluatkonzentrationen über mehrere Porenvolumen kommen (Abb. 4.68).

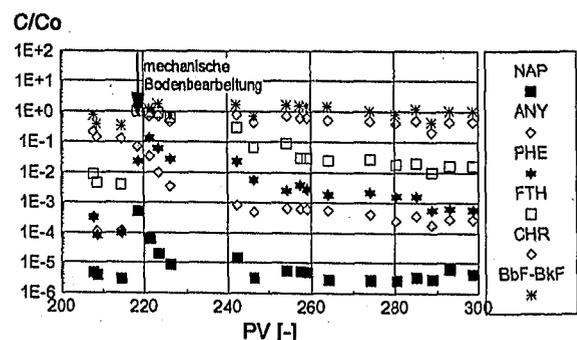


Abb. 4.68: Auswirkungen der mechanischen Bodenbearbeitung auf die relativen Eluatkonzentrationen C/C_0 .

4.8.2.3 Probe aus Geislingen (ungestört)

Als Sättigungskonzentrationen wurden bei dieser Säule, die während der ersten 30 PV konstanten Eluatkonzentrationen angenommen. Dieses Elutionsverhalten ließ auf das Erreichen der Gleichgewichts-, bzw. Sättigungskonzentration des Eluats während der Passage durch die kontaminierte Bodensäule schließen. Mit Ausnahme von Naphthalin waren im Elutionszeitraum bis zur Tensidspülung annähernd gleichbleibende Konzentrationen über mehrere Porenvolumen auch bei Variationen der Fließgeschwindigkeit zu beobachten (Abb. 4.69). Die gemessenen Konzentrationen der PAK zu Beginn der Elution wichen allerdings von den berechneten Sättigungskonzentrationen aus den oben angeführten Gründen z.T. erheblich ab (Tab. 4.44).

Durch die Tensidspülung mit 4 g/L Dowfax 8390, was der 2,5-fachen CMC entspricht, kam es zu der schon bekannten Löslichkeitserhöhung der PAK in Abhängigkeit des K_{ow} (Tab. 4.45).

Nach dem Tensideinsatz war ein Rückgang der Eluatkonzentrationen zu beobachten. Der auf-

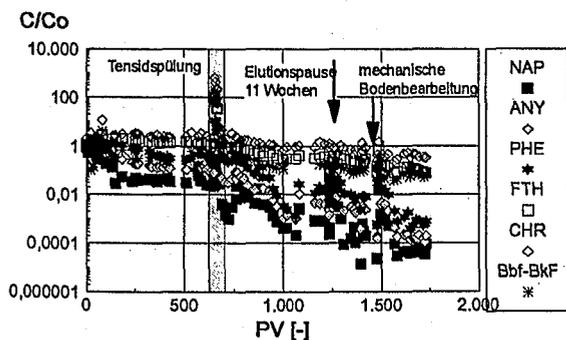


Abb. 4.69: Auswirkungen von Tensidspülung, Stillstand und mechanischer Bodenbearbeitung auf die relativen Eluatkonzentrationen C/C_0 .

Tab. 4.44: Vergleich der experimentell durch einen Batch-Versuch bestimmten Sättigungskonzentrationen [$\mu\text{g/L}$] (LOYEK, 1997) mit den Werten aus dem Säulenversuch (Mittelwert nach 30 PV).

	NAP	ANY	PHE	FTH	CHR	BbF-BkF
$C_{w,Sat}$ Batch	10584	144	128	14,8	2,4	<NG*
$C_{w,Sat}$ Säule	6953	295	93,1	6,87	0,25	0,77

*NG: Nachweisgrenze

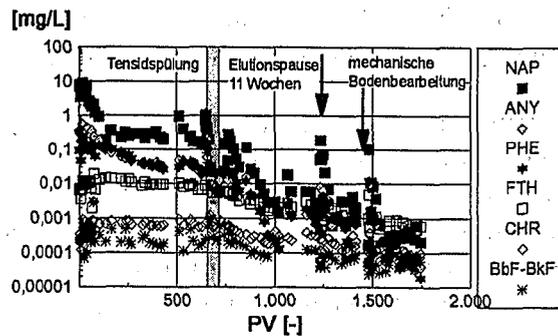


Abb. 4.70: Auswirkungen von Tensidspülung, Stillstand und mechanischer Bodenbearbeitung auf die Eluatkonzentrationen.

fallende Rückgang der Eluatkonzentrationen von NAP und PHE und ANY nach dem Tensideinsatz kann durch die Abreicherung dieser PAK im Teeröl während des Tensideinsatzes und dem dadurch bedingten Rückgang der Gleichgewichtslöslichkeit bedingt sein. Nach einer elfwöchigen Elutionspause wurde allerdings ein Anstieg der Eluatkonzentrationen beobachtet, der auf Ungleichgewichtsbedingungen schließen ließ. Der Rückgang der Eluatkonzentrationen nach dem Tensideinsatz konnte daher weitere Ursachen haben, die nachfolgend angeführt sind:

- Durch die erhöhte Solubilisierung konnte es zu einer verstärkten „Alterung“ und somit zu einem Rückgang der Stoffübertragung kommen.
- Die erhöhte Solubilisierung könnte auch die Ausbildung einer unregelmäßigen Lösungsfront beschleunigen und somit den Rückgang der Eluatkonzentrationen verursachen.
- Durch die Bildung von Admizellen auf den Mineraloberflächen kann es zu einer Fixie-

Tab. 4.45: Löslichkeitserhöhung durch den Tensideinsatz.

	$\log K_{ow}^*$ [-]	Rel. Löslichkeits- erhöhung ⁺ [-]
NAP	3,37	5,3
ANY	4,07	8,7
PHE	4,46	49,7
FTH	5,33	82,5
CHR	5,61	239,4
BbF	6,57	518,4

*SIMS & OVERCASH (1983), ⁺Eluatkonzentration während des Tensideinsatzes dividiert durch die Eluatkonzentration vor dem Tensideinsatz.

zung der PAK und somit zu einem Rückgang der Eluatkonzentrationen kommen.

Welcher der Prozesse für den Rückgang der Eluatkonzentrationen maßgeblich verantwortlich war, läßt sich nicht festlegen. Wie auch im vorigen Fall trägt wohl auch der biologische Abbau zum Rückgang der Eluatkonzentrationen und der Ausbildung des Ungleichgewichts bei.

Die mechanische Bodenbearbeitung konnte in diesem Fall nur unvollständig durchgeführt werden, da große Steine im Säulenmaterial einen wirkungsvollen Einsatz des mechanischen Werkzeugs verhinderten und somit nur die obersten zehn Zentimeter bearbeitet werden konnten (vgl. Kapitel 4.1). Der Einsatz der mechanischen Bodenbearbeitung bewirkte daher nur eine kurzfristige vergleichsweise geringe Erhöhung der Eluatkonzentrationen (Abb. 4.69 und Abb. 4.70).

4.8.3 Freisetzung aus künstlich befüllten Großsäulen

Die Freisetzung von PAK aus künstlich befüllten und kontaminierten Großsäulen wurde an den Säulen D und E untersucht (vgl. Kapitel 3.1). Die in die Säulen eingebrachten Auelehmkörper waren mit Teeröl in Phase (aus Probe Ka un) künstlich kontaminiert, welches innerhalb der undurchlässigen Auelehmkörper einzelne Makroporen und Fissuren ausfüllte. Dieses Schadensbild kann an kontaminierten Standorten z.B. nach der Entfernung eines Pools (durch Auflösung oder Mobilisierung), der sich über einer gering durchlässigen Schicht ausgebildet hat, auftreten. Aus dieser Schadstoffverteilung resultiert eine begrenzte Kontaktfläche Teeröl/Wasser. Die Schadstofffreisetzung aus dieser Versuchsanordnung kann man sich nach dem Modellkonzept von RULKENS & BRUNING (1995) vorstellen:

Danach bewegt sich die Kontaktfläche Schadstoff/Wasser durch Auflösung des Schadstoffes immer weiter ins Innere der Pore und das Wasser besetzt den freigewordenen Raum. Bedingt durch den kleinen Porendurchmesser erfolgt der Transport von der Kontaktfläche

Schadstoff/Wasser durch das stagnierende Porenwasser mittels der molekularen Diffusion. Diese Diffusionsstrecke wird dabei mit zunehmender Auflösung der organischen Phase immer länger („shrinking core“-Modell). Bei Teeröl als komplexes Schadstoffgemisch mit einem Anteil an unlöslichen Bestandteilen ist diese Betrachtungsweise stark vereinfacht und läßt eine quantitative Beschreibung der Schadstofffreisetzung nicht zu. Die bei den durchgeführten Säulenversuchen gemachten Beobachtungen werden durch das oben beschriebene Schadensbild und der daraus resultierenden Schadstofffreisetzung qualitativ beschrieben.

4.8.3.1 Säule D

Bei Säule D waren mehrere in Fließrichtung ausgelängte zylinderförmige kontaminierte Auelehmkörper eingebaut. Diese Auelehmkörper wurden umströmt, so daß nur eine begrenzte Kontaktfläche Teeröl/Wasser für die Schadstofffreisetzung zur Verfügung stand. Aus diesem Grund traten im Eluat nur Konzentrationen unterhalb der Sättigungskonzentrationen auf, welche aufgrund der sich verlängernden Diffusionsstrecken weiter zurückgingen (Abb. 4.71). Durch den Einsatz der mechanischen Bodenbearbeitung wurden die Auelehmkörper zerstört was mit einem Anstieg der Eluatkonzentrationen, die im Fall von FTH und CHR die Sättigungskonzentrationen erreichten, verbunden war. Bei Säule D wurden sowohl FTH als auch CHR über einen Zeitraum von ca. 100 PV mit der Sättigungskonzentration eluiert. Am Ende der Elution wurde das Säulenmaterial über einen Zeitraum von 15 PV mit Triton X 100 in einer Konzentration 8fach über der CMC gespült. Dadurch kam es zu einem kurzfristigen Anstieg der Eluatkon-

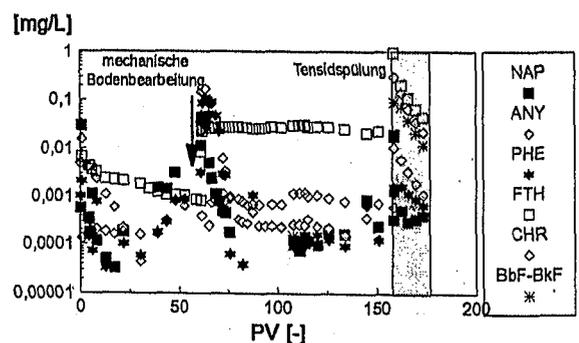


Abb. 4.71: Eluatkonzentrationen im Verlauf der Elution bei Säule D.

zentrationen, die aber noch während der Tensidspülung wieder stark zurückgingen.

4.8.3.2 Säule E

Bei Säule E waren zwei kontaminierte Auelehmkörper senkrecht zur Fließrichtung eingebaut, die auf bevorzugten Fließbahnen durchströmt wurden (vgl. Kapitel 4.1). In Abb. 4.72 ist der gemessene Konzentrationsverlauf im Säuleneluat gegen die ausgetauschten Porenvolumina dargestellt. Aufgrund der geringen Kontaktfläche Teeröl/Wasser traten wiederum nur Konzentrationen weit unterhalb der Sättigungskonzentrationen auf, welche aufgrund der sich verlängernden Diffusionsstrecke weiter zurückgingen. Durch den Einsatz der mechanischen Bodenbearbeitung wurden die kompakten geometrisch definierten Auelehmkörper zerstört (vgl. Kapitel 4.1). Dadurch kam es zu einem Anstieg der Eluatkonzentrationen, die, analog zu Säule D, im Fall von FTH die Sättigungskonzentration erreichten und aufgrund des großen Anteils von FTH an den Teerinhaltstoffen (vgl. Tab. 4.33) sowie der vergleichsweise geringen Löslichkeit lang andauerten. Die übrigen Teerinhaltstoffe zeigten ebenfalls einen Anstieg der Eluatkonzentrationen unmittelbar nach der mechanischen Bodenbearbeitung, der aber aufgrund der höheren Wasserlöslichkeit (NAP) bzw. dem geringen Anteil an den Teerinhaltstoffen nach einigen Porenvolumen zurückging.

Die Eluatkonzentrationen von FTH gingen erst nach einer 10 PV andauernden Tensidspülung (Triton X 100, 5fache CMC) die temporär zu einer Erhöhung der Eluatkonzentrationen führte, auf Werte wie sie vor der mechanischen Bodenbearbeitung auftraten zurück.

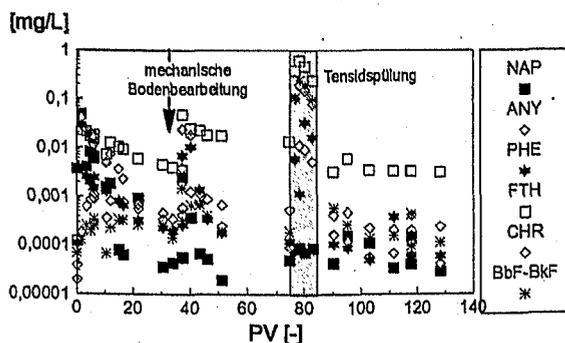


Abb. 4.72: Eluatkonzentrationen im Verlauf der Elution bei Säule E.

Aus den Auswirkungen der mechanischen Bodenbearbeitung auf die Eluatkonzentrationen bei Säule D und E kann auf eine Vergrößerung der Kontaktfläche Teeröl/Wasser geschlossen werden, was bei einigen Stoffen zu einem anhaltenden erhöhten Austrag mit der Sättigungskonzentration führte. Nach den Ergebnissen von Kapitel 4.1 und Kapitel 4.7 bildeten sich wahrscheinlich sowohl große zusammenhängende Bereiche mit einer relativ geringeren Kontaktfläche Teeröl/Wasser und größeren Diffusionsstrecken, als auch kleinere Aggregate mit einer relativ großen Kontaktfläche Teeröl/Wasser und kürzeren Diffusionsstrecken. Bei den größeren undurchlässigen Zonen kann angenommen werden, daß sich ein Teil der Schadstoffe im Innern dieser Aggregate befindet und durch die Advektion nicht mehr erreicht wird. Diese Schadstoffmasse würde dann diffusiv mit einer geringen Freisetzungsrate emittiert werden. Der Anstieg der Eluatkonzentrationen bzw. der Freisetzungsrate nach der mechanischen Bodenbearbeitung war daher wohl auf die Freisetzung aus den geschaffenen kleinen Aggregaten zurückzuführen. Nach dem Austrag eines Großteils der Masse, die sich in diesen Aggregaten befindet, würde die Freisetzungsrate durch die ebenfalls entstandenen großen Aggregate dominiert werden. Diese geringen Freisetzungsraten ließen sich jedoch im Versuchszeitraum aufgrund der geringen Löslichkeit und dem großen Anteil an den Teerinhaltstoffen bei FTH und CHR nicht beobachten.

Durch die Anwendung der mechanischen Bodenbearbeitung kam es demzufolge zu einer beschleunigten Entfernung der Schadstoffe aus dem System. Für die Bewertung einer Grundwassergefährdung ist jedoch nicht die Schadstoffkonzentration bzw. Schadstoffmasse im verunreinigten Erdreich ausschlaggebend, die in diesen Fällen nach Beendigung der Versuche abgenommen hatte, sondern vielmehr die im Eluat auftretende Schadstoffkonzentration bzw. Schadstofffracht (GABI, 1993). Diese Betrachtungsweise läßt den Einsatz der mechanischen Bodenbearbeitung bei gering wasserlöslichen Schadstoffen wie den PAK bei dem hier nachgebildeten Szenario nicht sinnvoll erscheinen. Eine Reduzierung der Emission nach der mechanischen Bodenbearbeitung war bei den durchgeführten Versuchen nur durch

die Anwendung einer Tensidspülung zu erreichen. Durch die Tensidspülung wurde wahrscheinlich die Freisetzungsrates der entstandenen kleinen Aggregate so erhöht, daß diese nach Beendigung der Tensidspülung keine Schadstoffe mehr emittierten.

4.8.4 Freisetzung aus kleinskaligen Säulenversuchen

Bei den kleinskaligen Säulenversuchen wurde das selbe Bodenmaterial wie bei den Großsäulen verwendet und homogenisiert und gestört in Glassäulen eingebaut. Durch den gestörten Einbau konnte davon ausgegangen werden, daß die residuale Teerphase als isolierte Blobs im Porenraum vorlag. Die einzelnen Proben unterschieden sich, abgesehen von der Teerzusammensetzung welche von Standort zu Standort leicht variierte, nur in ihrem Teeröl-Sättigungsgrad. Die kleinskaligen Versuche erlaubten die Aufstellung einer Massenbilanz der Schadstoffe und damit Aussagen über die Effizienz der durchgeführten Maßnahmen. Aufgrund der Erkenntnisse aus den Großsäulenversuchen wurde bei den Kleinsäulen die gekoppelte Anwendung der mechanischen Bodenbearbeitung und einer Tensidspülung untersucht. Ziel dieser kombinierten Sanierungstechnik war es eine hohe Freisetzungsrates und damit eine weitgehende Entfernung der Schadstoffmasse zu erzielen und gleichzeitig nach Beendigung der Maßnahme eine geringere Emission als zuvor zu erreichen.

4.8.4.1 Proben aus Geislingen mit geringem Teeröl-Sättigungsgrad

Abb. 4.73 zeigt das schon bekannte Elutionsverhalten der PAK mit dem starken Rückgang der NAP-Konzentration und den gleichbleibenden Konzentrationen von FTH, CHR und BbF-BkF. Durch die Tensidspülung mit Dowfax 8390 dreifach über der CMC kam es zu einem Anstieg der Eluatkonzentrationen, die aber nach einigen PV, noch während der Tensidspülung bei allen PAK ca. um die Hälfte wieder zurückgingen. Dieses Verhalten wurde auch schon bei ungestörten Probe aus Geislingen beobachtet (Kapitel 4.8.2.3). In Abb. 4.74 ist die relative Löslichkeitserhöhung darge-

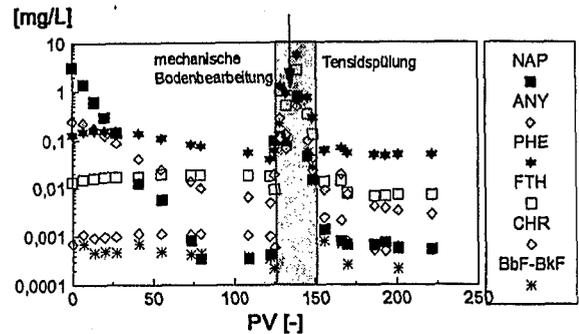


Abb. 4.73: Elutionsverhalten einer Probe mit niedrigerem Teeröl-Sättigungsgrad (224 mg PAK/kg) bei der gekoppelten Anwendung der mechanischen Bodenbearbeitung und Tensideinsatz.

stellt, die sowohl beim Tensideinsatz als auch durch den Einsatz der mechanischen Bodenbearbeitung auftrat. Beim Tensideinsatz wurde eine deutliche Abweichung der nach Gl. (2-27) prognostizierten Löslichkeitserhöhung von der tatsächlich beobachteten Löslichkeitserhöhung festgestellt (Abb. 4.74). Diese Abweichung konnte durch eine Mobilisierung von Phase während des Tensideinsatzes durch Herabsetzen der Grenzflächenspannung verursacht sein. Der Rückgang der Eluatkonzentrationen während der Tensidspülung wäre dann durch das Abklingen der Mobilisierung zu erklären. Bei der Elution mit der maximalen erhöhten Wasserlöslichkeit während der Tensidspülung wäre dann eine weitere Steigerung des Austrags durch die mechanische Bodenbearbeitung nur durch die Mobilisierung von Phase möglich. Die Erhöhung des Austrages der einzelnen PAK müßte dann mit der Teerzusammensetzung korrelieren, an der die einzelnen PAK höchst unterschiedliche Anteile besitzen (vgl. Tab. 4.36). Dem gegenüber steht die praktisch

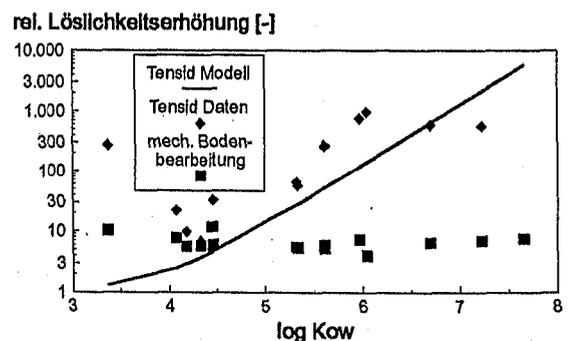


Abb. 4.74: Relative Löslichkeitserhöhung verursacht durch die mechanische Bodenbearbeitung und den Tensideinsatz. Die Abschätzung der Löslichkeitserhöhung durch den Tensideinsatz erfolgte nach Gl. (2-27). $K_{MC,W}$ wurde nach LOYEK (1997) mit $0,25 K_{OW}$ abgeschätzt.

für alle PAK gleiche Konzentrationserhöhung durch die mechanische Bodenbearbeitung (Abb. 4.74).

Eine weitere Möglichkeit die Abweichung der prognostizierten Löslichkeitserhöhung von der tatsächlich beobachteten Löslichkeitserhöhung während des Tensideinsatzes zu erklären, kann in dem in der Säule stattfindenden mikrobiellen Abbau zu finden sein. Der mikrobielle Abbau bewirkte, daß z.B. NAP vor dem Tensideinsatz nicht mit der maximalen Konzentration eluiert wurde und dadurch im Eluat Konzentrationen auftraten, die weit unterhalb der Sättigungskonzentration lagen. Durch den Tensideinsatz konnte eine Behinderung des mikrobiellen Abbaus stattfinden, der ein Ansteigen der Eluatkonzentrationen über die prognostizierte Löslichkeitserhöhung hinaus bewirkte. LAHA & LUTHY (1991) fanden z.B. eine Hemmung des Phenanthrenabbaus durch mehrere Tenside mit guten PAK-solubilisierenden Eigenschaften, welche auf eine toxische Wirkung der Tenside auf die Mikroorganismen zurückzuführen war. Diese Ursache konnte die scheinbar größere Löslichkeitserhöhung der gut abbaubaren niedermolekularen PAK gegenüber der prognostizierten Löslichkeitserhöhung bewirken. Der Rückgang der Eluatkonzentrationen ausgehend von der maximalen Wasserlöslichkeit während der Tensidspülung kann dann auf die schon genannten Prozesse des „dissolution fingering“ oder der „Alterung“ des Teers zurückzuführen sein. Die nach dem Rückgang der Eluatkonzentrationen eingesetzte mechanische Bodenbearbeitung bewirkte einen kurzfristigen Anstieg der Eluatkonzentrationen, der durch die Schaffung neuer „frischer“ Kontaktflächen oder durch die Neuverteilung bzw. Homogenisierung der residualen Phase verursacht wurde. Der neuerliche Rückgang der Eluatkonzentrationen könnte wiederum auf die oben angeführten Prozesse zurückzuführen sein. Durch die gekoppelte Anwendung von mechanischer Bodenbearbeitung und Tensidspülung konnte ein Teil der Schadstoffmasse entfernt werden (Abb. 4.75). Zur Entfernung derselben Schadstoffmasse nur durch die Elution mit Wasser hätten einige hundert Porenvolumen ausgetauscht werden müssen. Nach Beendigung der solubilisierenden Maßnahmen wurden dessen ungeachtet die selben Eluatkonzentrationen beobachtet wie vor Be-

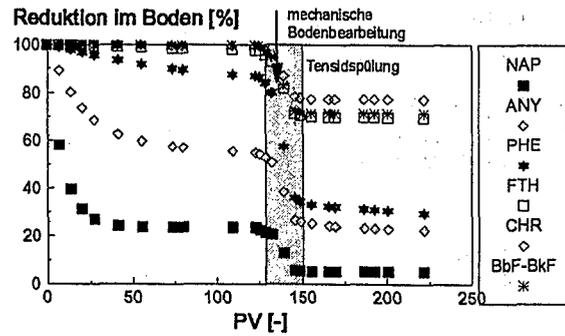


Abb. 4.75: Reduktion der Schadstoffmasse im Boden bei einer Probe mit geringem Teeröl-Sättigungsgrad (224 mg PAK/kg).

ginn dieser Maßnahmen. Eine Verringerung der Gefahr für das Grundwasser dahingehend, daß aus dem kontaminierten Bereich eine geringere Emission erfolgte, ist nach diesen Versuchsergebnissen nicht gegeben.

4.8.4.2 Proben aus Tübingen mit hohem Teeröl-Sättigungsgrad

Abb. 4.76 zeigt das Elutionsverhalten einer Probe mit hohem Teeröl-Sättigungsgrad (ca. 6400 mg/kg). Die Eluatkonzentrationen der PAK lagen im Bereich der in Tab. 4.37 abgeschätzten Sättigungskonzentrationen und blieben über ca. 150 PV auf einem konstanten Niveau. Die Sättigungsstrecke war daher in diesem Fall kürzer als 15 cm (Säulenlänge) und die PAK wurden mit der maximalen Austragsrate emittiert. Aufgrund des hohen Sättigungsgrades und der daraus resultierenden großen Kontaktfläche Teeröl/Wasser fand wohl bei den niedermolekularen PAK eine so hohe Freisetzung statt, daß der mikrobielle Abbau die Eluatkonzentrationen nicht erniedrigen konnte.

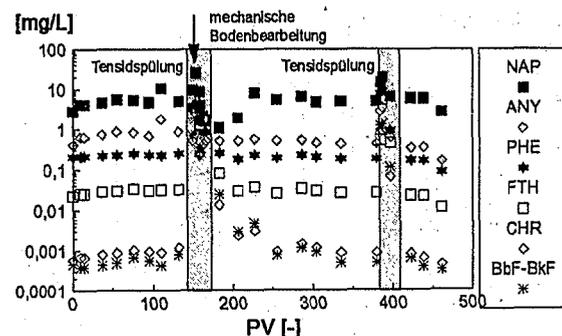


Abb. 4.76: Elutionsverhalten einer Probe mit hohem Teeröl-Sättigungsgrad (6400 mg PAK/kg) bei Anwendung der mechanischen Bodenbearbeitung und Tensideinsatz.

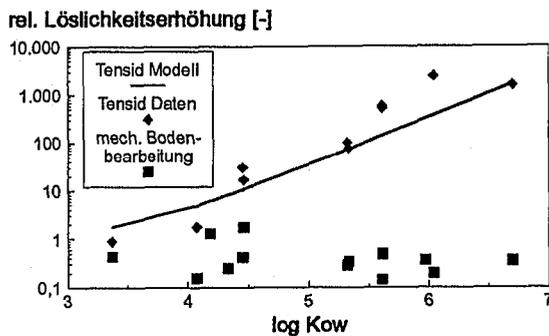


Abb. 4.77: Relative Löslichkeitserhöhung verursacht durch die mechanische Bodenbearbeitung und den Tensideinsatz. Die Abschätzung der Löslichkeitserhöhung durch den Tensideinsatz erfolgte nach Gl. (2-27). $K_{MIC,w}$ wurde nach LOYEK (1997) mit $0,35 K_{ow}$ abgeschätzt.

Nach 150 PV erfolgte als solubilisierende Maßnahme wiederum der gekoppelte Einsatz der mechanischen Bodenbearbeitung und einer Tensidspülung (Terrasurf G50, dreifach über der CMC), (Abb. 4.76). In Abb. 4.77 ist die relative Löslichkeitserhöhung dargestellt, die sowohl durch den Tensideinsatz als auch durch den Einsatz der mechanischen Bodenbearbeitung auftrat. Beim Tensideinsatz wurde in diesem Fall eine gute Übereinstimmung der nach Gl. (2-27) prognostizierten Löslichkeitserhöhung mit der tatsächlich beobachteten Löslichkeitserhöhung festgestellt (Abb. 4.77).

Die mechanische Bodenbearbeitung wurde in diesem Fall vor dem Rückgang der durch den Tensideinsatz erhöhten Eluatkonzentrationen durchgeführt. Die mechanische Bodenbearbeitung zeigte daher keine Löslichkeitserhöhung, da die maximalen Eluatkonzentrationen schon erreicht worden war.

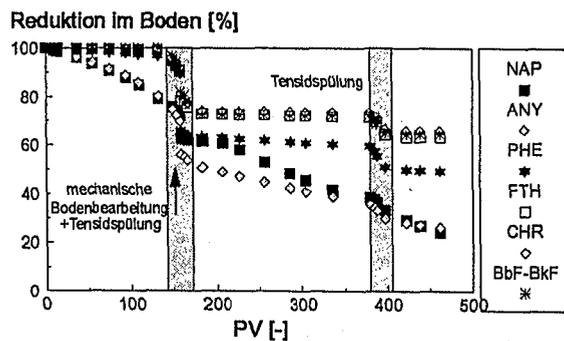


Abb. 4.78: Reduktion im Boden bei einer Probe mit hohem Teeröl-Sättigungsgrad (6400 mg PAK/kg) bei Anwendung der mechanischen Bodenbearbeitung und Tensideinsatz.

Abb. 4.78 zeigt die prozentuale Entfernung der PAK aus dem Bodenmaterial. Auch bei der Probe mit hohem Teeröl-Sättigungsgrad konnte trotz einer deutlichen Reduktion der PAK-Schadstoffmasse keine Verringerung der Emission festgestellt werden (Abb. 4.75).

4.8.5 Zusammenfassung

- Die Sättigungs- bzw. Gleichgewichtskonzentrationen können unter der Voraussetzung, daß die Sättigungsstrecke länger als die Säulenlänge ist, direkt mit einem Säulenversuch bestimmt werden.
- Die Sättigungs- bzw. Gleichgewichtskonzentrationen von Teeröl vom selben Standort können sich zum Teil erheblich unterscheiden.
- Bei Proben mit geringem Teeröl-Sättigungsgrad konnte durch die Anwendung der mechanischen Bodenbearbeitung eine relative Konzentrationserhöhung im Eluat ca. um den Faktor 5 festgestellt werden.
- Bei Proben mit hohem Teeröl-Sättigungsgrad konnte durch die Anwendung der mechanischen Bodenbearbeitung keine Löslichkeitserhöhung festgestellt werden.
- Bei allen Versuchen mit PAK belasteten Proben und sauerstoffhaltigen Wasser müssen mikrobiologische Abbauprozesse berücksichtigt werden und sollten bei weiteren Versuchen durch geeignete biologische Leitparameter quantifiziert werden.
- Bei allen Versuchen zur mechanischen Bodenbearbeitung konnte bei den PAK mit geringer Wasserlöslichkeit keine Verringerung der Emission nach dem Einsatz der mechanischen Bodenbearbeitung festgestellt werden.
- Bei der Kombination von mechanischer Bodenbearbeitung mit einer Tensidspülung konnten bei den durchgeführten Säulenversuchen z.T. erhebliche Schadstoffmengen entfernt werden, jedoch wiederum keine

Verringerung der Emission nach dieser Maßnahme festgestellt werden.

- Die bei der mechanischer Bodenbearbeitung auftretende Trübe trägt nur unwesentlich zum Schadstoffaustrag aus dem behandelten Boden bei.
- Bei der mechanischer Bodenbearbeitung kann durch die Mobilisierung von Phase ein zusätzlicher Schadstoffaustrag erfolgen.

4.9 Diskussion der Ergebnisse zum lösungskontrollierten Austrag

Die Auswirkungen der mechanischen Bodenbearbeitung auf die Freisetzungsraten bei der Anwesenheit von organischer Phase wurde anhand der Freisetzung von PAK aus Teeröl betrachtet. Untersuchungen, zur Freisetzung aus organischer Flüssigphase, die in der Literatur beschrieben wurden, betreffen jedoch meist Einphasensysteme die leichter quantifizierbar sind als das komplexe Schadstoffgemisch Teer. Die nachfolgenden Ausführungen zur Freisetzung aus organischer Flüssigphase und die mutmaßlichen Auswirkungen der mechanischen Bodenbearbeitung auf die Freisetzungsraten beziehen sich daher zumeist auf Einphasensysteme.

4.9.1 Pools

Bei den durchgeführten Versuchen wurde meist nur eine geringe Steigerung der Austragsrate durch die mechanische Bodenbearbeitung festgestellt, welche auf die schon vor der mechanischen Bodenbearbeitung vorhandene relativ große Kontaktfläche Wasser/organische Phase zurückzuführen war. Bei der Anwesenheit von organischer Phase im Untergrund liegt die geringste Kontaktfläche Wasser/organische Phase bei der Ausbildung der organischen Phase als Pool vor (vergl. Abb. 2.3). Eine maximale Steigerung der Freisetzungsraten bei der Anwesenheit von organischer Phase im Untergrund durch die Anwendung der mechanischen Bodenbearbeitung wäre daher durch die Auflösung eines Pools in Blobs zu erwarten. Diese Blobs bieten dann dem durchströmenden Grundwasser durch das

große Oberflächen/Volumen-Verhältnis viel Fläche, aus welcher der Schadstoffaustrag erfolgen kann. Die Ausdehnung der residual gesättigten Zone bestimmt zusammen mit dem Sättigungsgrad und der Grundwasserfließgeschwindigkeit die Schadstoffkonzentration im Grundwasser. In Säulenversuchen mit residualen Blobs wurden unter natürlich auftretenden Abstandsgeschwindigkeiten Sättigungsstrecken zwischen 5 cm und 30 cm ermittelt (POWERS *et al.*, 1994a; IMHOFF *et al.*, 1993; FITZER *et al.*, 1995; MERKEL, 1996). Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Säulenversuchen war die Sättigungsstrecke bei Säulenmaterial mit hohen Teergehalten kleiner als 15 cm (Säulenlänge: 15 cm). Neuere Untersuchungen an einer, in einem Testfeld künstlich in den Untergrund eingebrachten, Schadensquelle mit residualer Phase (hauptsächlich PCE) zeigten, daß diese kurzen Sättigungsstrecken auch im großskaligen Feldfall auftreten können und daher im bisherigen Beobachtungszeitraum (ca. 3 Jahre) die Schadstoffe dort mit der Sättigungskonzentration emittiert wurden (FRIND *et al.*, 1997). Man kann daher annehmen, daß bei der Auflösung eines Pools in Blobs die Schadstoffkonzentration des Wasser nach dem Durchströmen des residual gesättigten Bereiches die Sättigungskonzentration erreicht (vergl. Abb. 2.2). Unter dieser Annahme läßt sich die Austragsrate einfach berechnen als:

$$F = C_{w,sat} h B_p n v_x \quad [4-28]$$

h : Aquifermächtigkeit [m]

In Tab. 4.46 werden die Auflösungszeiten verschiedener organischer Schadstoffe, die als Pool oder als Blobs vorliegen, miteinander verglichen. Einschränkend muß hinzugefügt werden, daß FRIND *et al.* (1997) weiterhin

Tab. 4.46: Vergleich der Lösungszeiten von Pools (Gl. 2-16) und Blobs (Gl. 4-28).

Schadstoff	Pool	Blobs	$C_{w,sat}$ [mg/l]
30 kg TCE	2,2 [Jahre]	15,5 [Tage]	1100
30 kg PCE	16 [Jahre]	114 [Tage]	150
30 kg Teer mit 4% NAP \Rightarrow 1,2 kg NAP	9,6 [Jahre]	68 [Tage]	10*
30 kg Teer mit 1,6% PHE \Rightarrow 0,48 kg PHE	320 [Jahre]	6,3 [Jahre]	0,12*
30 kg Teer mit 0,4% BaA \Rightarrow 0,12 kg BaA	3200 [Jahre]	62,6 [Jahre]	0,003*

* nach Raoult

feststellten, daß durch die verringerte Durchlässigkeit der Schadensquelle gegenüber dem Aquifermaterial aufgrund der residualen Blobs und der damit verbundenen hauptsächlich Umströmung der Schadensquelle, die Fließlinien, welche die Schadensquelle passierten auf eine schmale und gering mächtige Stromröhre fokussiert wurden. Änderungen der Fließcharakteristik, wie sie nach FRIND *et al.* (1997) zu erwarten wären, wurden bei den Angaben in Tab. 4.46 nicht berücksichtigt. Die Angaben in Tab. 4.46 berücksichtigen weiterhin nicht, daß zum Ende der Auflösung der Lösungsprozeß unter Ungleichgewichtsbedingungen abläuft (POWERS *et al.*, 1991) was eine verringerte Lösungsrate zur Folge hat. Die Angaben der Auflösungszeiten für die PAK berücksichtigen zudem nicht die Änderungen der Molenbrüche der PAK im Teeröl (Raoult'sches Gesetz) und somit die Abnahme der Gleichgewichtslöslichkeiten. Die berechneten Lösungszeiten der Blobs in Tab. 4.46 stellen daher die geringst mögliche Auflösungszeit der residual gesättigten Zone dar und verlängern sich aufgrund der genannten Prozesse. Die Berechnungen erfolgten mit den Gl. (2-16) und Gl. (4-28) und gehen von einer Porosität von 0,35, einem aquatischen Diffusionskoeffizienten von $7,6 \times 10^{-10}$ m²/sec, einer transversalen Dispersivität von $9,5 \times 10^{-5}$ m und einer Abstandsgeschwindigkeit von 5 m/Tag, sowie einer Pool-Länge L_p von 3 m, einer Pool-Breite B_p von 1 m und einer Aquifermächtigkeit h von 1 m aus.

Durch den Vergleich der Freisetzungsraten von Pools mit den Freisetzungsraten von Blobs erhält man (bei gleicher Schadstoffmasse) eine allgemeine Gleichung, die das Verhältnis der Auflösungszeiten für dieses Szenario (Pools \Rightarrow

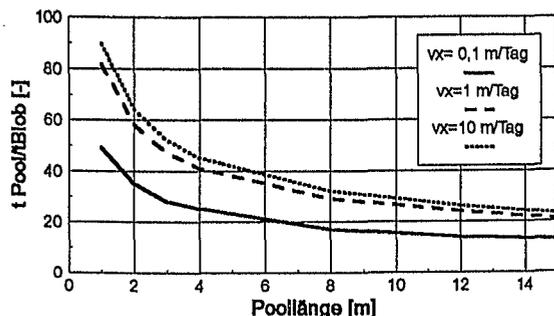


Abb. 4.79: Verhältnis der Auflösungszeiten für Pools und Blobs bei verschiedenen Pool-Längen und Abstandsgeschwindigkeiten.

Blobs) beschreibt:

$$\frac{t_{Pool}}{t_{Blob}} = \sqrt{\frac{v_x h^2 \pi}{4(D_p + D_t)L_p}} \quad [4-29]$$

t_{Pool} : Auflösungszeit der org. Phase bei Anwesenheit eines Pools

t_{Blob} : Auflösungszeit der org. Phase bei Anwesenheit von Blobs

Das Verhältnis der Auflösungs- bzw. Sanierungszeiten ist in Abb. 4.79 dargestellt. In die Berechnungen gehen die oben genannten Aquiferkennwerte ein. Aus Abb. 4.79 ist ersichtlich, daß bei der Auflösung eines Pools in Blobs im gewählten Beispiel die Sanierungszeit im günstigsten Fall um den Faktor 90 verringert werden kann. Das Verhältnis der Auflösungs- bzw. Sanierungszeiten, d.h. die Effizienz der mechanischen Bodenbearbeitung ist nach Abb. 4.79 stark vom "Schadensbild" (Pool-Länge) abhängig.

Die Anwendung der mechanischen Bodenbearbeitung bei Schadensfällen mit Pools ist wie Tab. 4.46 zeigt von der Löslichkeit des Schadstoffs abhängig, da diese die erreichbare Sanierungszeit bestimmt. Daher scheidet die mechanische Bodenbearbeitung als unterstützendes Sanierungsverfahren beim Vorliegen von Teeröl-Pools aus, bei CKW-Pools läge die Anwendung in einem Grenzbereich.

4.9.2 Fortschreiten der Lösungsfront bei Lösungsgleichgewicht

Generell ist die Phasenauflösung im gesättigten Untergrund ein langsamer Prozeß auch wenn nach den obigen Ausführungen davon ausgegangen werden kann, daß die Lösung beim Vorkommen von Blobs im Grundwasser in den meisten Fällen unter Gleichgewichtsbedingungen abläuft. Die Geschwindigkeit mit der die Lösungsfront $v_{Lös}$ im homogenen Gleichgewichtsfall voranschreitet, berechnet sich nach GELLER & HUNT (1993) und GRATHWOHL (1997) näherungsweise mit:

$$v_{L\ddot{o}s} = \frac{C_{w,Sat} v_x n_e}{\rho_0 \theta} \quad [4-30]$$

Die Residualsättigung θ kann aus dem Sättigungsgrad des Porenraums S^o (= Volumen Schadstoffphase/Porenvolumen) und der Porosität berechnet werden ($\theta = S^o n$). ρ_0 bezeichnet die Dichte der organischen Phase.

Abb. 4.80 zeigt am Beispiel von TCE und PCE das langsame Voranschreiten der Lösungsfront, d.h., daß auch unter optimalen Bedingungen (Gleichgewichtsbedingungen) sehr lange Zeiträume benötigt werden, um eine Kontamination mit residualer Phase aufzulösen. Die Berechnung der Geschwindigkeit der Lösungsfront wurden für einen Sättigungsgrad von 0,05 und einer Porosität von 0,3 durchgeführt. Der Quotient aus Abstandsgeschwindigkeit und der Geschwindigkeit der Lösungsfront gibt an wie oft das Porenvolumen getauscht werden muß, bis sich die residuale Schadstoffphase aufgelöst hat, wobei der Rückgang des Sättigungsgrades vernachlässigt wird (GRATHWOHL, 1997). Um TCE bzw. PCE vollständig zu lösen, müßte das Porenvolumen ca. 80 mal bzw. über 600 mal ausgetauscht werden. Die Auflösungszeit wird, da die Gleichgewichtskonzentration des Wassers nach dem Verlassen des kontaminierten Bereichs erreicht wurde, durch die im gesättigten Bereich nicht unbegrenzt steigerbare Abstandsgeschwindigkeit limitiert. So kann die in Abb. 4.80 als maximal angegebene Abstandsgeschwindigkeit von 5 m/Tag nur in unmittelbarer Nähe eines Entnahmebrunnens überschritten werden. Im ungesättigten Bereich tritt diese Limitation zurück, da durch die im Vergleich

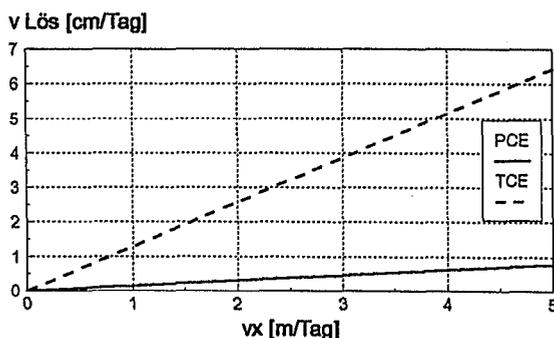


Abb. 4.80: Fortschreiten der Lösungsfront in einem mit residualer Phase kontaminiertem Untergrund für PCE und TCE in Abhängigkeit der Abstandsgeschwindigkeit.

mit Wasser bessere Durchlässigkeit der Luft, die in dem Unterschied der dynamischen Viskosität von Luft und Wasser begründet ist, höhere Abstandsgeschwindigkeiten erzielt werden können. Unter der Annahme, daß der Gradient i - obwohl Luft strömt - über die Wassersäulendifferenz ermittelt wird, ist bei einem trockenen Boden die Durchlässigkeit bzw. die Abstandsgeschwindigkeit der Luft bei 10 °C um den Faktor 74 größer als bei gleicher Druckdifferenz die Abstandsgeschwindigkeit von Wasser im gesättigten Boden. Die geringere Effizienz von hydraulischen Maßnahmen gegenüber pneumatischen Verfahren bei Kontaminationen mit organischer Phase liegt daher nicht in der geringen Wasserlöslichkeit der Schadstoffe begründet - bei CKW und BTEX ist z. B. die Sättigungskonzentration in Luft z.T. deutlich geringer als die Wasserlöslichkeit - sondern in der limitierten Durchlässigkeit des Bodens für Wasser. Wie in Kapitel 4.1 ausgeführt, verringerte die mechanische Bodenbearbeitung im gesättigten Bereich die Durchlässigkeit für Wasser und würde dadurch die Austragsrate reduzieren. Bei Nichtgleichgewichtsbedingungen dagegen kann durch die mechanische Bodenbearbeitung durch Vergrößerung der Kontaktfläche und/oder die Wiederherstellung einer regelmäßigen Lösungsfront eine Steigerung der Austragsrate erfolgen. Dabei muß jedoch beachtet werden, daß die dann erreichten Sanierungszeiten in einem realistischen zeitlichen Rahmen liegen.

4.9.3 Lösung von Blobs im freien Wasser

Die geringe Geschwindigkeit der Phasenauflösung im gesättigten Bereich läßt sich auch bei der Betrachtung der Auflösung eines einzelnen Blobs unter Ungleichgewichtsbedingungen veranschaulichen.

Die Auflösungszeit eines sphärischen Blobs, der in einer ihn umgebenden Flüssigphase (freies Wasser) mehr oder weniger gut löslich ist, läßt sich nach RULKENS & BRUNING (1995) mit der Sherwood-Beziehung von PERRY & GREEN (1984) für Reynoldszahlen $Re < 1$, d.h. kleine Fließgeschwindigkeiten, folgendermaßen abschätzen:

$$t_{L\ddot{o}s} = \frac{\rho_0 r_0^2}{2D_{aq} C_{eq}} \quad [4-31]$$

$t_{L\ddot{o}s}$: Auflösungszeit [t]
 r_0 : Anfangsradius des Blobs [L]
 ρ_0 : Dichte des Blobs [M/L³]

Diese Gleichung wurde zur Abschätzung der benötigten Auflösungsdauer von Blobs in Bodenwaschanlagen entwickelt und gilt daher nicht für ein poröses Medium. Die Auflösungsdauer eines Blobs in einer Bodenwaschanlage ist als geringer anzunehmen als im porösen Medium, so daß die aus Gl. (4-31) berechneten Lösungszeiten als Mindestlösungszeiten anzusehen sind.

Diese einfache Betrachtungsweise setzt voraus, daß der Konzentrationsgradient zwischen dem stagnierenden Wasserfilm an der Bloboberfläche und dem perkolierenden Wasser immer maximal ist, was in der Realität nicht immer gegeben ist und sich daher die Auflösungszeiten verlängern können. Im Gegensatz dazu würde bei höheren Fließgeschwindigkeiten oder größeren Blobs die größere Reynoldszahl einen positiven Effekt auf den Stoffübertragungskoeffizienten ausüben und somit kürzere Auflösungszeiten bedingen.

Für die Auflösung von organischer Phase die sich in einer Pore mit der Länge L befindet und diese vor Beginn der Auflösung komplett ausfüllt, geben RULKENS & BRUNING (1995) eine ähnliche Lösung an.

$$t_{L\ddot{o}s} = \frac{\rho_0 L^2}{2D_{aq} C_{eq}} \quad [4-32]$$

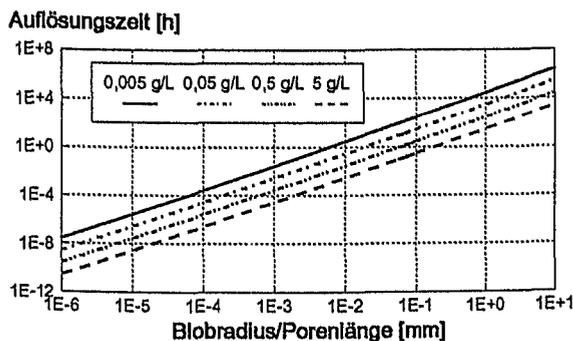


Abb. 4.81: Auflösungszeiten für verschieden große Blobs mit dem Radius r_0 , bzw. Auflösungszeiten von organischer Phase, die sich in Poren mit der Länge L befindet.

In Abb. 4.81 ist der Einfluß des Blobradius bzw. der Porenlänge sowie der Gleichgewichtslöslichkeit C_{eq} auf die Auflösungszeit dargestellt. Der Abbildung liegt die Annahme eines aquatischen Diffusionskoeffizienten D_{aq} von 10^{-5} cm²/sec und einer Dichte des organischen Schadstoffes ρ_0 von 1 g/cm³ zugrunde. Mit diesen Annahmen würden bei einer Blobgröße die im Bereich der Korngröße eines Feinsandes liegt (\varnothing : ca. 0,1 mm) die Auflösungszeit, in Abhängigkeit der vorliegenden Gleichgewichtslöslichkeit, von ca. 4 Minuten bis zu über 70 Stunden reichen.

Aus Abb. 4.81 ist ersichtlich, daß für Blobs mit einer geringen Wasserlöslichkeit lange Auflösungszeiten benötigt werden. Im Gegensatz zu den vorigen Ausführungen ist bei dieser Betrachtungsweise nicht die ausgetauschte Wassermenge limitierend, da der Lösungsprozeß nicht in einem porösen Medium stattfindet sondern in einer Bodenwaschanlage, die soviel Spülwasser bereitstellt, daß die Aufrechterhaltung der Nichtgleichgewichtsbedingungen bzw. des Konzentrationsgradienten bestehen bleibt. Die Auflösungszeit ist in diesem Fall durch die Blobgröße, die Wasserlöslichkeit und den aquatischen Diffusionskoeffizienten D_{aq} limitiert. Zur Beschleunigung der Auflösungszeiten wäre bei Schadstoffen mit hohen K_{OW} -Werten und dementsprechend geringen Wasserlöslichkeiten der Einsatz von Tensiden denkbar.

Der maximale Blobradius r_{Blob} , der in einen kontaminierten Bereich in der gesättigten Zone auftreten dürfte, damit dieser Bereich innerhalb einer bestimmten Zeit $t_{L\ddot{o}s}$ abzureinigen wäre, läßt sich ausgehend von Gl. (4-31) abschätzen:

$$r_{Blob} = \sqrt{\frac{2t_{L\ddot{o}s} D_{aq} C_{eq}}{\rho_0}} \quad [4-33]$$

Für PCE würde sich bei einer vorgegebenen Auflösungszeit bzw. Sanierungsdauer von 1 Stunde (vgl. Kapitel 4.5) ein maximaler Blobradius von 0,02 mm, und entsprechend für TCE ein maximaler Blobradius von 0,07 mm ergeben. Es sei hier nochmals angemerkt, daß sich die so ermittelten Blobradien im porösen Medium, aufgrund der verringerten Zugänglichkeit der Blobs und der durch die hydraulischen

sche Leitfähigkeit limitierten austauschbaren Wassermenge, bei der gleichen Sanierungsdauer verkleinern würden.

Diese Blobgrößen entsprechen ungefähr der Korngröße eines Feinsandes (\varnothing : 0,063 mm - 0,2 mm). Bei einem enggestuften feinsandigen Aquifermaterial können diese Blobgrößen „natürlich“ auftreten oder bei weitgestufteren oder gradierten Aquifersedimenten, in denen die Blobs als große verzweigte Körper, sogenannte „Ganglien“ mit einer geringen Kontaktfläche Phase/Wasser, vorliegen (POWERS, 1992), durch den Einsatz der mechanischen Bodenbearbeitung hergestellt werden. Dabei sind allerdings zwei Aspekte zu berücksichtigen:

- Die mechanische Bodenbearbeitung müßte bei Aquifersedimenten, die keine enggestuften Kornverteilungen besitzen, über den gesamten Auflösungszeitraum durchgeführt werden, da sich ansonsten nach Beendigung der mechanischen Bodenbearbeitung im Porenraum wieder größere Blobs, als die für die geforderte Sanierungszeit notwendigen, bilden könnten.
- Bei der in situ Sanierung einer Kontamination mit residualer Phase ließen sich Ungleichgewichtsbedingungen nur auf einer sehr kurzen Wegstrecke zwischen der Wassereingabestelle und der Entnahmestelle aufrechterhalten. Die Reichweite einer solchen in situ Sanierung wäre daher sehr gering, da sie maximal die Sättigungsstrecke von ca. 10 cm bis 30 cm erreichen könnte. Eine Verlängerung der Sättigungsstrecke und dadurch eine Vergrößerung der Reichweite wäre nur durch sehr große Fließgeschwindigkeiten im Untergrund zu erreichen.

In der ungesättigten Zone könnte anstatt mit dem aquatischen Diffusionskoeffizienten mit dem Diffusionskoeffizienten in Luft gerechnet werden, der ca. um den Faktor 10.000 größer ist als der aquatische Diffusionskoeffizient. Dadurch würde der Auflösungsprozeß in der ungesättigten Zone bedeutend schneller erfolgen (Faktor 10.000) bzw. dürften um den Faktor 100 größere Blobradien auftreten um

die selbe Sanierungszeit wie in der gesättigten Zone zu gewährleisten. Zudem ließen sich in der ungesättigten Zone höhere Abstandsgeschwindigkeiten der mobilen Phase (Luft) als in der gesättigten Zone erzielen und sich dadurch die Reichweite der Sanierung beträchtlich erhöhen lassen.

4.9.4 Lösung von Blobs im porösen Medium

Sowohl WILKINS *et al.* (1995) in der ungesättigten Zone als auch POWERS (1992) in der gesättigten Zone entwickelten, unter Verwendung der gleichen Sande, Sherwood-Beziehungen um das Freisetzungsverhalten von NAPLs zu charakterisieren. Diese Sherwood-Korrelationen werden in Gl. (4-34) für die ungesättigte Zone und in Gl. (4-35) für die gesättigte Zone als zusammengesetzte Stoffübertragungskoeffizienten k_o dargestellt, um einen direkten Vergleich zu ermöglichen:

$$k_o = 10^{-0,42} D_{air}^{0,38} v_x^{0,62} d_{50}^{0,44} \quad [4-34]$$

$$k_o = 10^{2,69} D_{aq}^{1,0} v_x^{0,60} d_{50}^{-0,73} U^{0,37} \quad [4-35]$$

Der Vergleich von Gl. (4-34) und Gl. (4-35) zeigt die Ähnlichkeit und die Unterschiede der Stoffübertragung unter gesättigten und ungesättigten Bedingungen. Die Abhängigkeit des Stoffübertragungskoeffizienten von der Fließgeschwindigkeit ist unter gesättigten als auch unter ungesättigten Bedingungen praktisch gleich, was nahelegt, daß Luft und Wasser die gleiche Fließdynamik aufweisen. Im Gegensatz dazu zeigen die Exponenten, welche mit den Eigenschaften des porösen Mediums verknüpft sind, unter gesättigten und ungesättigten Bedingungen große Abweichungen voneinander. Unter gesättigten Bedingungen tritt eine inverse Korrelation zwischen der Lösungsrate und der Korngröße auf, während unter ungesättigten Bedingungen eine positive Korrelation zwischen der Lösungsrate und der Korngröße auftritt. Unter gesättigten Bedingungen ist weiterhin eine Abhängigkeit der Lösungsrate vom Ungleichförmigkeitsgrad zu beobachten, während unter ungesättigten Bedingungen keine Abhängigkeit der Lösungsrate vom Un-

gleichförmigkeitsgrad auftritt. Als Erklärungsmöglichkeit für diese Phänomene wird von WILKINS *et al.* (1995) das unterschiedliche Schadensbild der NAPLs sowie die unterschiedliche Fließcharakteristik der mobilen Phase in der gesättigten und ungesättigten Zone angeführt. Die unterschiedlichen Auswirkungen der Korngröße auf die Lösungsrate werden dabei folgendermaßen diskutiert:

Im gesättigten Bereich ist mit der Abnahme der Korngröße auch eine Abnahme der Blobgröße der organischen Phase zu beobachten (POWERS, 1992). Dadurch vergrößert sich bei gleichbleibender Schadstoffmasse die Kontaktfläche organische Phase/Wasser, was zu einem Anstieg des Stoffübertragungskoeffizienten k_0 führt. In der ungesättigten Zone besetzt das Wasser als benetzende Phase die kleinen Poren. Eine Abnahme der Korngröße und damit ein Ansteigen der Wassersättigung durch die Zunahme der Kapillarkräfte bedingt eine verringerte Zugänglichkeit der organischen Phase durch die mobile Phase (Luft). Dadurch wird die Kontaktfläche organische Phase/Luft verringert, was zu einer Abnahme des zusammengesetzten Stoffübertragungskoeffizienten k_0 führt. In Abb. 4.82 ist für TCE die Abhängigkeit des Stoffübertragungskoeffizienten von der Fließgeschwindigkeit sowie der Korngröße unter gesättigten (Gl. 4-35) und ungesättigten Bedingungen (Gl. 4-34) dargestellt. Der Abbildung liegt die Annahme eines aquatischen Diffusionskoeffizienten D_{aq} für TCE von $7,6 \times 10^{-6}$ cm²/sec und eines Diffusionskoeffizienten in Luft D_{air} für TCE von 0,083 cm²/sec zugrunde. Für den Ungleichförmigkeitsgrad U wurde unter gesättigten Bedingungen 5 gewählt. Bei den gewählten Beispielen wäre die insgesamt größte Lösungsrate nach den Modellvorstellungen von POWERS (1992) und WILKINS *et al.* (1995) unter gesättigten Bedingungen zu erzielen. Allerdings muß hier berücksichtigt werden, daß unter gesättigten Bedingungen die erzielbare Abstandsgeschwindigkeit im Untergrund die Lösungsrate limitiert. Im ungesättigten Untergrund sind dagegen sehr viel höhere Abstandsgeschwindigkeiten als im gesättigten Untergrund zu erzielen, was mit einer höheren Lösungsrate einher geht.

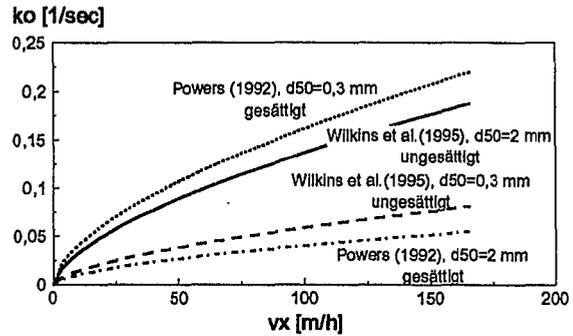


Abb. 4.82: Abhängigkeit des Stoffübertragungskoeffizienten (TCE) von der Fließgeschwindigkeit sowie der Korngröße unter gesättigten (Gl. 4-35) und ungesättigten Bedingungen (Gl. 4-34).

Die Ausführungen zeigen, daß im porösen Medium nicht grundsätzlich davon ausgegangen werden kann, daß in der ungesättigten Zone die Auflösung von residualer Phase schneller vonstatten geht als in der gesättigten Zone, da die Auflösungszeit von der Korngröße abhängig ist. Der Einsatz der mechanischen Bodenbearbeitung bei Kontaminationen mit residualer Phase scheint allerdings nur in Kombination mit einer ausreichenden Abstandsgeschwindigkeit der mobilen Phase sinnvoll, die nur in der ungesättigten Zone mit Luft erreichbar scheint. In der ungesättigten Zone ist nach den Ergebnissen von Kapitel 4.5 anzunehmen, daß aufgrund der eingeschränkten Zugänglichkeit der organischen Phase die niedrigere Stoffübertragung durch die mechanische Bodenbearbeitung gesteigert werden kann.

4.9.5 DEV S4-Versuch

Die Auswirkungen der mechanischen Bodenbearbeitung auf die auftretenden Eluatkonzentrationen bei der Behandlung eines kontaminierten Bodens könnten mit dem in Deutschland weit verbreiteten DEV S4-Versuch abgeschätzt werden, da bei beiden Verfahren der kontaminierte Boden mechanischer Energie ausgesetzt wird. Insgesamt lagen Ergebnisse von 8, im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten, kleinskaligen Säulen- und DEV S4-Versuchen (WEIß, 1997) für jeweils das selbe Bodenmaterial vor. Durch die methodischen Schwächen des DEV S4-Versuches (sehr hohe Trübewerte, Emulsionsbildung, Sorptionsverluste beim Filtern) und den langen Zeitraum der zwischen Probenahme und Analytik der Schadstoffe lag, ließen sich die, durch

den Schüttelversuch und durch die mechanische Bodenbearbeitung erzielten Eluatwerte bei den untersuchten Bodenproben nicht vergleichen. So lagen beim DEV S4-Versuch bei allen Bodenproben die Eluatkonzentrationen fast aller PAK unter dem Wert, der in den Säulenversuchen vor dem Einsatz der mechanischen Bodenbearbeitung erreicht wurde.

Bei einem Vergleich der PAK-Gesamtgehalte im Eluat von Bodenproben mit residualer Teerphase von insgesamt über 30 DEV S4-Versuchen mit Säulenversuchen (WEIß, 1997) zeigte sich, daß bei hohen Anteilen an residualer Phase die Konzentrationen im DEV S4-Versuch z.T. oberhalb der Sättigungskonzentration lagen, wie es auch bei der Anwendung der mechanischen Bodenbearbeitung beobachtet wurde. Bodenproben mit sorbierten PAK zeigten im DEV S4-Eluat durch die Zerkleinerung der Bodenaggregate beim Schüttelvorgang (Verkürzung der Diffusionsstrecken) meist um ca. Faktor 30 höhere Eluatkonzentrationen als im entsprechenden Säulenversuch (WEIß, 1997). Bei einer gelungenen Durchführung des DEV S4-Versuchs ließen sich demzufolge die maximalen Eluatwerte, die bei der mechanischen Bodenbearbeitung kurzfristig erwartet werden können, abschätzen.

5. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

An ungestörten und gestörten Bodenproben von kontaminierten Standorten, sowie an künstlich kontaminierten Bodenproben wurden anhand von Säulenversuchen die Schadstoff-Freisetzungsraten sowie die hydraulischen bzw. pneumatischen Parameter vor und nach einer mechanischen Bearbeitung der Bodenproben bestimmt. Dabei wurden verschiedene Kontaminanten, sorbiert und in Phase sowohl in der gesättigten als auch in der ungesättigten Zone berücksichtigt. Die bei den verschiedenen Untersuchungen wirksamen Prozesse konnten eindeutig identifiziert und parametrisiert werden. Damit war auch eine Modellierung dieser Prozesse möglich.

- Die durchgeführten kleinskaligen Versuche zeigten, daß durch die mechanische Bodenbearbeitung in der ungesättigten Zone die Freisetzungsraten ausreichend erhöht werden können, um in akzeptablen Zeiträumen, d.h. im Stundenbereich, eine Sanierung der kontaminierten Bodenproben zu ermöglichen.
- Im Gegensatz dazu zeigten die durchgeführten Versuche in der gesättigten Zone, daß hier die Freisetzungsraten durch die mechanische Bodenbearbeitung nicht entscheidend erhöht werden konnten und daher eine Sanierung der kontaminierten Bodenproben nicht in akzeptablen Zeiträumen erfolgen konnte.

Die Ursachen für die unterschiedlichen Auswirkungen der mechanischen Bodenbearbeitung auf die Freisetzungsraten in der gesättigten und ungesättigten Zone konnten in folgenden Gründen gefunden werden:

- Bei sorbierten Schadstoffen und diffusionskontrollierter Schadstoff-Freisetzung:

Eine uneingeschränkte Aggregatzerkleinerung durch die mechanische Bodenbearbeitung fand nur im ungesättigten Bereich statt, während im gesättigten Bereich sowohl eine Aggregatzerkleinerung, als auch die Bildung von größeren impermeablen Bereichen auftrat. Eine Verkürzung der Diffusionsstrecken und damit eine

Steigerung der Freisetzungsraten der gesamten Schadstoffmasse trat daher nur im ungesättigten Bereich auf, während im gesättigten Bereich für die Hauptmasse der Schadstoffe eine Verlängerung der effektiven Diffusionsstrecken und damit eine Reduzierung der Freisetzungsraten auftrat.

- Bei Schadstoffen in Phase und lösungskontrollierter Schadstofffreisetzung:

Eine Vergrößerung der Kontaktfläche organische Phase/Wasser durch die mechanische Bodenbearbeitung trat sowohl im gesättigten als auch im ungesättigten Bereich auf. Jedoch ist die notwendige hohe Abstandsgeschwindigkeit der mobilen Phase, um eine entsprechend hohe Freisetzungsraten zu erzielen, die schließlich zu akzeptablen Sanierungszeiträumen führt, nur für Luft im ungesättigten Bereich möglich.

Die Anwendung der mechanischen Bodenbearbeitung zur Verbesserung der Sanierungseffizienz bei in situ Maßnahmen ist daher nach den Ergebnissen dieser Arbeit auf die ungesättigte Zone beschränkt. Die Wirkungsweise der mechanischen Bodenbearbeitung in der ungesättigten Zone läßt sich folgendermaßen zusammenfassen:

Beim Einsatz der mechanischen Bodenbearbeitung in der ungesättigten Bodenzone handelt es sich um eine durch mechanische Behandlung begleitete Bodenluftabsaugung. Ähnlich wie bei der konventionellen Absaugung beruht die Wirksamkeit des Verfahrens auf der Verflüchtigung von organischen Schadstoffen und deren advektiven Entfernung durch eine Luftströmung. Durch die mechanische Behandlung kann jedoch im Gegensatz zur konventionellen Absaugung erreicht werden, daß organische Phase, die in für die Advektion unzugänglichen Bereichen vorliegt, Grenzflächen mit der perkolierenden Luft ausbildet und dadurch aus dem Boden entfernt werden kann. Durch die mechanische Bearbeitung der ungesättigten Zone kommt es zu einer Vergrößerung des Porenvolumens, wodurch sich deutlich höhere Volumenströme im behandelten Untergrund

erzielen lassen, die z.B. bei der Anwesenheit von organischer Phase zu einer erheblich schnelleren Auflösung des Phasenkörpers führen, als dies bei einer konventionellen Absaugung der Fall wäre. Dabei sind insbesondere auch in zuvor wenig permeablen Zonen durch die mechanische Verbesserung der pneumatischen Durchlässigkeit hohe Luftdurchflußraten zu erzielen. Außerdem wird durch die Zerkleinerung der Aggregate die diffusionskontrollierte Freisetzung sorbierter Schadstoffe erhöht. Bei den durchgeführten Untersuchungen konnte festgestellt werden, daß die Limitierung der Freisetzungsrates bei der mechanischen Bodenbearbeitung durch die Diffusion der Schadstoffe aus den entstandenen Aggregaten heraus gegeben war und nicht durch die Auflösung der organischen Phase verursacht wurde. Aufgrund dieser Erkenntnis konnten für eine großmaßstäbliche Anwendung der mechanischen Bodenbearbeitung für ein noch zu entwickelndes optimiertes Gerät, die zu erzielenden Aggregatgrößen festgelegt werden die einen ökonomischen Einsatz dieser Technologie ermöglichen.

6. Literatur

- ABDUL, A.S., GIBSON, T.L., RAI, D.N. (1990): Selection of surfactants for removal of petroleum products from shallow sandy aquifers.- *Groundwater*, 28 (6) 920-926.
- ABDUL, A.S., ANG, C.C. (1994): "In Situ Surfactant Washing of Polychlorinated Biphenyls and Oils from a Contaminated Field Site: Phase II Pilot Study".- *Groundwater* 32 (5) 727-734.
- ADAMSON, A.W. (1990): *Physical Chemistry of surfaces*, 5th ed.- John Wiley, New York.
- ARCHIE, G.E. (1942): The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics.- *Trans. AIME*, 146: 54-62.
- ATKINS, P.W. (1990): *Physikalische Chemie*, 872 S.- VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim.
- BALL, W.P., ROBERTS, P.V. (1991): Long-term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material. 2. Intraparticle diffusion.- *Environ. Sci. Technol.*, 25(7): 1237-1249.
- BANERJEE, S. (1984): Solubility of organic mixtures in water.- *Environ. Sci. Technol.* 18, 587-591.
- BEAR, J. (1972): *Dynamics of fluids in porous media*.- American Elsevier, Publishing Co., New York.
- BEAR, J. (1979): *Hydraulics of Groundwater*.- McGraw-Hill Book Co., New York, S. 569.
- BEYER, W. (1964): Zur Bestimmung der Wasserdurchlässigkeit von Kiesen und Sanden aus der Kornverteilung.- *Wasserwirtschaft-Wassertechnik (WWT)*: 165-169, Berlin-Ost.
- BLANKENHORN, I., HORNING, C. (1992): Richtlinie zur Bestimmung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Boden-, Abfall- und Altlastenproben.- Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe.
- BLUNT, M.J., FENWICK D.H., ZHOU D. (1994): What determines residual oil saturation in three phase flow?- Paper presented at SPE/DOE 9.th Symposium on improved oil recovery. Soc. Pet. Eng., Tulsa, Okla., April 1994.
- BORDEN, R.C. & KAO, C.M. (1992): Evaluation of groundwater extraction for remediation of petroleum contaminated aquifers.- *Water Environ. Res.*, 64(1): 28-36.
- BORHO, W., BREH, W., HÖTZL, H., JACOB, H., GAUS, M. (1995): Interpretation of gas tracer experiments at remediation sites by means of numeric flow models.- In: Brink, W.J. van den, Bosman, R., Arendt, F. (Hrsg): *Contaminated Soil 95. Proceedings of the fifth international FZK/TNO Conference on contaminated soil*, October 30 - November 3, 1995, Maastricht, the Netherlands: S. 979-988. Dordrecht, Boston, London.
- BREH, W., SEIDLER, A., HÖTZL, H., BAUER, P., GAUS, M. (1997): Vergleichender Einsatz von Kohlendioxid und Helium als Gastracer bei der Bodenluftabsaugung.- *Grundwasser (Zeitschrift der FH-DGG)*, 1/97, 21-24.
- BREURE, A.M., STERKENBURG, A., VOLKERING, F., VAN ANDEL, J.G. (1992): Bioavailability as a rate-controlling step in soil decontamination processes.- In: *Proceedings in soil Decontamination using biological Processes*, DECHEMA, Frankfurt:147-154.
- BURRIS, D.R., MACINTYRE, W.G. (1986): Solution of hydrocarbons in hydrocarbon-water systems with changing phase composition due to evaporation.- *Environ. Sci. Technol.* 20, (3) 296-299.
- CHIOU, C.T., PORTER, P.E., SCHMEDDING, D.W. (1983): Partition equilibrium of nonionic organic compounds between soil organic matter and water.- *Environ. Sci. Technol.*, 17 (4), 227-231.
- CONRAD, S.H., WILSON, J.L., MASON, W.R., PEPLINSKI, W.J. (1992): Visualization of residual organic liquid trapped in aquifers.- *Water Resour. Res.*, 28(2), 467-478.
- CRANK, J. (1975): *The mathematics of diffusion*, 2nd ed.- Oxford, U.K. (University Press).
- DANZER, J. (1998): Transport of surfactant and coupled transport of PAH and surfactant in natural aquifer materials.- *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten, Reihe C, Tübingen (in Vorbereitung)*.

- DANZER, J., FINKEL, M., LIEDL, R. GRATHWOHL, P. (1997):** Abschlußbericht zum PWAB-Projekt PD 94160: Ermittlung und Reduzierung der Schadstoffemission bei teer- und teerölkontaminierten Böden.- Projekt Wasser-Abfall-Boden (PWAB), Forschungszentrum Karlsruhe.
- DEDEGIL, M.Y, WEBER, M. (1996):** Rechnerische Abschätzung der Temperaturverteilung bei der Hochdruckinjektion von Luft in den Boden.- Interner Bericht im Auftrag der Fa. Bilfinger & Berger AG.
- DER RAT VON SACHVERSTÄNDIGEN FÜR UMWELTFRAGEN 1995:** Altlasten II, Sondergutachten.- Metzler-Poeschel Stuttgart, 285 S.
- DOMENICO, P.A., SCHWARTZ, F.W. (1990):** Physical and Chemical Hydrogeology.- John Wiley & Sons, New York, Chicester, Brisbane, Toronto, Singapore: 824 S.
- DUNMORE, J.M., SCHOLS R.S. (1974):** Drainage capillary-pressure functions and the influence of connate water.- Soc. Pet. Eng. J., 14(5), 437-444.
- EBERHARDT, C. (1995):** Freisetzung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen aus Teer und Creosot.- Unveröffentlichte Diplomarbeit am Geologischen Institut der Universität Tübingen.
- EDWARDS, D.A., ADEEL, Z., LUTHY, R.G. (1994):** Distribution on nonionic surfactant and phenantrene in a sediment/aqueous system.- Environ. Sci. Technol. 28, (12) 1550-1560.
- EINSELE, G. (1979):** Tendenzen und Variationsbreiten der Durchlässigkeit in einigen Locker- und Festgesteinsaquiferen Süddeutschlands.- Mitt. Ing. -u. Hydrogeol. 9, 283-312, Aachen.
- ENGELHARDT, W.V. (1960):** Der Porenraum der Sedimente.- 207 S., Berlin, Göttingen, Heidelberg, Springer-Verlag.
- ERHARD, B. (1992):** Erkundung von zwei mit organischen Substanzen verunreinigten Standorten mit Hilfe von CO₂-, CH₄- und O₂- Bodenluftmessungen.- Unveröffentlichte Diplomarbeit am Geologischen Institut der Universität Tübingen.
- FALBE, J., REGITZ, M. (1995):** Römpf Chemie Lexikon.- Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York.
- FETTER, C.W. (1993):** Contaminant Hydrogeology.- Macmillan Publishing Company, New York: 458 S.
- FITZER, E., FRITZ, W., EMIG, G. (1995):** Technische Chemie. Einführung in die chemische Reaktionstechnik.- 4. Aufl., 541 S., Springer-Verlag, Heidelberg.
- FREEZE, R.A., CHERRY, J.A. (1979):** Groundwater.- Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New York: 604 S.
- FRIND, E.O., MOLSON, J.W., SCHIRMER, M., GUIGUER, N. (1997):** Dissolution and mass transfer of multiple organics under field conditions: The Borden emplaced source.- Submitted to Water Resour. Res., July 1997.
- GABL, 1993:** „Gemeinsame Verwaltungsvorschrift des Umweltministeriums und des Sozialministeriums für Orientierungswerte für die Bearbeitung von Altlasten und Schadensfällen“.- Gemeinsames Amtsblatt des Landes Baden-Württemberg, 41. Jahrgang, Nr. 33, Innenministerium, Stuttgart, 30. Nov.
- GEISELMANN, J. (1996):** Laboruntersuchungen zu den Auswirkungen der mechanischen Bodenlockerung auf die Effizienz einer Bodenluftabsaugung.- Unveröffentlichte Diplomarbeit am Geologischen Institut der Universität Tübingen.
- GELHAR, L.W. (1986):** Stochastic subsurface hydrology from theory to applications.- Water Resour. Res., 22(9), 135-145.
- GELLER, J.T., HUNT, J.R. (1993):** Mass transfer from nonaqueous phase liquids in water-saturated porous media.- Water Resour. Res., 29(4), 833-845.
- GEWALD, T. (1989):** Vergleich von Wasser- und Gasdurchlässigkeiten pelitischer Lockergesteine am Beispiel des verwitterten Opalinustons.- Unveröffentlichte Diplomarbeit am Geologischen Institut der Universität Tübingen.
- GEWALD, T. (1995):** Der Einfluß der Desorptionskinetik bei der Freisetzung von Trichlorethen (TCE) aus verschiedenen Aquifersanden.- Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten, Reihe C, Nr. 27, 67 S, Tübingen.

- GIERKE, J.S., WANG, C., WEST, O.R., SIEGRIST, R.L. (1995):** In situ mixed region vapor stripping in low permeability media. 3. Modeling of field tests.- *Environ. Sci. Technol.*, 29, 2208-2216.
- GIGER, W., SCHWARZENBACH, R.P., HOEHN, E., SCHELLENBERG, K., SCHNEIDER, J.K., WASMER, H.R., WESTALL, J., ZOBRIST, J. (1983):** Das Verhalten organischer Wasserinhaltsstoffe bei der Grundwasserbildung und im Grundwasser.- *Gas - Wasser - Abwasser*, 63 (9): 517-531, Zürich.
- GOSSET, J.M. (1987):** Measurements of Henry's law constants for C1 and C2 chlorinated hydrocarbons.- *Environ. Sci. Technol.*, 21 (2) 202-204.
- GRATHWOHL, P. (1989):** Verteilung unpolarer organischer Verbindungen in der wasserungesättigten Bodenzone am Beispiel leichtflüchtiger aliphatischer Chlorkohlenwasserstoffe (Modellversuche).- *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten, Reihe C, Nr. 1*, 106 S, Tübingen.
- GRATHWOHL, P. (1990):** Influence of organic matter from soils and sediments from various origins on the sorption of some chlorinated aliphatic hydrocarbons: Implications on K_{OC} correlations.- *Environ. Sci. Technol.*, 24 (11), 1687-1693.
- GRATHWOHL, P. (1992a):** Die molekulare Diffusion als limitierender Faktor bei der Sanierung von Boden- und Grundwasserkontaminationen.- *Z. Umweltchem. Ökotox.* 4 (4), 231-236, 1992 - Landsberg, Zürich.
- GRATHWOHL, P. (1992b):** Diffusion controlled desorption of organic contaminants in various soils and rocks.- In: Kharaka YK., Maest AS (eds). *Proceedings of the 7th Intern. Symp. Water-Rock Interaction*, Balkema, Rotterdam, 283-286.
- GRATHWOHL, P. (1994):** Diffusion limited sorption and desorption of organic contaminants in soils and sediments.- *Habilitationsschrift an der Geowissenschaftlichen Fakultät der Universität Tübingen*.
- GRATHWOHL, P. (1997):** Gefährdung des Grundwassers durch Freisetzung organischer Schadstoffe: 1. Methoden zur Berechnung der in situ Schadstoffkonzentration.- *Grundwasser (Zeitschrift der FH-DGG)*, (im Druck).
- GRATHWOHL, P., KLEINEIDAM S. (1995):** Impact of heterogeneous aquifer materials on sorption capacities and sorption dynamics of organic contaminants.- In Kovar, K., Krásný, J. (Hrsg.): *Groundwater Quality: Remediation and Protection. -(Proceedings of the Prague Conference, Mai 1995)*, IAHS Publ. No. 225: 79-86.
- GRATHWOHL, P., REINHARD, M. (1993):** Desorption of Trichloroethylene in aquifer material: Rate limitation at the grain scale.- *Environ. Sci. Technol.*, 27, 11, 2360-2366.
- GUIGUER, N. (1993):** Dissolution and mass transfer processes for residual organics in the saturated groundwater zone: Numerical modelling.- *Ph.D. Thesis, Dept of Earth Sciences, University of Waterloo, Waterloo, Ontario S. 166*.
- GUIGUER, N., FRIND, E.O. (1994):** Dissolution and mass transfer processes for residual organics in the saturated groundwater zone.- In *Proceedings: International Symposium on transport and reactive processes in aquifers*, International Association for Hydraulic research. April 11-15, ETH Zürich.
- HACH, C.C., VANOUS, R.D., HEER, J.M. (1990):** Verständnis der Trübungsmessung.- *Technische Informationsreihe Heft 11*, HACH Company Loveland, Colorado: 11S.
- HÄFNER, F., SAMES, D., VOIGT, H.D. (1992):** Wärme- und Stofftransport. *Mathematische Methoden*.- Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, S.626.
- HANSCH, C., LEO, A. (1979):** Substituent constants for correlation analysis in chemistry and biology.- *Amsterdam (Elsevier)*.
- HARTGE, K.H., HORN, R. (1991):** Einführung in die Bodenphysik.- *Enke-Verlag, Stuttgart*.
- HASSET, J.J., BANWART, W.L., GRIFFIN, R.A. (1983):** Correlation of compound properties with sorption characteristics of nonpolar compounds by soils and sediments: Concepts and limitations.- In *Environment and Solid Wastes: Characterization, Treatment and Disposal*, ed. C.W. Francis and S.I. Auerback, 161-178. Boston: Butterworth Publishers.

- HAYDEN, N.J., VOICE, T.C. (1993):** Microscopic observation of a NAPL in a three-fluid-phase soil system.- *J. Contam. Hydrol.*, 12, 217-226.
- HAYDUK, W., LAUDIE, H. (1974):** Prediction of diffusion coefficients for nonelectrolytes in dilute aqueous solutions.- *American Institute of Chemical Engineers, Journal*, 20 (3): 611-615, New York.
- HAZEN, A. (1893):** Some physical properties of sand and gravels with special reference to their use in filtration.- *Annual Rep. Mass. State Bd. Health* 24:541-556, Boston.
- HICKEY W.J. (1995):** Soil Ventilation: Effects on microbial populations in gasoline contaminated subsurface soils.- *J. Environ. Qual.* 24: 571-582.
- HUNT, J.R., SITAR, N., UDELL, K.S. (1988):** Non-aqueous phase liquid transport and cleanup. 1. Analysis of mechanisms.- *Water Resour. Res.*, 24, 1247-1259.
- IARC, INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER OF THE WORLD HEALTH ORGANIZATION (1985):** Polynuclear aromatic compounds. Part 4, Bitumens, coal-tars and derived products, shale-oils and soots.- *IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans*, 35, Lyon, 83-159.
- IMHOFF, P.T., JAFFE, P.R., PINDER, G.F. (1990):** Dissolution of organic liquids in groundwater.- In *Proceedings of the American Society of Civil Engineers, Specialty Conference*, edited by C.R. O'Melia, 290-297, Am. Soc. Of Civ. Eng., New York.
- IMHOFF, P.T., JAFFE, P.R., PINDER, G.F. (1993):** An experimental study of complete dissolution of a nonaqueous phase liquid in saturated porous media.- *Water Resour. Res.*, 30 (2), 307-320.
- IMHOFF, P.T., MILLER, C.T. (1996):** Dissolution fingering during the solubilization of nonaqueous phase liquids in saturated porous media. 1. Modell predictions.- *Water Resour. Res.*, 32(7), 1919-1928.
- IMHOFF, P.T., THYRUM, G.P., MILLER, C.T. (1996):** Dissolution fingering during the solubilization of nonaqueous phase liquids in saturated porous media. 2. Experimental observations.- *Water Resour. Res.*, 32(7), 1929-1942.
- JOHNSON, R.L & PANKOW, J.F. (1992):** Dissolution of dense chlorinated solvents into groundwater, 2. Source functions for pools of solvent.- *Environ. Sci. Technol.*, 26(5), 896-901.
- JURY, W.A., ROTH, K. (1990):** Transfer functions and solute movement through soils.- *Birkhäuser Verlag, Basel*: 226 S.
- KARICKHOFF, S.W., BROWN, D.S., SCOTT, T.A. (1979):** Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments.- *Water Research* 13: 241-248.
- KENEGA, E.E. (1980):** Predicted bioconcentration factors and soil sorption coefficients of pesticides and other chemicals.- *Ecotoxicology and Environmental Safety* 4:26-38.
- KILE, D.E., CHIOU, C.T. (1989):** Water solubility enhancement of DDT and trichlorobenzene by some surfactants below and above the critical micelle concentration.- *Environ. Sci. Technol.* 23, 832-839.
- KLEIN, R. (1992):** Labor- und Felduntersuchungen zum Schadstoffaustrag (LCKW) bei der Sanierung des Untergrunds mit der Bodenluft-Kreislaufführung.- Unveröffentlichte Diplomarbeit am Geologischen Institut der Universität Tübingen.
- KLEIN, R., GRATHWOHL, P., TEUTSCH, G. (1995):** Effects of the combined application of soilmixing and surfactant flushing on the release of PAH in tar-oil contaminated aquifer material.- *VEGAS Symposium: In situ subsurface remediation: Research and strategies.* Stuttgart.
- KLEIN, R., LEMP, E., GEISELMANN, J., GRATHWOHL, P., TEUTSCH, G (1996):** Mechanische Bodenbearbeitungsverfahren zur Verbesserung der Sanierungseffizienz bei in situ Maßnahmen.- 12. DECHEMA-Fachgespräch Umweltschutz: Möglichkeiten und Grenzen der Reinigung kontaminierter Grundwässer. 8.10 - 10.10.1996, Leipzig.
- KLEINERT, K. (1976):** Das Grundwasser im Kiesaquifer des oberen Neckartales zwischen Tübingen und Rottenburg.- *Dissertation am Geologischen Institut der Universität Tübingen.*
- KLOTZ, D. (1973):** Untersuchungen zur Dispersion in porösen Medien.- *Z. Deutsch. Geol. Ges.* 124.

- KLOTZ, D. (1975):** Physical fundamentals of the mixing of solutions of pollutants and sewage in porous media.- *Water Research*, 9.
- KLOTZ, D., SEILER, K.-P., MOSER, H., NEUMAIER, F. (1980):** Dispersivity and velocity relationship from laboratory and field experiments.- *J. Hydrol.*, 45:169-184.
- LAHA, S., LUTHY, R.G. (1991):** Inhibition of phenanthrene mineralization by nonionic surfactants in soil-water systems.- *Environ. Sci. Technol.* 25, 1920-1930.
- LAHVIS, M.A., BAEHR, A.L. (1996):** Estimation of rates of aerobic hydrocarbon biodegradation by simulation of gas transport in the unsaturated zone.- *Water Resour. Res.*, 32(7), 2231-2249.
- LANE, W.F., LOEHR, R.C. (1992):** Estimating the equilibrium aqueous concentration of polynuclear aromatic hydrocarbons in complex mixtures.- *Environ. Sci. Technol.* 26, 983-990.
- LEE, L.S., HAGWALL, M., DELFINO, J.J., SURESH, P., RAO, C. (1992b):** Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons from diesel fuel into water.- *Environ. Sci. Technol.* 26, (11) 2104-2110.
- LEE, L.S., SURESH, P., OKUDA, J. (1992a):** Equilibrium partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons from coal tar into water.- *Environ. Sci. Technol.* 26, (11) 2110-2115.
- LEMP, E. (1996):** Versuche zur Auswirkung der mechanischen Bodenlockerung/-homogenisierung auf die hydraulischen Parameter.- Unveröffentlichte Diplomarbeit am Geologischen Institut der Universität Tübingen.
- LFU, LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ, BADEN-WÜRTTEMBERG (1991):** Mikrobiologische Bodenreinigung.- *Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle*, Band 7, Karlsruhe.
- LFU, LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ, BADEN-WÜRTTEMBERG (1995):** Hydraulische und pneumatische in situ Verfahren.- *Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle*, Band 16, Karlsruhe.
- LIDONG, X., LUNDEGARD, P.D. (1996):** Evaluation of subsurface oxygen sensors for remediation monitoring.- *Groundwater Monitoring and Remediation*, 16 (1), 106-111.
- LOYEK, D., GRATHWOHL, P. (1998):** Dissolution of PAHs from residual Coal tar and Creosote.- *J. Contam. Hydrol.* - in Vorbereitung.
- LOYEK, D., GRATHWOHL, P. (1997):** Zwischenbericht zum PWAB-Projekt PD 94160: Ermittlung und Reduzierung der Schadstoffemission bei teer- und teerölkontaminierten Böden. Teilprojekt 1: Schadstoff-Freisetzung im Kontaminationsherd.- *Projekt Wasser-Abfall-Boden (PWAB)*, Forschungszentrum Karlsruhe.
- LOYEK, D. (1998):** Die Löslichkeit und die Lösungskinetik von PAK aus der Teerphase.- *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten*, Reihe C, Tübingen (in Vorbereitung).
- LUTHY, G.L., RAMASWAMI, A., GHOSHAI, S., MERKEL, W. (1993):** Interfacial films in coal tar nonaqueous phase liquid-water systems.- *Environ. Sci. Technol.* 27, (13) 2914-2918.
- LUTHY, R.G., DZOMBAK, D.A., PETERS, C. A., ROY, S.B., RAMASWAMI, A., NAKLES, D.V., NOTT, B.R. (1994):** Remediating tar-contaminated soils at manufactured gas plant sites. - *Environ. Sci. Technol.* 28, (6) 1014-1022.
- LYMAN, W.L., REEHL, W.F., ROSENBLATT, D.H., (EDS.) (1990):** Handbook of chemical property estimation methods: environmental behaviour of organic compounds.- (2nd.ed.) New York (Mc Graw - Hill).
- MACKAY, D., CHERRY, R.A. (1989):** Groundwater contamination: pump-and-treat remediation. - *Environ. Sci. Technol.* 23, 630-636.
- MACKAY, D., SHIU, W.J. (1977):** Aqueous solubility of polynuclear hydrocarbons.- *J. Chem. Eng. Data*, 22 (4): 399-402.
- MACKAY, D., SHIU, W.Y., MAIJANEN, A., FEENSTRA, S. (1991):** Dissolution of nonaqueous phase liquids in groundwater.- *J. Contam. Hydrol.*, 8, 23-42.
- MAYER, A.S., MILLER, C.T., (1996):** The influence of mass transfer characteristics and porous media heterogeneity on nonaqueous phase dissolution.- *Water Resour. Res.*, 32(6), 1551-1567.
- MEANS, J.C., WOOD, S.G., HASSET, J.J., BANWART, W.L. (1980):** Sorption of polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils.- *Environ. Sci. Technol.*, 14 (12), 1524-1528.

- MERCER, J.W., COHEN, R.M. (1993):** DNAPL, Site evaluation- Boca Raton, Florida.
- MERCER, J.W., COHEN, R.M. (1990):** A review of immiscible fluids in the subsurface: properties, models, characterisation and remediation.- *J. Contam. Hydr.*, 6: 107-163.
- MERKEL, P. (1996):** Desorption and release of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from contaminated aquifer materials.- *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten, Reihe C, Nr. 30*, 76 S, Tübingen.
- MILLER, C.T., POIRIER-MCNEILL, M.M., MAYER, A.S. (1990):** Dissolution of trapped non-aqueous phase liquids: Mass transfer characteristics.- *Water Resour. Res.*, 26(11), 2783-2796.
- MILLINGTON, R.J., QUIRK, J.P. (1961):** Permeability of porous solids. *Trans.- Farady Soc.*, 57: 1200-1207.
- MOYER, E.E., OSTENDORF, D.W., RICHARDS, R.J., GOODWIN, S. (1996):** Petroleum hydrocarbon bioventing kinetics determined in soil core, microcosm and tubing cluster studies.- *Groundwater Monitoring and Remediation*, 16 (1), 141-153.
- MUNZ, C., ROBERTS, P.V. (1986):** Effects of solute concentration and cosolvents on the aqueous activity coefficient of halogenated hydrocarbons.- *Environ. Sci. Technol.* 20, (8) 830-836.
- NAYYAR, S.P., SABATINI, D.A., HARWELL, J.H. (1994):** Surfactant adsolubilization and modified admicellar sorption of nonpolar, polar and ionizable organic contaminants.- *Environ. Sci. Technol.* 28, (11) 1874-1881.
- NELSON, E.C., GHOSHAL, S., EDWARDS, J.C., MARSH, G.X., LUTHY, R.G. (1996):** Chemical Characterization of coal tar-water interfacial films.- *Environ. Sci. Technol.* 30, (3) 1014-1022.
- NEUMÜLLER, O.A. (1977):** Römpps Chemie Lexikon, 7. Auflage.- Francksche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.
- NIRMALAKHANDAN, N.N., SPEECE, R.E. (1988):** QSAR Model for predicting Henry's Constant.- *Environ. Sci. Technol.*, 22, 1349-1357.
- NKEDI-KIZZA, P., RAO, P.S.C., HORNSBY, A.G. (1987):** Influence of organic cosolvents on leaching of hydrophobic organic chemicals through soils.- *Environ. Sci. Technol.*, 21 (11): 1107-1111.
- OGATA, A., BANKS, R.G. (1961):** A solution of the differential equation of longitudinal dispersion in porous media.- U.S. Geological Survey Professional Paper 411-A, Washington D.C.
- PANKOW, J.F. & CHERRY J.A. (1996):** Dense chlorinated solvents and other DNAPLs in groundwater.- Waterloo Press.
- PENNELL, K.D., JIN, M., ABRIOLA, L.M., POPE, G.A. (1994):** Surfactant enhanced remediation of soil columns contaminated by residual tetrachlorethylene.- *J. Contam. Hydrol.* 16, S. 35-53.
- PERRY, R.H., GREEN, D.W. (1984):** Perry's chemical engineers handbook, sixth edition.- McGraw-Hill, New York.
- PIGNATELLO, J.J., FERRANDINO, F.J., HUANG, L.Q. (1993):** Elution of aged and freshly added herbicides from a soil.- *Environ. Sci. Technol.*, 27 (8): 1563-1571.
- PIGNATELLO, J.J., FRINK, C.R., MARIN, P.A., DROSTE, E.X. (1990):** Field-observed ethylen dibromide in an aquifer after two decades.- *J. of Cont. Hydrol.*, 5: 195-214.
- POWERS, S.E. (1992):** Dissolution of nonaqueous phase liquids in saturated subsurface systems.- Ph.D. Thesis, Dept. of Environmental Engineering, University of Michigan.
- POWERS, S.E., ABRIOLA, L.M., DUNKIN, J.S., WEBER, W.J.JR. (1994a):** Phenomenological models for transient NAPL-water mass transfer processes.- *J. Cont. Hydr.* 16, 1-33.
- POWERS, S.E., ABRIOLA, L.M., WEBER, J.W.W. (1992):** An experimental investigation of NAPL dissolution in saturated subsurface systems- Steady-state mass transfer rates.- *Water Resour. Res.*, 28(10), 2691-2705.
- POWERS, S.E., ABRIOLA, L.M., WEBER, J.W.W. (1994b):** An experimental investigation of NAPL dissolution in saturated subsurface systems- Transient mass transfer rates.- *Water Resour. Res.*, 30(2), 321-332.

- POWERS, S.E., LOUREIRO, C.O., ABRIOLA, L.M., WEBER, W.J.JR. (1991):** Theoretical study of the significance of nonequilibrium dissolution of nonaqueous phase liquids in subsurface systems.- *Water Resour. Res.*, 27(4), 463-477.
- PRINZ, H. (1982):** Abriß der Ingenieurgeologie: Mit Grundlagen der Boden- und Felsmechanik sowie des Erd-, Grund- und Tunnelbaus. 419 S.- Ferdinand Enke Verlag Stuttgart.
- PTAK, T., TEUTSCH, G. (1994):** A comparison of investigation methods for the prediction of flow and transport in highly heterogeneous formations.- *Transport and Reactive Processes in Aquifers*, Dracos & Stauffer (eds), Balkema, Rotterdam, 157-164.
- PYKA, W. (1994):** Freisetzung von Teerinhaltstoffen aus residualer Teerphase in das Grundwasser.- *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten, Reihe C, Nr. 21*, 76 S, Tübingen
- REISINGER, C. (1995):** Vergleichende Untersuchungen zur diffusionskontrollierten Desorption von Trichlorethen aus Böden, Tonsteinen und Aquifermaterial.- Unveröffentlichte Diplomarbeit am Geologischen Institut der Universität Tübingen.
- REISINGER, C., GRATHWOHL, P. (1996):** Formulierung einer Verfahrensempfehlung zur Bestimmung der Emission leichtflüchtiger organischer Schadstoffe (LCKW, BTEX etc.) aus kontaminierten Böden. (Berechnungsverfahren und Methoden).- Unveröffentlichter Abschlußbericht an die Landesanstalt für Umweltschutz LFU, Karlsruhe.
- RICHTER, J (1986):** Der Boden als Reaktor: Modelle für Prozesse im Boden.- Enke Verlag, Stuttgart: 491 S.
- RIPPEN, G. (1991):** Handbuch der Umweltchemikalien.- ecomed-Verlagsgesellschaft mbH, Loseblattsammlung, Stand: 1991, Landsberg/Lech.
- ROBERTS, P.V., HOPKINS, G.D., MACKAY, D.M., SEMPRINI, L. (1990):** A field evaluation of In-Situ biodegradation of chlorinated ethenes: Part 1, methodology and field site characterization.- *Ground Water*, 28 (4):591-604.
- RULKENS, W.H., BRUNING, H. (1995):** Clean-up possibilities of contaminated soil by extraction and wet classification: Effect of particle size, pollutant properties and physical state of the pollutants.- W.J. van den Brink, R. Bosmann and F. Arendt (eds), *Contaminated Soil 95*, Kluwer Academic Publishers, 761-773.
- SABATINI, D. A., KNOX, R. C., EDS. (1992):** Transport and Remediation of Subsurface Contaminants: Colloidal, Interfacial and Surfactant Phenomena.- ACS Symposium Series 491, American Chemical Society, Washington DC.
- SALLAM, K., JURY, W.A., LETTEY, J. (1984):** Measurement of gas diffusion under relatively low air-filled porosity.- *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48: 3-6 Ann Arbor.
- SCHAD, H., TEUTSCH, G. (1994):** Effects of the investigation scale on pumping test results in heterogeneous porous aquifers.- *J. of Hydrology*, 159, p 61-77.
- SCHÄFER, G. (1991):** Einfluß von Schichtenstrukturen und lokalen Einlagerungen auf die Längsdispersion in Porengrundwasserleitern.- *Mitteilungen des Instituts für Wasserbau, Universität Stuttgart*, Heft 75.
- SCHATTNEY, S. (1992):** Diffusionsvorgänge bei der in situ Sanierung der ungesättigten Bodenzone.- *Wasser-Abwasser, GWF* 133 Nr. 9, S. 454-457.
- SCHIEFFER, F., SCHACHTSCHABEL, P. (1984):** Lehrbuch der Bodenkunde. 442 S.- Ferdinand Enke Verlag Stuttgart.
- SCHMUNK, S.W. (1994):** A laboratory investigation of trichloroethylene removal from clay soil by coupled in situ mixing and vapor extraction.- Master Thesis in Geological Engineering, Michigan Technological University.
- SCHRÖTER, J. (1983):** Der Einfluß von Textur- und Struktureigenschaften poröser Medien auf die Dispersivität.- Dissertation am Geologischen Institut der Universität Kiel.
- SCHULZ, H.D. (1988):** Labormessungen der Sättigungslänge als Maß für die Lösungskinetik von Karbonaten im Grundwasser.- *Geochimica et Cosmochimica Acta*52: 2651-2657.
- SCHÜTH, C. (1994):** Sorptionskinetik und Transportverhalten von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) im Grundwasser -Laborversuche.- *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten, Reihe C, Nr. 19*, 80 S, Tübingen.

- SCHWARZENBACH, R.P., GSCHWEND, P.M., IMBODEN, D.M. (1992):** Environmental organic chemistry.- Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- SCHWARZENBACH, R.P., GSCHWEND, P.M., IMBODEN, D.M. (1995):** Environmental organic chemistry, illustrative examples, problems and case studies.- Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- SCHWILLE, F.: (1988):** Dense chlorinated solvents in porous and fractured media -Model Experiments. Translated by J. F. Pankow.- Lewis Publishers: Boca Raton, FL.
- SCRIBNER, S.L., BENZING, T.R., SUN, S., BOYD, S.A. (1992):** Desorption and bioavailability of aged simazine residues in soil from a continuous corn field.- J. Environ. Qual., 21: 115-120.
- SHIAU, B.J., ROUSE, J.D., SABATINI, D.A., HARWELL, J.H. (1995a):** Surfactant selection for optimizing surfactant enhanced subsurface remediation.- In: Surfactant enhanced subsurface remediation, Emerging Technologies. Sabatini, D.A., Knox, R.C., Harwell, J.H (Eds.) ACS Symposium Series 594, American Chemical Society, Washington, DC 1995: 65-79.
- SHIAU, B.J., SABATINI, D.A., HARWELL, J.H. (1995b):** Properties of food grade surfactants (additives) affecting subsurface remediation of chlorinated solvents.- Environ. Sci. Technol. 29, (12) 2929-2935.
- SIEGRIST, R.L., WEST, O.R., MORRIS, M.I., PICKERING, D.A., GREENE, D.W., MUHR, C.A., DAVENPORT, D.D., GIERKE, J.S. (1995):** In situ mixed region vapor stripping in low permeability media. 2. Full-scale field experiments.- Environ. Sci. Technol., 29, 2198-2207.
- SIMS, R.C., OVERCASH, M.R. (1983):** Fate of polynuclear aromatic compounds (PNA) in soil-plant systems.- Residue Reviews, Vol. 88, Springer Verlag N.Y.Inc.: 1-68.
- SPITZ, K. (1985):** Dispersion in porösen Medien.- Mitteilungen des Instituts für Wasserbau, Universität Stuttgart, Heft 60.
- STEINBERG, S.M., PIGNATELLO, J.J., SAWHNEY, B.L. (1987):** Persistence of 1,2-Dibromoethane in soils: Entrapment in intraparticle micropores.- Environ. Sci. Technol., 21 (12), 1201-1208.
- STIEBER, M., WERNER, P., FRIMMEL, F.H. (1993):** Untersuchungen zur Bilanzierung des mikrobiellen Abbaus von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Bodensäulen.- Vom Wasser 80, S. 165-175.
- TEUTSCH G. (1993):** Regionalisierung von Parametern zur Beschreibung der Wasserbewegung in heterogenem Untergrund- Erkundungs- und Simulationsmethoden.- DFG Mitteilung XI: Regionalisierung in der Hydrologie, Bönn-Bad Godesberg, VCH-Verlag, S. 259-271.
- TEUTSCH, G., GRATHWOHL, P (1993):** Mechanische Bodenauflockerungsverfahren zur Verbesserung der Sanierungseffizienz bei in situ Maßnahmen. Projektantrag an BMBF/UBA, Berlin, S. 16.
- TEUTSCH, G., GRATHWOHL, P., KLEIN, R. (1997):** Feld- und VEGAS-Experimente zur mechanisch-pneumatischen Bodendurchmischung.- Projektskizze vorgelegt beim BMBF/UBA, Berlin. S. 30.
- TEUTSCH, G., GRATHWOHL, P., SCHAD, H., WERNER, P. (1996):** In-situ-Reaktionswände- ein neuer Ansatz zur passiven Sanierung von Boden- und Grundwasserverunreinigungen.- Grundwasser (Zeitschrift der FH-DGG), 1/1, 12-20.
- THIEM, A. (1994):** Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the presence of synthetic surfactants.- Appl. Environ. Microbiol. 60: 258-263.
- TRAVIS, C.C., MACINNIS, J.M. (1992):** Vapor Extraction of organics from subsurface soils. Is it effective?- Environ. Sci. Technol. 26, (10) 1885-1887.
- TRAVIS, C.C., DOTY, C.B. (1990):** Can Contaminated Aquifers at Superfund Sites be Remediated?- Environ. Sci. Technol., 24, 10: 1464-1466.
- VALSARAJ, K.T., THIBODEAUX, L.J. (1989):** Relationship between micelle-water and octanol-water partition constants for hydrophobic organics of environmental interest.- Water. Res. 23, 183-189.
- VERSCHUEREN, K. (1983):** Handbook of environmental data on organic chemicals, 2nd. Edition.- Van Nostrand Reinhold company Inc., New York, 1310 S.

- WAGNER JR. W.J., CHEN, H., BROWNAWELL, B.J., WESTALL, J.C. (1994): Use of cationic surfactants to modify soil surface to promote sorption and retard migration of hydrophobic organic compounds.- Environ. Sci. Technol. 28, (1) 231-237.
- WAKAO, N., FUNAZKRI, T. (1978): Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds.- Chem. Eng. Sci. 33:1375-1384.
- WAKAO, N., SMITH, J.M. (1962): Diffusion in catalyst pellets.- Chem. Eng. Sci., 17: 825-834.
- WALTERS, R.W., LUTHY, R.G. (1984): Equilibrium adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from water onto activated carbon.- Environ. Sci. Technol., 18 (6), 395-403.
- WEIB H. (1992): Erkundung einer Verunreinigung durch Steinkohleteeröl im Untergrund eines ehemaligen Gaswerkstandorts mit Hilfe von CO₂-, CH₄- und O₂-Messungen in der Bodenluft. -Unveröffentlichte Diplomarbeit am Geologischen Institut der Universität Tübingen.
- WEIB, H. (1998): Säulenversuche zur Gefahrenbeurteilung für das Grundwasser an PAK-kontaminierten Standorten. - Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten, Reihe C, Tübingen (in Vorbereitung).
- WEIB, H., GRATHWOHL, P., TEUTSCH, G. (1996): Säulenversuche zur Grundwassergefährdungsabschätzung an PAK-kontaminierten Standorten.- 12. DECHEMA-Fachgespräch Umweltschutz, 8-10 Okt. 1996, Leipzig, Möglichkeiten und Grenzen der Reinigung kontaminierter Grundwässer.
- WEIBENFELS, W.D., KLEWER, H.J., BERGER F. (1993): Mikrobielle Abbaubarkeit und Biotoxizität von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Böden.- BioEngineering 4/93: 29-34.
- WEST, C.C., HARWELL, J.H. (1992): Surfactants and Subsurface Remediation.- Environ. Sci. Technol. 26, S. 2324-2330.
- WEST, O.R., SIEGRIST, R.L., GIERKE, J.S., SCHMUNK, S.W., LUCERO, A.J., JENNINGS, H.J. (1995): In situ mixed region vapor stripping in low permeability media. 1. Process features and laboratory experiments.- Environ. Sci. Technol., 29, 2191-2197.
- WILKINS, M.D., ABRIOLO, L.M., PENNEL, K.D. (1995): An experimental investigation of rate-limited nonaqueous phase liquid volatilization in unsaturated porous media: Steady state mass transfer.- Water Resour. Res., 31(9), 2159-2172.
- WILSON, J.L., CONRAD, S.H., MASON, W. R., PEPLINKI, W. HAGAN, E. (1990): Laboratory investigations of residual liquid organics from spills, leaks and the disposal of hazardous wastes in groundwater.- Rep. EPA/600/6-90/004, Environ. Prot. Agency, Washington, D.C.
- WILKE, C.R., LEE, C.Y. (1955): Estimation of diffusion coefficients for gases and vapors.- Ind. Eng. Chem., 47:1253-1257.
- WILSON, R.D., MACKKAY, D.M. (1995): Direct detection of residual nonaqueous phase liquid in the saturated zone using SF₆ as a partitioning tracer.- Environ. Sci. Technol., 29, 1255-1258.
- WORCH, E. (1993): Eine neue Gleichung zur Berechnung von Diffusionskoeffizienten gelöster Stoffe.- Vom Wasser, 81:289-297.
- WU, S.-C., GSCHWEND, P.M. (1986): Sorption kinetics of hydrophobic organic compounds to natural sediments and soils.- Environ. Sci. Technol., 20 (7), 717-725.
- WU, S.-C., GSCHWEND, P.M. (1988): Numerical modeling of sorption kinetics of organic compounds to soil and sediment particles.- Water Resour. Res., 24(8), 1373-1383.
- WÜRDEMANN, H., LUND, N.C., GUDEHUS, G. (1995): Assessment of a biological in situ remediation -Results of a field experiment at a former gaswork site.- W.J. van den Brink, R. Bosmann and F. Arendt (eds), Contaminated Soil 95, Kluwer Academic Publishers, 823-831.
- YALKOWSKY, S.H., VALVANI, S.C. (1979): Solubilities and partitioning -2. Relationship between aqueous solubilities, partition coefficients and molecular surface areas of rigid aromatic hydrocarbons.- J. Chem. Eng. Data, 24 (2): 127-129.
- YEOM, I.T., GHOSH, M.M., COX, C.D., ROBINSON, K.G. (1995): Micellar solubilization of polynuclear aromatic hydrocarbons in coal tar contaminated soils.- Environ. Sci. Technol. 29, (12) 3015-3021.

- DIN 38414, Teil 4 (1984):** Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe S), Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (S4).
- DIN 18123 (1983):** Bestimmung der Korngrößenverteilung.
- DIN 4022 (1982):** Benennen und Beschreiben von Boden und Fels, Schichtenverzeichnis für Bohrungen mit durchgehender Gewinnung von gekernten Proben im Boden (Lockergestein).
- DIN 18121 (1976):** Wassergehalt, Bestimmung durch Ofentrocknung.

In der Reihe C der Tübinger Geowissenschaftlichen Arbeiten (TGA) sind bisher erschienen:

- Nr. 1: Grathwohl, Peter (1989): Verteilung unpolarer organischer Verbindungen in der wasserungesättigten Bodenzone am Beispiel der leichtflüchtigen aliphatischen Chlorkohlenwasserstoffe. 102 S.
- Nr. 2: Eisele, Gerhard (1989): Labor- und Felduntersuchungen zur Ausbreitung und Verteilung leichtflüchtiger chlorierter Kohlenwasserstoffe (LCKW) im Übergangsbereich wasserungesättigte/wassergesättigte Zone. 84 S.
- Nr. 3: Ehmann, Michael (1989): Auswirkungen atmogener Stoffeinträge auf Boden- und Grundwasser sowie Stoffbilanzierungen in drei bewaldeten Einzugsgebieten im Oberen Buntsandstein (Nordschwarzwald). 134 S.
- Nr. 4: Irouschek, Thomas (1990): Hydrogeologie und Stoffumsatz im Buntsandstein des Nordschwarzwaldes. 144 S.
- Nr. 5: Sanns, Matthias (1990): Experimentelle Untersuchungen zum Ausbreitungsverhalten von leichtflüchtigen Chlorkohlenwasserstoffen (LCKW) in der wassergesättigten Zone. 122 S. **(Vergriffen!)**
- Nr. 6: Seeger, Thomas (1990): Abfluß- und Stofffrachtseparation im Buntsandstein des Nordschwarzwaldes. 154 S.
- Nr. 7: Einsele, Gerhard & Pfeffer, Karl-Heinz (Hrsg.) (1990): Untersuchungen über die Auswirkungen des Reaktorunfalls von Tschernobyl auf Böden, Klärschlamm und Sickerwasser im Raum von Oberschwaben und Tübingen. 151 S.
- Nr. 8: Douveas, Nikon G. (1990): Verwitterungstiefe und Untergrundabdichtung beim Talsperrenbau in dem verkarsteten Nord-Pindos-Flysch (Projekt Pigai-Aoos, NW-Griechenland). 165 S.
- Nr. 9: Schlöser, Heike (1991): Quantifizierung der Silikatverwitterung in karbonatfreien Deckschichten des Mittleren Buntsandsteins im Nordschwarzwald. 93 S.
- Nr. 10: Köhler, Wulf-Rainer (1992): Beschaffenheit ausgewählter, nicht direkt anthropogen beeinflusster oberflächennaher und tiefer Grundwasservorkommen in Baden-Württemberg. 144 S.
- Nr. 11: Bundschuh, Jochen (1991): Der Aquifer als thermodynamisch offenes System. - Untersuchungen zum Wärmetransport in oberflächennahen Grundwasserleitern unter besonderer Berücksichtigung von Quellwassertemperaturen (Modellversuche und Geländebeispiele). 100 S.
- Nr. 12: Herbert, Mike (1992): Sorptions- und Desorptionsverhalten von ausgewählten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) im Grundwasserbereich. 111 S.
- Nr. 13: Sauter, Martin (1993): Quantification and forecasting of regional groundwater flow and transport in a karst aquifer (Gallusquelle, Malm, SW-Germany). 150 S.
- Nr. 14: Bauer, Michael (1993): Wasserhaushalt, aktueller und holozäner Lösungsabtrag im Wutachgebiet (Südschwarzwald). 130 S.
- Nr. 15: Einsele, Gerhard & Ricken, Werner (Hrsg.) (1993): Eintiefungsgeschichte und Stoffaustrag im Wutachgebiet (SW-Deutschland). 215 S.
- Nr. 16: Jordan, Ulrich (1993): Die holozänen Massenverlagerungen des Wutachgebietes (Südschwarzwald). 132 S.

- Nr. 17: Krejci, Dieter (1994): Grundwasserchemismus im Umfeld der Sonderabfalldeponie Billigheim und Strategie zur Erkennung eines Deponiesickerwassereinflusses. 121 S.
- Nr. 18: Hekel, Uwe (1994): Hydrogeologische Erkundung toniger Festgesteine am Beispiel des Opalinustons (Unteres Aalenium). 170 S.
- Nr. 19: Schüth, Christoph (1994): Sorptionskinetik und Transportverhalten von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) im Grundwasser - Laborversuche. 80 S.
- Nr. 20: Schlöser, Helmut (1994): Lösungsgleichgewichte im Mineralwasser des überdeckten Muschelkalks in Mittel-Württemberg. 76 S.
- Nr. 21: Pyka, Wilhelm (1994): Freisetzung von Teerinhaltstoffen aus residualer Teerphase in das Grundwasser: Laboruntersuchungen zur Lösungsrate und Lösungsvermittlung. 76 S.
- Nr. 22: Biehler, Daniel (1995): Kluftgrundwässer im kristallinen Grundgebirge des Schwarzwaldes - Ergebnisse von Untersuchungen in Stollen. 103 S.
- Nr. 23: Schmid, Thomas (1995): Wasserhaushalt und Stoffumsatz in Grünlandgebieten im württembergischen Allgäu. 145+92 S.
- Nr. 24: Kretzschmar, Thomas (1995): Hydrochemische, petrographische und thermodynamische Untersuchungen zur Genese tiefer Buntsandsteinwässer in Baden-Württemberg. 142 S.
- Nr. 25: Hebestreit, Christoph (1995): Zur jungpleistozänen und holozänen Entwicklung der Wutach (SW-Deutschland). 88 S.
- Nr. 26: Hinderer, Matthias (1995): Simulation langfristiger Trends der Boden- und Grundwasserversauerung im Buntsandstein-Schwarzwald auf der Grundlage langjähriger Stoffbilanzen. 175 S.
- Nr. 27: Körner, Johannes (1996): Abflußbildung, Interflow und Stoffbilanz im Schönbuch Waldgebiet. 206 S.
- Nr. 28: Gewalt, Thomas (1996): Der Einfluß der Desorptionskinetik bei der Freisetzung von Trichlorethen (TCE) aus verschiedenen Aquifersanden. 67 S.
- Nr. 29: Schanz, Ulrich (1996): Geophysikalische Untersuchungen im Nahbereich eines Karstsystems (westliche Schwäbische Alb). 114 S.
- Nr. 30: Renner, Sven (1996): Wärmetransport in Einzelklüften und Kluftaquiferen - Untersuchungen und Modellrechnungen am Beispiel eines Karstaquifers. 89 S.
- Nr. 31: Mohrlök, Ulf (1996): Parameter-Identifikation in Doppel-Kontinuum-Modellen am Beispiel von Karstaquiferen. 125 S.
- Nr. 32: Merkel, Peter (1996): Desorption and Release of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from Contaminated Aquifer Materials. 76 S.
- Nr. 33: Schiedek, Thomas (1996): Auftreten und Verhalten von ausgewählten Phthalaten in Wasser und Boden. 112 S.
- Nr. 34: Herbert, Mike & Teutsch, Georg (Hrsg.) (1997): Aquifersysteme Südwestdeutschlands - Eine Vorlesungsreihe an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen. 162 S.
- Nr. 35: Schad, Hermann (1997): Variability of Hydraulic Parameters in Non-Uniform Porous Media: Experiments and Stochastic Modelling at Different Scales. 233 S.

Nr. 36: Herbert, Mike & Kovar, Karel (Eds.) (1998): GROUNDWATER QUALITY 1998: Remediation and Protection - Posters -- Proceedings of the GQ'98 conference, Tübingen, Sept. 21-25, 1998, Poster Papers. 146 S.