

Methoden: Monitoring im Grundwasseraquifer

Detektoren zur Kartierung des Redox-chemischen Gewässermilieus

Franz D. Oeste, Rainer Haas

gaiasafe gmbh, Stadtwaldstraße 45a, D-35037 Marburg

Korrespondenzautor: Franz D. Oeste; e-mail: oeste@gaiasafe.de

DOI: <http://dx.doi.org/10.1065/uwsf2001.05.053>

Zusammenfassung. Es fehlen einfache und sichere Methoden, mit der die komplizierte Topographie von Kontaminationsfahnen im Grundwasser abgebildet werden kann. Die konventionellen Methoden zur punktuellen Bestimmung von Schadstoffkonzentrationen können diese Anforderung nicht erfüllen. Zur erfolgreichen Implementierung und Nutzung des natürlichen Abbaus ('Natural Attenuation') ist jedoch die Überwindung dieser Defizite notwendig.

Die Detektoren, die hier beschrieben werden, sind Teil eines Systems unterschiedlicher Sonden, das die Autoren entwickelt haben. Es dient zur Abbildung verschiedener Aspekte der Topographie und der zeitlichen Veränderung von Kontaminationsfahnen durch Monitoring im ungestörten Grundwasseraquifer von:

- relativen Frachten von Schadstoffen und Spurenstoffen mit Passivsammlern [4] und
- Redox-Milieu-Parametern.

Die hier beschriebenen Detektoren sind vielseitig nutzbare bandförmige Sonden beliebiger Länge. Sie sind mit einem definierten Vorrat reaktiver Substanz beladen. Während der Messung hängt das Detektorband mit Gewicht beschwert vorzugsweise von einer Position oberhalb des Wasserspiegels bis in eine unbeschränkte Tiefe in der kompletten Wassersäule. Während der Reaktionsperiode kann der Detektor wiederholt zur optisch-visuellen Auswertung entnommen werden, um die Zeitdauer der Umsatzreaktion festzustellen. Mit den Detektoren können eine Reihe von Parametern in tiefenorientiertem lückenlosem Profil als optisch-visuell erkennbare Abbildung ermittelt werden:

- Lage von Redoxpotential-Schwellen Mn-IV–Mn-II, Fe-III–Fe-II, Sulfat–Sulfid
- Lage von Ocker-Fällungs- und Sulfid-Fällungshorizonten
- Relative Frachten der Summe reduzierend wirkender Stoffe (Messung der Zeit bis zur Umsetzung des vorgelegten Oxidationsmittel-Vorrats)
- Relative Frachten der Summe Eisensulfid-oxidierend wirkender Stoffe (Messung der Zeit bis zur Umsetzung des vorgelegten Reduktionsmittel-Vorrats)
- Lage von gelösten Eisen-II-Ionen führenden Horizonten
- Lage von gelösten Hydrogensulfid-Ionen und gelösten Schwefelwasserstoff-führenden Horizonten,
- Relative Frachten von Eisen-II-Ionen (Messung der Zeit bis zur Umsetzung des vorgelegten Oxidationsmittel-Vorrats)
- Relative Frachten von Hydrogensulfidionen und Schwefelwasserstoff (Messung der Zeit bis zur Umsetzung des vorgelegten Oxidationsmittel-Vorrats).

Die Detektoren sind ebenso gut geeignet für die Untersuchungen in Gewässern, auch solchen von großer Tiefe z.B. künstliche und natürliche Seen, Meeres- und Ozeanbecken.

Schlagwörter: Altlasten; Altlastuntersuchung; Aquifer; Binnen-see; Detektoren; Dosimeter; Eisen; Grundwasser; Mangan; Natural Attenuation; Ozean; Redox-Potenzialmessung; Schadstoffdosimeter; Schadstofffahne; Sulfat; Sulfid; Wasseruntersuchung

Abstract. Detectors as a Useful Means for Mapping Redox Chemical Water Environments

For the time being, simple and reliable methods which permit the imaging of the complex topography of contaminant plumes in groundwater are missing. The conventional methods for the punctual determination of contaminant concentrations cannot fulfill this demand. To successfully implement and utilize Natural Attenuation, these deficits have to be overwhelmed.

The detectors described in the following represent only part of the probing device system the authors have developed; it shall enable their user to image different aspects of plume topography and its time dependent change by monitoring within the undisturbed groundwater aquifer in groundwater measuring levels:

- relative freights of contaminants and trace contaminants by passive samplers [4] and
- redox milieu parameters by detectors.

The detectors offer multi-purpose, tape-like probing devices of unlimited length. They are charged with a defined reserve of reactive substances. During monitoring actions, the detector tape hangs vertically stretched by a weight preferably covering from the top to the bottom of the whole water column. During the reaction period, the detector may be relaunched for repeated visual inspection. The colour changes of the detectors enable the identification of a row of parameters in the vertically (depth-) oriented profile by unbroken optical/visually perceivable imaging:

- Position of Redox potential thresholds for Mn-IV–Mn-II, Fe-III–Fe-II, Sulfate–Sulfide
- Position of ochre precipitation and iron-sulfide precipitation horizons
- Relative freights of the sum of substances effecting reduction (period until defined oxidant reserve has been reduced)
- Relative freights of the sum of substances effecting iron-sulfide oxidation (period until defined reductant reserve has been reduced)
- Position of dissolved iron-II ions containing horizons
- Position of dissolved hydrogen-sulfide ions/hydrogen-sulfide containing horizons
- Relative freights of iron-II ions (period until defined oxidant reserve has been reduced)
- Relative freights of hydrogen-sulfide ions/hydrogen-sulfide (period until defined oxidant reserve has been reduced).

Furthermore, the detectors are also suitable for the examination of waters even of great depth, as for example artificial or natural lakes, sea and ocean basins.

Keywords: Contaminant plume; detector; dosimeter; ground water; iron; lake; manganese; natural attenuation; ocean; redox potential analysis; sulfate; sulfide; waste disposal; water analysis

Hintergrund

Kontaminationsfahnen im Grundwasser besitzen eine komplexe Feinstruktur [1]. Mehrere Ursachen kommen dafür in Frage. Die Grundwasserleiter der Flussauen bestehen aus horizontal orientierten Lockersedimenten unterschiedlicher Permeabilität. Dadurch ergeben sich, besonders ausgeprägt in vertikaler Richtung, engräumig heterogene Abstandsgeschwindigkeiten und Strömungsrichtungen des Grundwassers. Außerdem nutzen Bodenorganismen die eingetragenen reduzierenden Stoffe als Energiequelle und verändern dabei den Aquifer durch Auflösung der eisenoxidischen Komponenten, die an der Peripherie der Kontaminationsfahne durch Oxidation in der Form eines hydraulisch wirksamen Ockerhorizontes ausgefällt werden.

Die Bestimmung der Lage der Kontaminationsfahnen ist deshalb problematisch. Mit konventionellen Methoden zur punktuellen Bestimmung von Schadstoffkonzentrationen ist dies nicht möglich [1]. Untersuchungsergebnisse von Mischwasserproben, die nach konventionellen Methoden der Entnahme und Untersuchung durch Abpumpen aus gleichen Grundwasserspiegeln gewonnen werden, haben gezeigt, dass die Konzentration der Verunreinigungen von Probenahme zu Probenahme um Größenordnungen schwanken kann. Die Ursachen für die Schwankungen in den Untersuchungsergebnissen sind auch in der Art und Weise der Probenahme zu suchen: bereits geringfügige Abweichungen der Probenentnahmetiefe können erheblichen Einfluss auf die Zusammensetzung der Mischprobe aus unterschiedlich kontaminierten Kontaminationsfahnen-Anteilen haben.

Die Notwendigkeit, Lage und Veränderungen der Topographie von Kontaminationsfahnen im Grundwasser mit hinreichender Genauigkeit nachzuweisen, ist aber essentielles Kriterium für die Zulässigkeit und Akzeptanz, Kontaminationsfahnen der wirtschaftlichsten Sanierungsalternative, nämlich dem natürlichen Abbau ('Natural Attenuation'), zu überlassen. Es ist notwendig nachzuweisen, dass die Ausdehnung der Kontaminationsfahne auf Grund der natürlichen Schadstoffabbauprozesse zum Stillstand gekommen ist oder sich gar verringert [2].

Die Ausdehnung der Kontaminationsfahne kann auch durch direkte Messung von Wasserparametern im ungestörten Grundwasserfluss in Grundwasserspiegeln geschehen. Ein geeigneter Parameter hierfür ist das Redox-Potenzial. Die mittels Elektroden durchgeführten Messungen haben aber Nachteile, weil sie wegen Störung der Funktion nicht in größerer Wassertiefe durchgeführt werden können und für jeweils einen Messpunkt eine längere Messperiode notwendig ist. Auch ist die Untersuchung des Redox-Potenzials für sich allein nicht hinreichend, um die im Grundwasser tatsächlich ablaufenden Redox-Prozesse zu beschreiben, da das hydrogeologische Redox-System im Ungleichgewicht ist. Üblicherweise wird im Grundwasser der Gehalt an Reduktionsmitteln durch Zehrung von Sauerstoff und anderen Oxidationsmitteln in den an einzelnen Punkten aus dem Grundwasser entnommenen Wasserproben bestimmt (CSB, BSB) [3]. Diese Laboruntersuchungen vermögen jedoch nur

Kenntnisse zur Konzentration der entnommenen Probe, nicht jedoch über die Reduktionsmittelfrachten zu vermitteln.

Erstrebenswert ist eine ergänzende Messsonde, die die relevanten Redox-Verhältnisse und zumindest relative Reduktionsmittelfrachten, also die unter Aquiferbedingungen Oxidationsmittel-zehrende Fracht, über die komplette Teufe der Messpegel eindeutig abbilden kann.

1 Zusammensetzung und Eigenschaften der gaisafe-Detektoren

Die Detektoren sind Bestandteil des Systems von Probenahme- und Messsonden, das die Autoren für das Monitoring der relativen Schadstofffrachten, milieuchemischen und hydraulischen Parameter im ungestörten Aquifer in Grundwasserspiegeln und offenen Gewässern entwickelt haben [4-7]. Detektoren sind bandförmige Messsonden auf der Basis von 20 mm breiten Textilbändern beliebiger Länge, mit denen das genannte Ziel, nämlich die Redox-Verhältnisse über die komplette Teufe der Messpegel abzubilden, erreicht wird. Die Detektoren enthalten einen definierten Reaktionsmittelvorrat, der als wasserunlösliche Imprägnierung auf den Fasern der Bänder fixiert ist. Die Reaktionsmittel bestehen aus Substanzen, die unter einem gegebenen Redox-Potenzial zur Reaktion gelangen und sich dabei unter Elektronenabgabe oder Elektronenaufnahme in Reaktionsprodukte umsetzen, wobei eine optisch-visuell deutlich unterscheidbare Farbänderung eintritt.

Die Bänder können mit einer ganzen Reihe von geeigneten Reaktionsmitteln ausgerüstet sein. Geeignete Reaktionsmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass sie bei einem definierten Redox-Potenzial so zur Umsetzung gelangen, dass der Reaktionsablauf optisch sichtbar wird. In den Standard-Detektoren kommen drei Reaktionsmitteltypen einzeln oder in Kombination zum Einsatz, die die folgenden Redox-Potenzialschwelle anzeigen:

- | | |
|------------------------|---|
| 1. Mangan-IV-Mangan II | eingesetztes Oxidationsmittel: Braunstein
Farbänderung: braun – farblos
(im eisenfreien Grundwasser)
Farbänderung: braun – ocker
(im eisenhaltigen Grundwasser) |
| 2. Eisen-III-Eisen-II | eingesetztes Oxidationsmittel: Ocker
Farbänderung: ocker – farblos |
| 3. Sulfat-Sulfid | eingesetztes Oxidationsmittel: Baryt
Farbänderung: ocker – schwarz oder braun, je nach eingesetztem Schwermetall |

Gelegentlich wird in diesem Redox-System bei unvollständigem Umsatz auch die Bildung von so genanntem 'Green Rust' beobachtet. Dabei schlägt die Farbe von ocker nach graugrünlich um.

Es hat sich gezeigt, dass es unzweckmäßig ist, für die Ermittlung der Redox-Potenzialschwelle auch die korrespondierenden, hinreichend aktiven Elektronendonatoren, z.B. die Carbonate des zweiwertigen Eisens und Mangans, Eisen-

sulfid oder Pyrit einzusetzen, weil diese zur Oxidation neigen und daher unter atmosphärischem Einfluss unbeständig sind.

Zusätzlich zu den Redox-Potenzialschwellen lassen sich mit Hilfe der Detektoren einige Redox-relevante Wasserparameter direkt oder indirekt ebenfalls visuell mit hoher Empfindlichkeit sichtbar machen.

Anders als bei den herkömmlichen Indikatorpapieren, die nur einen extrem geringen Reaktionsmittelgehalt besitzen und bei denen die gewünschten Reaktionen zudem in Bruchteilen von Sekunden zu visuell beobachtbaren Reaktionsergebnissen führen (pH, Metallionen, Redox-Potenzial), laufen die Redox-Reaktionen mit dem Wirkstoffvorrat der Detektoren mit hinreichend geringer Geschwindigkeit ab. Dadurch bleibt ausreichend Zeit, die Farbreaktionen auf den Detektoren, auch wenn dabei oxidationsempfindliche Produkte entstehen ('Green Rust', Eisen-II-sulfid, Pyrit), nach dem Entnehmen der Detektoren aus der Messstelle an der Luft mit der notwendigen Sorgfalt auszuwerten und zu dokumentieren (z.B. photographisch oder digital elektronisch).

Die Erfahrungen, die die Autoren mit den Detektoren bisher anhand von Untersuchungen in Messpegeln in einer Altablagerungs-stämmigen Kontaminationsfahne sammeln konnten, haben gezeigt, dass die 'Green Rust'-Färbung kaum mehr als eine Stunde haltbar ist, wogegen die von Eisen-sulfid und/oder Pyrit im trockenen Zustand mindestens einen Tag lang hält. Es können aber auch solche Reaktionsmittelzusammensetzungen gewählt werden, mit denen als Indikationsprodukt über Monate hin oxidationsbeständige gefärbte Sulfide generiert werden können.

Als textile Trägersubstanz für die Reaktionsmittel wird Synthetikfaser den naturstämmigen Cellulosefasern vorgezogen, weil Cellulosefasern bei langem Aufenthalt im Grundwasser dem bakteriellen Angriff unterliegen können. Das gilt für aerobes und anaerobes Milieu. Bei kurzfristigem Auf-

enthalt von weniger als zwei Wochen wurde von uns auch unter anaeroben Bedingungen jedoch noch kein Angriff auf Baumwoll-Band festgestellt.

In den durchgeführten Feldversuchen haben sich bis jetzt die in **Tabelle 1** aufgeführten Wirkstoffkombinationen als besonders geeignet herausgestellt.

Neben der Bestimmung der Redox-Potenzialschwellen lassen sich auch Eisen-II-Ionen und Hydrogensulfid bzw. Schwefelwasserstoff im Grundwasser in der Form von visuell erkennbarem Farbumschlag detektieren. In **Tabelle 2** sind die Wirkstoffkombinationen und Detektionsmöglichkeiten der dafür geeigneten Detektoren zusammengestellt. Neben der Detektion dieser Wasserinhaltsstoffe lassen sich zusätzlich Redox-Potenzialschwellen damit detektieren.

Über die visuelle linienförmige tiefenorientierte Aufnahme von Redox-Potenzialschwellen und Wasserinhaltsstoffen hinausgehend lassen sich die Detektoren auch als Dosimeter für die Oxidationsmittel-Zehrung und damit für das Redox-wirksame Inventar von Kontaminationsfahnen einsetzen.

Um die in der Kontaminationsfahne abströmende Schadstofffracht zu ermitteln ist es nicht ausreichend, Konzentrationsparameter im Grundwasser zu bestimmen. Die räumlich integrale Bestimmung der Schadstofffrachten und das zeitlich integrale Monitoring mit Schadstoff-Dosimetern [1] im ungestörten Grundwasseraquifer wird aber für die Beurteilung der Kontaminationsfahnen gefordert. Das gilt besonders dann, wenn die Frage zu beantworten ist, ob die Kontaminationsfahne dem natürlichen Schadstoffabbau-Regime überlassen werden kann. Von ganz wesentlicher Bedeutung für die natürliche biotische und abiotische Transformation der Schadstoffe im Reaktionsraum der Kontaminationsfahne ist die Massenbilanz für die Oxidation von Reduktionsmitteln, aber auch die Massenbilanz für die Reduktion von Halogen-organischen Verbindungen. Ansätze für derartige Bilanzen haben nicht nur die Frachten der eigentlichen Schad-

Tabelle 1: Wirkstoffkombinationen und Detektionsmöglichkeiten von gaisafe-Dektoren zur optisch-visuellen Ermittlung von Redox-Potenzialschwellen

Bezeichnung	Wirkstoff bzw. Wirkstoffkombination Träger	Detektionsmöglichkeiten von Redox-Potenzialschwellen mit Angabe des jeweiligen Farbumschlags
Mangan-Eisen-Detektor	Braunstein-Ocker-Gemisch Synthetikfaser	Mangan-IV–Mangan-II braun – ocker (irreversible Reaktion) Eisen-III–Eisen-II ocker – farblos (irreversible Reaktion) Sulfat–Sulfid* ocker – schwarz (reversible Reaktion)
Eisen-Sulfat-Detektor	Ocker-Baryt-Gemisch Synthetikfaser	Eisen-III–Eisen-II ocker – farblos (irreversible Reaktion) Sulfat–Sulfid ocker – schwarz (reversible Reaktion)
Sulfat-Detektor	schwermetall-dotierter Baryt Baumwollfaser	Sulfat–Sulfid ocker – schwarz (irreversible Reaktion)

* falls hinreichende Gehalte von Sulfat- oder Schwefelwasserstoff-Schwefel im untersuchten Aquifer vorkommen

Tabelle 2: Wirkstoffkombinationen und Detektionsmöglichkeiten von gaisafe-Detektoren zur optisch-visuellen Ermittlung Redox-relevanter anorganischer Wasserinhaltsstoffe und von Redox-Potenzialschwellen

Bezeichnung	Wirkstoff bzw. Wirkstoffkombination Träger	Detektionsmöglichkeiten von Redox-Potenzialschwellen mit Angabe des jeweiligen Farbumschlags
Eisen-Detektor	Ocker Synthetikfaser	Hydrogensulfid/Schwefelwasserstoff ocker – schwarz Eisen-III–Eisen-II ocker – farblos Sulfat–Sulfid* ocker – schwarz
Mangan-Detektor	Braunstein Synthetikfaser	Eisen-II-Gehalt braun – ocker Eisen-III–Eisen-II** ocker – farblos Sulfat–Sulfid** ocker – schwarz

* falls hinreichende Gehalte von Sulfat- oder Schwefelwasserstoff-Schwefel im untersuchten Aquifer vorkommen

** falls hinreichende Gehalte von Eisen-II bzw. Sulfat- oder Schwefelwasserstoff-Schwefel im untersuchten Aquifer vorkommen

stoffe zu berücksichtigen, sondern auch die Massen der an und für sich harmlosen Reduktionsmittel und Metaboliten wie z.B. organische Säuren, Methan, Schwefelwasserstoff, Eisen-II, Mangan-II.

Detektoren als Dosimeter zur Ermittlung der relativen Reduktionsmittel- und nötigenfalls auch Oxidationsmittel-Frachten in der Kontaminationsfahne können hier erstmals wesentliche Hilfestellung geben. Dosimeter sind zwar nicht in der Lage, direkt quantitative Frachtparameter zu liefern; sie haben aber den entscheidenden Vorteil, dass relative Frachten ermittelt werden können. Sie erfüllen damit wie Passivsammler [4] die Anforderung zur Abschätzung der Frachtparameter [1].

Der in den Detektoren enthaltene Reaktionsmittelvorrat (Oxidationsmittel) wird durch die mit dem Grundwasser in den Detektor eingetragenen Reduktionsmittel biotisch und abiotisch so lange umgesetzt, bis er verbraucht ist. Nach unseren ersten Ergebnissen, die wir in den Feldversuchen gewonnen haben, differieren die Zeiten, die der Reaktionsmittelvorrat für den Umsatz benötigt, von Messstelle zu Messstelle erheblich. Wir haben Umsatzzeiten zwischen 5 Tagen und über 50 Tagen festgestellt. Dabei korrelieren die kurzen Umsatzzeiten im Inneren der Kontaminationsfahne mit dem dort ermittelten niedrigen Redox-Potenzial und die an der Peripherie der Kontaminationsfahne gemessenen langen Umsatzzeiten mit dem dort ermittelten höheren Redox-Potenzial.

Die mit einem Oxidationsmittelvorrat ausgerüsteten Detektoren ähneln damit in ihrer Funktion den CSB- und BSB-Bestimmungsmethoden, mit denen die Konzentrationen reduzierender Stoffe in entnommenen Wasserproben im Labor durch Messung der Zehrung eines vorgelegten definierten Oxidationsmittelvorrats ermittelt werden.

Die Detektoren eignen sich nicht nur als Dosimeter für den unspezifischen Parameter Reduktionsmittel, sondern auch als spezifischer Eisen-II-Dosimeter und spezifischer Hydrogensulfid- bzw. Schwefelwasserstoff-Dosimeter.

Wegen der reversiblen Umsetzungsmöglichkeiten von Ocker zu Eisensulfiden und umgekehrt, lassen sich aus den in Tabelle 2 genannten Eisen-Detektoren sehr einfach Oxidationsmitteldosimeter generieren. Dazu können die Eisendetektoren in eine sulfatreduzierende Messstelle, in einen Behälter mit Hydrogensulfidlösung oder in einen Behälter mit Schwefelwasserstoffgas verbracht und dort belassen werden, bis ihr Vorrat an Reaktivstoff (Oxidationsmittel) quantitativ zu Eisensulfid (Reduktionsmittel) umgesetzt worden ist. Die so erhaltenen Detektoren eignen sich als Dosimeter für alle im Grundwasser wirksamen Sulfidoxidierenden Oxidationsmittel, mit denen damit gleichzeitig die Potenzialschwellen Sulfid – Sulfat (Farbumschlag von schwarz nach farblos) bzw. Eisen-II – Eisen-III (Farbumschlag von schwarz nach ocker) ermittelt werden können.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass der Übergang von einer Redox-Zone in die andere von Fall zu Fall zwischen meterweisem Abstand und Abständen von weit unter 10 Zentimetern variieren kann.

Mit den Detektoren als Dosimeter-Sonden lassen sich natürlich nur die im Wasser gelösten Reduktionsmittel und Oxidationsmittel erfassen. Für Bilanzierungsansätze müssen die im Aquifer immobil gebundenen organischen und anorganischen Reduktionsmittel, z.B. im Porenvolumen adhärenierte Ölphasen, sorbierte organische Stoffe, Beläge aus Eisensulfiden, ggf. auch Siderit-Beläge, abgeschätzt werden. Dies gilt aber auch für die im Aquifer gebundenen Oxidationsmittel, z.B. Limonit-, Hämatit- und Braunstein-Beläge, Ockerhorizonte.

2 Anwendungsmöglichkeiten und Vorteile beim Einsatz der Detektoren

Der Einsatz der Detektoren bietet erhebliche Vorteile, die im Folgenden am Beispiel der Grundwasseruntersuchung in Messpegeln erläutert werden.

1. Erstmals ist es möglich, visuell klar erkennbare, eindeutige lückenlose Linien-Profile über die komplette Aquiferteufe abzubilden von den Parametern:
 - a) Lage von Redox-Potenzial-Schwellen Mn-IV–Mn-II, Fe-III–Fe-II, Sulfat–Sulfid
 - b) Lage von Ockerhorizonten und Hydrogensulfidhorizonten
 - c) Relative Frachten der Summe reduzierend wirkender Stoffe (Messung der Zeit bis zur Umsetzung des vorgelegten Oxidationsmittel-Vorrats)
 - d) Relative Frachten der Summe Sulfid-oxidierend wirkender Stoffe (Messung der Zeit bis zur Umsetzung des vorgelegten Reduktionsmittel-Vorrats)
 - e) Lage von Eisen-II-führenden Horizonten
 - f) Lage von Hydrogensulfidionen- und Schwefelwasserstoff-führenden Horizonten,
 - g) Relative Frachten der gelösten Eisen-II-Ionen (Messung der Zeit bis zur Umsetzung des vorgelegten Oxidationsmittel-Vorrats)
 - h) Relative Frachten von Hydrogensulfidionen und Schwefelwasserstoff (Messung der Zeit bis zur Umsetzung des vorgelegten Oxidationsmittel-Vorrats).

Voraussetzung für einwandfreie Messresultate ist natürlich, dass das Grundwasser in den Messpegeln auf der gesamten Länge horizontal hinreichend ungehindert hydraulisch durch die perforierte Rohrwandung mit der im umgebenden Gestein vorliegenden Grundwasserphase kommunizieren kann.

2. Die Durchführung des Tests ist sehr einfach:

- a) zur Einführung der Detektoren in die Messstelle werden die Detektorbänder einseitig mit einem Beschwerungsring versehen, bis auf die Pegelsohle abgelassen und im Bereich der Pegelkappe innerhalb oder außerhalb am Messpegel fixiert. Anschließend wird die Pegelkappe verschlossen. Je nach lichter Weite der Messstelle können bis zu 7 Detektoren (125 mm Innendurchmesser) eingehängt werden.
- b) Anfangs im Rhythmus von 2 bis 3 Tagen, danach im Wochenrhythmus werden die Detektoren zur visuellen Beurteilung entnommen. Dazu werden die Detektoren bei der Entnahme auf einem bemaßten Wickel-Rahmen fixiert. Vorzugsweise werden sie dazu mittels Digitalkamera oder Fotoapparat fotografiert. Anschließend werden die Detektoren zur Fortsetzung der Detektion abgewickelt und wieder in den Pegel abgelassen.
- c) Die Untersuchung auf diese Weise wird solange fortgeführt, bis die Reaktion der Reaktivstoffe auf den Bändern abgeschlossen ist, bzw. bis es offensichtlich wird, dass keine weitere Reaktion mehr stattfindet. Dies ist dann der Fall, wenn sich keine wesentlichen Veränderungen der Detektorfarben mehr ergeben. Die fortlaufende Farb-

vertiefung durch Ocker- bzw. Sulfidablagerung in der Ockerzone und in der Sulfidzone ist dabei einzukalkulieren. Die entnommenen und auf dem Wickelrahmen vorliegenden Bänder können dann getrocknet werden. Die getrockneten Bänder können auf einfachem weißen DIN-A4-Papier, das mit zwei Streifen Doppelklebeband versehen ist, zur Dokumentation untereinander fixiert und in Prospekthüllen zur Dokumentation abgeheftet werden. Es empfiehlt sich, insbesondere die durch Sulfid oder 'Green Rust' geschwärzten Partien zu markieren, da sich diese Bereiche wieder zu Ocker reoxidieren.

3. Die Testergebnisse werden direkt an der Messstelle gewonnen. Untersuchungen im Labor sind dazu nicht notwendig. Insbesondere entfällt der sonst übliche Aufwand für Wasserprobennahme, Transport, Probenkühlung, Probenvorbereitung und chemisch-analytische Untersuchungen. Die eingesetzte chemische Detektionsmethode kommt ohne Kalibrierung aus; sie ist außerordentlich robust und funktioniert unabhängig von der Wassertiefe und der Wasserqualität. Ohne weiteres können die Bänder zusätzlich chemisch-analytisch ausgewertet werden, um ggf. genauere/zusätzliche Daten zur Stoffbilanz zu erhalten.

4. Mit geringem Aufwand kann eine außerordentliche Fülle von Daten erzielt werden, die sich nicht nur zur Charakterisierung der bloßen Aquifereigenschaften eignen, sondern die gleichzeitig Auskunft geben über Struktur- und Topographieprofile der Kontaminationsfahne. Durch Einbezug geeigneter EDV-Programme lassen sich mit den erhaltenen Linienprofilen aussagekräftige räumliche Darstellungen der Fahnentopographie errechnen.

Mit den Detektoren ist es erstmals möglich, die räumliche Lage der Redox-Potenzialschwellen und Fällungshorizonte sowie der Eisen-II- und Schwefelwasserstoff-führenden Schichten und damit einen Eindruck der realen Reduktionsmittelfrachten aus einer Altlast zu ermitteln, wenn ein hinreichend dichtes Netz von Messstellen im Grundwasserabstrom aus einer Altlast mit Detektoren besetzt werden kann.

5. Durch periodische Untersuchungen mit den Detektoren lässt sich die Veränderung der Fahnentopographie in der untersuchten Zeitperiode mit hoher und bisher unerreichter Genauigkeit feststellen.

Die bisher genannten Vorteile machen die neue Messmethode zu einem unentbehrlichen Instrument für das Monitoring von Grundwasserbelastungen. Sie ist angezeigt, wenn es darum geht, durch räumlich und zeitlich aufgelöste Kartierung nachzuweisen, dass keine Gefährdung von der Belastung ausgeht, weil die natürlichen Abbauprozesse im Grundwasser mit hinreichender Geschwindigkeit ablaufen. Zeigen die Monitoring-Ergebnisse hingegen, dass die natürlichen Abbauprozesse nicht hinreichen, um die Schadstofffahne abzubauen, können wesentlich gezielter die Maßnahmen zur Verbesserung der Abbauleistung, z.B. Oxidationsmittel-Injektion oder -Infiltration, eingesetzt werden. Insbesondere kann die Auswirkung dieser Maßnahmen auf die Schadstofffahne mit großer Genauigkeit festgestellt werden.

Damit sind die Detektoren nicht nur das Mittel der Wahl zur Ersterkundung von Schadstofffahnen. Sie eignen sich insbesondere zur Wirksamkeitskontrolle all jener Maßnahmen, die zur Sanierung von Grundwasserschäden durchgeführt werden und die bereits durchgeführt wurden.

6. Es ist ausführlich dargestellt worden, dass die Detektoren sich sehr gut dazu eignen, die räumlich dreidimensional aufgelöste Topographie der Schadstofffahne zu untersuchen. Damit eröffnen sie auch die Möglichkeit, jene Orte zu lokalisieren, an denen entweder Wasserproben für die klassische chemisch-analytische Untersuchung entnommen oder Passivsammler zur Untersuchung von Schadstofffrachten und Spurenstoffen [4] eingesetzt werden sollen. Dadurch kann die chemisch-analytische Untersuchung wesentlich zielgerichteter durchgeführt und unnötiger Analysenaufwand eingespart werden. Es hat sich auch gezeigt, dass es ohne Nachteil ist, Passivsammler und Detektoren in einer Messstelle nebeneinander einzusetzen. Möglichst sollte aber vermieden werden, Wasserproben mittels Pumpen aus Messpegeln zu entnehmen, die bereits mit Detektoren bestückt sind. Zumindest sollten die Detektoren während der Pumpmaßnahme aus dem Messpegel entnommen werden.

7. Weil die Detektoren in beliebiger Länge und Tiefe eingesetzt werden können, eignen sie sich auch zur Untersuchung von Seen, Schelfmeeren und Tiefseebecken zur Bestimmung von Lage und Verteilung der Aquiferzonen mit Redox-Potenzial im reduzierenden Milieu. Untersuchungen mit den Detektoren können deshalb auch das Interesse der Limnologen und Ozeanographen finden, die sich mit dem Auftreten von Reduktionszonen und der Untersuchung ihrer vielfältigen natürlichen und ggf. anthropogenen Ursachen befassen (z.B. mangelhafte Durchlüftung, Eutrophierung, Einschwemmung organischer Substanz, Algenblüten, Eisbedeckung, Wasserbewegung, Mineralwasserquellen, Methangas- und Schwefelwasserstoff-Austritt aus den Sedimenten, Methangas- und Mineralölquellen, Temperatur- und Salzgehalt-bedingte Schichtung, vulkanische Aktivität).

8. Insbesondere für den Schadstoffabbau im Grundwasseraquifer ist die Beantwortung einer Reihe von Fragestellungen von Bedeutung, die die Metabolisierung von Schadstoffen unter standortspezifischen Bedingungen betreffen. Beispiele für solche Fragestellungen sind z.B.:

- Welche Mikrobenspezies bzw. welche Mikrobengemeinschaften sind am Schadstoffabbau beteiligt?
- Welche Metaboliten entstehen dabei?
- Welche Schritte auf dem Weg zur Mineralisation und/oder Humifikation laufen in dem betreffenden Milieu ab?
- Wie verhalten sich Modellschadstoffe unter diesen Bedingungen?
- Behalten im Labor adaptierte Mikroorganismen oder solche aus anderen Standorten unter den spezifischen Gegebenheiten ihre Abbauaktivität?

- Welche Stoffe inhibieren die biologische Aktivität?
- Wie wirkt sich das Angebot essentieller Mineralstoffe (z.B. Phosphat, Magnesium, Ammonium) oder die Co-Metabolisierung zusätzlicher Nährstoffe bzw. Elektronendonatoren (z.B. Stärke, Agar, Eisensulfide) oder das Angebot zusätzlicher Oxidationsmittel (z.B. Sulfat, Ocker) aus?

Die komplexen Bedingungen des Kontaminationsfahnenmilieus im Aquifer lassen sich im Laborversuch nur unvollkommen nachbilden. Die Autoren empfehlen die Nutzung der Redox-Detektoren als Sonden für diese Zwecke. Mit den Detektoren lassen sich diese Untersuchungen erstmals unter nahezu exakten Standortbedingungen durchführen. In Anlehnung an das übliche Habitat der Schadstoff-abbauenden Mikroorganismen, dem Porenraum des Grundwasserleiters, finden diese Lebensgemeinschaften im Porenraum der Detektoren ein von anorganischer Beschichtung umhülltes Textilgewebe als Substrat vor, dessen chemische Oberflächenfunktionen denen ihres Lebensraums entsprechen: Braunstein, Ocker, Baryt, Eisensulfid.

Eigene Untersuchungen haben ergeben, dass durch spezifische Herstellungsmethoden die Aussagekraft und vor allem die Reproduzierbarkeit erheblich beeinflusst werden kann. Die beschriebenen Detektoren können ausschließlich über die gaiasafe gmbh bezogen werden.

Literatur

- [1] Teutsch G, Rügner H, Kohler W (2000): Entwicklung von Bewertungskriterien zum natürlichen Schadstoffabbau in Grundwasserleitern als Grundlage für Sanierungsentscheidungen bei Altstandorten. Vortrag 2. Symp. Natural Attenuation, 7.-8.12.2000, DECHEMA, Frankfurt/M.
- [2] Adriaens P, Skubal K (1999): Kritische Analyse von Natural (Bio)Attenuation, Raten und Modellen: Anwendung auf aerobe und anaerobe Prozesse. Vortrag 1. Symp. Natural Attenuation, 27.-28.10.1999, DECHEMA, Frankfurt/M.
- [3] Held T (1999): Natural Attenuation bei CKW-Kontaminationen. Vortrag 1. Symp. Natural Attenuation, 27.-28.10.1999, DECHEMA, Frankfurt/M.
- [4] Haas R, Oeste FD (2001): Passivsammler zur Wasseruntersuchung; UWSF - Z Umweltchem Ökotox 13 (1) 2-4
- [5] Oeste FD, Haas R (1999): Detektionsmittel und ihre Anwendung. Deutsche Patentanmeldung v. 2.10.1999, Az.: 199 47 635.7
- [6] Haas R, Oeste FD (2000): Detektoren und deren Anwendung. Internationale Patentanmeldung v. 21.6.2000, Az.: PCT/EP00/05745
- [7] gaiasafe gmbh: Aktuelle Informationen über gaiasafe-Detektoren: <http://www.gaiasafe.de> und <http://www.r-haas.de>

Eingegangen: 24. 02. 2001
Akzeptiert: 08. 05. 2001
Online-First: 17. 05. 2001