

Im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt BAFU

Untersuchungsmethoden für belastete Standorte auf Karstgrundwasser (Projekt Chlorokarst)

Inventar und kritische Analyse

Schlussbericht

25. Mai 2018



Rechtliche Hinweise

Auftraggeber

Bundesamt für Umwelt (BAFU), Abteilung Boden und Biotechnologie, CH-3003 Bern

Das BAFU ist ein Amt des Eidgenössischen Departements für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation (UVEK).

Auftragnehmer

eOde Sàrl, 7 chemin de Mont-Riant, CH-2000 Neuenburg. eOde ist ein auf Altlasten und Geostatistik im Umweltbereich spezialisiertes Beratungsunternehmen.

MFR Géologie-Géotechnique SA, 9 rue de Chaux, Postfach 745, CH-2800 Delsberg 1. MFR ist ein Planungsbüro mit Spezialisierung in den Bereichen Naturgefahren, Geologie, Hydrogeologie, Geotechnik, Geothermie, Altlasten und Umwelt.

Centre d'hydrogéologie et de géothermie (CHYN), Universität Neuenburg, rue Emile Argand 11, CH-2000 Neuenburg. Das CHYN forscht und lehrt in den Bereichen Hydrogeologie und Geothermie.

Autoren

Hélène Demougeot-Renard (eOde), André Bapst (MFR), Philippe Renard (CHYN).

Begleitung BAFU

Christiane Wermeille, Reto Tietz.

Übersetzung aus dem Französischen

A.Stössel, apoint Übersetzungen GmbH, Oberkirch

Hinweis

Für den Inhalt sind allein die Auftragnehmer verantwortlich.

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG.....	7
1.1. Hintergrund und Problematik.....	7
1.2. Das Projekt Chlorokarst.....	8
1.3. Inhalt des Berichts	9
2. REGLEMENTARISCHE VORGEHENSWEISE	11
3. UNTERSUCHUNGSVERFAHREN: INVENTAR UND ANALYSE	13
3.1. Emissionspotenzial der belasteten Standorte	14
3.1.1. Beurteilung der Emissionen aus den Schadstoffherden	14
3.1.2. Charakterisierung von Schadstoffherden	15
3.2. Karstwasseraustritt aus dem Einzugsgebiet	21
3.2.1. Eigenschaften der Verschmutzungen an den Karstwasseraustritten	21
3.2.2. Punktuelle Probenahmen	23
3.2.3. Automatische Probenehmer	27
3.2.4. Integrative Passivsammler	28
3.2.5. Kontinuierliche Messungen	35
3.3. Hydraulische Verbindung zwischen belasteten Standorten und Karstwasseraustritten	37
3.3.1. Abgrenzung des Einzugsgebiets und geologische 3-D-Modelle.....	37
3.3.2. Markierversuche.....	45
3.3.3. Hydraulische Tests.....	48
3.3.4. Chemische Signaturen	50
3.3.5. Isotopensignaturen	56
3.3.6. Hydrogeologische Modelle	61
4. FAZIT	68

1. EINLEITUNG

1.1. Hintergrund und Problematik

Die Verordnung über die Sanierung von belasteten Standorten vom 26. August 1998 (AltIV¹) legt die Voraussetzungen für die Beurteilung und den Umgang mit belasteten Standorten in der Schweiz bzw. mit Unternehmensstandorten, Deponien und früheren Unfallstandorten aus unserer industriellen Vergangenheit fest. Die Verordnung umfasst die Bedingungen für die Beurteilung der Überwachungs- und Sanierungsbedürftigkeit anhand der bei Schutzgütern gesammelten Daten und des Vergleichs der in Gewässern, Böden und Luft gemessenen Konzentrationen mit Referenzwerten (Konzentrationswerte). Die empfohlenen Untersuchungsverfahren werden in den Vollzugshilfen des BAFU im Detail erläutert.

Die Untersuchungsmethode zur Beurteilung der Einwirkungen von belasteten Standorten auf die Grundwasserqualität wurde ursprünglich auf die Lockergesteins-Grundwasserleiter ausgerichtet. Die Grundwasserreserven des Landes finden sich allerdings nicht nur in diesen Gebieten. Es wird davon ausgegangen, dass Karst etwa 25 Prozent der Landesfläche einnimmt und dass für etwa 20 Prozent der Haushalte die Trinkwasserversorgung aus Karstwasser erfolgt (ISSKA, 2012). Zudem wird die Anzahl der belasteten Standorte in Karstgebieten auf rund 5350 geschätzt (**Abbildung 1**), d. h. etwa 14 Prozent, von denen die meisten mit chlorierten Kohlenwasserstoffen (CKW) belastet sind.

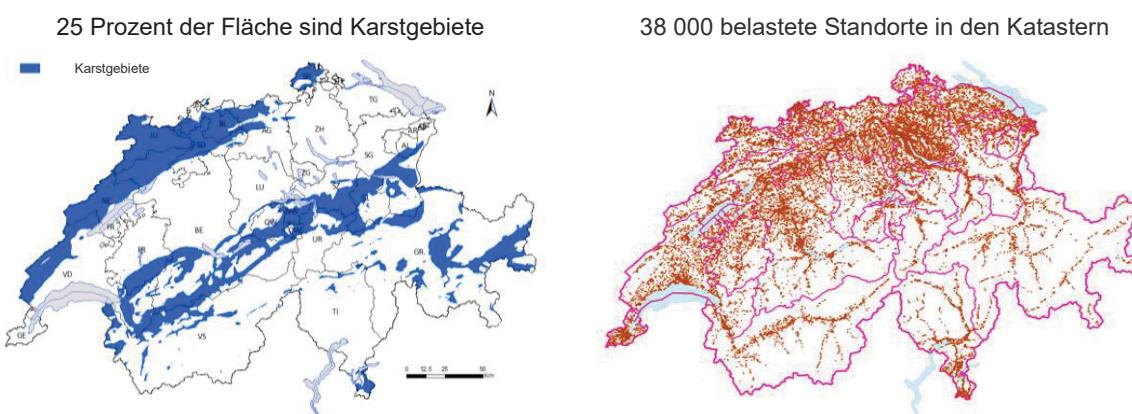


Abbildung 1 Karstgebiete (links, in Blau) und die in den Katastern aufgeführten belasteten Standorte (rechts, braune Punkte) in der Schweiz. Bei einer Überlagerung der Karten lassen sich 5350 belastete Standorte in Karstgebieten feststellen. Nach (Bapst et al., 2012).

Die belasteten Standorte in Karstgebieten stellen jedoch wegen der besonderen Bedingungen für Wasserabfluss und Schadstofftransport hohe Anforderungen an die Beurteilung und die Untersuchung.

In den Lockergesteins-Grundwasserleitern ist die Fliessgeschwindigkeit des Wassers relativ gering (im Allgemeinen zwischen 1 und 3 Metern/Tag). Dagegen fliest das Wasser in Karst-Grundwasserleitern vorwiegend durch ein Netz von Karstklüften und -höhlen mit zuweilen sehr hoher Geschwindigkeit (10 bis 100 Meter/Stunde).

So können chemische Stoffe, die von einem belasteten Standort im Karstgebiet stammen, innert kürzester Zeit über grosse Distanzen verfrachtet werden und vom Schadstoffherd aus in gelöster oder kolloidaler Form mehrere Kilometer weit gelangen. Eine weitere Komplikation stellt der Transport von chlorierten Kohlenwasserstoffen dar, da diese in Form einer rein organischen Phase vorliegen können, die dichter ist als Wasser (DNAPL²). Ihre Ausbreitung wird daher eher durch die Geometrie des Karstnetzes

¹ Altlasten-Verordnung, SR 814.680.

² Dense non aqueous phase liquid.

gelenkt, was dazu führt, dass an den tiefsten Stellen Schadstoffe gespeichert werden, die je nach Wirkung der schwankenden hydrologischen Bedingungen später massiv freigesetzt werden können (**Abbildung 2**).

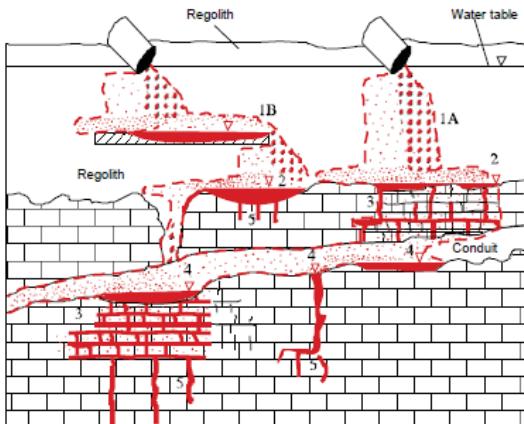


Abbildung 2 Schematische Darstellung der Verteilung der chlorierten Lösungsmitteln (mit vorhandenem DNAPL) in einem Karstmassiv (vertikaler Querschnitt) (Wolfe, 1997).

Die AltIV impliziert, dass chemische Stoffe, die von einem belasteten Standort im Karstgebiet stammen, am Schadstoffherd gemessen werden können und dass die Grundwasserimmissionen unweit davon messbar sind, «im Abstrombereich unmittelbar beim Standort», in der Zone, «in der vom Standort stammende Stoffe erst minimal verdünnt sind». Allerdings erlaubt die Positionierung von piezometrischen Bohrlöchern in solchen Entferungen in der Regel keine Messung von Konzentrationen, die für die Verunreinigung des Grundwassers im Karst repräsentativ sind (hohe Konzentrationen, wenn die Bohrung eine Kluft durchstösst, die in hydraulischer Verbindung mit dem Schadstoffherd steht, ansonsten geringe Konzentrationen). Oder eine Bohrung ist nur mit unverhältnismässig hohen Kosten umsetzbar, weil die Obergrenze des Grundwassers sehr tief liegt.

Die am einfachsten zugänglichen Beobachtungspunkte für die Beurteilung der Grundwasserqualität sind daher die Karstwasseraustritte aus dem Einzugsgebiet (Quellen), wenn diese eine hydraulische Verbindung mit dem belasteten Standort aufweisen. Diese Austrittsstellen befinden sich allerdings in der Regel mehrere Kilometer von den belasteten Standorten entfernt, sodass die dort gemessenen Stoffkonzentrationen infolge des Verdünnungseffekts schwach sind. Sie weisen zudem grosse Schwankungen auf, da die Quellschüttung und die Freisetzung von Stoffen sehr sensibel auf die Niederschlagsbedingungen reagieren. Die Konzentrationen können auch kumulierte Einträge von verschiedenen belasteten Standorten umfassen. Dann stellt sich die Frage, welchen Beitrag jeder belastete Standort zur Verschmutzung auf Ebene des Einzugsgebiets geleistet hat.

1.2. Das Projekt Chlorokarst

Das Projekt Chlorokarst wurde vom BAFU geleitet und finanziert, um die Voraussetzungen für die Beurteilung von mit chlorierten Kohlenwasserstoffen belasteten Standorten in Karstgebieten im Rahmen der AltIV festzulegen und die dafür spezifischen Untersuchungsverfahren zu prüfen. Das Projekt lief 2011 an mit einem Inventar der belasteten Standorte in Karstgebieten auf dem gesamten Gebiet der Schweiz und dauerte bis Dezember 2017. Es umfasste zwei Hauptteile:

- **Regelwerk.** Die Bedingungen für die Beurteilung der Überwachungs- und Sanierungsbedürftigkeit wurden in einer Arbeitsgruppe diskutiert, die Vertreter der wichtigsten, von der Problematik betroffenen Kantone (AG, BE, BL, NE, JU, SO, VD), aber auch der Sektionen Altlasten und Hydrogeologische Grundlagen des BAFU umfasste. Auf dieser Grundlage haben das BAFU und die Projektpartner eine rechtskonforme Vorgehensweise festgelegt.

- **Technischer Teil.** Es wurde ein Inventar der angepassten Untersuchungsverfahren erstellt, und eine Auswahl davon wurde auf Versuchsgeländen getestet, die von den Kantonen für das Projekt bereitgestellt wurden.

Das Projekt wurde gemeinsam mit den Büros eOde und MFR sowie mit dem CHYN durchgeführt; eOde war für die Koordination zuständig.

Im Rahmen des Regelwerks wurde eine Vollzugshilfe des BAFU (BAFU, 2018) erarbeitet. Aus dem technischen Teil ist der vorliegende Bericht hervorgegangen, der eine kritische Bilanz der Untersuchungsverfahren zieht, die eingesetzt werden können, um die für die Beurteilung der Standorte gemäss der in der Vollzugshilfe beschriebenen rechtskonformen Vorgehensweise erforderlichen Daten zu sammeln. Er veranschaulicht die Bedingungen für die Anwendung einiger dieser Hilfsmittel anhand von Versuchen, die im Rahmen von Chlorokarst durchgeführt wurden, aber auch auf der Basis der in der Literatur erwähnten Arbeiten.

Die Partner haben im Rahmen von Chlorokarst weitere Unterlagen verfasst:

- Einen ersten Bericht, in der eine Bilanz der mit CKW belasteten Standorten in Karstgebieten in der Schweiz gezogen wird (Bapst et al., 2012)
- Einen Bericht mit einem Inventar der Untersuchungsverfahren und der Versuchsgelände, der die auf den Versuchsgeländen vorgesehenen Untersuchungsprogramme erörtert (Bapst et al., 2014)
- Einen Bericht, in dem die Ergebnisse vorgestellt werden, nachdem rund 15 Karstwasserquellen mit integrativen Passivsammlern des Typs Sorbicell ausgestattet worden waren (Renard et al., 2017)
- Einen Artikel über die integrativen Passivsammler in den Unterlagen der Eurokarst-Konferenz, die 2016 in Neuenburg stattfand (Demougeot-Renard et al., 2017)

Weiter haben Studierende Masterarbeiten in den Bereichen Hydrogeologie und Geothermie verfasst:

- Die 3-D-Modellierung eines Karstgrundwasserleiters im Rahmen der Untersuchung der Deponie Les Frêtes (NE) (Cholet, 2011)
- Die Charakterisierung eines mit chlorierten Lösungsmitteln belasteten Standorts auf Kalkstein durch hydraulische und Markierversuche (Türler-Areal, Olten [SO]) (Tomson, 2016)
- Die 3-D-Modellierung des Einzugsgebiets Le Betteraz im Rahmen des Projekts Chlorokarst (JU) (Trunz, 2017)

1.3. Inhalt des Berichts

Dieser Bericht bietet einen Überblick über die Untersuchungsinstrumente und -verfahren, die für die Beurteilung der Standorte gemäss der Vollzugshilfe (OFEV, 2018) verwendet werden können. Die Instrumente werden beschrieben und ihre Funktionsweise erklärt. Die Vor- und Nachteile werden aufgezeigt, ebenso ihr momentaner Entwicklungsstand. Die auf den Versuchsgeländen gesammelten signifikanten Ergebnisse illustrieren einige der Instrumente. Die getesteten Instrumente wurden ausgewählt, um CKW-Verschmutzungen zu beschreiben, einige eignen sich aber auch für andere Stoffe.

Der Bericht umfasst vier Kapitel. Nach **Kapitel 1** mit der Einleitung weist **Kapitel 2** auf die Grundsätze der Beurteilungsverfahren für belastete Standorte in Karstgebieten hin, die in der Vollzugshilfe beschrieben sind. **Kapitel 3** stellt die Untersuchungsverfahren vor, die sich für die Umsetzung des Verfahrens eignen. Zuerst werden die Instrumente zur Beschreibung des Schadstoffpotenzials aufgeführt (Kap. 3.1), anschliessend die Messinstrumente an den Wasseraustrittsstellen im Einzugsgebiet (Kap. 3.2) und schliesslich die Methoden zur Ermittlung der hydraulischen Verbindungen zwischen den

belasteten Standorten und den Austrittsstellen sowie die Beiträge, die die einzelnen Standorte zur Verschmutzung der Karstwasseraustritte leisten (Kap. 3.3). **Kapitel 4** enthält das Fazit.

2. RECHTSKONFORME VORGEHENSWEISE

Das in der Vollzugshilfe (BAFU, 2018) beschriebene Beurteilungsverfahren für belastete Standorte in Karstgebieten empfiehlt sich, wenn sich das herkömmliche Vorgehen nach AltIV nicht anwenden lässt. Diese Situation tritt im Allgemeinen auf, wenn sich die belasteten Standorte direkt über Karstgebieten befinden. Das herkömmliche Vorgehen kann nur in bestimmten Situationen angewandt werden, in denen die belasteten Standorte sich nicht direkt auf dem Karstmassiv befinden, sondern auf einer Schicht poröser Tertiär- oder Quartärböden mit einer beträchtlichen Dicke, die den Karst bedeckt.

Das spezifische Verfahren basiert auf drei Elementen (**Abbildung 3**):

- **Dem Schadstoffpotenzial des belasteten Standorts**, beurteilt anhand der Konzentrationen in den Eluaten, die aus den Böden austreten, die die Schadstoffherde bilden,
- Den Konzentrationen im Grundwasser an den **Wasseraustrittsstellen im Einzugsgebiet**,
- Den **hydraulischen Verbindungen** zwischen dem belasteten Standort und der bzw. den Austrittsstellen).

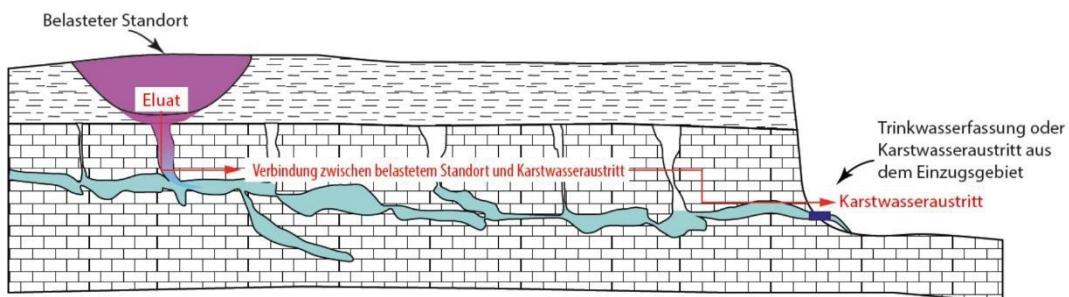


Abbildung 3 Schematische Darstellung der drei Grundelemente der rechtskonformen Vorgehensweise zur Beurteilung des Überwachungs- und Sanierungsbedarfs von belasteten Standorten in Karstgebieten.

Bei diesem Verfahren werden die in den vom belasteten Standort stammenden Eluaten und in den Wasseraustritten aus dem Einzugsgebiet gemessenen oder auf verlässlicher Weise geschätzten Konzentrationen mit Referenzwerten verglichen. Das Verfahren beruht auf dem Grundsatz, dass mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit eine hydraulische Verbindung zwischen belastetem Standort und Karstwasseraustritt besteht, wenn sich ein belasteter Standort in dessen hydrogeologischem Einzugsgebiet befindet. Die hydraulische Verbindung muss folglich nicht standardmäßig nachgewiesen werden, sondern nur in unklaren Situationen.

Es gelten folgende Referenzwerte:

- Die Konzentrationswerte nach Anhang 1 AltIV für die Eluatanalysen hinsichtlich des Schadstoffpotenzials des belasteten Standorts, unter Anwendung von Artikel 9 Absatz 1 Buchstabe a AltIV,
- Die Bestimmungsgrenzen oder die Indikatorwerte der «Wegleitung Grundwasserschutz» (BAFU, 2004) je nach Verwendung der Karstwasseraustritte, in Bezug auf die Analyse ihres Wassers.

Im Detail werden die Wasseranalysen an den Austritten verglichen:

- Mit den Bestimmungsgrenzen (BG) der Analysemethoden, sofern es sich bei der Quelle um eine im öffentlichen Interesse liegende Trinkwasserfassung handelt oder sie sich in einem Grundwasserschutzareal befindet, unter Anwendung von Artikel 9 Absatz 2 Buchstabe a AltIV,
- Mit den Bestimmungsgrenzen (BG) der Analysemethoden und den Indikatorwerten (IW) der «Wegleitung Grundwasserschutz» (BAFU, 2004), falls die Quelle eine im privaten Interesse liegende Karstwasserfassung oder eine ungefasste Quelle ist.

Je nachdem, ob die Quelle für eine öffentliche Nutzung gefasst wird oder nicht, werden unterschiedliche Werte angewandt.

Die Tabellen 1 und 2 der Vollzugshilfe beschreiben die unterschiedlichen Situationen je nachdem, ob diese Werte überschritten werden oder nicht, sowie die daraus abzuleitenden Klassifizierungen für die belasteten Standorte: belasteter Standort, der weder überwachungs- noch sanierungsbedürftig ist; Standort, der eine Gefährdungsabschätzung erfordert; überwachungsbedürftiger Standort; sanierungsbedürftiger Standort.

Die Überwachung bezieht sich im Allgemeinen auf die Austritte und nicht auf die Schadstoffherde, weil es schwierig ist, Eluatanalysen im Verlaufe der Zeit zu wiederholen.

Eine Gefährdungsabschätzung ist in Übergangssituationen notwendig, wenn:

- entweder das Schadstoffpotenzial durch Überschreitungen der Werte nach Anhang 1 AltIV im Eluat nachgewiesen wird, jedoch an den Austritten gleichzeitig eine schwache Belastung festgestellt wird (Schadstoffgehalte zwischen BG und IW),
- oder eine Belastung der Austritte klar erwiesen ist (Konzentrationen > IW), jedoch ohne Nachweis des Schadstoffpotenzials (Eluatkonzentrationen < Anhang 1 AltIV).

Der Entscheid zur Klassifizierung der Standorte in überwachungs- oder sanierungsbedürftige Standorte obliegt in diesem Fall dem Urteil der Kantone und der Bundesbehörden als Vollzugsbehörden der AltIV.

Für die Details des Vorgehens und die Anwendungsbedingungen wird auf das Vollzugshilfemodul verwiesen (BAFU, 2018).

3. UNTERSUCHUNGSVERFAHREN: INVENTAR UND ANALYSE

In diesem Kapitel werden die verschiedenen inventarisierten Untersuchungsinstrumente und -methoden beschrieben, welche die Charakterisierung der drei Grundelemente der rechtskonformen Vorgehensweise erlauben, dessen Grundsätze im vorherigen Kapitel erwähnt wurden.

Das Inventar ist nicht abschliessend, sondern deckt die Untersuchungsverfahren ab, die zum Zeitpunkt der Durchführung der Studie Chlorokarst relevant erschienen. Bewährte Untersuchungsverfahren wurden bevorzugt (z. B. Markierversuche, punktuelle Probenahmen) und durch innovativere Methoden ergänzt, die für belastete Standorte in Karstgebieten interessant sein könnten. Die Angaben stammen aus wissenschaftlichen und technischen Publikationen, aus Kenntnissen und Erfahrungen der Projektpartner sowie aus Tests, die auf den Versuchsgeländen des Projekts durchgeführt wurden.

Die in diesem Kapitel vorgestellten Instrumente und Methoden werden in **Tabelle 1** aufgeführt, ihr Entwicklungsstand (funktional oder innovativ) wird angegeben.

Tabelle 1 Liste der Instrumente und Verfahren für die Untersuchung von belasteten Standorten in Karstgebieten.

Untersuchungsverfahren	Funktional	Innovativ	Bemerkung	Seite
Kap. 3.1: Emissionspotenzial der belasteten Standorte				

3.1.1 Eluatemission aus Schadstoffherden

Sickerwasseranalysen	X			14
Eluat-Säulenversuch	X		– Nicht für verdichteten Untergrund geeignet	14
Virtueller Eluattest	X		– Näherung	15

3.1.2 Charakterisierung von Schadstoffherden

3.1.2.1 Historische Informationen	X		– Indirekte Messung	15
3.1.2.2 Geophysikalische Verfahren	X	X	– Unterschiedliche Entwicklungsstadien – Indirekte Messung	16
3.1.2.3 Immissionspumpversuche		X	– Indirekte Messung	18

Kap. 3.2: Karstwasseraustritt aus dem Einzugsgebiet

3.2.2 Punktuelle Probenahmen	X		– Es sind im Laufe der Zeit mehrere Probenahmen erforderlich	23
3.2.3 Automatische Probenehmer	X		– Hohe Kosten; Instrumente müssen auf die Entnahme flüchtiger Verbindungen abgestimmt werden	27
3.2.4 Integrative Passivsammler	X			28
3.2.5 Kontinuierliche Messungen	X		– Indirekte Messung	35

Kap. 3.3: Hydraulische Verbindungen zwischen belasteten Standorten und Karstwasseraustritten

3.3.1 Geologische Modelle	X			37
3.3.2 Markierversuche	X			45
3.3.3 Hydraulische Tests	X			48
3.3.4 Chemische Signaturen	X			50
3.3.5 Isotopensignaturen		X		56
3.3.6 Hydrogeologische Modelle	X	X	– Unterschiedliche Entwicklungsstadien	61

3.1. Emissionspotenzial der belasteten Standorte

3.1.1. Beurteilung der Emissionen aus den Schadstoffherden

Die wichtigsten vom BAFU empfohlenen Methoden zur Beurteilung, ob ein belasteter Standort wassergefährdende Stoffe emittiert, sind:

- Analyse des Sickerwassers, das am Standort gesammelt werden kann,
- Durchführung von Eluattests durch Elution von Feststoffen aus den mutmasslichen Schadstoffherden,
- Abschätzung der Konzentrationen, die im Sickerwasser erwartet werden können, anhand der in festen Proben gemessenen Gesamtgehalte («virtueller Eluattest»).

Diese Methoden werden im Detail in der Vollzugshilfe des BAFU über die Messmethoden im Abfall- und Altlastenbereich beschrieben (BAFU, 2017)³.

Das Sammeln von Sickerwasser wird bei alten Deponiestandorten häufig angewandt. In der Deponie Les Frêts im Kanton Neuenburg etwa (Standort 6431-D-0001 im Neuenburger Altlastenkataster, Koordinaten CH-1903+: 2'545'202.5, 1'211'801.1), die sich in einem alten Tal direkt im Karstgebiet befindet, konnte Sickerwasser am Ausgang einer Drainage entnommen werden, die unter der Deponie errichtet worden war. Die Analysen dieser Wasserproben haben Metalle, geochemische Hauptelemente und polzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe nachgewiesen, ausserdem einige Überschreitungen der Werte von Anhang 1 der AltIV nach dem Zeitraum der Probenahme, da die Konzentrationen und die Schüttung starken Schwankungen unterlagen (MFR, 2012).

Weil das Sickerwasser nicht natürlich und nicht in eine vorhandene Einrichtung fliesst, werden auch Bohrungen in den Schadstoffherd oder in dessen direkter Nähe durchgeführt. Vertikale Filterbohrungen auf der Höhe des Baugrundes, in den die Deponie eingebettet ist, oder besser noch horizontale Bohrungen unter dem Schadstoffherd können beispielsweise für die Sammlung von Eluaten verwendet werden.

Bei **Säulenversuchen nach AltIV** wird im Untergrund des mutmasslichen Schadstoffherds eine Probe entnommen und im Labor in eine Säule gegeben, um sie der Elutionswirkung von deionisiertem sauerstofffreiem Wasser auszusetzen (**Abbildung 4**). Es werden drei Eluate hergestellt, in denen die Schadstoffe gemessen werden. Die höchsten gemessenen Werte sind für die Beurteilung massgeblich. Diese Versuche sind für unverdichteten Untergrund (geringe Konsolidierung) mit einem Durchlässigkeitsbeiwert von über 10^{-6} m/s geeignet. Für den Einsatz bei verdichtetem Untergrund (hohe Konsolidierung) auf befestigten Plätzen eignen sie sich hingegen nicht, da das Befüllen der Säule nicht möglich wäre, ausser bei einer Zerkleinerung der Materialien, was aber den Test unbrauchbar machen würde. Solche Versuche können also im Allgemeinen im Karst nicht angewandt werden.

³ Diese Vollzugshilfe wird alle zwei bis vier Jahre vom BAFU überarbeitet, um mit der Entwicklung der Analyseverfahren Schritt zu halten.

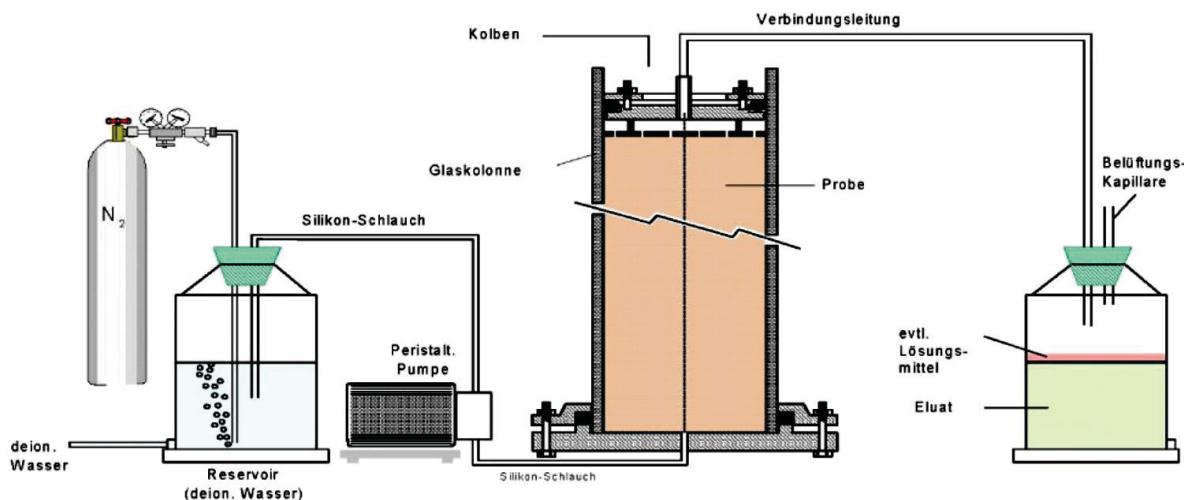


Abbildung 4 Schema der Einrichtung für die Durchführung eines Säulenversuchs nach AltIV (BAFU, 2017).

Die in der Vollzugshilfe (BAFU, 2017) empfohlene **Konzentrationsabschätzung** erfolgt über die Berechnung der Konzentrationen der organischen Stoffe in den verschiedenen Phasen des Geländes – Wasser, Gas und Boden – in einem thermodynamischen Gleichgewicht. Diese Berechnungen basieren auf den Gesamtkonzentrationen der Stoffe, die in einer aus einem Schadstoffherd entnommenen Bodenprobe gemessen werden. Die im Dokument vorgestellten Gleichungen kommen zur Anwendung, wenn die Stoffe nicht als Reinprodukt vorliegen oder wenn nur ein einziger Stoff vorhanden ist. Um dem Vorhandensein einer reinen Phase oder anderer organischer Stoffe Rechnung zu tragen, die das thermodynamische Gleichgewicht verändern, muss jedoch eine Anpassung vorgenommen werden. Diese «virtuellen Eluattests» können in Karstgebieten eingesetzt werden, um die möglichen Emissionen von Stoffen in das Wasser zu schätzen. Allerdings muss man sich – wie bei porösen Böden – der Einschränkungen der zahlreichen Näherungen bewusst sein. In einem Karstgebiet kann sich die Entnahme von Feststoffproben für die Analyse zudem schwierig gestalten oder sie kann unverhältnismässige technische und finanzielle Mittel erfordern, weil sich die Schadstoffherde in grossen Tiefen befinden können.

3.1.2. Charakterisierung von Schadstoffherden

Wenn im Schadstoffherd keine Eluate gesammelt oder keine Feststoffproben entnommen werden können, um die Emissionen des Standorts mit einer der in Kapitel 3.1.1 beschriebenen Verfahren zu messen, kann es hilfreich sein, über Informationen zu verfügen, die indirekt Auskunft über die Stoffbestände im Boden geben können sowie über die Lage und den Umfang des Schadstoffherdes im Untergrund. Zwar können anhand dieser Angaben die Überschreitungen der Referenzwerte durch die Eluate nicht quantifiziert werden, doch sie können zur Abschätzung der Gefährdung sowie der Überwachungs- und Sanierungsbedürftigkeit des Standorts beitragen, indem sie Angaben zum «Umfang des Problems» sowie zum wahrscheinlichen Bestand (Masse) der im Untergrund noch vorhandenen Stoffe liefern. Insbesondere das Vorhandensein von chlorierten Kohlenwasserstoffen in Form einer rein organischen Phase (DNAPL) ist eine wichtige Angabe.

3.1.2.1. Historische Informationen

Die historische Untersuchung, die den ersten Schritt der Voruntersuchung im Sinne der AltIV darstellt, kann Informationen zu den Mengen der Produkte liefern, die auf dem Gelände verwendet, gelagert oder entsorgt wurden. Je nach Qualität und Quantität der Informationen, die in den Archiven oder bei Personen, welche die früheren Tätigkeiten am Standort kennen, gesammelt werden können, können

die Lage und der Umfang der potenziellen Schadstoffherde manchmal auch geschätzt werden. Für genauere Angaben zur Durchführung einer historischen Untersuchung wird auf die Vollzugshilfe (BAFU, 2000) verwiesen. Spezifische Empfehlungen für historische Untersuchungen von mit CKW belasteten Standorten finden sich im Chloronet-Expertenbericht (Büring et al., 2016).

3.1.2.2. Geophysikalische Verfahren

Die geophysikalischen Verfahren werden im Allgemeinen verwendet, um den Untergrund anhand indirekter Messungen seiner physikalischen Eigenschaften zu erkennen. Diese Techniken bestehen entweder darin, eine physikalische Grösse an der Oberfläche zu messen (wie das Gravitationsfeld) und daraus die Eigenschaften des Untergrunds abzuleiten, oder eine physikalische Störung an der Oberfläche auszulösen und eine Reaktion des Untergrunds zu messen. Diese Daten werden anschliessend mit inversen Modellen interpretiert, um eine Kartierung der Eigenschaften des Untergrunds zu erhalten als 1-D-Profil, 2-D-Fläche oder 3-D-Volumen. Dank der Interpretation dieser scheinbaren physikalischen Eigenschaften können geologische Schichten, Grundwasservorkommen oder vergrabene Metallgegenstände geortet werden.

Es wurden zahlreiche Verfahren entwickelt, die heute in den Bereichen Geologie, Hydrogeologie, Suchbohrungen, Geotechnik und Umwelt eingesetzt werden.

Zu den am häufigsten angewandten Verfahren zählen:

- Die Gravimetrie, die die Schwankungen des Gravitationsfeldes nutzt, um Dichteschwankungen im Untergrund zu schätzen;
- Die Magnetometrie, die die Schwankungen des Magnetfeldes nutzt, um die magnetische Suszeptibilität zu schätzen;
- Das Georadar, mit dem die dielektrische Konstante geschätzt werden kann;
- Geoseismik, die die Ausbreitung seismischer Wellen im Untergrund misst und es ermöglicht, daraus gewisse mechanische Eigenschaften abzuleiten;
- Die Elektromagnetometrie zur Schätzung des Widerstands und der elektrischen Kapazität des Geländes;
- Geoelektrik; bei diesen Verfahren wird ein Strom in den Boden geleitet und zwischen zwei Elektroden wird eine Potenzialdifferenz gemessen, um den elektrischen Widerstand oder die kapazitive Wirkung des Bodens (Aufladbarkeit) durch eine herbeigeführte Polarisierung zu schätzen; bei passiven elektrischen Verfahren wird das elektrische Potenzial zwischen zwei Elektroden (Spontanpotenzial) gemessen.

Die wichtigsten geophysikalischen Verfahren, die zur Untersuchung eines belasteten Standorts verwendet werden können (**Tabelle 2**), können in zwei Gruppen unterteilt werden. In der **ersten Gruppe** finden sich die Verfahren, die eine Detaillierung der geologischen und hydrogeologischen Zusammenhänge des Standorts erlauben (z. B. Grenzen der Gesteinsschichten, Tiefe des Grundwassers, Grenze der Deponie und des Deponiesaums, Identifizierung und Lokalisierung von Karstverwerfungen und -hohlräumen). Die **zweite Gruppe** umfasst Verfahren, die eine Lokalisierung der Schadstoffherde ermöglichen, die grosse Mengen an gefährlichen Stoffen enthalten.

Tabelle 2 Von (Gourry et al., 2013) empfohlene geophysikalische Verfahren zur Untersuchung eines belasteten Standorts.

		Elektrische Verfahren	Elektromagnetische Verfahren	Herbeigeführte Polarisierung	Spontanpotenzial	Georadar	Magnetismus	NMR	Reflexionseispektrometrie	SASW	Refraktionsseismik
Zusätzliche geologische Angaben		+++	++	+	0	--	0	--	+++	+++	+++
Zusätzliche hydrogeologische Angaben		+++	++	-	++	--	--	+++	-	-	-
Entdeckung von Schadstoffherden	Flüssig in Form von DNAPL, LNAPL	+++	++	+++	+++	0	--	--	--	--	--
	Fest (Wanne, Rohre aus Metall oder anderen Materialien)	+	+++	+	0	++	+++	--	--	--	--
Entdeckung von Verschmutzungsfahnen		+++	++	++	++	--	--	--	--	--	--
Überwachung einer Verschmutzungsfahne	Ohne biologischen Abbau	+++	0	+	+	--	--	--	--	--	--
	Mit biologischem Abbau	+++	0	+++	+++	--	--	--	--	--	--

Bei den mit chlorierten Kohlenwasserstoffen belasteten Standorten in Karstgebieten können die geophysikalischen Verfahren der **ersten Gruppe** nützlich sein, um die wenig durchlässigen Zonen oder die Wasserläufe und Hohlräume, in denen sich die Stoffe angesammelt haben könnten, zu lokalisieren. Die zu diesem Zweck eingesetzten geophysikalischen Verfahren werden heutzutage ziemlich gut beherrscht, auch wenn sich die Erkennung von Karstwasserläufen wegen ihrer geringen Grösse häufig schwierig gestaltet. Informationen zu diesem Thema finden sich etwa in (Goldscheider and Drew, 2007) oder bei spezialisierten Unternehmen.

Die Techniken der **zweiten Gruppe** messen eine Eigenschaft des Schadstoffs, der in Form von Porenflüssigkeit oder einer rein organischen Phase im Untergrund vorhanden ist (Gourry et al., 2013; RECORD, 2007). Die Geoelektrik scheint sich in diesem Sinne am besten zu eignen, um Unterschiede beim elektrischen Widerstand, die kapazitive Wirkung des Bodens (herbeigeführte Polarisierung, Aufladbarkeit) oder das Spontanpotenzial (spontane Polarisierung) zu messen.

Die chlorierten Kohlenwasserstoffe, die sich in Form einer reinen Phase (DNAPL) angesammelt und sich nicht abgebaut haben, weisen in der Tat einen hohen Widerstand auf: Sie können als elektrische Isolatoren betrachtet werden (in einer Grössenordnung von 1 MΩ.m oder 0,01 µS/cm) im Vergleich zum Wasser in den Poren im Gestein (20 bis 100 Ohm.m oder 500 µS/cm). Doch im Verlauf der Zeit und je nach ihrem Abbaugrad werden Chloride gebildet, die den Untergrund leitfähiger machen und dessen Aufladbarkeit erhöhen. Diese Effekte werden oberhalb oder in der Umgebung der Schadstoffherde beobachtet. Solche Schwankungen beim Widerstand und bei der Polarisierung könnten mit der Bakterienaktivität und der Entstehung von Biofilmen zusammenhängen.

Gleichzeitig wird das Redoxpotenzial des Grundwassers mit dem Spontanpotenzial korreliert, sodass mit der Geoelektrik auch die Veränderung der Redoxbedingungen, die mit der Dechlorierung der chlorierten Kohlenwasserstoffe einhergeht, aufgedeckt werden kann.

Diese Methoden haben jedoch zwei Nachteile:

- Sie können in der Nähe von unterirdischen Strukturen mit Metallteilen wie Wannen, Drahtgittern, Rohren, Schienen oder armiertem Beton nicht angewandt werden. Die Messprofile müssen daher in einer gewissen Entfernung von solchen Objekten angelegt werden. Der Einflussbereich solcher Objekte hängt von ihrer Grösse und ihrer Tiefe ab. Geophysikalische Verfahren zur

Erkennung von unterirdischen Metallobjekten können im Vorfeld eingesetzt werden, um diese Objekte zu lokalisieren.

- Die Nachweisgrenze der Verschmutzung anhand der Werte des Widerstandes und der herbeigeführten Polarisierung ist momentan nicht bekannt. Sie hängt vom Widerstand des Deponiesaums ab sowie von der Abbaugeschwindigkeit des Schadstoffs, weil die Verschmutzung im Laufe des Abbauprozesses immer leitfähiger wird. Die Grenze müsste also eher vom Abaugrad der Schadstoffe abhängen als von ihrem Konzentrationsgrad.

Der Einsatz geophysikalischer Verfahren der zweiten Gruppe zur direkten Lokalisierung der Schadstoffherde anhand einer physikalisch-chemischen Eigenschaft der Stoffe befindet sich momentan noch im Forschungs-und-Entwicklungs-Stadium. Diese Verfahren könnten für die Untersuchung belasteter Standorte interessant sein, doch ihre Wirksamkeit muss in der Praxis und insbesondere in Karstgebieten noch nachgewiesen werden.

3.1.2.3. Immissionspumpversuche

Bei einem Immissionspumpversuch wird aus einem Brunnen ein konstanter Abfluss extrahiert. Es wird nicht nur die Senkung des Grundwasserspiegels im Brunnen gemessen, sondern auch und insbesondere die Schadstoffkonzentration im herausgepumpten Wasser. Dank der so erhaltenen zeitlichen Schwankungen beim chemischen Signal können indirekt Informationen über das mögliche Vorliegen einer Schadstofffahne im Gebiet um den Brunnen herum abgeleitet werden, wie in Fehler! erweisquelle konnte nicht gefunden werden. beschrieben.

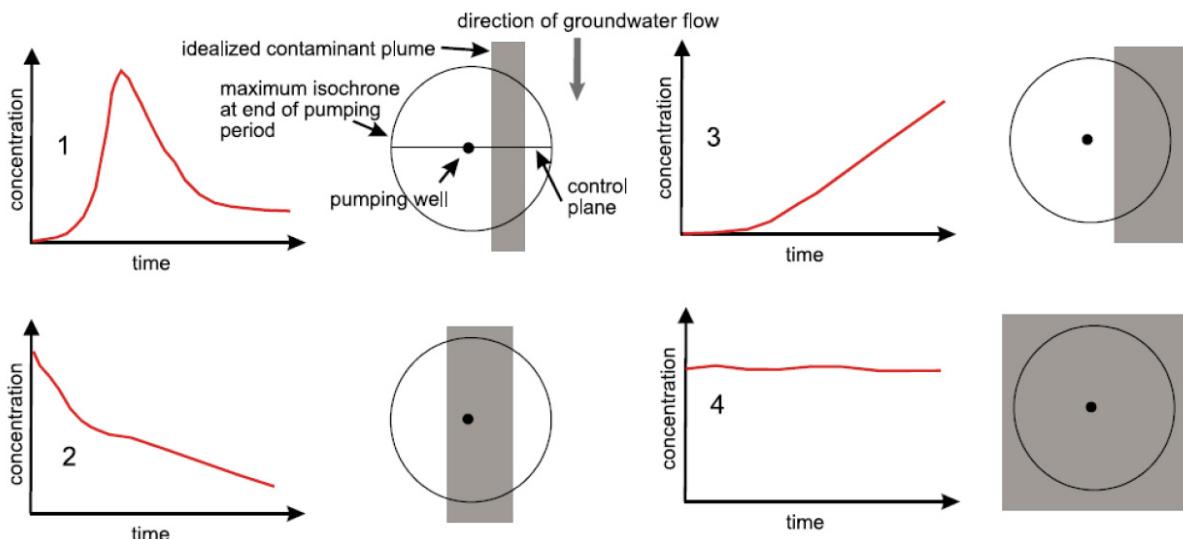


Abbildung 5 Illustration zum Funktionsprinzip der integrativen Pumpversuche (nach Bauer et al., [2004]). Die vier roten Kurven stellen die zeitliche Entwicklung der Konzentration in den Brunnen dar. Je nach Verlauf dieser Kurve können indirekte Informationen zur Position von Schadstofffahne oder Schadstoffherd gewonnen werden. Fall 4 ist am offensichtlichsten: Die Konzentration entwickelt sich im zeitlichen Verlauf nicht weiter. Das bedeutet, dass sich der Brunnen in der Fahne befindet und der erhaltene Konzentrationswert für die Konzentration in der Fahne repräsentativ ist. Auch Fall 1 ist interessant: Die Fahne hat eine beschränkte Größe, der Brunnen befindet sich in einer nicht belasteten Zone, die Konzentration im Brunnen ist anfanglich null, steigt dann an und sinkt, nachdem sie ein Maximum erreicht hat. Die Fahne befindet sich also seitlich des Brunnens und hat eine geringe Ausdehnung. Die Fälle 2 und 3 zeigen weitere Beispiele. Es gibt aber mehr Verhaltensweisen als die vier in dieser Abbildung beschriebenen Situationen.

Dank des Verfahrens der Immissionspumpversuche können Informationen zum Schadstoffvolumen gewonnen werden, das sich um den Brunnen herum befindet. Die Interpretation der zeitbasierten Konzentrationskurve erlaubt es, qualitative Angaben zum Vorhandensein einer Schadstofffahne zu erhalten.

Anhand von mehr oder weniger vereinfachenden Annahmen (analytisches oder digitales Modell) können so zudem auch Grösse, Position und Konzentration im kontaminierten Gebiet geschätzt werden, auch wenn dieses weiter vom Brunnen entfernt ist. Es gilt aber zu beachten, dass das Ergebnis der Interpretation nicht eindeutig sein muss. Bei Fall 1 in **Abbildung 5** beispielsweise wird der Test genau dasselbe Ergebnis liefern, wenn sich die Schadstofffahne rechts vom Brunnen befindet, wie auf der Abbildung eingezeichnet, oder wenn sie sich symmetrisch auf der linken Seite des Brunnens befindet. Um diese Unklarheit zu beseitigen, ist es sinnvoll, dieses Verfahren mit anderen Techniken zu kombinieren, etwa mit einer lokalen Probenahme auf beiden Seiten des Brunnens, wenn eine Schadstofffahne festgestellt wird. Empfehlungen zur Anwendung von Immissionspumpversuchen im Rahmen der AltIV im Lockergestein finden sich im Chloronet-Expertenbericht (Abrecht et al., 2016).

Bisher wurden Immissionspumpversuche nur im Lockergestein durchgeführt. Ihre Anwendung in Karstgebieten gestaltet die Interpretation wegen der grossen Heterogenität des Geländes viel schwieriger. Es ist daher schwer, das vom Pumpversuch betroffene Gebiet genau zu beurteilen und den Herd oder die Position der Schadstofffahne präzise zu lokalisieren.

Die Methode wurde auf dem Türler-Areal in Olten im Rahmen der Masterarbeit von Oliver Tomson (2016) getestet. Da es sich um einen komplexen Karststandort handelt und das Ziel darin bestand, die Methode selbst zu beurteilen, musste nicht nur der Immissionspumpversuch selbst, wie vorhin beschrieben, durchgeführt werden, sondern er musste auch mit einer genauen Überwachung der Absenkung des Grundwassers und der Entwicklung der Konzentrationen in den Beobachtungsbohrlöchern rund um die Brunnen einhergehen (**Abbildung 6**). Der Versuch war ausserdem an einen Markierversuch auf dem Areal gekoppelt, um die hydrodynamischen Dispersionseigenschaften des Karsts zur Eingrenzung der Ergebnisinterpretation zu evaluieren.

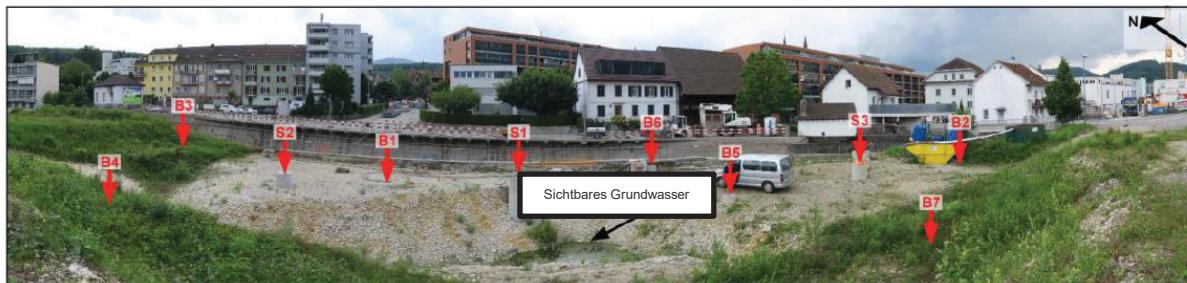


Abbildung 6 Panoramafotos vom Türler-Areal in Olten und Position der Brunnen und Bohrlöcher, die für den Immissionspumpversuch verwendet wurden. Das Bohrloch B1 wurde für den Pumpversuch verwendet. Die Überwachung wurde an den auf dem Foto mit einem roten Pfeil markierten Stellen durchgeführt (Tomson, 2016).

Die Entwicklung der Konzentrationen während dieses Versuchs ist in **Abbildung 7** dargestellt. Im Gegensatz zu den in der Literatur beschriebenen Fällen im Lockergestein schwankt die Konzentration (in diesem Fall die Perchlorethylen-Konzentration) auf äusserst komplexe Art und Weise. Während

kurzer Zeitspannen werden starke Konzentrationsanstiege festgestellt, bevor sich die Werte stabilisieren, sinken und erneut ansteigen. Einige dieser Schwankungen waren auf schwankende Förderleistungen der Pumpe zurückzuführen (infolge technischer Probleme bei der Durchführung des Versuchs), jedoch nicht systematisch. Die genaue Auswertung aller gesammelten Daten hat aufgezeigt, wie schwierig dieses Verfahren an einem Karstandort anzuwenden ist. Die für den Standort geschätzten Porositäten waren sehr gering (unter 1 %) und der Transport erfolgte äusserst schnell. Der rasche Abfluss am Standort befindet sich also in einem kleinen Volumen und interagiert mit der Felsmatrix, mit den Brunnen mit grossem Durchmesser, die am Standort errichtet worden waren und die ein beträchtliches Wasservolumen fassen im Vergleich zu den Volumen, die am Abfluss im Grundwasserleiter beteiligt sind, sowie mit dem nahegelegenen Fließgewässer. Wegen all dieser Bedingungen und der fehlenden Kenntnisse der detaillierten Geometrie der Bruch- und Karstzonen konnte dieser Versuch nicht verwendet werden, um den Herd zu lokalisieren und seine Ausdehnung festzulegen.

Ganz allgemein hat die Erfahrung in diesem Fall gezeigt, dass die Interpretation von Immissionspumpversuchen in Bruch- und verkarsteten Zonen mit einer sehr detaillierten hydrogeologischen Charakterisierung des Standorts kombiniert werden müsste, die über das hinausgeht, was im Allgemeinen im Rahmen der Untersuchungen belasteter Standorte möglich ist. Es ist daher schwierig, ihre routinemässige Verwendung zu empfehlen. Dieses Verfahren ist aber interessant und verdient es, für den Einsatz in Karstgebieten getestet und weiterentwickelt zu werden.

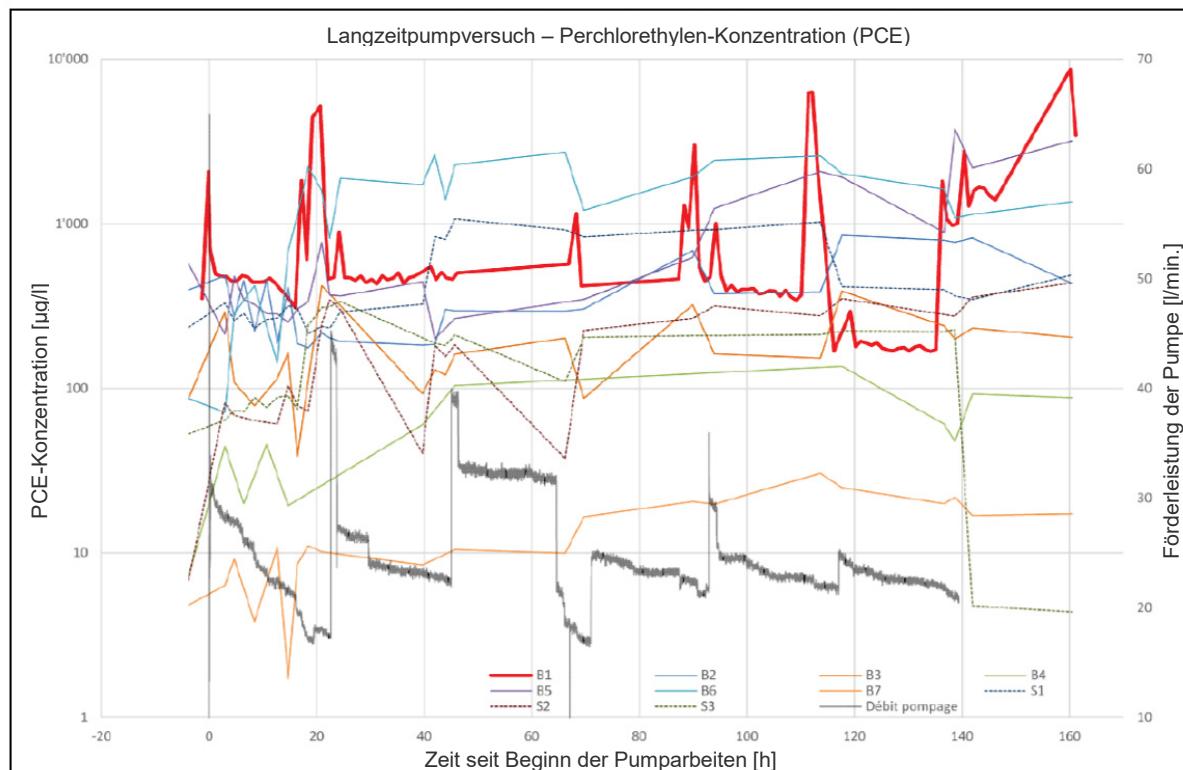


Abbildung 7 Entwicklung der Perchlorethylen-Konzentrationen während des Langzeitpumpversuchs im Brunnen S1 auf dem Türler-Areal in Olten (Tomson, 2016).

3.2. Karstwasseraustritt aus dem Einzugsgebiet

3.2.1. Eigenschaften der Verschmutzungen an den Karstwasseraustritten

Die Quellen dienen als natürliche Karstwasseraustritte und allgemein als Zugangspunkte zur Bestimmung der Qualität des Grundwassers im Karsteinzugsgebiet. Die Stoffeinträge in gelöster oder kolloidaler Form variieren jedoch wegen der grossen Schwankungen der Abflussverhältnisse der Karstsysteme.

Die Schwankungen diverser hydrochemischer Parameter, die an der Quelle Le Betteraz über einen Zeitraum von neun Monaten gemessen wurden, von August 2013 bis Mai 2014, zeigen dies (Girod, 2014) (**Abbildung 8**).

Die nördlich von Pruntrut (JU) gelegene Quelle Le Betteraz ist eine der Austrittsstellen des Grundwasserleiters im Malm-Karst, dessen Einzugsgebiet mit einer Fläche von 25 km² mehrere belastete Standorte umfasst, die chlorierte Lösungsmittel freigesetzt haben könnten. Eine Verschmutzung des Wassers an der Quelle wurde in den 1980er-Jahren nachgewiesen mit Perchlorethylen-Konzentrationen (PER) zwischen 9,5 und 120 µg/l zwischen 1985 und 1989 und Trichlorethylen-Konzentrationen (TRI) zwischen 14 und 90 µg/l. Seither sind die Konzentrationen beträchtlich zurückgegangen und liegen nun auf den in **Abbildung 8** dargestellten Niveaus: 1 bis 16 µg/l für PER, <BG bis 7 µg/l für TRI.

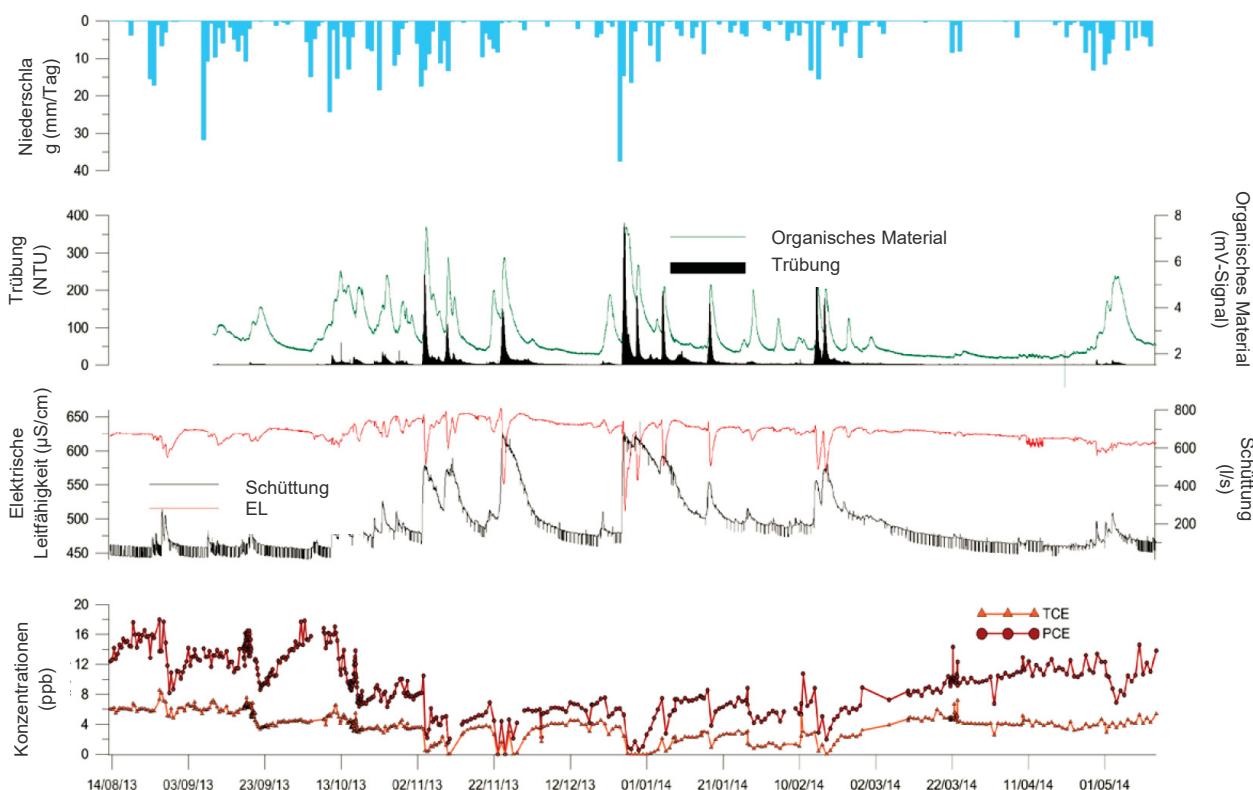


Abbildung 8 Schwankungen der hydrochemischen Parameter, gemessen an der Quelle Le Betteraz vom 14. August 2013 bis 1. Mai 2014. Von oben nach unten: Niederschlagsmengen, Trübung, organisches Material, elektrische Leitfähigkeit, Schüttung sowie Perchlorethylen- und Trichlorethylen-Konzentrationen (Girod, 2014).

Von Girod (2014) wurden im Überwachungszeitraum tägliche und jährliche Schwankungen der CKW-Konzentrationen beobachtet. Die Frequenz und die Amplitude dieser Schwankungen unterscheiden sich von denjenigen der anderen Parameter (Trübung, organisches Material, elektrische Leitfähigkeit, Quellschüttung und Niederschlagsmengen). Die Quellschüttung, die Trübung und der Gehalt an organischem Material scheinen tatsächlich sehr rasch auf Regenfälle zu reagieren (mit einem Anstieg). Die elektrische Leitfähigkeit sowie die PER- und TRI-Konzentrationen zeigen ebenfalls eine Reaktion, verzeichnen jedoch einen Rückgang und weisen schwächere Amplituden auf, die Leitfähigkeit jedoch nur nach Starkregen. Die CKW-Konzentrationsschwankungen dieser Quelle weisen folglich keinen einfachen Bezug zu den Schüttungs- und Niederschlagsschwankungen auf, sondern hängen von weiteren komplexen Faktoren ab wie dem Zustand des Systems vor dem Regen.

In anderen Situationen wird ein Anstieg der Schadstoffkonzentrationen (Lösungsmittel und Pestizide) nach Gewittern beobachtet, wie die Barton-Karstquellen (Texas, USA) belegen. Diese Zunahme der Konzentrationen geht einher mit einer Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit (**Abbildung 9**) (Mahler and Massei, 2007).

Im Fall der Quelle Le Betteraz, der in **Abbildung 8** vorgestellt wird, gibt es wahrscheinlich einen Zusammenhang zwischen den CKW-Konzentrationsschwankungen und den Verdünnungsvorgängen bei Hochwasser (sinkende Konzentrationen, die eng mit den Rückgängen der elektrischen Leitfähigkeit korrelieren), während die an den Barton-Quellen beobachteten Schwankungen (siehe **Abbildung 9**) mit einer Mobilisierung der Stoffe nach Starkniederschlägen korrelieren.

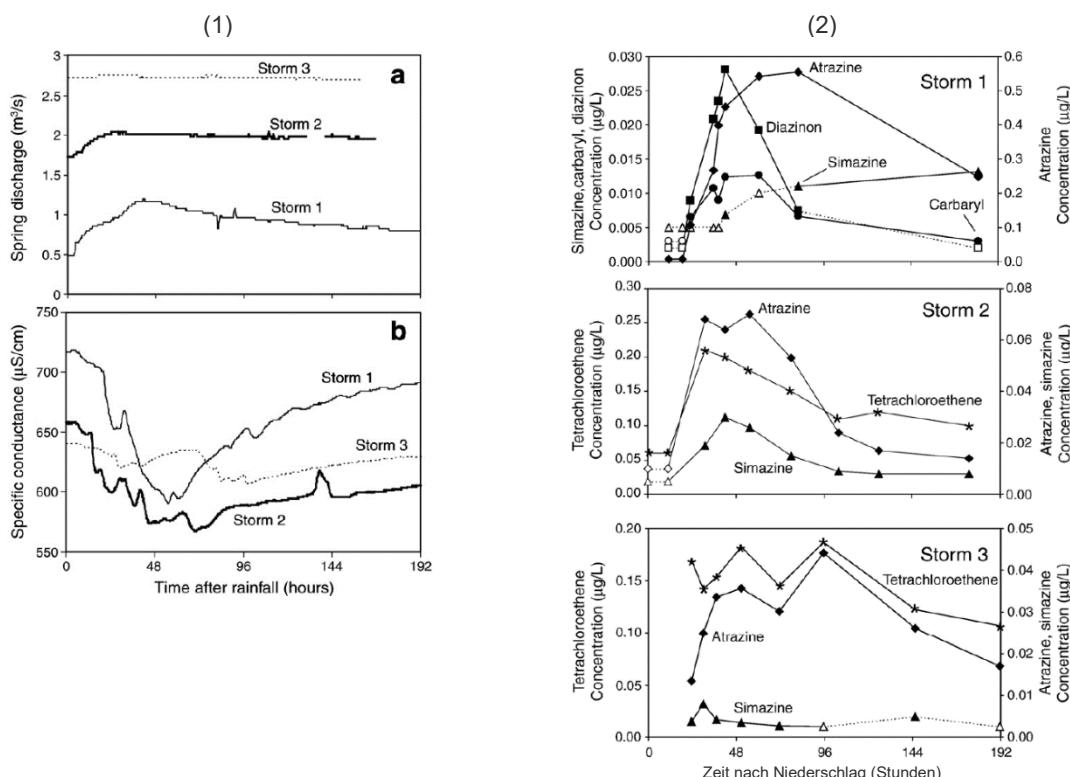


Abbildung 9 Schwankungen der hydrochemischen Parameter, gemessen bei den Barton-Quellen (Texas, USA) während der Woche nach drei Gewittern. (1) Schüttung und elektrische Leitfähigkeit der Quellen, (2) PER- und Pestizidkonzentrationen (Mahler and Massei, 2007).

Die Probenehmer und die Probenahmebedingungen an den Austrittsstellen müssen es erlauben, Proben zu erhalten, die die allgemeine Wasserqualität widerspiegeln. Sie müssen daher diesen Schwankungen Rechnung tragen können, deren Frequenz und Amplitude für jede Quelle spezifisch sind.

3.2.2. Punktuelle Probenahmen

3.2.2.1. Vorstellung

Die einfachste Lösung besteht darin, die Proben an der Quelle zu entnehmen, indem Wasser in für die durchzuführende Laboranalyse geeigneten Behältern gesammelt wird. Die für die Vorbereitung, den Transport und die Aufbewahrung der Wasserproben einzuhaltenden Verfahren sind in den Vollzugs-Hilfen über die Messmethoden im Abfall- und Altlastenbereich (BAFU, 2017) sowie über die Probenahme von Grundwasser bei belasteten Standorten (BAFU, 2003) beschrieben.

Wegen der an den Karstwasseraustritten im Allgemeinen beobachteten Schwankungen erlaubt es eine einzige Probenahme nicht, den generellen Zustand der Wasserverschmutzung korrekt zu bestimmen. Es wird daher empfohlen, über einen Zeitraum von mehreren Monaten mehrere Proben zu entnehmen. Die gemessenen Werte können verwendet werden, um Folgendes zu liefern:

- Eine Verteilung der Werte über den Zeitraum, ausgedrückt durch das Mittel (oder den Median) und die Streuung (z. B. in Form einer Standardabweichung),
- Ein Zeitdiagramm mit den im Zeitraum beobachteten Schwankungen.

Das Mittel (oder der Median) der Verteilung der Konzentrationen kann mit den Referenzwerten (BG, IW) der Karstwasseraustritte verglichen werden unter Berücksichtigung der rund um diesen zentralen Wert beobachteten Schwankungen. Es werden mindestens drei Probenahmen empfohlen, aber für die Situation des Wassers steigt die Aussagekraft des Mittelwerts (oder des Medians) mit der Anzahl der Proben.

Ein Mittel (oder ein Median), gewichtet anhand der Quellschüttung, kann auch berechnet werden, um die Wasservolumen, denen keine der gemessenen Konzentrationen zugeordnet werden können, zu berücksichtigen. Dieser Wert erlaubt es, die Expositionsduer für alle während der Messperiode in der Quelle gemessenen Konzentrationen besser einzubeziehen als ein einfaches arithmetisches oder geometrisches Mittel der Konzentrationen (siehe Kap. 6.6.2 in (Goldscheider and Drew (2007)).

Die Anzahl und die Frequenz der Probenahmen, die es erlauben, die Verschmutzungsschwankungen der Quellen zu «erfassen», variieren je nach Quelle. Die Schwankungen unterscheiden sich ebenfalls von Jahr zu Jahr, je nach Niederschlagsbedingungen und deren Auswirkungen auf die Abflussverhältnisse der Quellen. Die Schwankungen hängen zudem von der Art der Stoffe ab: Die am besten lösbar Stoffe neigen dazu, ständig in den Quellen vorhanden zu sein, manchmal in hohen Konzentrationen bei Niedrigwasser, wenn keine Verdünnung stattfindet. Stoffe mit einer starken Affinität zu festen Partikeln hingegen werden mehrheitlich während Starkniederschlagsperioden freigesetzt; die Trübung ist in diesem Fall ein guter Indikator für hohe Konzentrationen (vgl. Kap. 6.7 in Goldscheider and Drew (2007)).

3.2.2.2. Versuch und Illustration

An verschiedenen Quellen durchgeführte Untersuchungen, die unterschiedliche Probenahmefrequenzen vergleichen und daraus «optimale» Probenahmeintervalle und die ideale Anzahl Probenahmen ableiten sollten, belegen das Bedürfnis, die Messkampagnen fallweise zu bemessen.

So hat Currens (1999) rund 600 Konzentrationsdaten für Nitrate und Triazine analysiert, die während drei Jahren in einer Karstquelle gemessen wurden (Kentucky, USA), um die minimale Datenmenge zu ermitteln, die für die Berechnung von signifikanten Jahresdurchschnittswerten erforderlich ist. In diesem Fall hat sich gezeigt, dass die berechneten Nitratmittelwerte infolge der Entnahmefrequenz nur wenig schwanken: Sie bewegen sich nahe am Mittel, das aus allen Daten berechnet wurde und das als Referenzwert diente, unabhängig von den Bedingungen der berücksichtigten Daten. Das heißt, unabhängig davon, ob die Daten quartalsweise, monatlich oder zweiwöchentlich erhoben wurden, mit oder ohne Verdichtung der Datenerhebung bei Gewittern. Die Mittelwerte für die Triazine weisen jedoch signifikante Schwankungen auf: Sie liegen unter dem Durchschnitt aller Daten außer bei der Berücksichtigung der zweiwöchentlichen Daten, ergänzt durch die zweistündlich erhobenen Daten bei Gewittern (**Tabelle 3**).

Tabelle 3 Statistiken, berechnet für Zeitreihen von Nitrat- und Triazinkonzentrationen in einer Karstquelle (Kentucky, USA) (Currens, 1999).

Univariate statistics and flow-weighted averages for various subsets of triazine and nitrate concentration data from Pleasant Grove Spring, Logan County, KY, for the 1992–93 through 1994–95 water years

Parameter	Quarterly data	Monthly data	Biweekly data	Biweekly plus daily high-flow data	Biweekly plus bihourly high-flow data	Biweekly plus all high-flow data	All data
No. samples	12	36	65	81	201	322	566
Nitrate (mg l ⁻¹):							
SD	0.95	1.06	1.01	1.07	1.07	0.99	0.92
Mean	4.98	5.01	5.08	5.13	4.83	4.82	4.86
Median	5.00	4.98	4.98	5.00	4.95	4.91	4.84
FWA	5.78	5.83	5.79	5.66	5.66	5.66	5.39
Triazines (ng l ⁻¹):							
Geometric SD	1.35	2.21	2.11	2.95	3.63	3.80	2.99
Geometric mean	0.79	0.77	0.87	1.21	1.88	2.00	1.71
Median	0.75	0.75	0.80	1.02	1.20	1.11	1.30
FWA	0.55	1.72	2.30	2.44	2.74	2.71	2.49
Arithmetic mean	0.84	1.02	1.20	2.88	5.13	5.79	4.08

FWA, Flow-weighted average; SD, standard deviation.

Ähnlich haben Williams et al. (2006) verschiedene Probenahmestrategien an drei Quellen eines einzigen Einzugsgebiets untersucht (Tennessee, USA). In der Quelle Big Spring wurden PER und TRI in Konzentrationen von ~2 bzw. 9 µg/l gemessen. Die Quelle Wilson weist Chloroform-Konzentrationen von rund 1 mg/l auf. Die Quelle Cascade wird für die Trinkwasserversorgung der nächstgelegenen Stadt genutzt und weist schwache TRI- und Dichlorethylen-Konzentrationen (DCE) auf. Proben wurden während sechs Monaten von Oktober 2000 bis Mai 2001 wöchentlich entnommen. Die durchschnittlichen Konzentrationen und die CKW-Massenströme wurden für verschiedene Untereinheiten des ursprünglichen Datensatzes berechnet, um regelmässige halbjährliche, quartalsweise und monatliche Probenahmen sowie verdichtete Probenahmen bei Gewittern zu simulieren.

Die Konzentrationen und die TRI-Massenströme der Quelle Big Spring scheinen nicht auf die Gewitter zu reagieren, sodass sich der anhand einer kleinen Anzahl Werte berechnete Mittelwert (regelmässige halbjährliche Probenahmen) dem Referenzmittelwert nähert, der basierend auf allen verfügbaren Daten berechnet wurde (**Abbildung 10**, 1. Spalte).

Die Chloroform-Konzentrationen der Wilson-Quelle bewegen sich zwischen 0,08 und 39 mg/l. Die Gewitter wirken sich stark auf die Chloroformwerte aus, mit Anstiegen (von ~0,6 auf 39 mg/l in 6 Stunden), gefolgt von raschen Rückgängen (von 39 auf ~6 mg/l in 6 Stunden). Die Frequenz und das Intervall der Probenahmen haben jedoch nur wenig Einfluss auf die Chloroform-Durchschnittskonzentrationen im Zeitraum von sechs Monaten: Sie nähern sich alle dem Referenzwert. Die hohen Werte werden im Vergleich zur ganzen Messperiode effektiv nur während einer sehr kurzen Zeit gemessen (Konzentrationen > 3,5 mg/l während 1,2 % der Periode) (Abbildung 10, 2. Spalte). Die Probenahmestrategie wirkt sich hingegen stark auf den Massenstrom aus, der mit einer Probenahme mit regelmässigen Intervallen über- oder unterschätzt wird: Eine intensive Probenahme bei Regenfällen zusammen mit der ständigen Messung der Quellschüttung scheinen die Schätzung dieser Belastung zu verbessern.

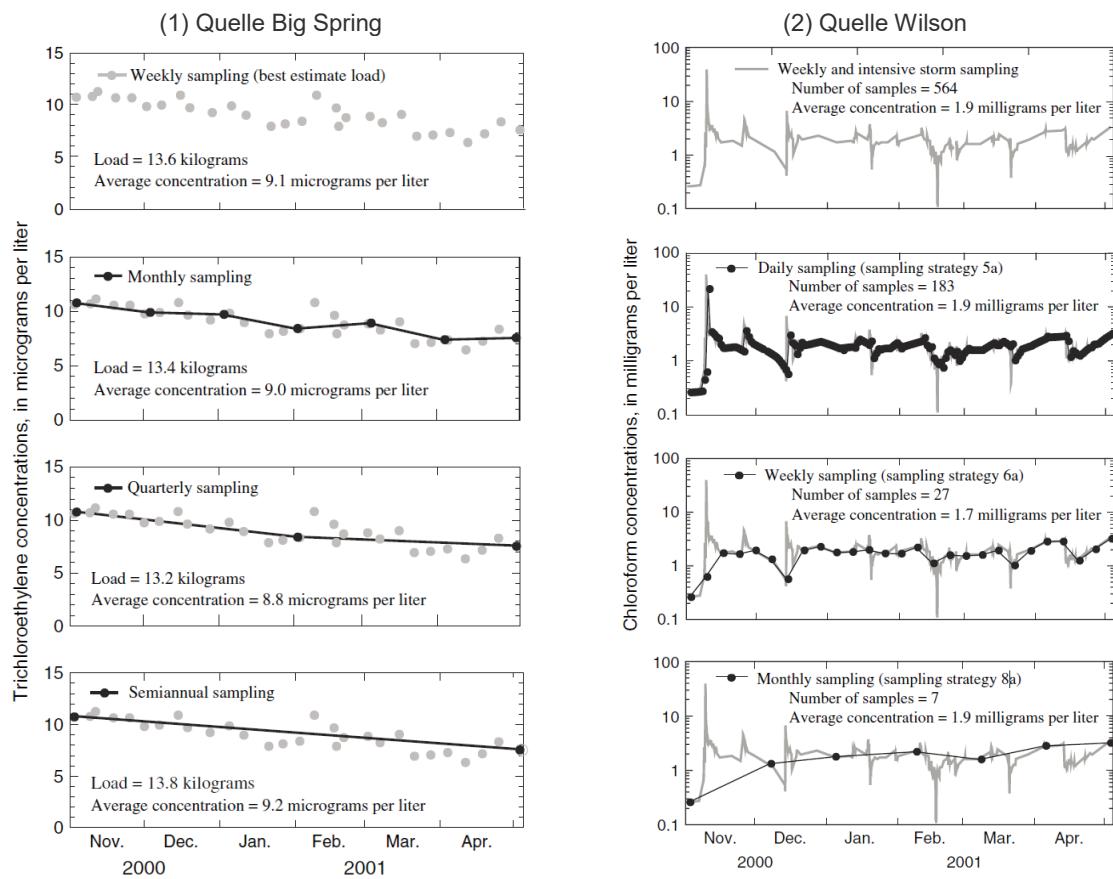


Abbildung 10 CKW-Konzentrationsschwankungen bei den Quellen (1) Big Spring und (2) Wilson (Tennessee, USA) während sechs Monaten. Von oben nach unten: Grafiken für verschiedene simulierte Probenahmefrequenzen, die die Durchschnittskonzentrationen und die für die Periode berechneten Massenströme veranschaulichen (Williams et al., 2006).

Die Simulation von Probenahmekampagnen wurde bei der Quelle Cascade nicht durchgeführt, die sich ähnlich verhält wie die Quelle Wilson: Die DCE-Konzentrationen variieren zwischen 0,30 und 1,4 µg/l und beeinflussen den Massenstrom während der sechsmonatigen Beobachtungsperiode; die grössten Schwankungen wurden bei den zwei Gewittern in dieser Periode gemessen und betrafen einen kurzen Zeitraum (~20 Tage); sie können nur durch eine stark verdichtete, strikte tägliche Probenahme erfasst werden (**Abbildung 11**).

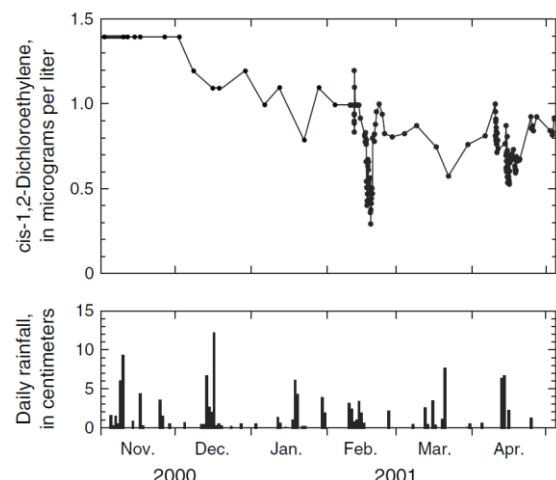


Abbildung 11 DCE-Konzentrationsschwankungen bei der Quelle Cascade (Tennessee, USA) (oben) und Niederschlagsmengen während der sechsmonatigen Messperiode (unten) (Williams et al., 2006).

Wenn die Schwankungen der Verschmutzungssituation am Karstwasseraustritt nicht bekannt sind, können kontinuierliche Messgeräte für hydrochemische Parameter (vgl. Kap. 3.2.5) eingesetzt werden, um den Probenahmeplan vorzubereiten, sofern die Schwankungen dieser Parameter mit den Konzentrationsschwankungen der Schadstoffe korrelieren.

3.2.3. Automatische Probenehmer

Dank automatischer Probenehmer kann im Laufe der Zeit eine grosse Anzahl an Wasserproben an den Quellen entnommen werden, um so die zeitliche Variabilität der Stoffkonzentrationen an den Austritten zu erfassen. Auf dem Markt werden zahlreiche Geräte angeboten. Die Probenahme kann für regelmässige oder unregelmässige Zeitabstände programmiert werden. Die Probenehmer können auch an andere Messinstrumente gekoppelt werden, damit die Probenahme ausgelöst wird, sobald gewisse Parameter einen Schwellenwert erreichen. Die heutigen Instrumente können außerdem aus der Ferne gesteuert und überwacht werden.

Automatische Probenehmer weisen jedoch für die Untersuchung von CKW an den Karstwasseraustritten zwei Nachteile auf:

- Die mit den Probenehmern durchgeführten Messkampagnen sind teuer, weil die Kosten für die Probenehmer und die Laboranalysen für Probenserien hoch sind.
- Die meisten Probenehmer, die heute auf dem Markt sind, sind nicht darauf ausgelegt, Proben aufzubewahren, die auf flüchtige Verbindungen wie CKW untersucht werden sollen. Die Verflüchtigung der Stoffe muss möglichst eingedämmt werden, um eine aussagekräftige Analyse des Wasserverschmutzungszustands zu erhalten: Die Verwendung von Headspace-vials sowie die Zugabe von Stabilisatoren und die Aufbewahrung bei einer Temperatur von 4 °C gehören zur empfohlenen Vorgehensweise. Mehrere Jahre lang hat das Unternehmen Teledyne Isco einen Probenehmer vermarktet, der diese Kriterien erfüllte: Der Probenehmer ISCO 6100 wurde im Rahmen des Projektes Chlorokarst verwendet, um Zeitreihen der PER- und TRI-Konzentrationen an der Quelle Le Betteraz zu erhalten. Das CHYN hat die Tauglichkeit dieses Instruments in verschiedenen Projekten überprüft. Doch dieser Probenehmer ist momentan nicht mehr erhältlich. Maxx hat einen alternativen Probenehmer entwickelt, der in der Schweiz durch das Unternehmen Ensola für die Bedürfnisse des Projekts Chlorokarst vertrieben wird. Dieser Probenehmer (Typ TP5 C 24) ist viel schwerer als sein Vorgänger. Seine Tauglichkeit wurde vom Chlorokarst-Projektteam im Übrigen noch nicht getestet (**Abbildung 12**).

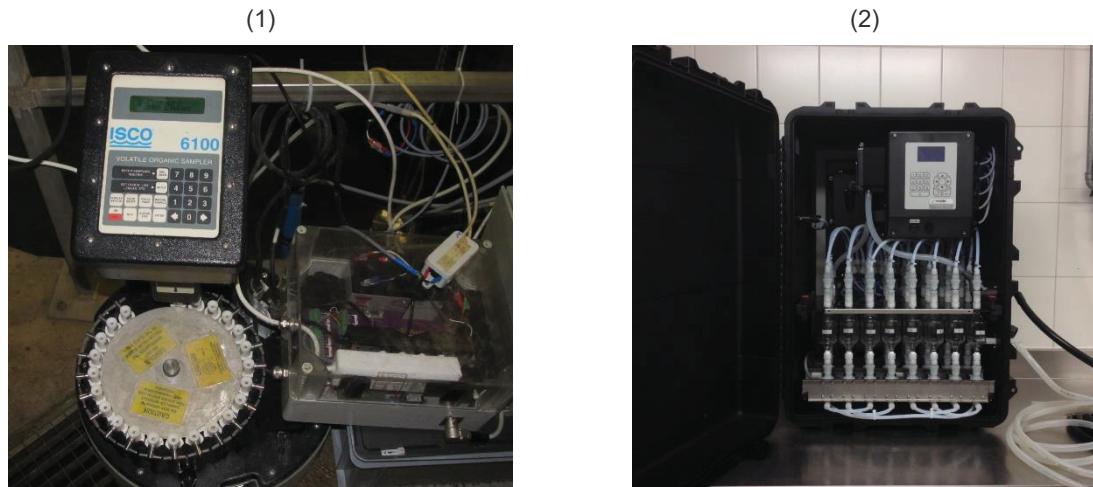


Abbildung 12 Fotos von zwei automatischen Probenehmern für Proben zur Analyse flüchtiger organischer Verbindungen: (1) ISCO 6100 VOS Sampler; (2) MAXX TP5 C 24.

3.2.4. Integrative Passivsammler

3.2.4.1. Vorstellung

Die Karstwasseraustritte können auch mithilfe von integrativen Passivsammlern beprobt werden. Diese Geräte werden in das Wasser der zu beprobenden Quelle eingetaucht und dort belassen, um die durchschnittliche Stoffkonzentration während der Expositionsdauer zu messen.

In Karstquellen mit grossen Konzentrationsschwankungen liefern diese Sammler eine Schätzung der über die Expositionsdauer integrierten Konzentrationen, die repräsentativ für den allgemeinen Zustand der Verschmutzung über die ganze Periode ist (**Abbildung 13**).

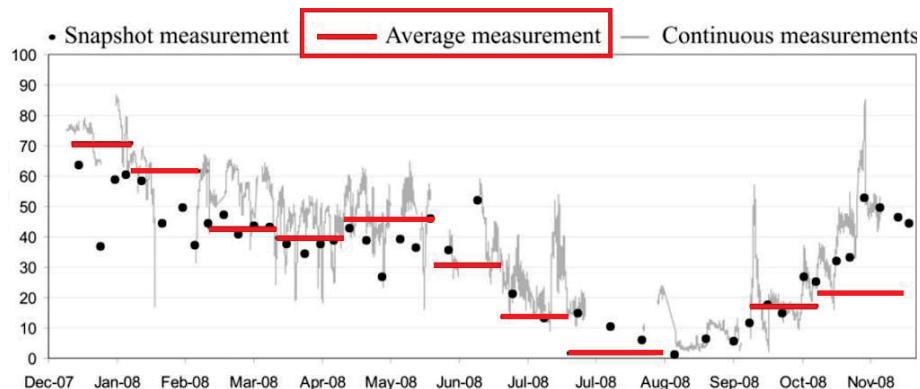


Abbildung 13 Schwankungen der Nitratkonzentrationen (in mg/l) zwischen Dezember 2007 und November 2008 am Austritt des Einzugsgebiets Hupsel (NL), gemessen durch punktuelle Probenahmen (Snapshot Measurement), ein kontinuierliches Messgerät (Continuous Measurement) und integrative Passivsammler des Typs Sorbicell (Average Measurement). Nach (Rozemeijer et al., 2010).

Die Beprobung von Wasser mit Passivsammlern bedingt keine Energiezufuhr, da sich die Stoffe dank einem Konzentrations- oder Druckgradienten in den Messinstrumenten akkumulieren.

Passivsammler für die Beprobung von Wasser werden seit der Jahrtausendwende entwickelt (Rollin, 2011a, 2011b, 2011c; Vrana et al., 2005).

3.2.4.2. Versuch und Illustration

Im Rahmen des Projekts Chlorokarst wurde ein Inventar der integrativen Passivsammler erstellt, die heute auf dem Markt sind und die auf die Erkennung chlorierter Kohlenwasserstoffe in Karstquellen abgestimmt sind. Insgesamt wurden drei Instrumente ausgewählt:

- Keramikdosimeter von IMW Innovative Messtechnik Dr. Weiss (DE),
- TIPS von Amplified Geochemical Imaging (USA),
- Sorbicell, vermarktet von Sorbisense (DK).

Keramikdosimeter (Weiss et al., 2007) bestehen aus einem Keramikrohr, das als Diffusionsbarriere fungiert, gefüllt mit einem Adsorptionsmaterial, das eine starke Affinität zu gelösten Stoffen aufweist. Ein Metallkäfig bietet Schutz vor allfälligen Erschütterungen. Die Stoffe diffundieren durch die Keramikmembran hindurch und sammeln sich durch Adsorption auf dem Füllmaterial sukzessive im Rohr an. Die akkumulierte Stoffmasse nimmt mit der Zeit linear zu, entsprechend dem Gradienten der Konzentrationen zwischen dem wässrigen, zu beprobenden Medium und dem Innern des Rohres sowie dem effektiven Diffusionskoeffizienten des Stoffes. Die durchschnittliche über die Expositionsdauer integrierte Stoffkonzentration wird durch Anwendung des ersten Fickschen Diffusionsgesetzes berechnet.

Die TIPS-Probenehmer (Hodny et al., 2009) sind gleich aufgebaut mit einer semipermeablen Membran und Adsorptionsmaterial mit einer starken Affinität zu Stoffen sowie mit einer Probenahmerate, die vom Diffusionsfluss durch die Membran gesteuert wird. Im Gegensatz zu den Dosimetern ist die TIPS-Membran aber flexibel.

Die Dosimeter und die TIPS werden an einem Ende eines Kabels oder einer Schnur, die, falls nötig, mit einem Senker versehen werden, in den Quellen platziert, siehe **Abbildung 14**.

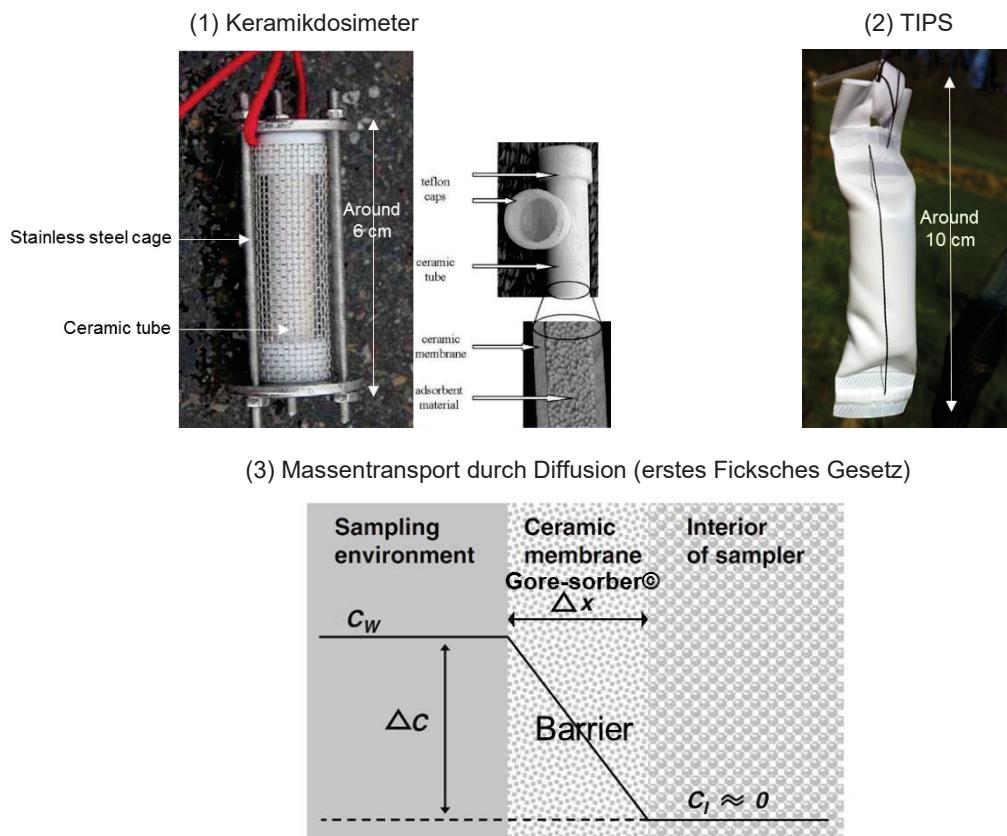


Abbildung 14 Integrative Passivsammler, bei denen die Probenahme durch die Diffusion der Stoffe durch eine Membran gesteuert wird: (1) Keramikdosimeter, (2) TIPS, (3) schematische Darstellung des Konzentrationsgradienten, der den Massentransfer von Stoffen durch die Membran steuert, unter Anwendung des ersten Fickschen Gesetzes. Nach (Bopp et al., 2005; Weiss et al., 2007).

Bei den **Sorbicell-Probenehmern** (De Jonge and Rothenberg, 2005; Rozemeijer et al., 2010) handelt es sich um Kartuschen, die in spezifischen Behältern mit einem Lufteinlass (Rohr) platziert und mit Gewichten unter Wasser gehalten werden. Die Kartuschen sind mit porösem Material gefüllt, das gelöste und/oder kolloidale Stoffe adsorbiert, wenn sie von einem Wasserfluss durchströmt werden. Sie enthalten auch eine gewisse Menge an Tracersubstanz (Calciumcitrat), die sich während der Expositionszeit der Sammler allmählich löst. Der Wasserfluss, der die Kartuschen durchströmt, ist ein advektiver Strom, der durch den Druckunterschied zwischen dem Inneren und dem Äußeren des Probenehmers gesteuert wird, wenn dieser im Wasser versenkt ist. Denn der Druck innerhalb des Probenehmers entspricht wegen des Lufteinlasses dem Druck der Umgebungsluft. Das Wasservolumen, das durch die Kartusche geflossen ist, kann von der während der Expositionszeit gelösten Salzmenge abgezogen oder direkt vor Ort gemessen werden, da sich das Wasser in den Behältern ansammelt. Die Laboranalyse des Adsorptionsmaterials erlaubt eine Messung der akkumulierten Stoffmasse, und das

Verhältnis zwischen dieser Masse und dem Sickerwasservolumen liefert eine Schätzung der durchschnittlichen Stoffkonzentration in der Quelle während der Expositionsdauer (**Abbildung 15**).

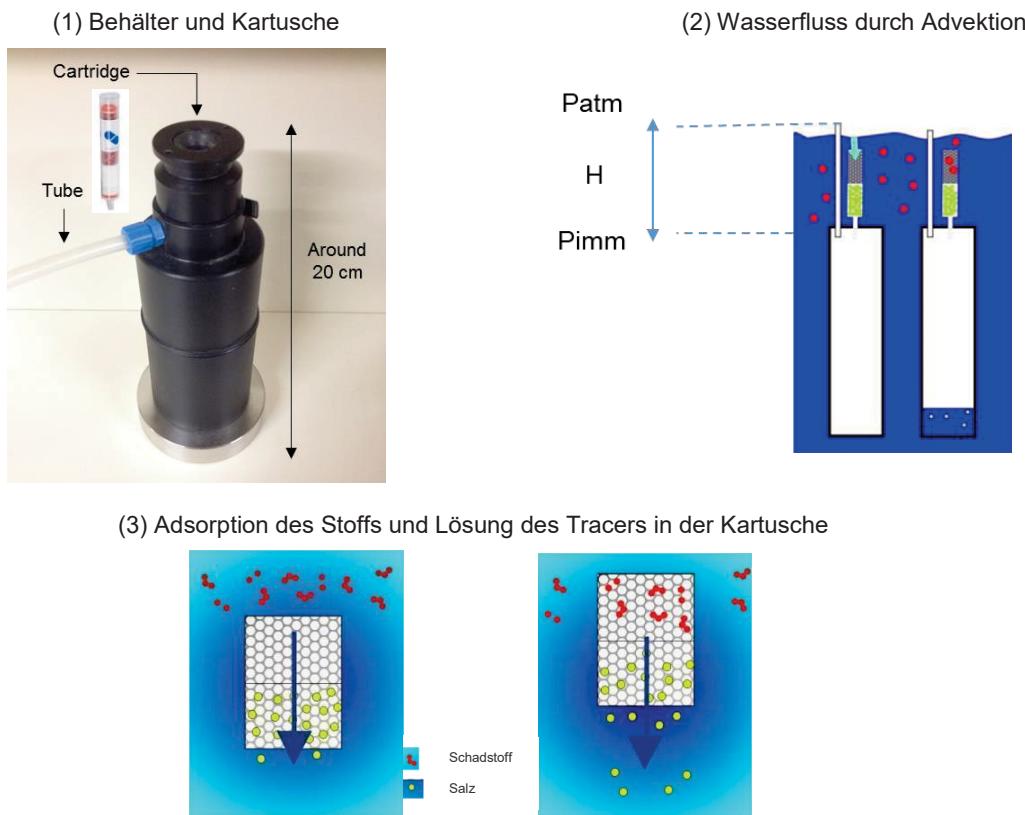


Abbildung 15 Integrative Passivsammler des Typs Sorbicell, bei denen die Probenahme durch einen advektiven Wasserfluss durch die Kartuschen gesteuert wird, die Adsorptionsmaterial und einen Tracer enthalten.

Die Sickergeschwindigkeit hängt sowohl vom hydrostatischen Druckunterschied ab – also von der Immersionstiefe der Behälter – als auch von der Durchlässigkeit der Kartuschen. Sorbicell bietet Kartuschen mit verschiedenen Durchlässigkeiten an (z. B. VOC 101, VOC 102 und VOC 103 mit abnehmender Durchlässigkeit zur Messung von organischen Verbindungen).

Die Sickergeschwindigkeit ist fallweise anzupassen unter Berücksichtigung der Wirkung der Immersionstiefe und der Durchlässigkeit der Kartuschen, um eine Akkumulation der Stoffe während der gesamten Expositionsdauer und eine ausreichende Präzision der Konzentrationswerte zu gewährleisten. Das Einsickern von Wasser in die Kartuschen hört auf, sobald die Höchstkapazität der Behälter (500 ml) erreicht ist. Die Genauigkeit der Konzentrationswerte – in Form einer Bestimmungsgrenze – ist schwach, wenn das in die Kartusche eingesickerte Wasservolumen gering ist (< 50 ml).

Sammlertest an der Quelle Le Betteraz

Die Stichhaltigkeit der Ergebnisse der drei Sammlertypen wurde an der Quelle Le Betteraz (JU) im Rahmen des Projekts Chlorokarst untersucht (vgl. Kap. 3.2.1 für eine Beschreibung der Merkmale an der Quelle). Die drei Sammlertypen wurden in Zeitspannen zwischen zwei Wochen und über vier Monaten den Stoffen ausgesetzt. Ein automatischer Probenehmer für die Entnahme von Wasserproben für die Analyse der flüchtigen Verbindungen (ISCO 6100 VOS Sampler) wurde während der gesamten Zeitspanne verwendet, um einen Referenzrahmen zu bilden: Alle 36 Stunden wurden Proben entnommen und anschliessend im Labor des CHYN analysiert, um die PER- und TRI-Konzentrationen zu messen. Die PER-Konzentrationen schwanken in den zwei Haupt-Expositionsperioden der Sammler zwischen 1 und 15 µg/l und die TRI-Konzentrationen zwischen 0,06 und 9 µg/l (**Abbildung 16**).

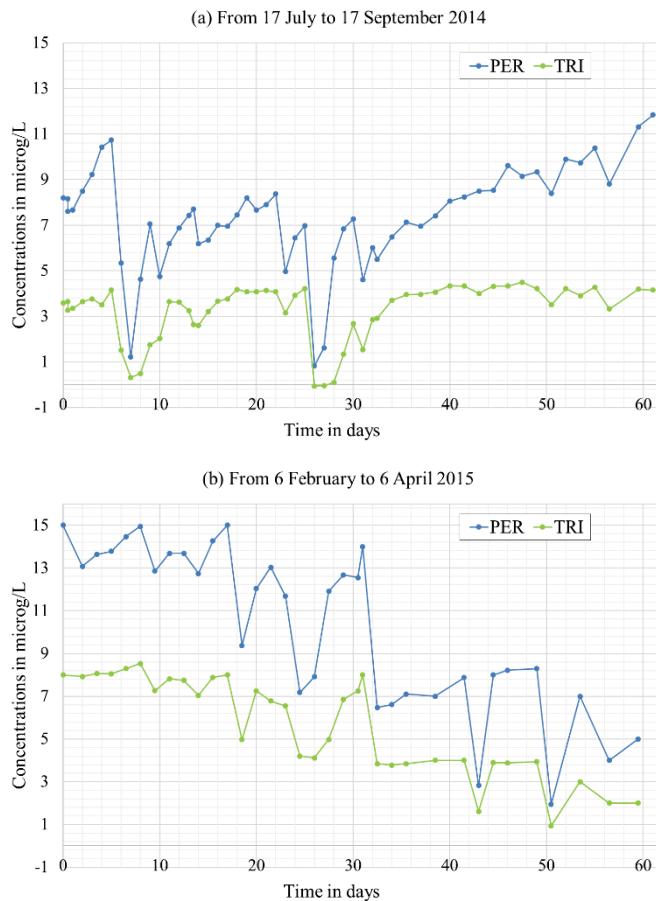


Abbildung 16 Konzentrationsschwankungen für PER und TRI an der Quelle Le Betteraz (JU), gemessen mit einem automatischen Probenehmer (ISCO 6100 VOS Sampler) während zwei Haupt-Expositionsperioden der integrativen Passivsammler im Rahmen des Projekts Chlorokarst.

Die angestrebte Expositionsdauer der Sammler an der Quelle Le Betteraz betrug zwei bis drei Monate, mit dem Ziel, tägliche und saisonale Schwankungen, die seit mehreren Jahren an dieser Quelle beobachtet werden, zu erfassen.

Erste Art der Ergebnisse

Die erste Art der Ergebnisse, die von den Labors geliefert werden, welche die Sammler analysieren, ist die während der Expositionsdauer **akkumulierte Stoffmasse** auf dem Adsorptionsmaterial. Diese Angaben erlauben eine Einschätzung, ob die Sammler die Stoffe auch nach einem langen Zeitraum akkumulieren. Die längere Exposition der Sammler kann tatsächlich zu einer Sättigung des Adsorptionsmaterials führen oder zu einem Sickervolumen, das die maximale Behälterkapazität bei den Sorbicell-Sammlern übersteigt. Die Erfahrungen an der Quelle Le Betteraz haben gezeigt, dass sich PER und TRI in den TIPS-Probenehmern sukzessive ansammeln, bis sie nach zwei bis vier Monaten Exposition einen gewissen Stand erreichen und sich dort stabilisieren (**Tabelle 4**).

Tabelle 4 Akkumulierte PER- und TRI-Massen der integrativen Passivsammler des Typs TIPS je nach Expositionsdauer an der Quelle Le Betteraz (JU). Die Tests fanden zwischen Juli und November 2014 statt. Nach (Demougeot-Renard et al., 2017).

	2 Wochen	1 Monat	2 Monate	3 Monate	4 Monate
PER	8,88 (0,30)	11,96 (0,20)	14,17 (0,10)	62,09 (0,18)	82,10 (0,57)
TRI	2,25 (0,15)	4,36 (0,06)	7,08 (0,14)	7,85 (0,06)	7,11 (0,03)

PER: Perchlorethylen-Masse in μg , TRI: Trichlorethylen-Masse in μg . Durchschnittswerte der in Doppelbestimmung gemessenen Werte (Standardabweichung kursiv in Klammern).

In den Behältern des Typs Sorbicell wird ein kontinuierlicher Wasserfluss beobachtet – begleitet von einer sukzessiven CKW-Akkumulation – während einer Zeitspanne von zwei Monaten, sofern die Immersionstiefe und der Kartuschenotyp an die hydrodynamischen Bedingungen der Quelle Le Betteraz angepasst sind, d. h. eine Immersion mit 0,50 m Tiefe mit Kartuschen des Typs VOC 102 mit einer mittleren Durchlässigkeit (**Tabelle 5**).

Tabelle 5 Akkumulierte PER- und TRI-Massen der integrativen Passivsammler des Typs Sorbicell je nach Expositionsdauer an der Quelle Le Betteraz (JU). Kartuschen mit einer mittleren Durchlässigkeit (VOC 102) in einer Immersionstiefe von 0,50 m. Die Tests fanden zwischen Februar und April 2015 statt. Nach (Demougeot-Renard et al., 2017).

	2 Wochen	1 Monat	2 Monate
PER	1	2,1	1,6
TRI	0,39	0,71	0,46
Volumen	164	240	296

PER: Perchlorethylen-Masse in µg, TRI: Trichlorethylen-Masse in µg. Volumen: Sickervolumen der Sorbicell-Kartusche in ml.

Die Keramikdosimeter zeigen hingegen in den Testperioden keinerlei Adsorption von PER oder TRI (Konzentrationen < BG), auch nicht nach vier Monaten Exposition.

Die Keramikdosimeter scheinen also für die hydrodynamischen Bedingungen und die schwachen Konzentrationen an der Quelle Le Betteraz oder ganz allgemein für die Bedingungen an Karstwasser-austritten mit schwachen CKW-Konzentrationen ungeeignet zu sein. Die TIPS- und Sorbicell-Sammler eignen sich offenbar hingegen für Expositionsdauern von zwei bis drei Monaten.

Zweite Art der Ergebnisse

Aus der Analyse der Sammler im Labor geht als zweite Art der Ergebnisse die **durchschnittliche Stoffkonzentration für die Expositionperiode** hervor.

Die von den Sammlern an der Quelle Le Betteraz gemessenen Konzentrationen wurden mit den Durchschnittswerten der mit dem automatischen Probenehmer in 36-Stunden-Schritten gemessenen Konzentrationen verglichen, die als Referenzwert für die Expositionperiode dienen.

Festgestellt wird, dass die TIPS-Probenehmer PER- und TRI-Konzentrationen in derselben Größenordnung liefern wie die durchschnittlichen Referenzwerte des automatischen Probenehmers nach vier Monaten Expositionsdauer. Diese Werte sind hingegen bei einer kürzeren Zeitspanne als zwei Monaten weit unterschätzt. Die von den Sorbicell-Probenehmern gelieferten Konzentrationen befinden sich nach zwei Monaten Expositionsdauer nahe an den Referenzwerten des automatischen Probenehmers (**Tabelle 6**).

Tabelle 6 Vergleich der kumulierten CKW-Konzentrationen, die von den integrativen Passivsammlern der Typen Sorbicell und TIPS gemessen wurden, mit den durchschnittlichen Konzentrationen, die in 36-Stunden-Intervallen mit einem automatischen Probenehmer ISCO 6100 an der Quelle Le Betteraz (JU) erhoben wurden. Die Tests fanden 2014 statt. Nach (Demougeot-Renard et al., 2017).

Periode	Dauer	Probenehmer	PER	TRI
17.07.–17.09.	2 Monate	ISCO 6100	7,58	3,28
		Sorbicell VOC101	7,54 (3,48)	2,05 (0,38)
		TIPS	0,76 (0,00)	0,52 (0,01)
17.07.–26.11.	4 Monate	ISCO 6100	10,75	3,83
		TIPS	5,09 (0,16)	2,93 (0,01)

PER: Perchlorethylen-Konzentrationen in µg/l; TRI: Trichlorethylen-Konzentration in µg/l. Durchschnittliche in Doppelbestimmung von den Passivsammlern gemessene Konzentrationen (Standardabweichung kursiv in Klammern). Durchschnittliche Konzentrationen, die in 36-Stunden-Intervallen mit einem automatischen Probenehmer gemessen wurden.

Umfang der Tests

Im Rahmen des Pilotversuchs für die Ausstattung der Quellen mit integrativen Passivsammlern des Typs Sorbicell wurden Sorbicell-Sammler an rund 15 Karstwasseraustritten am Jurabogen grossflächig eingesetzt (Renard et al., 2017). Die Quellen befanden sich in den Kantonen Basel-Landschaft, Aargau, Jura, Bern, Neuenburg und Waadt. Die Exposition der Sammler fand während zwei zweimonatigen Perioden, von Juni bis Oktober und von Oktober bis Dezember 2016, statt. Dieser Einsatz hat es einerseits erlaubt, das Vorhandensein von CKW in den Quellen Covatannaz (VD) und Verrerie (NE) (**Tabelle 7**) nachzuweisen und andererseits das Anbringen der Sammler in äusserst vielfältigen Umgebungen zu testen.

Tabelle 7 Kumulierte CKW-Konzentrationen, gemessen nach zwei Monaten Expositionsduer der Sorbicell-Sammler in den Quellen Covatannaz (VD) und Verrerie (NE). Die Tests fanden 2016 statt. Nach (Renard et al., 2017).

Konzentrationen in mg/l	Covatannaz		Verrerie		IW	BG AltIV
	Juni–Okt.	Okt.–Dez.	Juni–Okt.	Okt.–Dez.		
PER	< 0,4	< 0,5	< 0,6	< 0,9	1	< 0,1
TRI	0,4	0,68	0,43	< 0,5	1	< 0,1
1,2-DCE	0,35	0,40	4,15	< 0,5	1	< 0,1
1,1,1-Trichlorethan	< 0,2	< 0,3	0,56	< 0,5	1	< 0,1

IW: Indikatorwert nach der «Wegleitung Grundwasserschutz»; BG AltIV: empfohlene Bestimmungsgrenze nach der Vollzugshilfe «Messmethoden im Abfall- und Altlastenbereich» (OFEV, 2017), grün: Überschreitung des BG AltIV, rot: Überschreitung des IW.

Empfehlungen

Folgende Empfehlungen in Bezug auf die optimalen Expositionsbedingungen der Sorbicell-Sammler können formuliert werden:

- Wenn die Quellen über keine Ausrüstung verfügen, kann ein Rako-Behälter installiert werden, um Wasser zu sammeln. So kann eine konstante Immersionstiefe der Sammler gewährleistet werden (**Abbildung 17**).
- Das Sickervolumen des Wassers in den Kartuschen muss während der angestrebten Expositionsperiode 300 bis 400 ml betragen. Ein Sickervolumen von < 50 ml ist zu vermeiden, weil die Genauigkeit der Stoffkonzentrationen in diesem Fall zu schwach ist (höhere Bestimmungsgrenze).
- Die Immersionstiefe der Sammler und die Durchlässigkeit der Kartuschen bestimmen die Sickergeschwindigkeit und somit auch die maximale Expositionsduer der Sammler. Die Graphen in **Abbildung 18**, die im Rahmen eines Pilotversuchs anhand von Ergebnissen von rund 15 Quellen erstellt wurden, können verwendet werden, um eine Paarung (Tiefe, Durchlässigkeit) zu ermitteln, die sich für die Konfiguration der auszurüstenden Quelle eignet.
- Der Probenahmeplan muss die Tatsache berücksichtigen, dass das Füllvolumen im ersten Monat in der Regel schwächer ist als im zweiten Monat der Exposition.



Abbildung 17 Beispiel für eine Ausrüstung von Quellen, die eine konstante Immersionstiefe der integrativen Passivsammler des Typs Sorbicell gewährleistet. Nach (Renard et al. 2017).

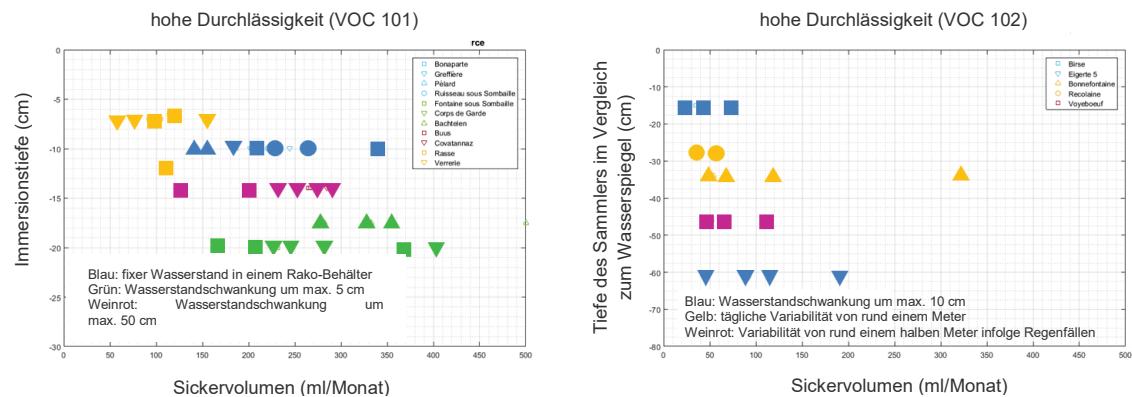


Abbildung 18 Füllvolumen der Sorbicell-Behälter je nach Immersionstiefe – nach Sammlertyp: VOC 101 (links) und VOC 102 (rechts) – während des ersten Monats der Exposition der beiden Kampagnen. Die Tests wurden 2016 in rund 15 Quellen durchgeführt (Renard et al. 2017).

3.2.5. Kontinuierliche Messungen

Statt die CKW-Konzentrationen direkt in den Austritten zu messen, ist eine kontinuierliche Messung hydrochemischer Parameter möglich, die indirekt über eine allfällige Wasserverschmutzung Auskunft geben. Auf dem Markt sind verschiedene Arten von Sonden erhältlich. Die heutigen Informatikmittel und Verbindungs möglichkeiten erlauben eine Fernsteuerung, eine Fernübermittlung von auf dem Gelände erhobenen Daten sowie die Zusammenschaltung der verschiedenen Messgeräte.

Die klassischen hydrochemischen Parameter, die kontinuierlich gemessen werden, sind elektrische Leitfähigkeit, Temperatur, pH-Wert und Wassertrübung. Mit diesen Parametern gehen häufig Druckmessungen einher, um daraus die Wasserstände und die Schüttung an den Austrittsstellen abzuleiten.

Beispiele für Zeitreihen, die solche Geräte geliefert haben, werden in **Abbildung 8** für die Quelle Le Betteraz (JU) sowie in **Abbildung 9** für die Barton-Quellen in den Vereinigten Staaten dargestellt. Kann eine Korrelation mit Schadstoffkonzentrationen nachgewiesen werden, so können diese Parameter genutzt werden, um die Schwankungen der Schadstoffkonzentrationen kostengünstig zu messen. Solche Schätzungen nutzen fortgeschrittene mathematische Methoden (z. B. räumlich-zeitliche Statistiken).

Daten eines kontinuierlichen Messgeräts für physikalisch-chemische Parameter können übrigens erheblich aufgewertet werden, wenn sie für die Durchführung von Probenahmen unter optimalen hydrologischen Bedingungen verwendet werden, insbesondere bei einem unerwarteten Hochwasserereignis im Karstgebiet.

In solchen Fällen kann sich das Phänomen durch eine spontane Schwankung der Temperatur und/oder der Leitfähigkeit zeigen. Diese Parameter können im Vorfeld definiert und für die Auslösung einer Probenahme verwendet werden. Um vollständig und unverzüglich einsatzbereit zu sein, ist eine solche Probenahme durch einen vorinstallierten Probenehmer durchzuführen, der sich nach Eingang des Signals, das durch die spontane Schwankung des kontinuierlich gemessenen Parameters ausgelöst wird, automatisch einschaltet (vgl. Kap. 3.2.3).

Im Rahmen einer technischen Untersuchung nach AltIV auf der Deponie Les Frêtes, zwischen Le Locle und Les Brenets, in Kapitel 3.1.1 (MFR, 2012) bereits erwähnt, wurde ein entsprechender Versuch durchgeführt. Während eines Hochwasserereignisses sollten am Austritt einer Drainage, die unter der Deponie eingerichtet worden war und deren Wasser direkt nach dem Austritt im Karstnetz versickert, Wasserproben entnommen werden.

Praktisch wurde ein automatischer Probenehmer installiert, der eine erste Entnahme von 500 ml durchführt, sobald die Leitfähigkeit einen Schwellenwert von 800 µS/cm überschreitet, und einen Alarm auslöst. Die Probenahmen werden anschliessend alle 20 Minuten durchgeführt, solange die Leitfähigkeit über diesem Wert liegt und bis maximal zwölf Proben entnommen wurden. Es gilt zu beachten, dass das Auftreten von Schadstoffen in einer Karstquelle nicht systematisch mit einem Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit einhergeht, sondern im Gegenteil auch zu einer Abnahme führen kann, wie in **Abbildung 8** dargelegt.

Das Messgerät wurde am 23. März 2012 installiert, in einer völlig trockenen Periode, die bis zum 3. April anhielt. An dem Tag ging um etwa 16 Uhr ein Starkregen am Standort nieder.

Der Alarm wurde um 16.39 Uhr ausgelöst und führte zu einer Reihe von Probenahmen von je 500 ml, die in 20-Minuten-Abständen stattfanden, bis 18.20 Uhr. Dies geht aus der folgenden Grafik (**Abbildung 19**) hervor. Die minütlich registrierten physikalisch-chemischen Messungen zeigen im Übrigen sehr interessante Fakten auf:

- Bis 16.35 Uhr lag die Temperatur stabil bei 5,2 °C, die Leitfähigkeit betrug 572 µS/cm und der pH-Wert 8,2.

- Danach stiegen diese Parameter in vier bis fünf Minuten auf 10 °C bzw. 996 µS/cm und anschliessend auf 11,6 °C, wobei die Leitfähigkeit weiterhin bei rund 850 bis 900 µS/cm lag und der pH-Wert nur sehr leicht schwankte.

Die chemischen Analysen, die bei den in diesem Zeitraum entnommenen Proben durchgeführt wurden, zeigen insbesondere ein Ergebnis, das in früheren punktuellen Proben noch nicht nachgewiesen werden konnte:

- Erhöhte Werte an polzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in der ersten Probe (Bottle 1), die beträchtlich über den Werten nach AltIV lagen, insbesondere für Benzo(a)pyren (BAP) (2 µg/l, d. h. 40-mal höher als der AltIV-Wert) und andere Pyrene. Auch Spuren von Blei, einem für Eluat typischen Element, wurden am Anfang der Spitzenwerte bei der Leitfähigkeit entdeckt.
- Werte, die anschliessend während der Entwicklung der Leitfähigkeit in den Proben von 17.30 Uhr (Bottle 4, rund 1 Stunde später: 0,16 µg/l BAP) und 18.20 Uhr (Bottle 7, rund 2 Stunden später: 0,05 µg/L BAP) zurückgingen. Das Spektrum der Gesamt-PAK entwickelt sich gleich mit 14 µg/l, 0,61 µg/l und schliesslich 0,22 µg/l.

Dieses PAK-Spektrum, das absolut vergleichbar mit dem der Eluat der Deponie ist, zeigt so auf, welche Rolle die Auswaschung von Abfällen bei Schadstoffinfiltrationen in das Karstmassiv noch spielt.

Um den Bedürfnissen der mit CKW belasteten Standorten zu entsprechen, soll ein ähnlicher Versuch mit einem leistungsfähigen automatischen Probenehmer durchgeführt werden, der auf die Merkmale dieser Stoffe abgestimmt ist (hohe Volatilität, Temperaturabhängigkeit usw.). Ein solches Instrument wurde bereits in Kapitel 3.2.3 beschrieben.

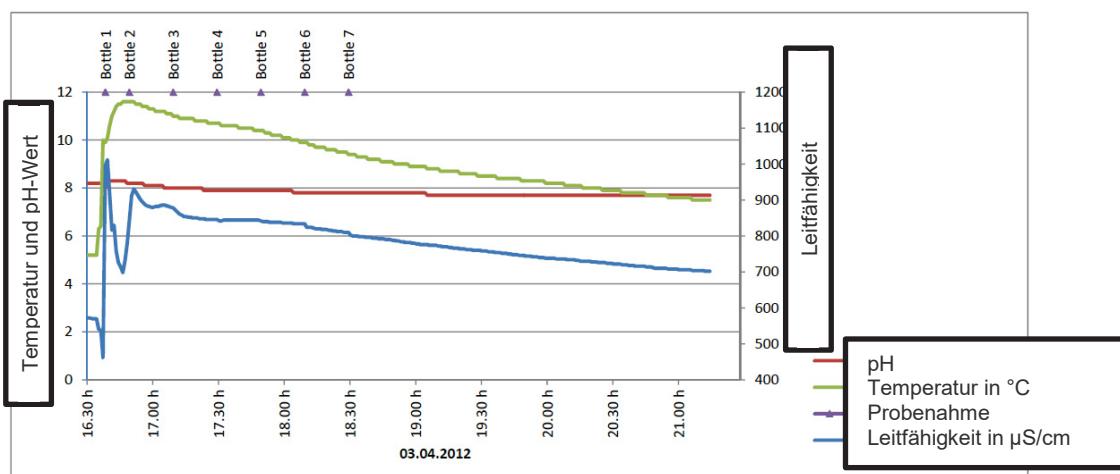


Abbildung 19 Entwicklung der physikalisch-chemischen Parameter sowie Uhrzeit der Wasserentnahme in der Drainage der Deponie Les Frêtes (NE) bei Starkregen. Automatischer Probenehmer wurde durch einen hohen Leitfähigkeitswert (> 800 µS/cm) ausgelöst, der von einer Sonde einer kontinuierlichen Messung gemessen wurde. Nach (MFR, 2012).

3.3. Hydraulische Verbindung zwischen belasteten Standorten und Karstwasseraustritten

In diesem Kapitel werden die Verfahren vorgestellt, die eingesetzt werden können, um bestehende hydraulische Verbindungen zwischen den belasteten Standorten und den Karstwasseraustritten der Einzugsgebiete zu identifizieren sowie um zu beurteilen, wie viel jeder belastete Standort zur an den Austritten beobachteten Verschmutzung beiträgt.

3.3.1. Abgrenzung des Einzugsgebiets und geologische 3-D-Modelle

Das hydrogeologische Einzugsgebiet eines Karstsystems entspricht dem Volumen, in dem die unterirdischen Gewässer zu einem Austritt oder zu einer Gruppe von Austritten abfließen. Es wird an der Oberfläche durch eine Wasserscheide der unterirdischen Gewässer und in der Tiefe durch geologische oder hydraulische Grenzen abgegrenzt.

Diese Definition ist ausschlaggebend für die Bestimmung einer möglichen Verbindung zwischen einem belasteten Standort und einer Quelle. Denn basierend auf der Definition des hydrogeologischen Einzugsgebiets sind alle zugehörigen Stellen mit der Quelle oder mit einer Gruppe von Quellen verbunden, die den Austritt dieses Einzugsgebiets bilden. Jede Stelle, die zu einem Einzugsgebiet gehört, wird als mit dem Austritt verbunden betrachtet, da das Wasser, das dort durchfliesst, früher oder später die Quelle(n) erreicht.

Für die Abgrenzung der hydrogeologischen Einzugsgebiete müssen folgende Elemente bekannt sein: die dreidimensionale Geometrie der karstigen Karbonatformationen und der wenig durchlässigen darüber- oder darunterliegenden Schichten sowie die Geometrie der grossen tektonischen Verformungen (Verwerfungen), die Karstschichten verbinden können, die durch wenig durchlässige Formationen getrennt sind.

Die Abgrenzung des Einzugsgebiets stützt sich in der Regel auf strukturgeologische Verfahren (geologisches Profil, Karte der Horizonttiefen, Interpretation geophysikalischer Daten usw.), auf eine Kartierung der piezometrischen Niveaus, sofern dies möglich ist (im Karstgebiet schwierig umzusetzen), sowie auf die Verwendung von Markierversuchen. Die Prüfung der Konsistenz aller vorhandenen Daten bei der Umsetzung dieser Untersuchungen kann heikel sein.

3.3.1.1. Nutzen der 3-D-Modellierung

Der grösste Nutzen bei Verfahren der geologischen 3-D-Modellierung besteht darin, dass verschiedene Informationsquellen einfließen können, darunter Daten aus geologischen Kartierungen, aus geologischen Aufschlüssen (Kontakte, Azimut und Falllinie der Schichten), aus Bohrungen, aus der Strukturgeologie, aber auch Daten aus geophysikalischen Messkampagnen (Seismik, Gravimetrie usw.). Die Gegenüberstellung dieser verschiedenen Datentypen, der Aufbau eines dreidimensionalen Gitters und die Verwendung verschiedener Interpolationsmethoden erlauben den Nachweis allfälliger Inkonsistenzen in den Daten und anschliessend eine mögliche Visualisierung der Geometrie der geologischen Struktur.

Diese Verfahren stehen in verschiedenen Softwares zur Verfügung (Gocad, Petrel, Surpac, EarthVision, Geomodeller, Jewel Suite, Move, Leapfrog, Isatis usw.). Einige Programme gibt es seit rund 30 Jahren (vgl. z. B. (Caumon and Collon-Drouaillet (2014); Houlding (1994); Mallet (1989)). Diese Hilfsmittel werden im Bergbau- und im Erdölsektor breit eingesetzt. Sie verwenden verschiedene Verfahren zur Modellierung der Geometrie des Untergrunds und zur Integration verschiedener Datentypen (siehe z. B. die Publikation von Mallet (2008) oder die Sonderausgabe der Zeitschrift *Mathematical Geosciences* zum Thema (Caumon and Collon-Drouaillet, 2014) für einen jüngeren Stand der Technik). Die einfachsten Verfahren sind deterministisch und erlauben nur eine einzige Schätzung der geologischen Struktur. Ausgefeilte Methoden basieren auf geostatistischen Verfahren und ermöglichen zudem eine Schätzung der geometrischen Unsicherheiten im Zusammenhang mit der Interpolation oder mit

verschiedenen möglichen Interpretationen der Struktur. Der Vorteil dieser Ansätze besteht darin, dass eine Schätzung der Unsicherheit infolge der (häufig eher dürftigen) Datenmenge möglich ist.

Das geologische Modell erlaubt es, den strukturgeologischen Rahmen festzulegen, um einen Teil der Grenzen des hydrogeologischen Einzugsgebiets zu definieren. Um die Definition des Einzugsgebiets abzuschliessen, muss man auch den hydraulischen Aspekt einbeziehen, um die Grenzen der Wasserscheide zu bestimmen (Kiraly, 1978).

Auch hier liefert das geologische 3-D-Modell Antworten auf einen Teil der Fragen. Im geologischen Modell können die Position der Quellen, das piezometrische Niveau, sofern ausreichende Daten für die Interpolation vorliegen, und die bekannten Speisungsgebiete (z. B. Schwinden, Karstaufschlüsse, Vorhandensein von Dolinen) dargestellt werden.

Da in Karstgebieten die Durchlässigkeit des Untergrunds häufig sehr gross und der hydraulische Gradient im Karst äusserst schwach ist, ist es sinnvoll, die Erosionsbasis (Höhe der Quellen) in einem ersten Versuch anzuwenden, um einen Plan zu definieren, der die Angaben einer minimalen Ausdehnung des Einzugsgebiets, wie in der SKS-Methode (Borghi et al., 2011) oder in der Karsys-Methode von (Jeannin et al., 2013) vorgeschlagen (siehe auch Website <http://swisskarst.ch>), liefert.

Anhand des Umrisses der Grundwasserdrukohöhe mit der Basis des Grundwasserleiters kann die Lage der Grenzen des Einzugsgebiets geschätzt werden.

Ist das piezometrische Niveau nicht genau bekannt oder schwankt dieses je nach hydrologischen Bedingungen, kann auch die Position dieser Fläche beträchtlichen Schwankungen unterliegen. Das geologische 3-D-Modell erlaubt es nun, die Schwankungen bei der Ausdehnung des Einzugsgebiets anhand der hydrologischen Situation sowie die Unsicherheit bezüglich dieser Position in Fällen, in denen die Geometrie selbst unsicher ist, zu beurteilen.

Um einen Teil dieser Unklarheiten zu beseitigen, sind in die Analyse die Ergebnisse zusätzlicher Verfahren zu integrieren, etwa von Markierversuchen (vgl. Kap. 3.3.2). Auch können weitere Daten in kritischen Zonen erhoben werden (z. B. neue Bohrungen, piezometrische Überwachung, geophysikalische Messkampagne), um die piezometrischen Niveaus oder die Struktur des Reservoirs besser einzugrenzen und so die Ausdehnung des Einzugsgebiets zu präzisieren.

Es wird sich noch zeigen, dass das geologische 3-D-Modell auch die Grundlage bildet, um die möglichen Abflussrichtungen im Karstsystem ermitteln zu können. Dazu muss ein konzeptionelles oder digitales Modell der Geometrie der wichtigsten Karstwasserläufe erstellt werden. Genau diese Geometrie kann auch als Grundlage für ein hydrogeologisches Modell dienen. Diese Aspekte werden in Kapitel 3.3.6 erörtert.

3.3.1.2. Illustrationen der geologischen 3-D-Modellierung

Im Rahmen des Projekts Chlorokarst wird die geologische 3-D-Modellierung anhand einer Anwendung für die Abgrenzung des Einzugsgebiets der Quelle Le Betteraz östlich von Pruntrut illustriert. Diese Arbeit wurde im Rahmen der Masterarbeit von C. Trunz an der Universität Neuenburg realisiert (Trunz, 2017). Ein weiteres Beispiel findet sich am Schluss dieses Kapitels: das 3-D-Modell des Gebiets um den Col des Roches im Neuenburger Jura (Cholet, 2011), in dem sich die bereits erwähnte Deponie Les Frêtes befindet (vgl. Kap. 3.1.1 Und 3.2.5).

Das Einzugsgebiet Le Betteraz

Wie bei allen Arbeiten der geologischen Modellierung besteht die erste Aufgabe darin, die vorhandenen Informationen zu sammeln und zusammenzufassen. Für das Einzugsgebiet Le Betteraz standen folgende Daten zur Verfügung:

- Digitales Höhenmodell DHM25 von Swisstopo
- Geologische Karte 1:25 000 (Blätter 1065 Bonfol und 1085 St-Ursanne)

- Unterlagen für die geologische Karte von Pruntrut (Schneider, 1960) und Miécourt (Tschopp, 1960)
- Eine Reihe von geologischen Profilen (Gretillat 1992, Tschopp 1960, Schneider 1960)
- Seismische Profile, die im Zentrum des Untersuchungsgeländes erstellt wurden (Hessenauer, M. and F. Flury 2007)
- Die Sondierungsprotokolle aus der Geocadast-Datenbank (2016)

Auf dieser Grundlage wurde eine Zusammenfassung der lokalen Stratigrafie erstellt, anhand deren eine Übereinstimmung zwischen den verschiedenen stratigrafischen Terminologien der verschiedenen Autoren in der Region erzielt werden konnte. Dies ist ein ausserordentlich wichtiger erster Schritt vor der Erfassung und der Digitalisierung der Daten.

Die stratigrafischen Schichten und die Gesteinsschichten wurden in einem hydrostratigrafischen Protokoll zusammengefasst, um zu bestimmen, welche Formationen modelliert werden sollen und um den geeigneten Detaillierungsgrad für die Untersuchung festzulegen.

Je nach Herausforderungen des Projekts kann das Modell sehr einfach sein und sich etwa auf die Kalkformation, die es zu untersuchen gilt, und auf den darunter liegenden Grundwassergeringleiter beschränken oder aber sehr detailliert sein und Zwischenschichten einschliessen, die eine Rolle bei der Überprüfung der Abflüsse aus dem Einzugsgebiet zu den Austritten spielen können. Je nach Fall kann ein Modell einfach und schnell erstellt werden oder aber einen deutlich grösseren Aufwand bedingen.

Auf der Grundlage sämtlicher vorhandener Daten wurde das Modell mit der Software *Geomodeller 3D* von Intrepid Geophysics erstellt. Dieses Programm verwendet ein implizites Verfahren, bei dem ein Skalarfeld, Positionsdaten der geologischen Schnittstellen (Streichen und Fallen) beinhaltend, mittels Co-Kriging interpoliert wird. Die Isoflächen dieses Skalarfeldes stellen die stratigrafischen Grenzen oder die Verwerfungen im Modell dar. Die Details der Methode werden in den Artikeln von (Lajaunie et al., 1997) und (Calcagno et al., 2008) erläutert.

Das Modell wird iterativ aufgebaut, indem sukzessive alle verfügbaren Daten integriert, ihre Kompatibilität überprüft und falls notwendig auf ihre Interpretation zurückgegriffen wird, und manuell Einschränkungen in den anhand des Modells berechneten geologischen Profilen angebracht werden, um sicherzustellen, dass das 3-D-Modell das strukturelle konzeptionelle Schema sowie die verfügbaren Daten richtig abbildet. Das Ergebnis aus der Anwendung dieses Vorgehens für das Einzugsgebiet der Quelle Le Betteraz wird in **Abbildung 20** gezeigt. Die Farben, die den betrachteten Formationen entsprechen, wurden im Modell berücksichtigt. Die obere Fläche des 3-D-Blocks zeigt den Einschnitt zwischen dem geologischen Modell und der Topografie. Deutlich zu sehen ist die grosse Menge an Füllmaterial aus dem Tertiär im mittleren Teil des Einzugsgebiets.

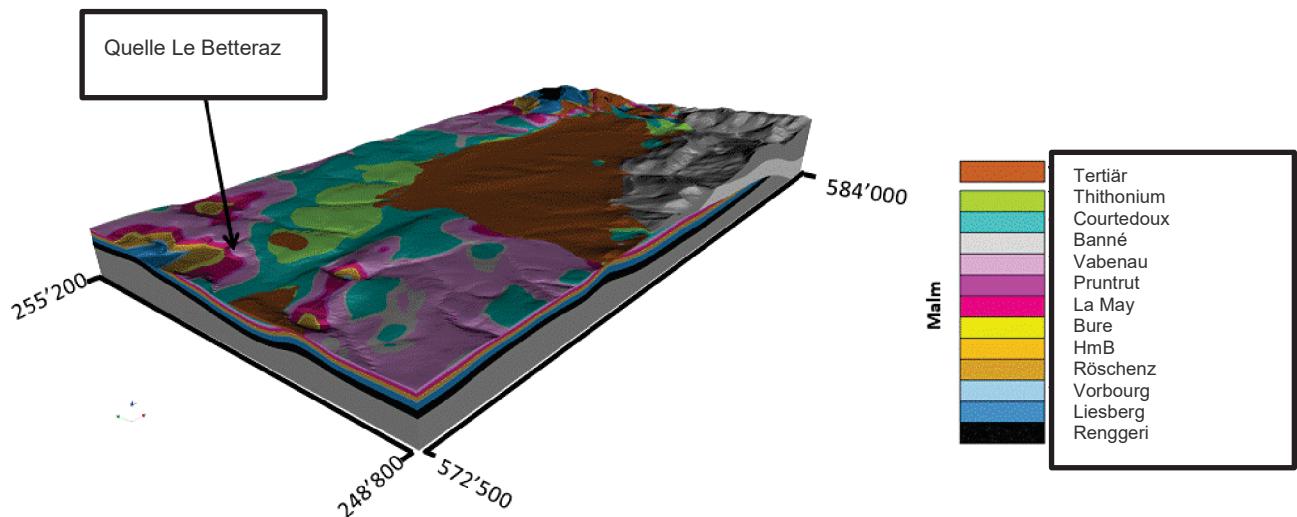


Abbildung 20 Beispiel des geologischen 3-D-Modells des Einzugsgebiets der Quelle Le Betteraz (Trunz, 2017).

Nach der Erstellung des Modells kann es vielseitig eingesetzt werden. **Abbildung 21** zeigt nur die Schichten, die sich unter dem Hauptgrundwasserleiter befinden, der die Quelle Le Betteraz speist. Alle jüngeren Schichten wurden bei der Visualisierung ausgeblendet.

Die in Hellblau dargestellte und transparente Fläche entspricht der Schätzung des piezometrischen Niveaus bei Niedrigwasser. Das Volumen zwischen dieser Fläche und der oberen Grenze des beige dargestellten lokalen Grundwasserstauers (Bure) entspricht dem gesättigten Bereich des Karstgrundwasserleiters bei Niedrigwasser⁴. Der Umriss zwischen der Grundwasserdurchfließhöhe und der Fläche, welche die Basis des Hauptgrundwasserleiters darstellt, ist ein Element, anhand dessen die Ausdehnung des Einzugsgebiets der Quelle Le Betteraz geschätzt werden kann.

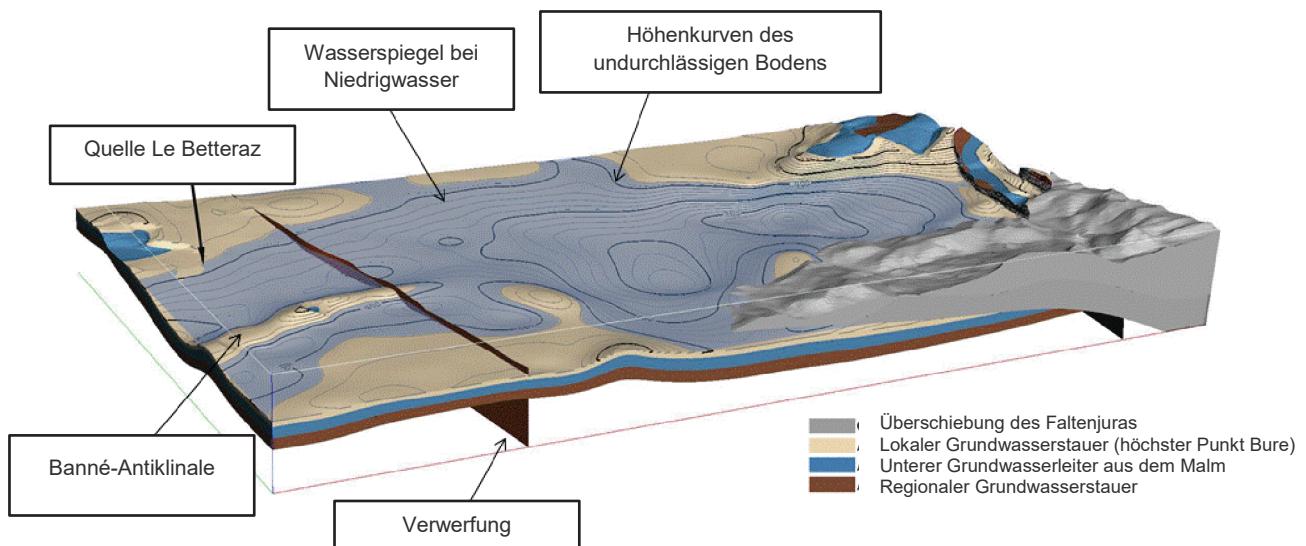


Abbildung 21 Verwendung des geologischen Modells zur Schätzung der Ausdehnung des hydrogeologischen Einzugsgebiets. Die blaue, transparente Fläche stellt die Erosionsbasis des Grundwasserleiters dar (Höhe der Quelle). Die gesamte Schnittlinie mit dem undurchlässigen Grund (in Beige) des Grundwasserkörpers gibt einen Hinweis auf die minimale Ausdehnung des gesättigten Bereichs im Einzugsgebiet (Trunz, 2017).

⁴ Hinweis: Achtung, die Molasseauffüllung auf der Ebene der Senke im Zentrum, die in **Abbildung 20** gut sichtbar und in Braun dargestellt ist, ist in **Abbildung 21** nicht dargestellt. Das gesättigte Volumen ist also effektiv geringer als man allein auf der Grundlage dieser Abbildung annehmen könnte.

Das geologische Modell zeigt ebenfalls die wichtige Rolle der Banné-Antiklinale südlich der Quelle Le Betteraz auf. Dieser Anstieg des Grundwasserstauers schafft bei Niedrigwasser eine unterirdische geologische Grenze, die einen direkten Abfluss von Süden nach Norden verhindert. Damit ein Schadstoff zur Quelle Le Betteraz gelangen kann, umgeht er die Antiklinale östlich und ergiesst sich in den gesättigten Bereich. Eine andere Möglichkeit, die aus dem Modell ersichtlich wird, ist das Vorliegen einer bedeutenden Verwerfung: eine Blattverschiebung, die die Banné-Antiklinale durchschneidet und die eine durchlässige Zone darstellen könnte, die einen direkten Nord-Süd-Abfluss durch die östliche Seite der Antiklinale zulässt.

Diese kurze Diskussion zeigt, wie ein geologisches Modell verwendet werden kann, um die Struktur, in der die Abflüsse erfolgen können, zu verstehen. Das geologische Modell erlaubt es, Hypothesen zum Einzugsgebiet anhand der dreidimensionalen Geometrie des Systems zu belegen. Allerdings muss das geologische Modell mit hydrodynamischen Angaben kombiniert werden, um die Abflusssysteme zu definieren. Dazu können Daten aus dem geologischen Modell exportiert und mit anderen Datenquellen in einem geografischen Informationssystem kombiniert werden. Dies wird in **Abbildung 22** illustriert. In dieser Abbildung ist insbesondere ersichtlich, wie die nördliche Grenze des Einzugsgebiets nicht einer geologischen Grenze, sondern einer Wasserscheide entspricht. Die Deponie La Vasselle befindet sich in einem Gebiet, wo das Grundwasser nach Norden abfliesst, wie der Markierversuch gezeigt hat, obwohl sie rechts vom blau dargestellten Grundwasserleiter liegt. In dieser Region gibt es eine Wasserscheide, die eine Zone mit Abflüssen nach Norden und eine weitere Zone mit Abflüssen nach Westen abtrennt. Die Position dieser Wasserscheide ist wenig erforscht. Dies erklärt die Unterschiede zwischen den Einzugsgebietsgrenzen, die in früheren Arbeiten gezogen wurden, und den in **Abbildung 22** dargestellten. Zudem ist zu erwarten, dass sich die Position dieser Wasserscheide je nach hydrodynamischen Bedingungen verschiebt (Diffuzenz).

Die Rolle der Banné-Antiklinale als Barriere wird hingegen durch Markierversuche untermauert (**Abbildung 22**).

Dieses Beispiel zeigt, wie schwierig es ist, die Grenzen des Einzugsgebiets in der Praxis zu bestimmen, aber ebenso, wie wichtig die Kombination verschiedener Informationsquellen ist. In den Gebieten, die markantere geologische Strukturen aufweisen (mit stärkeren Reliefs als in Le Betteraz), sind die Grenzen deutlicher erkennbar.

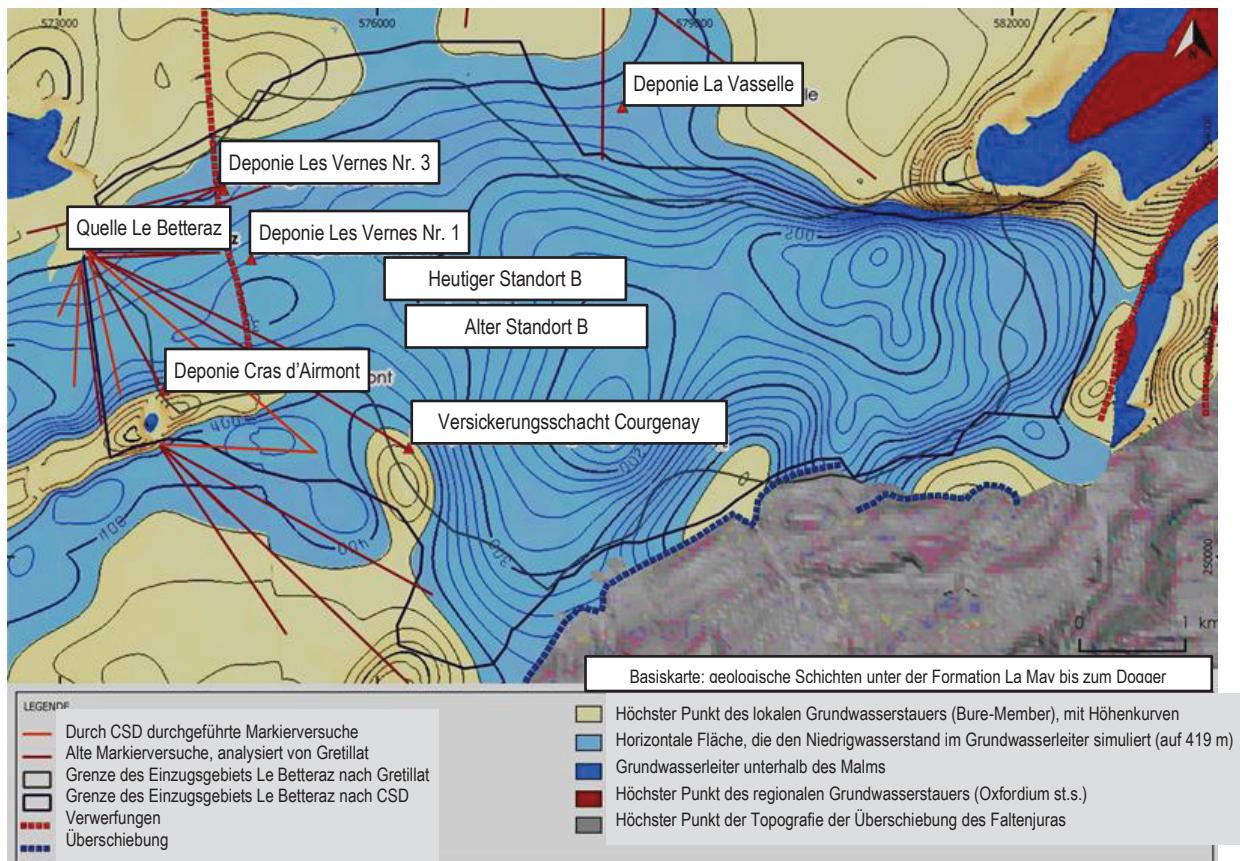


Abbildung 22 Karte mit einer Kombination von Ergebnissen des geologischen Modells mit Daten aus Markierversuchen, um das Einzugsgebiet der Quelle Le Betteraz genauer abzugrenzen (Trunz, 2017).

Das Einzugsgebiet des Col des Roches

Ein zweites Beispiel des geologischen 3-D-Modells illustriert dessen Anwendung für die Untersuchungen von belasteten Standorten in Karstgebieten. Es handelt sich um das Modell des Gebiets Col des Roches. Das Modell wurde im Rahmen der Masterarbeit von C. Cholet erstellt, ebenfalls mit der Software Geomodeller 3D und mit dem vorhin beschriebenen Vorgehen (Cholet, 2011). Das erhaltene Modell wird in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** veranschaulicht. Dieses Modell wurde als Grundlage für die Anfertigung eines Modells von einem Netz mit stochastischen Karstwasserläufen sowie für Abflussberechnungen (vgl. Kap. 3.3.6) verwendet. Aus demselben Modell ging hervor, dass die obere Grenze des Grundwasserstauers unter der Deponie Les Frêtes eine Falllinie nach Süden und nicht in Richtung Norden und zum Doubs hin hatte. Auch wenn die Markierversuche eine hydraulische Verbindung zwischen der Deponie und dem Doubs nachweisen, zeigt die 3-D-Geometrie Folgendes auf: Wenn chlorierte Lösungsmittel (dichter als Wasser) sich bis zur Basis des Grundwasserleiters ausgebreitet haben und wegen ihrer Schwere der Obergrenze dieser Schicht gefolgt sind, mussten sie nach Südosten (**Abbildung 24**) in Richtung Le Locle fliessen, um grössere Tiefen zu erreichen. Das geologische 3-D-Modell ermöglicht es, diese Hypothese zu illustrieren und zu diskutieren, welche die schwachen Konzentrationen an den Austritten im Norden der Deponie erklären würde.

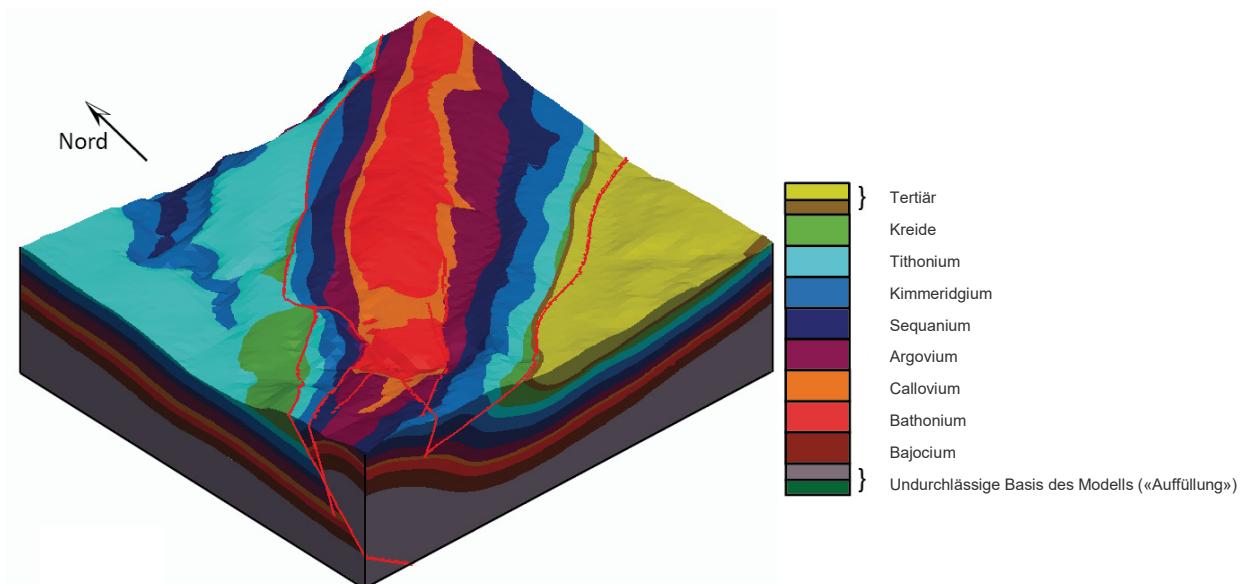


Abbildung 23 Geologisches Modell des Gebiets Col des Roches (Cholet, 2011).

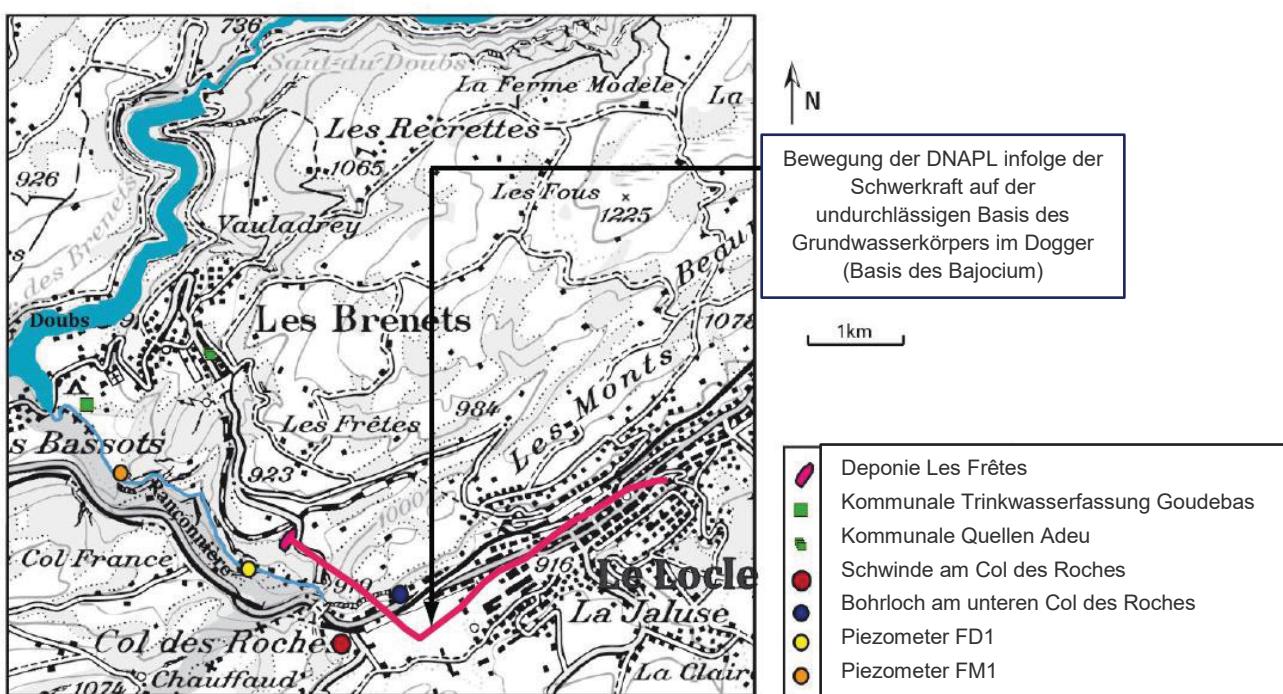


Abbildung 24 Karte mit dem möglichen Verlauf der chlorierten Lösungsmittel gemäss der Hypothese, dass sie wegen ihrer Schwere der Linie des grössten Gefälles entlang der oberen Grenze des Grundwasserstauers folgen (Cholet, 2011).

3.3.1.3. Empfehlungen

Instrumente zur Erstellung geologischer 3-D-Modelle werden routinemässig in verschiedenen Anwendungen verwendet.

Immer mehr Büros verfügen über Programme und das Know-how, um diese Methoden einzusetzen, und immer mehr Modelle werden für verschiedene Regionen der Schweiz erstellt. Das ISSKA⁵ hat im Rahmen des Projekts SwissKarst etwa vereinfachte geologische Modelle von zahlreichen Karsteinzugsgebieten erstellt und stellt einen Teil der Informationen im Internet bereit (<http://swisskarst.ch>). Das BAFU hat auf dem Geoportal des Bundes (<https://map.geo.admin.ch>) die anhand dieser Arbeit geschätzten Einzugsgebiete für die Schweiz publiziert. Auch SwissTopo hat bei der 3-D-Modellierung des Untergrundes⁶ grosse Arbeit geleistet.

Insgesamt sind diese Techniken für die Abgrenzung von Einzugsgebieten nützlich, wenn die Geometrie der geologischen Struktur komplex ist.

Der Hauptvorteil bei der Anwendung dieser Methoden besteht darin, dass alle verfügbaren Daten kombiniert und ihre Kohärenz überprüft werden können. Die Erstellung eines Modells erlaubt auch eine explizite Darstellung der geologischen Struktur und bietet eine Diskussions- und Kommunikationsgrundlage für das Verständnis des hydrogeologischen Systems. Andererseits ist die Erstellung eines geologischen 3-D-Modells eine unabdingbare Voraussetzung für die Umsetzung eines regionalen räumlich verteilten hydrogeologischen Modells (vgl. Kap. 3.3.6).

In der Praxis kann der Zeitaufwand für die Erstellung eines geologischen Modells durch die entsprechenden Personen beträchtlich sein: zwei Wochen bis sechs Monate oder mehr, je nach Stand der zur Verfügung stehenden Daten (Einheitlichkeit der Nomenklatur, Digitalisierung), der Komplexität der zu modellierenden Struktur, der Grösse des Untersuchungsgeländes, der Wahl der Software oder der Methode und den vorhandenen Kenntnissen der geologischen Struktur. Auch wenn der Zeitaufwand für die Durchführung einer solchen Arbeit lang erscheinen mag, sind die Kosten einer solchen Untersuchung moderat im Vergleich zu den Kosten für die Gewinnung neuer Daten vor Ort. Ausserdem ist das Modell für zahlreiche Anwendungen von Interesse. Aus dem Grund ist davon auszugehen, dass diese Arbeit künftig zu den Basisuntersuchungen gehören wird (wie die geologische Kartierung), die von SwissTopo oder von den Kantonen übernommen werden könnten. Da dies noch nicht der Fall ist, ist es sinnvoll, anzunehmen, dass die spezifischen Modelle vor Ort noch bedürfnisgerecht erarbeitet werden müssen.

⁵ Schweizerisches Institut für Speläologie und Karstforschung, <http://www.isska.ch/index.php/de/>

⁶ Siehe <https://www.swisstopo.admin.ch/de/wissen-fakten/geologie/geologische-daten/3d-geologie.html>

3.3.2. Markierversuche

3.3.2.1. Vorstellung

Das üblicherweise eingesetzte Verfahren, um hydraulische Verbindungen zwischen einem Punkt eines Einzugsgebiets und einem Austritt nachzuweisen, ist der herkömmliche hydrogeologische Markierversuch (Schudel et al., 2002) – das bewährteste Instrument mit der offensichtlichsten Wirkung.

Markierversuche werden bei der Ausscheidung von Grundwasserschutzzonen regelmässig verwendet. Dabei geht es weniger darum, die Durchlaufzeit oder die Intensität bei der Rückgewinnung des Farbstoffs nachzuweisen, sondern vielmehr die Verbindung selbst. Das Verfahren ist insgesamt am geeignetsten, doch die Ergebnisse bedürfen einer sorgfältigen Diskussion und Interpretation:

- Wird ein Tracer an einem Austritt festgestellt, ist klar, dass die Verbindung nachgewiesen ist und dass der Standort zum Einzugsgebiet gehört,
- Wird hingegen kein Tracer festgestellt, darf das Gebiet um die Versickerungsstelle im Einzugsgebiet der beobachteten Quelle erst nach einer genauen Analyse der hydrogeologischen Umstände und der Niederschlags situation bei den Versuchen ausgeschlossen werden,
- Die 2002 vom Bundesamt für Wasser und Geologie (BWG) und von der Schweizerischen Gesellschaft für Hydrogeologie (SGH) veröffentlichte Praxishilfe über den Einsatz künstlicher Tracer in der Hydrogeologie (Schudel et al., 2002) nennt viele Fälle, wo ein negatives Ergebnis nicht unbedingt bedeutet, dass keine hydraulische Verbindung zwischen zwei untersuchten Stellen besteht: zu kurzer Beobachtungszeitraum, ungeeigneter Tracer, zu geringe eingespeiste Menge, unpassende Analysetechnik oder auch ungünstige hydrologische Bedingungen.

3.3.2.2. Versuch und Illustration

Die technischen Untersuchungen der Deponie Les Frêtes im Kanton Neuenburg nach AltIV (vgl. Kap. 3.1.1 für genauere Angaben zum Standort sowie Kap. 3.2.3 und 3.3.1.2) liefern ein Beispiel für die gelungene Anwendung eines Markierversuchs, um hydraulische Verbindungen zwischen einem belasteten Standort und mehreren Austritten in einem Karsteinzugsgebiet nachzuweisen. Ein Versuch wurde für die Suche nach und/oder der Bestätigung einer hydraulischen Verbindung zwischen der Deponie und den regionalen Karstaustreten in der Region Le Locle und Les Brenets (Doubs-Ufer) durchgeführt. Ein Farbstoff (7 kg Fluorescein) wurde am 28. März 2011 in das Kalksteinsubstrat am Fusse der Deponie eingespeist. An der Eingabestelle versickert das Wasser direkt in den Kalksteinrissen des Doggers (MFR, 2011).

Die Rückgewinnung des Tracers wurde an rund zehn Stellen mithilfe von Fluorimetern verfolgt, welche die Farbstoffkonzentrationen ständig messen, oder auch durch punktuelle Entnahmen, die im Labor analysiert wurden (**Abbildung 25**).

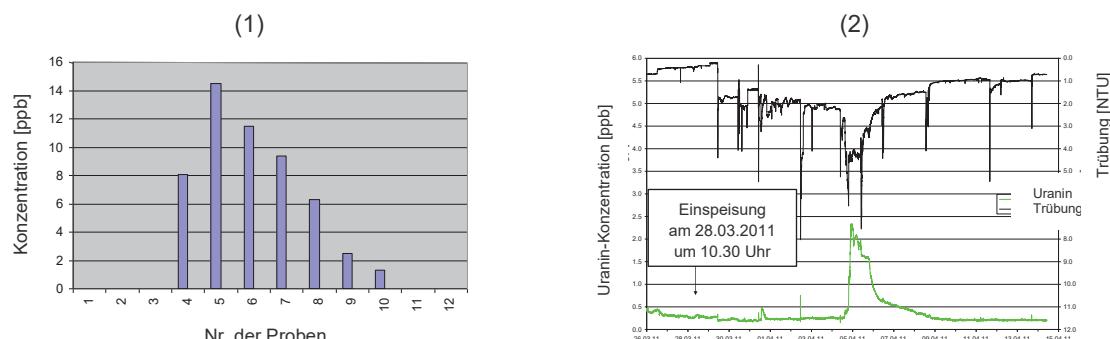


Abbildung 25 Markierversuch im März 2011 bei der Deponie Les Frêtes (NE) im Rahmen der technischen Untersuchungen nach AltIV: (1) In den Proben, die an der Unterwasserquelle Les Bains (B) entnommen wurden, gemessenen Fluoresceinkonzentrationen und (2) Ergebnisse des Fluorimeters im Bohrloch FM1, das den Malm-Grundwasserleiter charakterisiert. Nach (MFR, 2011).

Die auf dem Plan in **Abbildung 26** dargestellten Punkte sind Unterwasserquellen (Les Bains und Arvoux), die sich in den Doubs ergießen, und piezometrische Bohrungen, um die Wasserqualität der drei Karstgrundwasserleiter (Kreide, Malm, Dogger) sowie des Lockergesteins-Grundwasserleiters in der Ebene von Goudebas zu bestimmen. Der Tracer wurde gefunden:

- nach einigen Stunden im Bohrloch, das sich einige Hundert Meter südwestlich der Deponie befindet (FD1, Dogger-Grundwasserleiter),
- nach zwei Tagen in den Unterwasserquellen des Doubs, rund 1,5 km nördlich (Les Bains und Arvoux) (**Abbildung 27**),
- nach sieben Tagen im Bohrloch, das sich 900 m nordwestlich der Deponie befindet (FM1, Malm-Grundwasserleiter).

Zum Zeitpunkt des Markierversuchs befanden sich die Wasserstände des Lac des Brenets und der Quellen im «Normalbereich»: Der Seespiegel lag bei knapp über 750 m, d. h. auf seiner mittleren Höhe, während die kleinen oberen Karstquellen aktiv waren.

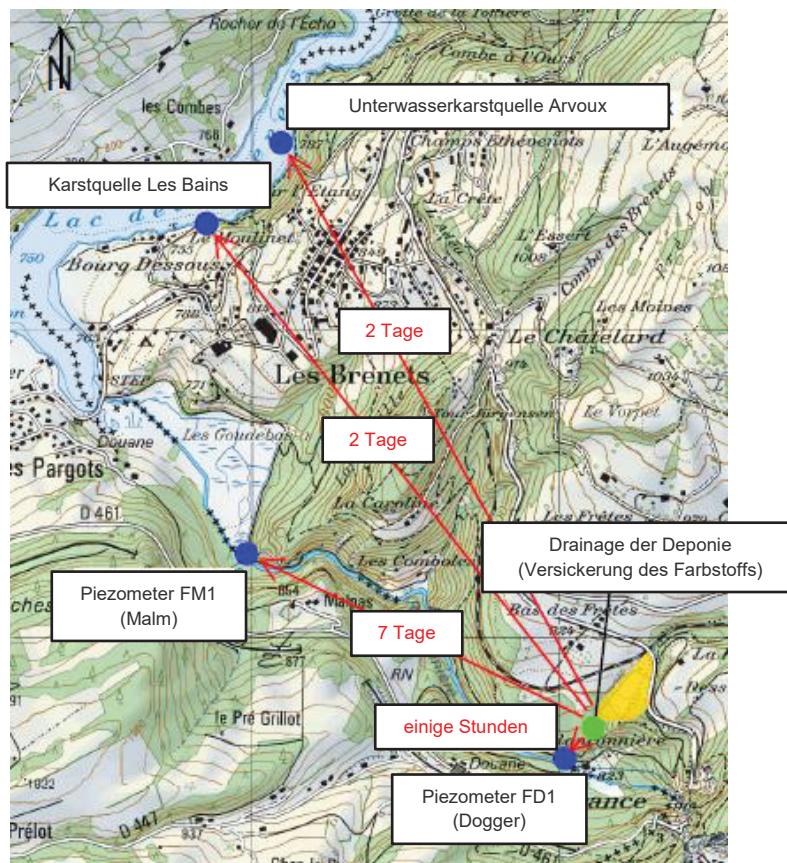


Abbildung 26 Markierversuch im März 2011 bei der Deponie Les Frêts (NE) im Rahmen der technischen Untersuchungen nach AltIV: Lageplan der Eingabestelle und der Messstellen für die Rückgewinnung des Tracers. Die Pfeile zeigen die Rückgewinnungsdauern der Tracer an den hydraulisch mit der Deponie verbundenen Austritten an. Nach (MFR, 2011).

Einspeisung des Farbstoffs am 28. März 2011 in das Kalkgrundgestein der Deponie



Austritt des Farbstoffs an der Quelle Les Bains, im Doubs, am 31. März 2011



Abbildung 27 Markierversuch im März 2011 bei der Deponie Les Frêtes (NE) im Rahmen der technischen Untersuchungen nach AltIV: Fotos des eingespeisten Farbstoffs (links) und der Rückgewinnung an der Unterwasserquelle Les Bains im Doubs, zwei Tage nach der Einspeisung. Nach (MFR, 2011).

3.3.3. Hydraulische Tests

Die hydraulische Verbindung in einem Karstgrundwasserleiter kann auch mithilfe von hydraulischen Tests untersucht werden. Es wurden verschiedene Verfahren entwickelt, die etwa in Renard and Allard (2013) erörtert wurden. Im Allgemeinen werden diese Verfahren kleinräumig eingesetzt und sehen vor, dass in einem Bohrloch ein Pumpvorgang durchgeführt wird, wobei die hydraulische Reaktion an einer anderen Stelle des Einzugsgebiets beobachtet wird, etwa an einer Quelle oder einem Bohrloch. Die Beobachtung von Schwankungen beim Abfluss oder eines hydraulischen Potenzials nach dem Pumpvorgang ist ein Hinweis auf eine vorhandene Verbindung.

Bei einem Standort kann anhand dieser Verfahren festgestellt werden, welche Bohrlöcher verbunden sind und zwischen welchen Bohrlöchern keine Verbindungen bestehen. Diese Technik wurde auf dem Türler-Areal in Olten verwendet (vgl. auch Kap. 3.1.2.3). **Abbildung 28** illustriert die Anwendung dieser Methode. Eine einfache Art, diese Tests durchzuführen, besteht darin, einen Slug-Test an einer Stelle vorzunehmen und die Schwankung des Potenzials an den umliegenden Stellen zu beobachten. Diese Daten können anhand von analytischen Lösungen interpretiert werden. Der so erhaltene Speicherkoefizient ist im Allgemeinen je schwächer desto rascher die Antwort bei der Beobachtungsstelle sichtbar ist, was eine starke hydraulische Verbindung angibt. Die gleiche Methodik kann bei den Pumpversuchen angewandt werden.

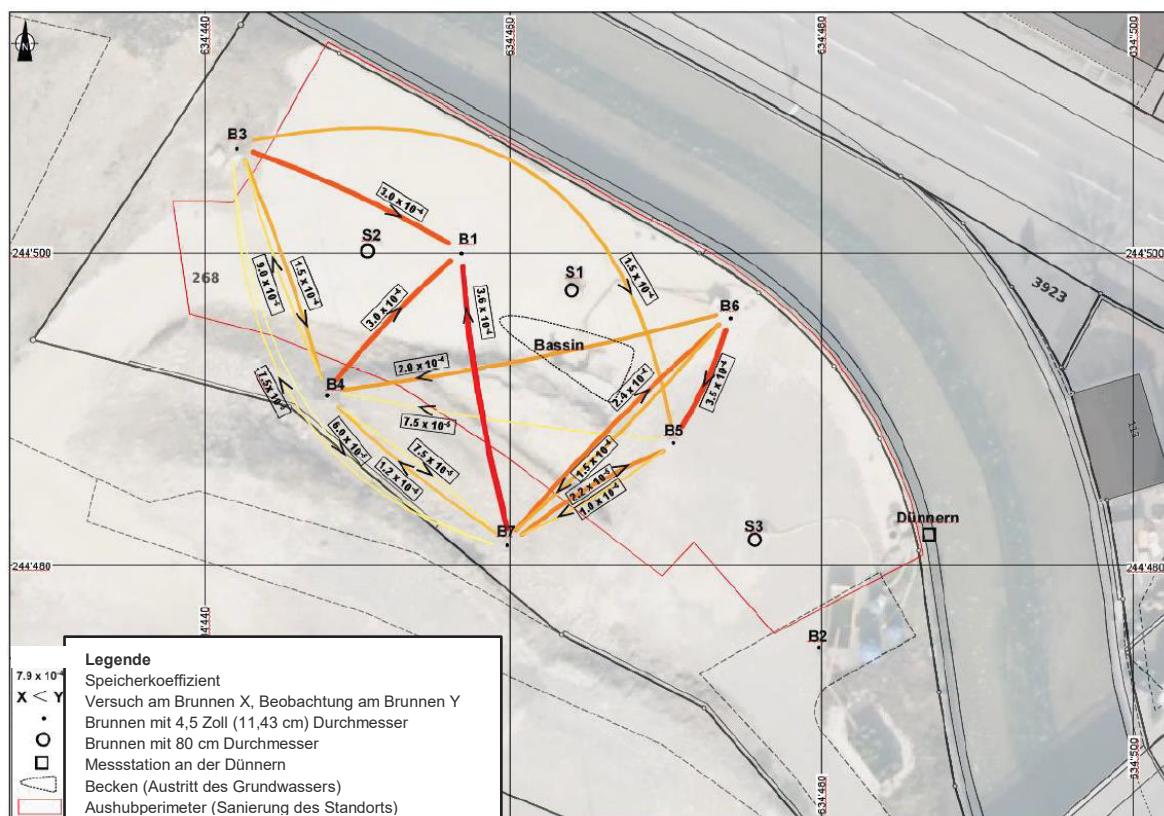


Abbildung 28 Ergebnis der Interpretation hydraulischer Tests auf dem Türler-Areal in Olten. Die Farbe der Linie ist eine Angabe zum Verbindungsgrad zwischen Brunnen und Bohrlöchern: Die dunkelroten Linien entsprechen den stärksten Verbindungen. Der Brunnen B2 hat beispielsweise keinerlei Verbindung mit den anderen Messpunkten des Standorts (Tomson, 2016).

Diese Angaben sind nützlich für die Untersuchung eines Bohrlochs, auf das die Regeln für den «Abstrombereich unmittelbar beim Standort» gemäss AltIV angewandt werden könnten. Auf dem Türler-Areal gibt die Piezometrie an, dass sich der hydraulische Abstrombereich im südöstlichen Bereich befindet, womit sich das Bohrloch B2 als geeigneten Kandidaten anbietet. Die hydraulischen Tests haben aber gezeigt, dass das Bohrloch B2 keine hydraulische Verbindung zu den anderen Bohrlöchern aufweist und daher wahrscheinlich auch nicht zum ursprünglichen Schadstoffherd. Die dort gemessenen

Schadstoffkonzentrationen sind folglich nicht repräsentativ für die vom Herd freigesetzten Schadstoffflüsse. Diese Bohrung ist also keine gute Stelle für die Beurteilung der Gefährdung des Wassers durch den belasteten Standort. Dieses Beispiel zeigt die Bedeutung der hydraulischen Tests auf, wenn es darum geht, die Aussagekraft von Messungen in einem Bohrloch zu überprüfen.

Die Anwendung dieser Methode auf der Ebene des Einzugsgebiets gestaltet sich schwieriger, da im System grössere Störungen bewirkt werden müssen, um eine hydraulische Reaktion auf grosser Distanz zu beobachten. Allerdings zeigen mehrere Beispiele, dass dieses Verfahren funktioniert und über Distanzen von mehreren Kilometern eingesetzt werden kann. Im Karstsystem der Quelle Le Lez in der Nähe von Montpellier beeinflusst die Wirkung von Pumpvorgängen im Karstnetz in Quellnähe beispielsweise die piezometrischen Niveaus der Bohrlöcher, die sich in einer Distanz von mehreren Kilometern befinden, und weisen so die hydraulische Verbindung zwischen diesen Punkten nach (Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.) (Dausse, 2015). Wenn ein Pumpversuch an einem belasteten Standort die Quellschüttung beeinflusst, liefert dies ebenfalls einen Hinweis auf die Verbindung zwischen Standort und Quelle.

Auch in diesem Fall, wie bei den Markierungsversuchen, muss eine nicht messbare Reaktion auf Ebene eines Einzugsgebiets mit Vorsicht interpretiert werden. Selten kann sie dazu verwendet werden, zu belegen, dass ein Punkt nicht zum Einzugsgebiet einer Quelle gehört.

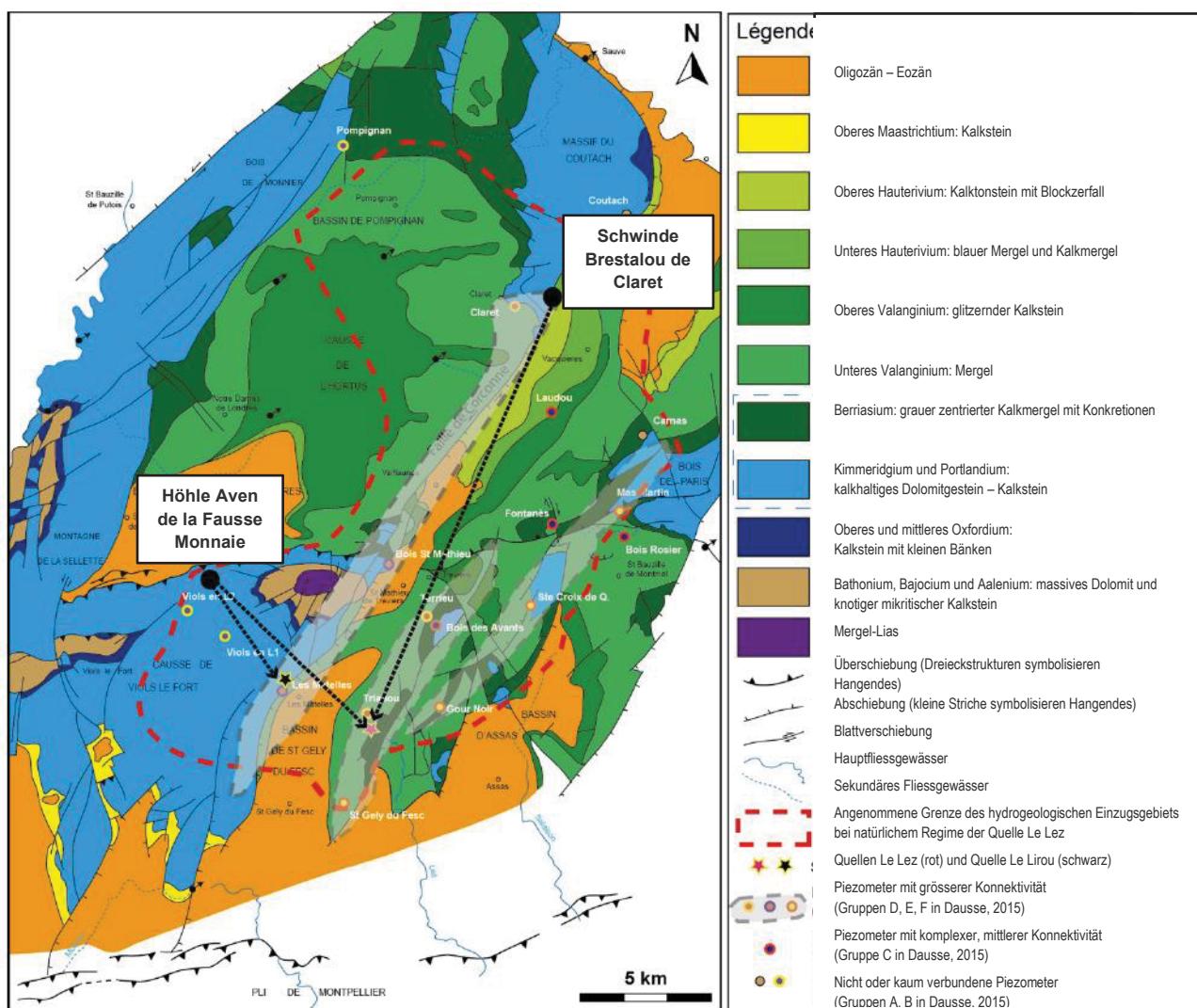


Abbildung 29 Ergebnis der Interpretation von hydraulischen Tests auf Ebene des Einzugsgebiets der Quelle Le Lez: Die schwarz gepunkteten Pfeile geben identifizierte hydraulische Verbindungen an (Dausse, 2015).

3.3.4. Chemische Signaturen

3.3.4.1. Signaturtypen

Kann durch einen Markierversuch keine bestehende hydraulische Verbindung zwischen einem belasteten Standort und einem Austritt nachgewiesen werden, können alternative Methoden zum Einsatz kommen. Ein Verfahren besteht darin, einen Stoff – oder eine Zusammensetzung mehrerer Stoffe – zu identifizieren, der bzw. die für den belasteten Standort typisch und im Austritt vorhanden ist. Die heutigen analytischen Möglichkeiten erlauben es, Stoffe in sehr schwachen Konzentrationen festzustellen, was die Bestimmung chemischer Signaturen bei Schadstoffen vereinfacht.

Die Palette an Stoffen, welche die Verschmutzung einer alten Deponie oder eines früheren Unternehmensstandorts kennzeichnen könnten, ist sehr breit. In den Deponien hängen die chemischen Signaturen vom Vorhandensein der dort entsorgten Produkte ab. Auf Unternehmensarealen sind die Stoffe, die dort hergestellt, verwendet, gelagert oder entsorgt wurden, ausschlaggebend.

So finden sich Spurenelemente häufig in den Deponie-Eluaten und sie scheinen die von den städtischen oder Industrieabfällen, die dort gelagert wurden, ausgehende Verschmutzung anzuzeigen. Looser (1997) hat so nachgewiesen, dass Bor, Barium, Brom und Tritium im Sickerwasser vieler Deponien in der Schweiz und in Europa gefunden werden konnten. Die statistische Analyse der Daten von rund 40 belasteten Standorten hat ihm aber auch die Feststellung ermöglicht, dass andere Spurenelemente Deponien mit Haushaltsabfällen und/oder Sonderabfällen noch spezifischer kennzeichneten.

Im Rahmen des Projekts Chlorokarst wurde den chemischen Signaturen, die für die mit CKW belasteten Standorte typisch sind, besondere Beachtung geschenkt. Die in der Industrie verwendeten Lösungsmittel enthalten systematisch kleine Mengen an Zusätzen, um den Abbau des Lösungsmittels einzudämmen. Außerdem sind in allen Handelsprodukten Verunreinigungen vorhanden. Zusätze und Verunreinigungen hängen vom Produktionszeitraum sowie vom Herstellungsverfahren ab, aber auch vom Material, das zur Herstellung der Lösungsmittel verwendet wird. Sie können daher als Indikator für die Verschmutzung eines Standorts oder für einen Schadstoffherd dienen (Morrison and Murphy, 2013).

Es gibt verschiedene Arten von Zusatzstoffen, je nachdem, ob sie die Oxidierung des Lösungsmittels (Antioxidans), den Abbau unter Lichteinfluss (z. B. UV-Hemmer) oder bei Wärme (thermischer Stabilisator) eindämmen, beim Entfetten eingesetzte Säuren neutralisieren (Säurehemmer) oder die Reaktionen zwischen dem Lösungsmittel und Alkalimetallen einschränken.

In Europa werden gemäss dem Europäischen Zentrum für Ökotoxikologie und Toxikologie von Chemikalien⁷ (ECETOC) für PER vier Arten von Stabilisatoren verwendet:

- Epoxide, die kleine Mengen an Säure neutralisieren, die sich während der Entfettung von Metallen bilden, die normalerweise im PER, das bei Trockenreinigungen verwendet wird, nicht enthalten sind,
- Alkohole und Nitroalkane für den Oberflächenschutz von Metall,
- Alkylamine und Phenole als Antioxidantien,
- Alkylamine als Korrosionsschutz.

Da diese Stoffe mit PER kovalent sind, finden sie sich sowohl in der flüchtigen als auch in der flüssigen Phase des Produkts. Die vom ECETOC 1999 erfassten Stabilisatoren werden in **Tabelle 8** aufgeführt.

⁷ European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals <http://www.ecetoc.org/>.

Tabelle 8 Vom Europäischen Zentrum für Ökotoxikologie und Toxikologie (ECETOC) im Jahr 1999 erstellte Liste der in Europa verwendeten Stabilisatoren für PER. Nach (Morrison and Murphy, 2013).

Amine	Phenole und Alkohole	Epoxide und andere Verbindungen
Alkylamin	Alkylkresole	Alkyl-Glycidyl-Äther
Cyclohexylamin	Alkylphenole	Cyclohexenoxid
Diisobutylamin	Butanol	Cyclooctadien
Diisopropylamin	Ethanol	Isopropylacetat
Morpholin	Methanol	Nitroalkane
N-Alkyl-Morpholin	Propanol	
N-Alkyl-Pyrene	Tetrahydrofuran	
Triethylamin	Thymol	

2004 hat das Europäische Chemikalienbüro⁸ eine Liste mit den Stabilisatoren für TRI erstellt, die von europäischen Herstellern deklariert wurden. Diese Liste wird in **Tabelle 9** aufgeführt.

Tabelle 9 Vom Europäischen Chemikalienbüro im Jahr 2004 erstellte Liste der in Europa verwendeten Stabilisatoren für TRI sowie Stabilisatoranteil in den Produkten. Nach (Morrison and Murphy, 2013).

Stabilisator	%-Gewicht
Thymol	< 1
Triethylamin	< 1
Trimethyloxiran	< 0,45
Ethylacetat	< 0,7
2,4,4-Trimethylpenten	0,25–0,3
Butanon	0,22–0,22
Epoxybutan	0,22–0,3
1-Methylpyrrol	0,02–0,022
Diisopropylamin	< 0,005
3-Methyl-2-butanol	< 4
2,4-Di-tert-butylphenol	< 0,005
1,2-Epoxybutan	< 0,6
Glycidyläther	< 0,8

Die mit PER assoziierten Verunreinigungen sind äusserst variabel, häufig aber ähnlich wie die Verbindungen, die in den PER-Herstellungsrückständen und -abfällen vorhanden sind. Bei den Verunreinigungen, die in Europa 2004 durch Morrison and Murphy (2013) erfasst werden konnten, handelt es sich um Tetrachlorkohlenstoff, 1,1,1-Trichlorethan, Methylchlorid und TRI. Die mit TRI assoziierten Verunreinigungen wären Bromdichlormethan, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Dichlormethan, PER, 1,1-Dichlorethen und 1,1,1-Trichlorethan.

3.3.4.2. Analysemethoden

Die nicht gezielt eingesetzten Screening-Verfahren sind weitverbreitet, um die chemischen Signaturen einer Verschmutzung zu bestimmen. Sie erlauben die Feststellung von einem breiten Spektrum an Stoffen in komplexen Gemischen (Gloor et al., 2013).

Gaschromatografie

Die Gaschromatografie mit Massenspektrometrikopplung (GC-MS) ist die verbreitetste Technik, mit dem die Komponenten eines Stoffgemisches aufgetrennt und identifiziert werden können. Das zu

⁸ Diese Stelle wurde 2008 durch die Europäische Chemikalienagentur ersetzt (<https://echa.europa.eu/de/home>)

analysierende Gemisch wird bei Zugabe in eine Säule verdampft, die einen Feststoff oder eine flüssige Phase enthält (stationäre Phase), und anschliessend mithilfe eines Trägergases durch die Säule transportiert. Die verschiedenen Moleküle des Gemischs trennen sich und bewegen sich unterschiedlich schnell durch die Säule, je nach Affinität der stationären Phase mit diesen Molekülen. Das aus dem GC-MS-Verfahren hervorgehende Fragmentierungsmuster (Fingerprint) kann repräsentativ für spezifische komplexe Gemische sein (z. B. Erdölfractionen) oder aber die Indikatoren des Gemischs hervorheben. Die Gaschromatografie kann jedoch bei der Trennung und der Identifizierung von Verbindungen an Grenzen stossen.

Gaschromatografen gehören zur Standardausrüstung der gewerblichen Labors und die GC-Fragmentierungsmuster werden bereits von Fachleuten für belastete Standorte verwendet, um die AltIV-Untersuchungen zu vertiefen.

Zweidimensionale Gaschromatografie

Seit Beginn der 1990er-Jahre (Liu and Phillips, 1991) werden Verfahren der zweidimensionalen Gaschromatografie entwickelt und eingesetzt, um komplexe Gemische zu analysieren. Diese Verfahren haben ein höheres Auftrennungspotenzial als eine einfache Gaschromatografie und nutzen zwei miteinander verbundene chromatografische Säulen. Mit einem thermischen Modulator werden die Fraktionen der ersten Säule in die zweite übertragen. Dieser Vorgang wird wiederholt, sodass die Verbindungen der Probe zwei verschiedenen Trennungsvorgängen unterzogen werden und so die Auflösung und die Sensibilität der GC-Technik steigern (**Abbildung 30**).

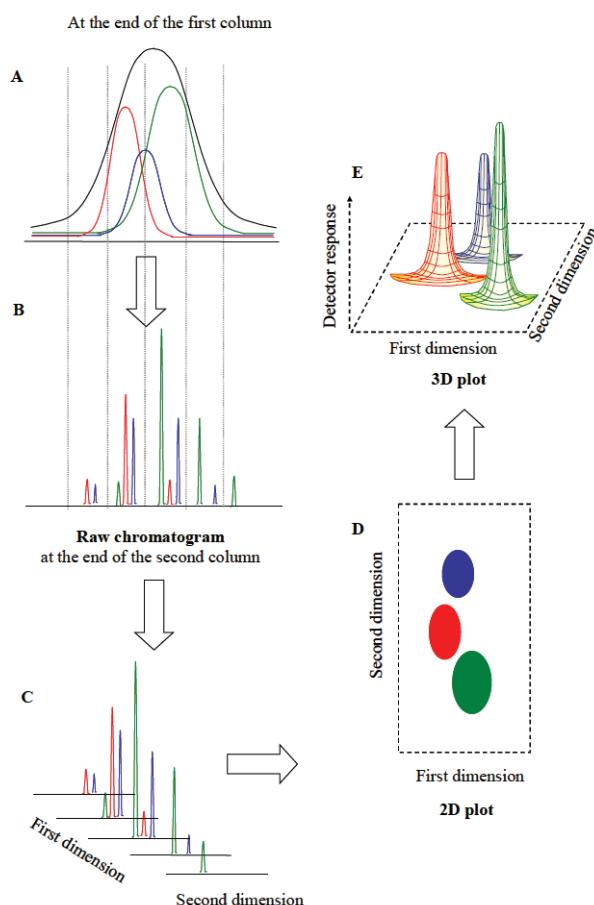


Abbildung 30 Schematische Darstellung der verschiedenen Schritte der Auftrennung von Verbindungen durch eine zweidimensionale Gaschromatografie (2xGC). (A) Auftrennung in der ersten Säule, (B) Auftrennung in der zweiten Säule, (C) Visualisierung des Chromatogramms in Schichten je nach Modulationsperiode, (D) und (E) 2-

D- und 3-D-Darstellung des Chromatogramms, wobei x für die Retentionszeit in der ersten Säule, y für die Retentionszeit in der zweiten Säule und z für die Antwort des Detektors stehen. Nach (Kallio, 2008).

Die Analyse derselben Gasprobe, die aus einem Gemisch von rund 100 Komponenten besteht und die einmal per GC und einmal per 2×GC erfolgt, erlaubt es, den im 2×GC-Verfahren gewonnenen Auflösungsvorsprung aufzuzeigen: Die Stoffe, die den 14 «Spitzen» des GC-Fragmentierungsmusters entsprechen, können dank der zweiten Dimension des 2×GC (vertikal auf den 2×GC-Chromatogrammen) aufgetrennt werden (**Abbildung 31**) (Vial et al., 2016).

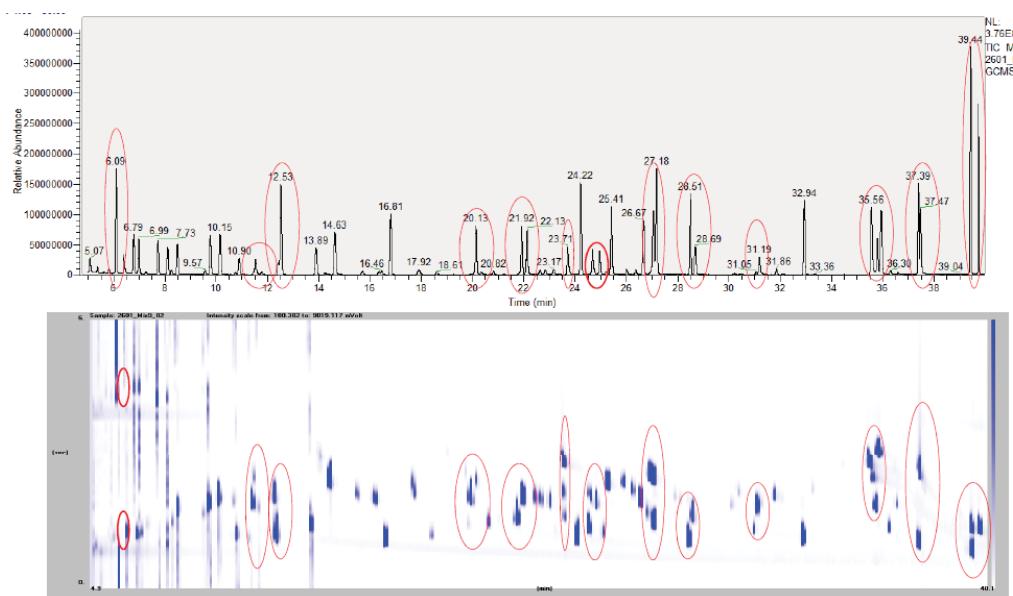


Abbildung 31 GC- (oben) und 2×GC-Chromatogramme (unten) derselben Gasprobe. Von 18 Spitzen des GC-Fragmentierungsmusters können 14 mit der zweiten Dimension des 2×GC (in der Abbildung rot hervorgehoben) fragmentiert werden. Nach (Vial et al., 2016).

Die 2×GC-Chromatografen finden sich heutzutage am häufigsten in Universitätslaboren. Ihre Verwendung dürfte sich mit dem technischen Fortschritt und mit sinkenden Kosten ausweiten.

3.3.4.3. Versuch und Illustration

GC- und 2×GC-Analysen wurden an Wasserproben aus der Quelle Le Betteraz und von belasteten Standorten im Einzugsgebiet der Quelle anlässlich der verschiedenen Feldkampagnen für das Projekt Chlorokarst durchgeführt. Wegen Zwischenfällen bei der Analyse steht jedoch leider kein Gesamtdatensatz mit synchronen und homogenen Ergebnissen zur Verfügung:

- Von der Quelle Le Betteraz existiert nur eine vom Labor ABL Analytics durchgeführte GC-Analyse der am 18. August 2014 (**Abbildung 32**) entnommenen Probe.
- Von den belasteten Standorten A und B im Einzugsgebiet wurden im April 2016 entnommene Proben vom Unternehmen SepSolve Analytical im 2×GC-Verfahren analysiert (**Abbildung 33**).

Ergebnisse der GC

Das Chromatogramm der Wasserprobe aus der Quelle Le Betteraz weist PER und TRI in Konzentrationen nach, die ähnlich sind wie die mit dem automatischen Probenehmer im Zeitraum Juli–September 2014 gemessenen (vgl. Graph [oben] in **Abbildung 16**). Das GC-Fragmentierungsmuster zeigt an, dass weitere Halogenverbindungen in erheblichen Konzentrationen vorliegen (Fluorbenzol, 1-Brom-3-fluorbenzol, 1,4-Dichlorbenzol), die als Indikator für die Verschmutzung im Einzugsgebiet dienen könnten (**Abbildung 32**).

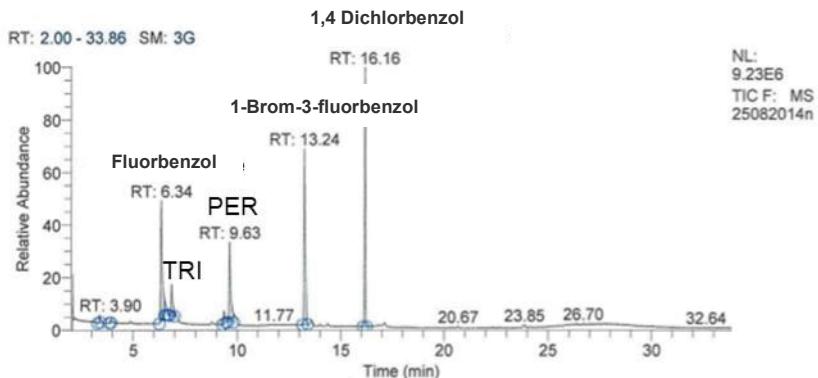


Abbildung 32 GC-Chromatogramm einer am 18. August 2014 an der Quelle Le Betteraz entnommenen Wasserprobe. Festgestellt wurden TRI ($4,7 \mu\text{g/l}$), PER ($11,8 \mu\text{g/l}$), Fluorbenzol ($17,4 \mu\text{g/l}$), 1-Brom-3-fluorbenzol ($20 \mu\text{g/l}$) und 1,4-Dichlorbenzol. Analyse durch ABL Analytics.

Ergebnisse der 2xGC

Die 2xGC-Fragmentierungsmuster der in den Bohrlöchern F2 und F3 am Standort B entnommenen Proben (Abbildung 33) zeigen, dass andere organische Verbindungen als PER und TRI vorhanden sind, wovon einige Stabilisatoren oder Verunreinigungen der ursprünglichen Lösungsmittel sein könnten, wie Methylchlorid oder 2,4-Di-tert-butylphenol. Die Stoffkonzentrationen sind deutlich höher an der Entnahmestelle F2 als an der Stelle F3, was mit den CKW-Konzentrationen übereinstimmt, die mit herkömmlichen Analyseverfahren im Rahmen der AltIV-Untersuchungen am Standort gemessen wurden.

In den beiden Proben von Standort B wurde Dichlorbenzol festgestellt, während per GC an der Quelle Le Betteraz 1,4-Dichlorbenzol entdeckt wurde.

Die 2xGC-Fragmentierungsmuster der belasteten Standorte im Einzugsgebiet Le Betteraz weisen also mehr Stoffe nach als die GC-Muster an der Quelle Le Betteraz. Daraus lässt sich nicht folgern, dass die 2xGC-Muster den Nachweis von mehr Stoffen zulassen als die GC-Muster, weil die Entnahmen nicht gleichzeitig erfolgt sind und keine Fragmentierungsmuster der beiden GC-Verfahren für dieselbe Probe vorhanden sind. Dass mit dem 2xGC-Verfahren mehr Stoffe festgestellt wurden, kann schlicht daher kommen, dass die Gewässer an den belasteten Standorten mehr Stoffe enthalten als an der Quelle Le Betteraz. Es ist auch schwierig, daraus zu schliessen, dass es eine Verbindung zwischen den Standorten und der Quelle gibt, obwohl identische Stoffe in den beiden Fragmentierungsmustern gefunden wurden.

Für eine genauere Interpretation müssten Analysen von Proben vorhanden sein, die während derselben Feldkampagne entnommen wurden.

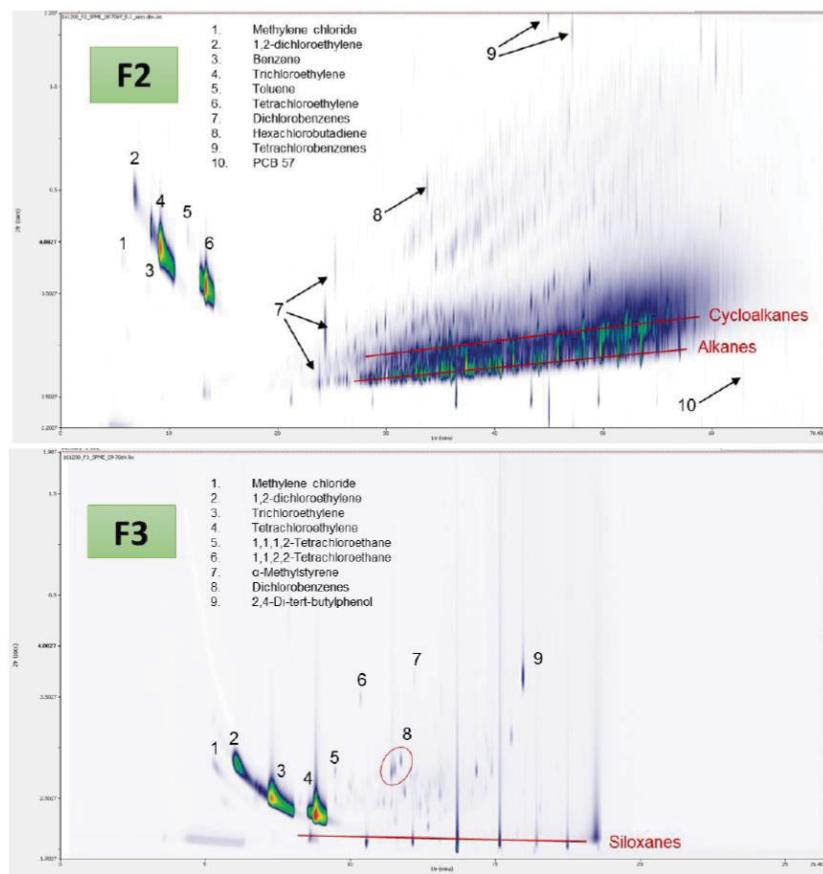


Abbildung 33 2×GC-Chromatogramme von zwei Wasserproben, die am 22. April 2016 in den Bohrlöchern F2 und F3 am Standort B des Einzugsgebiets Le Betteraz entnommen wurden. Analysen durchgeführt durch SepSolve Analytical auf Anfrage der Universität Glasgow für das Projekt Chlorokarst.

3.3.5. Isotopensignaturen

3.3.5.1. Vorstellung

Verbindungsspezifische Isotopenanalysen (Compound-Specific Isotope Analysis – CSIA) werden seit mehreren Jahren zur Beurteilung organischer Stoffe eingesetzt, insbesondere für chlorierte Kohlenwasserstoffe im Rahmen der Untersuchungen belasteter Standorte. Die heutige Entwicklung der Analyseinstrumente lässt eine genaue Messung schwacher Schwankungen der Häufigkeit bei stabilen Isotopen von Verbindungen zu. Empfehlungen für bewährte Praktiken und für Verfahren zur Qualitäts sicherung wurden in mehreren Ländern eingeführt, um den Einsatz solcher Techniken im Betrieb zu erleichtern (ADEME, 2013; Hunkeler et al., 2009). Diese Art der Analyse wird momentan mehrheitlich von Universitätslaboren durchgeführt (z. B. CHYN), aber es gibt auch einige gewerbliche Labore, die sie anbieten (z. B. Isodetect in Deutschland).

Bei diesen Analysen wird die relative Häufigkeit von zwei stabilen Isotopen⁹ eines Elements des untersuchten Stoffs gemessen, die in einem Verhältnis zu einer internationalen Norm ausgedrückt wird. Das Isotopenverhältnis von Kohlenstoff im Stoff wird z. B. durch folgendes Verhältnis definiert:

$$\delta^{13}C [\text{‰}] = \left[\frac{R_{\text{sample}} - R_{\text{std}}}{R_{\text{std}}} \right]$$

Dabei stellen R_{sample} und R_{std} jeweils die Verhältnisse $\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}$ der Probe und der internationalen Norm dar:

Ein Wert $\delta^{13}\text{C}$ von -30 ‰ bedeutet, dass das Verhältnis der Probe um 30 ‰ kleiner ist als bei der Norm.

Die für die chlorierten Kohlenwasserstoffe verwendeten Isotopenverhältnisse sind diejenigen für Kohlenstoff $\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}$ sowie neuerdings von Chlor $\frac{^{37}\text{Cl}}{^{35}\text{Cl}}$ und Wasserstoff $\frac{^2\text{H}}{^1\text{H}}$.

Diese Analysen haben zwei Hauptanwendungen:

- Sie helfen, die **Herde oder den Ursprung einer Verschmutzung** festzustellen. Das Isotopenverhältnis der Ursprungsstoffe ist spezifisch für das Herstellungsverfahren der Lösungsmittel und der vom Hersteller verwendeten Rohstoffe, sodass eine «Isotopensignatur» die chlorierten Kohlenwasserstoffe, die an einem Standort verschüttet wurden, kennzeichnen kann,
- Sie dienen auch dazu, zu bestimmen, ob bei den **Schadstoffen Abbauprozesse** im Gang sind, und liefern quantitative Angaben zur Art, zum Umfang und zur Geschwindigkeit der Abbauwege. Der Abbau von Chlorverbindungen wird von Veränderungen des Isotopenverhältnisses begleitet, da die Reaktionen vorzugsweise mit den leichten Isotopen erfolgen, die schwächeren Molekularverbindungen aufweisen (vgl. z. B. (Aelion et al., 2010)).

Die Bestimmung einer Isotopensignatur für jeden einzelnen belasteten Standort im Karsteinzugsgebiet ist ein weiteres Hilfsmittel, den Beitrag eines belasteten Standorts zur Verschmutzung einer Austrittsstelle nachzuweisen. Die Interpretation der Ergebnisse ist jedoch heikel. Denn die Isotopenverhältnisse, die an alten Industriestandorten oder Deponien gemessen werden können, hängen sowohl von der Signatur der Ausgangsstoffe ab als auch von den Auswirkungen der biotischen und abiotischen Abbau prozesse im zeitlichen Verlauf. Die an den Austritten gemessenen Isotopenverhältnisse sind zudem charakteristisch für die verschiedenen Einträge von gelösten und kolloidalen Stoffen im Einzugsgebiet und nähern sich daher einem «Mittelwert» der Isotopenverhältnisse der verschiedenen Beiträge, gewichtet nach der relativen Bedeutung der Beiträge hinsichtlich Konzentrationen und Schüttung. Diese Abbauprozesse der Stoffe auf dem Weg vom Schadstoffherd zu den Austritten sowie die starke

⁹ Die Isotopen eines chemischen Elements unterscheiden sich durch die Anzahl in ihrem Kern vorhandenen Neutronen (Kohlenstoff hat z. B. zwei stabile Isotope, die sechs [^{12}C] oder sieben [^{13}C] Neutronen enthalten).

Verdünnung und die grossen Konzentrationsschwankungen der Schadstoffe, die an den Austritten beobachtet werden, erschweren die Interpretation zusätzlich.

3.3.5.2. Versuch und Illustration

Die Bedeutung der Isotopenanalysen wurde im Rahmen des Projekts Chlorokarst im Einzugsgebiet Le Betteraz (JU) untersucht (vgl. Kap. 3.2.1 und 3.3.1.2 für weitere Angaben zum Einzugsgebiet und zu den durchgeföhrten Versuchen). Wasserproben wurden an der Quelle Le Betteraz sowie in piezometrischen Bohrungen an zwei alten Industriestandorten (A und B) entnommen, für die in den Untersuchungen nach AltIV eine starke Grundwasserbelastung mit CKW nachgewiesen worden war. Ein am 11. Dezember 2015 durchgeföhrter Markierversuch konnte keine hydraulische Verbindung zwischen dem Standort B und der Quelle Le Betteraz nachweisen, obwohl die Verbindung wegen der hydrogeologischen Verhältnisse plausibel war (vgl. **Abbildung 22**). Die Verbindung zwischen Standort A und der Quelle Le Betteraz ist aus hydrogeologischer Sicht wahrscheinlich (kein Markierversuch), müsste aber eine sehr lange Verweilzeit und eine sehr starke Verdünnung aufweisen.

Die Konzentrationen von PER, TRI, cis- und trans-Dichlorethylen (cDCE und tDCE) sowie Vinylchlorid (VC) wurden per GC-qMS im CHYN-Labor untersucht. Die Isotopenanalysen wurden von der Isodetect GmbH per GC-C-IRMS¹⁰ für die Isotopenverhältnisse von Kohlenstoff (Labor in Leipzig) und per GC-IRMS für die Isotopenverhältnisse von Chlor (Labor in München) durchgeföhrte. Die Proben wurden am 23. Oktober 2015 in je drei Bohrungen an den beiden belasteten Standorten entnommen (E14–E19 am Standort A, F1–F3 am Standort B), die wegen ihrer hohen CKW-Konzentrationen ausgewählt worden waren. Ziel war es, Proben zu erhalten, deren Isotopensignatur möglichst nah an derjenigen der Ausgangsstoffe ist. Die Ergebnisse werden in **Tabelle 10** veranschaulicht.

Tabelle 10 CKW-Konzentrationen und Isotopenverhältnisse, die in den am 23. Oktober 2015 entnommenen Wasserproben der Standorte A (Bohrungen E14 bis E19) und B (Bohrungen F1 bis F3) sowie an der Quelle Le Betteraz gemessen wurden.

	PER			TRI			cDCE		tDCE		VC	Isotopenbilanz
	[]	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{37}\text{Cl}$	[]	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{37}\text{Cl}$	[]	$\delta^{13}\text{C}$	[]	$\delta^{13}\text{C}$	[]	$\delta^{13}\text{C}$
	$\mu\text{g/l}$	\textperthousand	\textperthousand	$\mu\text{g/l}$	\textperthousand	\textperthousand	$\mu\text{g/l}$	\textperthousand	$\mu\text{g/l}$	\textperthousand	$\mu\text{g/l}$	\textperthousand
E14	1990	-22.5 ± 0.0	0.35 ± 0.03	1600	-29.7 ± 0.5	1.09 ± 0	710	-28.2 ± 0.0	n.a.	n.d.	b.d.l.	-26.6 ± 0.6
E17	50	-22.9 ± 0.2	0.38 ± 0.50 ^a	500	-28.6 ± 0.0	n.d.	50	-27.8 ± 0.1	n.a.	n.d.	b.d.l.	-28.1 ± 0.3
E19	1580	-22.5 ± 0.5	-0.91 ± 0.18	7090	-33.7 ± 0.5	n.d.	1940	-36.3 ± 0.3	n.a.	n.d.	b.d.l.	-33.0 ± 0.8
F1	118900	-23.1 ± 0.0	-0.09 ± 0.04	297600	-32.4 ± 0.2	0.27 ± 0.02	40400	-28 ± 0.2	n.a.	n.d.	b.d.l.	-29.9 ± 0.6
F2	94340	-23.7 ± 0.0	0.05 ± 0.09	218060	-33.1 ± 0.5	0.37 ± 0.08	1340	-31.1 ± 0.1	60	-26.6 ± 0.6	b.d.l.	-30.7 ± 0.7
F3	80520	-24.2 ± 0.1	0.05 ± 0.06	96080	-33.1 ± 0.0	0.12 ± 0.11	9160	-29.2 ± 0.0	n.a.	n.d.	b.d.l.	-29.5 ± 0.5
Betteraz	19	-22.7 ± 0.4	0.35 ± 0.06	3	n.d.	1.01 ± 0.53	b.q.l.	n.d.	n.a.	n.d.	b.d.l.	-22.7 ± 0.8

a: Ergebnis einer einzigen Messung: eine konservative Unsicherheit von 0,50 wird verwendet; n.d.: nicht nachgewiesen; n.a.: nicht analysiert; b.q.l.: unter der Bestimmungsgrenze; b.d.l.: unter der Nachweisgrenze; die Unsicherheit bei der Isotopenbilanz wurde anhand der Fehlerpropagationsmethode berechnet (Reddy, CM et al., 2002).

¹⁰ Gaz Chromatography – Isotope-Ratio Mass Spectrometry.

Isotopenverhältnis von Kohlenstoff im ursprünglichen PER:

Das Isotopenverhältnis von PER im ursprünglich ausgelaufenen Produkt kann anhand der gegenwärtig im PER und in seinen Abbauprodukten gemessenen Isotopenverhältnisse geschätzt werden sowie anhand der Konzentrationen der verschiedenen Stoffe, indem die Isotopenbilanz von Kohlenstoff mit folgender Formel berechnet wird:

$$\delta^{13}C_{balance} = \frac{[PER] \cdot \delta^{13}C_{PER} + [TRI] \cdot \delta^{13}C_{TRI} + [cDCE] \cdot \delta^{13}C_{cDCE} + [CV] \cdot \delta^{13}C_{CV}}{[PER] + [TRI] + [cDCE] + [CV]}$$

Dabei bezeichnet $[X]$ die molare Konzentration an Verbindung X der Serie der Chlorehene und $\delta^{13}C_X$ das Isotopenverhältnis von Kohlenstoff der Verbindung X

Die Isotopenbilanz nähert sich dem ursprünglichen Isotopenverhältnis von Kohlenstoff unter verschiedenen Hypothesen, darunter diejenige, bei der angenommen wird, dass sämtliche Metaboliten gemessen wurden (verlustfrei) (Morrison and Murphy, 2013).

Am Standort B (vgl. Graph (1) in **Abbildung 34**) läge die ursprüngliche Isotopensignatur von Kohlenstoff im PER folglich **bei $-30,0 \pm 0,6\text{\textperthousand}$** , wenn der Mittelwert der Isotopenbilanzen genommen wird, die für die drei am Standort entnommenen Wasserproben (F1 bis F3) berechnet wurden. Die Isotopenbilanzen der drei Proben unterscheiden sich nur wenig. Sie liegen nämlich zwischen $-30,7 \pm 0,7\text{\textperthousand}$ und $-29,5 \pm 0,5\text{\textperthousand}$. Das lässt vermuten, dass die drei beprobten Stellen Lösungsmittel aufweisen, die aus demselben ursprünglichen Verschmutzungsherd stammen. Das ursprüngliche Isotopenverhältnis von Kohlenstoff im PER weist mehr leichte Kohlenstoffe auf als dasjenige des PER in seinem heutigen Zustand (vgl. *Isotopenverhältnis von Kohlenstoff im momentanen PER* weiter unten), was mit dem zeitlichen Verlauf des Lösungsmittels unter Berücksichtigung des Abbaueffekts übereinstimmt.

Am Standort A würde die ursprüngliche Isotopensignatur von Kohlenstoff im PER **$-33,0 \pm 0,8\text{\textperthousand}$** betragen, wenn als Schätzwert die Isotopenbilanz der Probenahmestelle E19 verwendet wird. Im Gegensatz zu Standort B unterscheiden sich die an den drei Probenahmestellen des Standorts A berechneten Isotopenbilanzen effektiv signifikant und betragen $33,0 \pm 0,8\text{\textperthousand}$ für E19, $-28,1 \pm 0,2\text{\textperthousand}$ für E17 und $-26,6 \pm 0,6\text{\textperthousand}$ für E14. Diese Differenzen lassen sich nur schwer durch den Einsatz von chlorierten Lösungsmitteln aus verschiedenen Quellen erklären, da die Distanzen zwischen den Probenahmestellen sehr gering sind und die Fabrik klein ist. Sie können hingegen aus einem unterschiedlichen Fortschreiten des Abbauprozesses an den drei Stellen stammen, mit einem Abbau zu Metaboliten, die nicht gemessen wurden (z. B. Ethen oder CO₂). Die Isotopenbilanz der Stelle E19 würde in dem Fall der Situation entsprechen, in der der Abbauprozess am wenigsten weit fortgeschritten ist und die der ursprünglichen Isotopensignatur des PER am nächsten ist. Das geschätzte ursprüngliche Isotopenverhältnis von Kohlenstoff im PER ($-33,0 \pm 0,8\text{\textperthousand}$) weist mehr leichte Kohlenstoffe auf als dasjenige des PER in seinem momentanen Zustand ($-22,5 \pm 0,5\text{\textperthousand}$), was mit dem zeitlichen Abbau des Lösungsmittels übereinstimmt.

Die an den zwei belasteten Standorten ursprünglich eingesetzten chlorierten Lösungsmittel lassen sich anscheinend also durch ihre C-Isotopensignatur unterscheiden.

Die Isotopensignatur dieser beiden Standorte unterscheidet sich von denen an rund zehn anderen belasteten Standorten in der Schweiz, wie eine Forschungsarbeit zeigt, welche die Variabilität der Isotopensignatur von PER, das in der Schweiz als Lösungsmittel eingesetzt wurde, beschreiben sollte (Badin et al., 2015). Im Grundwasser wurden Signaturen von **$-26,0$ bis $-23,7\text{\textperthousand}$** für Kohlenstoff (zwischen $-0,5$ und $0,6\text{\textperthousand}$ für Chlor) nachgewiesen, was belegt, dass ein grösserer Anteil an schweren Kohlenstoffen vorhanden ist als an den Standorten A und B im Einzugsgebiet Le Betteraz.

Isotopenverhältnis von Kohlenstoff im momentanen PER:

Die momentanen Kohlenstoff-Isotopenverhältnisse im PER zeigen Werte von $-22,9 \pm 0,2$ bis $-22,5 \pm 0,5 \text{ ‰}$ am Standort A, von $-24,2 \pm 0,1$ bis $-23,1 \pm 0,0 \text{ ‰}$ am Standort B und von $-22,7 \pm 0,4 \text{ ‰}$ an der Quelle Le Betteraz (vgl. Graph (2) in Abbildung 34). Die $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse sind an der Quelle Le Betteraz also grösser als am Standort B und gleich oder leicht schwächer in zwei der drei am Standort A entnommenen Proben. Doch die $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse sind grösser (weniger negativ), je mehr schwere Kohlenstoffe das PER enthält (grösserer Anteil an ^{13}C im Vergleich zu ^{12}C), was beobachtet werden kann, wenn ein PER-Abbau stattgefunden hat:

- Das Isotopenverhältnis von Kohlenstoff im PER an der Quelle Le Betteraz widerspiegelt die Mischung von verschiedenen Wassern, die PER enthalten und die unterschiedliche Signaturen aufweisen, weil der Abbauprozess unterschiedlich weit fortgeschritten ist, sowie verschiedene Ausgangssignaturen.
- Das Isotopenverhältnis des Kohlenstoffs im PER an den belasteten Standorten A und B ist repräsentativ für deren momentanen Abbaugrad an den Standorten. Das PER am Standort B weist einen grösseren Anteil an leichten Kohlenstoffen auf als in der Quelle Le Betteraz, was auf einen geringeren Abbau am Standort B hinweist. Das PER aus Standort B kann sich hingegen auf seinem Weg zur Quelle Le Betteraz abbauen und dann schwerere Kohlenstoffe anreichern: **Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass das an der Quelle festgestellte PER teilweise vom Standort B stammt.**
- Die in zwei Proben von Standort A festgestellte PER-Isotopensignatur zeugt von einem grösseren Anteil an schweren Kohlenstoffen, also von einem Abbaugrad, der gleich weit oder leicht weiter fortgeschritten ist am Standort A als in der Quelle Le Betteraz. **Diese Situation macht es wenig wahrscheinlich, dass Standort A einen Beitrag zur Verschmutzung der Quelle Le Betteraz leistet**, ausser es liege eine Mischung mit Wasser vor, in dem das PER nur einen sehr geringen Abbaustand aufweist und folglich sehr reich an leichten Kohlenstoffen ist (stark negatives $\delta^{13}\text{C}$). Falls also ein Beitrag von Standort A vorliegt, **kann er keinesfalls allein zur PER-Belastung der Quelle Le Betteraz beitragen**.
- **Die momentanen Kohlenstoff-Isotopenverhältnisse des PER unterscheiden sich an den Standorten A und B signifikant** und liefern so «distinkte» Elemente für die Verschmutzung der beiden Standorte, trotz des Abbaus der ursprünglichen Produkte seit ihrer Freisetzung im Untergrund.

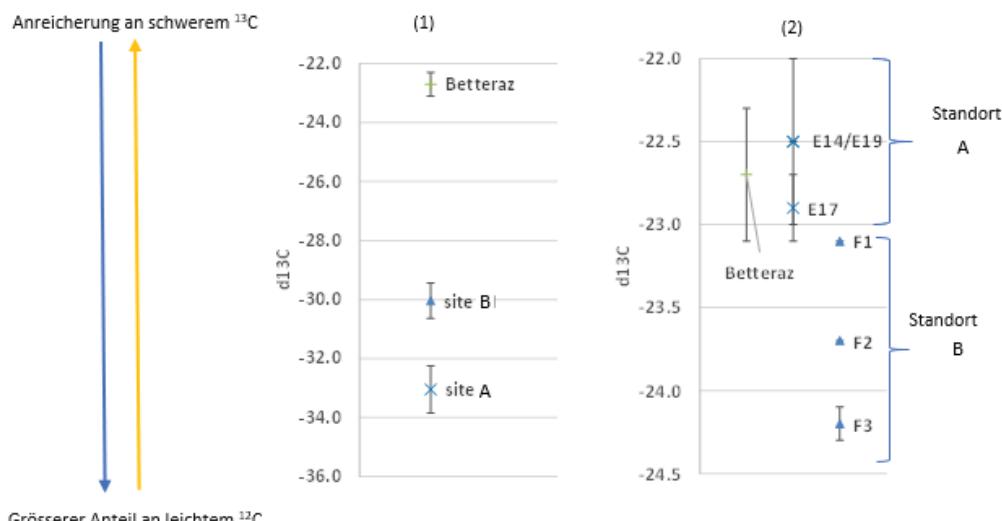


Abbildung 34 C-Isotopenverhältnis des PER an den belasteten Standorten A und B und an der Quelle Le Betteraz (Analysen vom 23. Oktober 2015): (1) Schätzung der Isotopenverhältnisse des PER, das ursprünglich an den belasteten Standorten freigesetzt wurde, berechnet anhand der Isotopenbilanz des C und verglichen mit der Isotopenbilanz an der Quelle Le Betteraz, (2) Isotopenverhältnisse des PER, gemessen in den Proben. Hinweis: Die Skalen der Graphen (1) und (2) sind unterschiedlich.

Isotopenverhältnis von Chlor im momentanen PER:

Das Chlor-Isotopenverhältnis im PER und in seinen Metaboliten liefert zusätzliche Angaben zu den Bedingungen für den Abbau der CKW (**Tabelle 10**).

So wird beobachtet, dass das an der Stelle E14 vorhandene TRI (keine Daten an den Stellen E17 und E19) am Standort A mit schwerem Cl angereichert ist im Vergleich zum PER, welches das Ausgangsprodukt darstellt ($\delta^{37}\text{Cl}_{\text{PER}} > \delta^{37}\text{Cl}_{\text{TRI}}$). Dies zeigt, dass ein bedeutender Anteil an TRI zu cDCE abgebaut wird. Diese Interpretation stimmt mit den in den gemessenen molaren Anteilen von PER (7 bis 40 %), TRI (40 bis 80 %) und cDCE überein (**Abbildung 35**). Diese signifikanten Unterschiede zwischen den Kohlenstoff-Isotopenbilanzen weisen zudem darauf hin, dass die drei beprobten Stellen am Standort sich punkto Abbaufortschritt unterscheiden. Bei E14 scheint der Abbau am weitesten fortgeschritten zu sein, dann folgt E17 und schliesslich E19, bei der sich der Zustand am wenigsten vom Zustand des ursprünglich freigesetzten Produkts abhebt.

Die Cl-Isotopenverhältnisse von PER und TRI sind in den Proben F1 bis F3 von Standort B sehr ähnlich. Die nahen $\delta^{37}\text{Cl}$ -Werte von PER und TRI deuten an, dass nur ein geringer Anteil des aus dem PER hervorgegangenen TRI zu cDCE abgebaut wird. Diese Interpretation stimmt mit den in den gemessenen molaren Anteilen von PER (21 bis 40 %), TRI (60 bis 70%) und cDCE überein (**Abbildung 35**). Weiter deuten die geringen Unterschiede der Kohlenstoff-Isotopenbilanzen darauf hin, dass die drei beprobten Stellen am Standort einen ähnlichen Abbaufortschritt aufweisen.

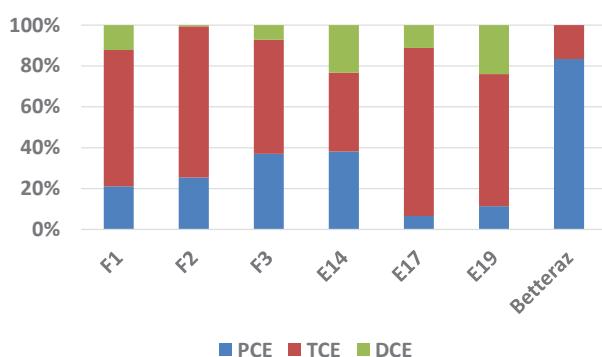


Abbildung 35 Gemessene Chlorethen-Molanteile an den belasteten Standorten A und B und an der Quelle Le Betteraz am 23. Oktober 2015. PCE: Perchlorethylen; TCE: Trichlorethylen; DCE: Dichlorethylen.

Im besonderen Fall des Einzugsgebiets Le Betteraz und basierend auf den Versuchen, die im Rahmen des Projekts Chlorokarst durchgeführt wurden, liefern die Isotopenanalysen zusätzliche Informationen, um die Beiträge der beiden belasteten Standorte im Einzugsgebiet zu unterscheiden, sowie weitere Angaben zu den Mechanismen der natürlichen Abschwächung der Chlorverbindungen. Sie erlauben es, ohne den Beitrag der Standorte zur Verschmutzung der Quelle Le Betteraz formell zu belegen, die Gültigkeit gewisser Hypothesen zu den Verbindungen zwischen Standorten und Austritten zu festigen, weil sie mit anderen Untersuchungsergebnissen kombiniert werden.

3.3.6. Hydrogeologische Modelle

3.3.6.1. Modelltypen

Ein hydrogeologisches Modell ist eine vereinfachte Darstellung, die eine qualitative oder quantitative Beschreibung eines Grundwasserleitersystems erlaubt. In diesem Bericht wird nicht auf die Details aller bestehenden Verfahren eingegangen. Für weitere Angaben wird auf den zusammenfassenden Artikel von Hartmann et al. (2014) verwiesen.

Die hydrogeologischen Modelle werden in drei Typen unterteilt:

- Konzeptionelle Modelle;
- Globale Modelle (oder Reservoirmodelle);
- Räumlich verteilte Modelle.

Die **konzeptionellen Modelle** basieren auf der Analyse sämtlicher bestehenden Daten und stellen das hydrogeologische System mithilfe von Text oder Funktionsschemen dar. Diese Modelle sind äusserst wichtig, da sie eine Zusammenstellung der vorhandenen Kenntnisse eines hydrogeologischen Systems ermöglichen. **Abbildung 2** dieses Berichts zeigt etwa ein konzeptionelles Modell für das Verhalten der chlorierten Lösungsmittel in einem Karstgebiet. Die konzeptionellen Modelle dienen dazu, die Funktionsweise des Grundwasserleiters, dessen Umfang und dessen Gesamtbilanz zu beschreiben, und werden als Grundlage für die Erstellung aller anderen quantitativen Modelle (globale und räumlich verteilte Modelle) verwendet.

Die Karsys-Methode (Jeannin et al., 2013) schlägt ein systematisches Vorgehen vor, das die Erstellung eines solchen konzeptionellen Modells für Karstgrundwasserleiter erlaubt. Bei dieser Methodik wird die geologische 3-D-Modellierung angewandt, die in Kapitel 3.3.1 vorgestellt wurde, und um eine systematische hydrogeologische Argumentation ergänzt (**Abbildung 36**).

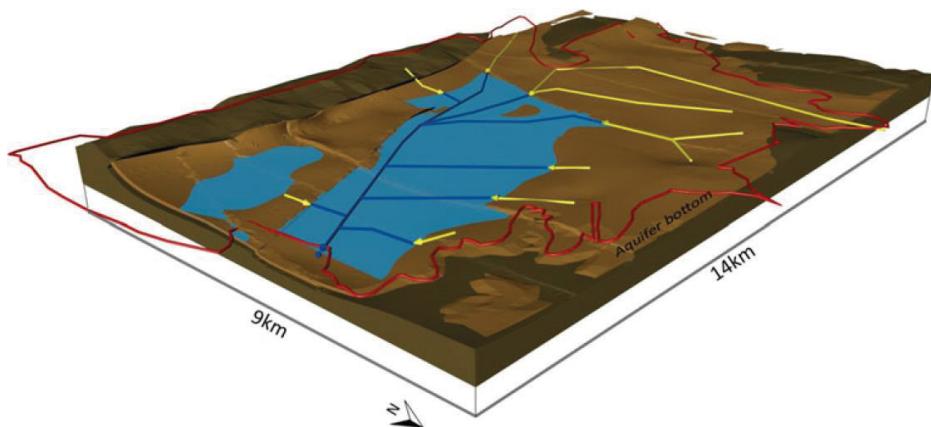


Abbildung 36 Beispiel eines konzeptionellen Modells nach der Anwendung der Karsys-Methode in der Region Ajoie. Das gesättigte Volumen wird in Blau dargestellt. Die Ausdehnung des Einzugsgebiets (rot) und die möglichen oder beobachteten Wasserläufe können anhand der strukturellen und hydrogeologischen Interpretation eingezeichnet werden (Jeannin et al., 2013).

Die **globalen Modelle** erachten das hydrogeologische System als komplex und beschränken sich daher auf die Beschreibung der Beziehung zwischen den Eingängen (z. B. Niederschläge oder chemische Einträge) und den Ausgängen des Systems (z. B. Quellschüttung oder die Konzentrationschwankungen eines Schadstoffs).

Um diese Beziehungen zu modellieren, wird die detaillierte Geometrie des Systems nicht berücksichtigt. Das System wird hingegen mithilfe der globalen mathematischen Verhältnisse beschrieben, die eine Vorhersage des Ausgangs erlauben, wenn der Eingang zum System bekannt ist. Diese mathematischen

Verhältnisse können eine Serie von Reservoirs darstellen: Für jedes Reservoir erlaubt es eine Bilanzgleichung, die Speicherung der Wassermasse oder des gelösten Stoffs sicherzustellen. Die Entleerungsgeschwindigkeit der Reservoirs wird mit einfachen Gleichungen (z. B. Entleerung nach einer Exponentialverteilung) und anhand weniger Parameter überprüft. Der Aufbau des Modells entspricht der Anzahl, der Art der Reservoirs sowie der Weise, wie die Reservoirs verbunden sind (**Abbildung 37**). Die mathematischen Verhältnisse können – wie neuronale Netze – abstrakter sein und nur zur Darstellung der Beziehung zwischen Eingang und Ausgang des Systems verwendet werden. Die globalen Modelle werden häufig eingesetzt, da sie mehrere Vorteile aufweisen: Es handelt sich um einfache Modelle, die rasch erstellt werden können. Nur Eingang und Ausgang des Systems müssen bekannt sein. Es können verschiedene Hypothesen überprüft werden, und sie erlauben ein umfassendes Verständnis der Funktionsweise eines Grundwasserleitersystems. Manchmal werden diese Modelle angewandt, um die Ressourcen zu verwalten und das Verhalten einer Quelle in Echtzeit vorauszusehen.

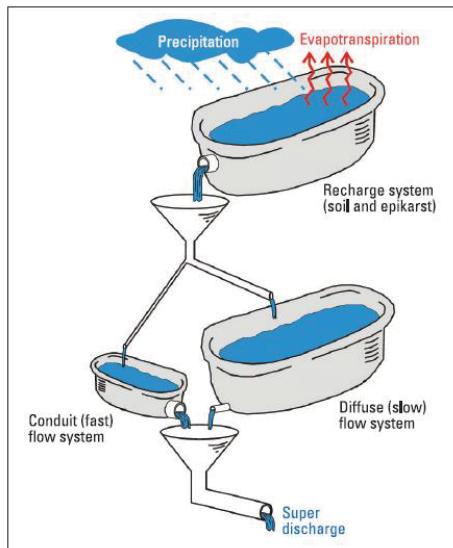


Abbildung 37 Konzeptschema eines Reservoirmodells (Butscher und Huggenberger, 2009).

Die **räumlich verteilten Modelle** sind am komplexesten. Sie basieren immer auf einem im Voraus erstellten konzeptionellen Modell. Es gibt viele Varianten dieser Modelle. Ihnen gemeinsam ist, dass sie alle auf der reellen Geometrie des Systems basieren (abgeleitet aus der geologischen 3-D-Modellierung, vgl. Kap. 3.3.1) und explizit, allerdings mehr oder weniger annähernd, die Abflüsse in die karbonatische Matrix und in die Karstwasserläufe darstellen. Die Unterschiede zwischen den Modellen zeigen sich in der Art der Darstellung der Umgebung (**Abbildung 38**) sowie in der Wahl der physikalischen Gesetze, die für die Darstellung der Abflüsse verwendet wurden. Weiter gibt es Unterschiede bei der Art der Diskretisierung des Raums und der digitalen Auflösung der physikalischen Gleichungen (Finite-Differenzen-Methoden, Finite-Elemente-Methoden usw.).

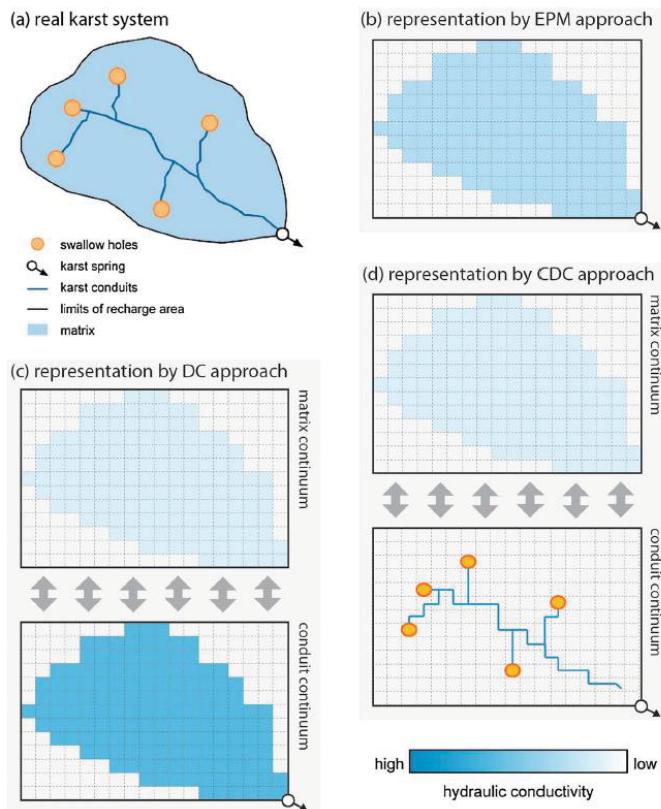


Abbildung 38 Arten von räumlich verteilten Modellen nach (Hartmann et al., 2014). (a) Konzeptionelle Darstellung eines Karstsystems. (b) EPM-Modell (äquivalent poröses Medium, EPM). (c) Doppelkontinuummodell (DC): Die Matrix wird durch ein Kontinuum und verkarstete Zonen werden durch ein weiteres Kontinuum dargestellt. Die beiden Medien haben unterschiedliche Eigenschaften, was eine Speicherung in der Matrix und einen raschen Abfluss in die verkarsteten Zonen ermöglicht. (d) Modell mit diskreten, zusammenhängenden Karstwasserläufen, kombiniert mit einer porösen Matrix (CDC, Combined Discrete and Continuum Approach). In diesem Modell werden die Karstwasserläufe explizit dargestellt.

Der wichtigste Vorteil der räumlich verteilten Modelle im Rahmen der Untersuchung der belasteten Standorte besteht darin, dass sie es erlauben, die möglichen Auswirkungen der verschiedenen Standorte auf die Konzentrationen an der Quelle räumlich zu berücksichtigen. So können verschiedene Szenarios simuliert werden, um zu untersuchen, wie eine Kontamination sich verdünnt und sich innerhalb des Einzugsgebiets ausbreitet. Diese Art der Untersuchung wird klassischerweise im Lockergestein eingesetzt und erlaubt es etwa, die relativen Einwirkungen verschiedener belasteter Standorte zu unterscheiden oder die relativen Beiträge dieser Standorte zur Verschmutzung einer Quelle zu schätzen. Auch kann die Plausibilität der Auswirkungen eines Standorts auf einen Ort im Modell überprüft werden. Doch die Anwendung solcher Ansätze in Karstgebieten ist noch heikel und problematisch, auch wenn kommerzielle (z. B. FEFLOW) oder Open-Source-Instrumente (z. B. MODFLOW CFP) die Durchführung solcher Berechnungen ermöglichen und seit rund zehn Jahren verfügbar sind.

Die erste Schwierigkeit besteht darin, dass die realistischsten Modelle, die eine Beschreibung diskreter Wasserläufe mit einer Matrix kombinieren, immer noch schwierig zu erstellen und zu handhaben sind. Die Gleichungen sind nicht linear. Es gibt viele Unbekannte, und die digitale Konvergenz des Modells, insbesondere zur Darstellung des Schadstofftransports im System, erfordert viel mehr Aufmerksamkeit als bei einem äquivalenten Modell im Lockergestein. Die Berechnungszeiten sind lang und es braucht grosse Kompetenz, um die Konvergenz der Modelle zu verwirklichen.

Ausserdem bedingen diese Modelle 3-D-Kenntnisse der Position der Karstwasserläufe. Aber diese sind häufig nur teilweise bekannt, da blos ein kleiner Teil der Wasserläufe erforschbar ist. Um diese fehlenden Informationen zu kompensieren, müssen besondere Modelle entwickelt werden, die es erlauben, die Geometrie der Wasserläufe basierend auf Hypothesen zu den Entstehungsprozessen der

Wasserläufe zu erstellen. In den letzten zehn Jahren wurden verschiedene Methoden entwickelt (siehe z. B. (Borghi et al., 2011; Hendrick and Renard, 2016; Jaquet et al., 2004; Pardo-Igúzquiza et al., 2012)). Diese Verfahren erlauben es, mehrere mögliche Geometrien zu erzeugen, die mit sämtlichen vorhandenen Daten übereinstimmen. Es handelt sich hierbei um stochastische Methoden. Dank dieser Gesamtheit der möglichen Geometrien können die Unsicherheit in Bezug auf die Geometrie des effektiven Netzes und die möglichen Auswirkungen dieser Unsicherheit auf die Prozesse des Abflusses und des Transports der gelösten Stoffe quantifiziert werden. Es gilt zu beachten, dass diese Methoden, auch wenn sie in konkreten Untersuchungen eingesetzt wurden (**Abbildung 39**), von ihren Autoren bisher hauptsächlich im Rahmen von Forschungsarbeiten verwendet wurden. Es ist momentan kein kommerzieller oder Open-Source-Quelltext verfügbar, um die Geometrie der Netze zu simulieren.

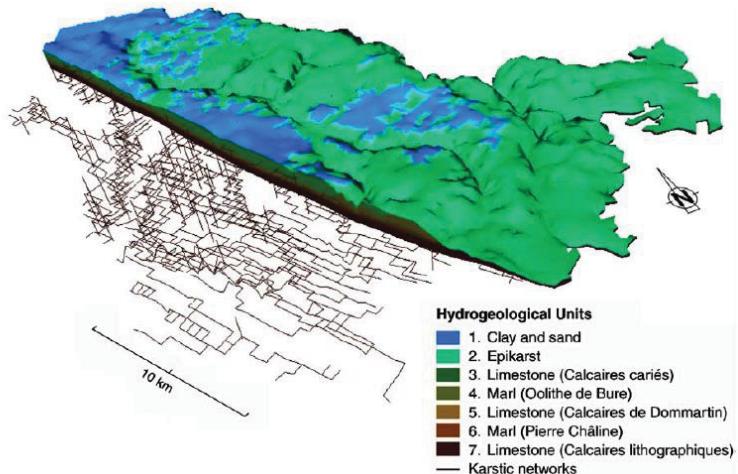


Abbildung 39 Beispiel eines Netzes von Karstwasserläufen, generiert in einem stochastischen Prozess, der die Entstehung eines Netzes simuliert (Jaquet et al., 2004).

Eine letzte Schwierigkeit, die zu erwähnen ist, besteht darin, dass die Integration der Daten von Piezometrie, Schüttung oder Konzentration in einem räumlich verteilten digitalen Modell bedingt, dass die Parameter festgelegt werden, ebenso die Geometrie der Wasserläufe, die diese Beobachtungen reproduzieren. Das inverse Problem (Kalibrierung des Modells) muss gelöst werden, bevor Prognosen angestellt werden können. Dieser Schritt ist ebenfalls Teil von Forschungsarbeiten, und die Verfahren zur Lösung dieser Frage sind noch auf einfache Fälle beschränkt (Beispiel in (Fischer et al., 2017)).

3.3.6.2. Tests und Illustrationen

Im Rahmen des Projekts Chlorokarst wurden ein Reservoirmodell für das Einzugsgebiet der Quelle Le Betteraz sowie ein räumlich verteiltes Modell für den Standort Col des Roches (Deponie Les Frêtes) getestet.

Für das **Reservoirmodell** wurden verschiedene Instrumente in Betracht gezogen und getestet. Einige Vorversuche wurden mithilfe der Programmierumgebung und -sprache Matlab durchgeführt, und zwar direkt mit einem Programm, das von J. B. Charlier (BRGM Montpellier) entwickelt worden war. Außerdem wurde die Software Aquasim¹¹ der EAWAG kurz evaluiert, die für diese Art Modell verwendet werden kann. Letztlich fiel der Entscheid zugunsten des KARSTMOD¹²-Quelltext, der von SNO Karst in Frankreich entwickelt wurde. KARSTMOD bietet den Vorteil, dass es vollumfänglich auf die Modellierung von Karstsystemen ausgelegt wurde. Die Benutzeroberfläche ist ziemlich intuitiv und vollständig dokumentiert. Für die Quelle Le Betteraz wurden verschiedene Reservoirmodelle erstellt und

¹¹ <http://www.eawag.ch/de/abteilung/siam/software>

¹² <http://www.sokarst.org/index.asp?menu=karstmod>

getestet. Das beste Modell (**Abbildung 37**) war eines, das ein Reservoir für die Schätzung der Speisung, ein Reservoir zur Darstellung des Matrixabflusses und ein Reservoir für die raschen Abflüsse in den Wasserläufen umfasste. Diese drei Bestandteile waren notwendig, um die in den Messungen sichtbaren Tendenzen zu reproduzieren. Ein wichtiger Punkt war die Notwendigkeit, das Matrixreservoir direkt mit dem Wasserlaufreservoir zu verbinden, um die Austauschprozesse zwischen diesen beiden Reservoirs darzustellen und die Kurven, die der Entleerung nach einem Hochwasserereignis entsprechen, korrekt zu simulieren. Es muss zudem eine sofortige Verbindung zwischen der Speisung und der Quellschüttung eingeschlossen werden, um die Schüttungen der beobachteten Hochwasserereignisse zu erreichen. Die anhand dieser Hypothesen simulierten Abflüsse reproduzieren die beobachteten allgemeinen Tendenzen ziemlich gut (**Abbildung 40**), auch wenn Abweichungen zwischen dem Modell und den Beobachtungen festgestellt werden. Das Fazit dieser Arbeit ist, dass es für eine Simulation der Schüttung an der Quelle Le Betteraz notwendig ist, mindestens drei Hauptkomponenten mit einzubeziehen: eine sehr schnelle Komponente für die Überwachung der Regenfälle, eine schnelle Komponente, die mit dem Netz an Wasserläufen assimiliert ist, und eine Komponente im Zusammenhang mit der Drainage der kleinräumig zerklüfteten Matrix.

Theoretisch kann diese Arbeit noch weitergeführt werden, um zu versuchen, die Wirkungen der chemischen Gemische und der Verdünnung, die in den Reservoirn stattfindet, zu reproduzieren und sie mit den Kurven zur Überwachung der Konzentration an chlorierten Lösungsmitteln zu vergleichen und so verschiedene Hypothesen zur Speicherung und zum Transport dieser Lösungsmittel im Grundwasserleitersystem zu untersuchen (siehe z. B. (Cholet et al., 2017)).

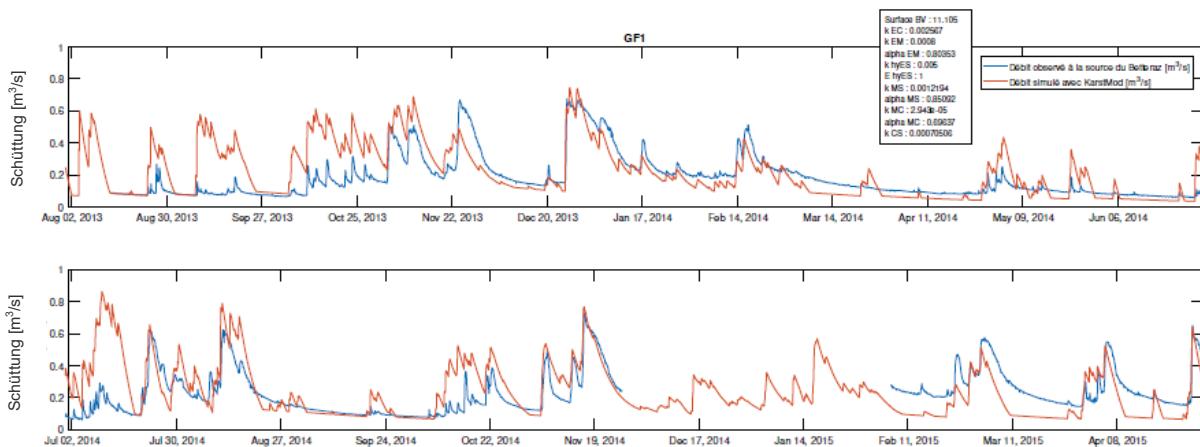


Abbildung 40 Beispiel der Ergebnisse für die Quelle Le Betteraz mithilfe des Reservoirmodells KARSTMOD. Blau: an der Quelle gemessene Schüttungen; rot: vom Reservoirmodell simulierte Schüttungen (Trunz, 2017).

Beim **räumlich verteilten Modell** galt es, die Anwendung dieser Verfahren zu testen, um die mögliche Einwirkung der Deponie Les Frêtes zu beurteilen. Diese Arbeit wurde im Rahmen der Masterarbeit von C. Cholet (2011) realisiert. Die Geometrie der Wasserläufe wurde mithilfe des Instruments SKS (Borghi et al., 2011) im Innern der Karbonatgesteine des im Vorfeld erstellten und in **Abbildung 23** vorgestellten geologischen Modells stochastisch simuliert. Es wurden mehrere Szenarios berücksichtigt, sodass verschiedene plausible Karstnetze erzeugt werden konnten (je nach Intensität der Zerkleüftung und der geschätzten Dichte der Wasserläufe).

Im nächsten Schritt wurden die Abflüsse im Karstsystem (Matrix und Wasserläufe) simuliert. Dazu musste ein Finite-Elemente-Gitter des Gebiets erstellt und die Abflüsse mussten mithilfe des GROUNDWATER-Quelltextes (Cornaton, 2007) simuliert werden. Der Durchmesser der Wasserläufe und die hydraulische Leitfähigkeit der Matrix wurden per Kalibrierung ermittelt. Ziel war die Reproduktion des hydraulischen Potenzials, das in den drei zugänglichen Bohrlöchern gemessen worden war, die es erlaubten, das piezometrische Niveau im Massiv sowie im Untersuchungsgelände zu messen. Die Matrix wies eine hydraulische Leitfähigkeit von rund 10^{-5} m/s auf und die Wasserläufe einen

Durchmesser von 7 bis 10 cm. Diese Werte sind realistisch, aber das Modell bleibt sehr einfach. Denn es geht davon aus, dass die Matrix homogen ist und die Wasserläufe alle denselben Radius aufweisen.

Die 3-D-Verteilung des hydraulischen Potenzials, das aus der Kalibrierung hervorgeht, wird in **Abbildung 41** durch Isoflächen dargestellt. Dabei stellt man fest, dass das Ergebnis des Modells stark durch die geologische Struktur und somit durch das geologische 3-D-Modell beeinflusst wird. Die Wasserläufe spielen bei der Verteilung des Potenzials und bei den Verweilzeiten so eine wichtige Rolle. Die Kalibrierung des Modells gestaltet sich jedoch schwierig: Die Abweichungen zwischen dem gemessenen und dem berechneten Potenzial liegen im zweistelligen Meterbereich, die Werte der Speisung und der Schüttung an den Austritten (Unterwasserquelle im Doubs) sind nicht genau bekannt.

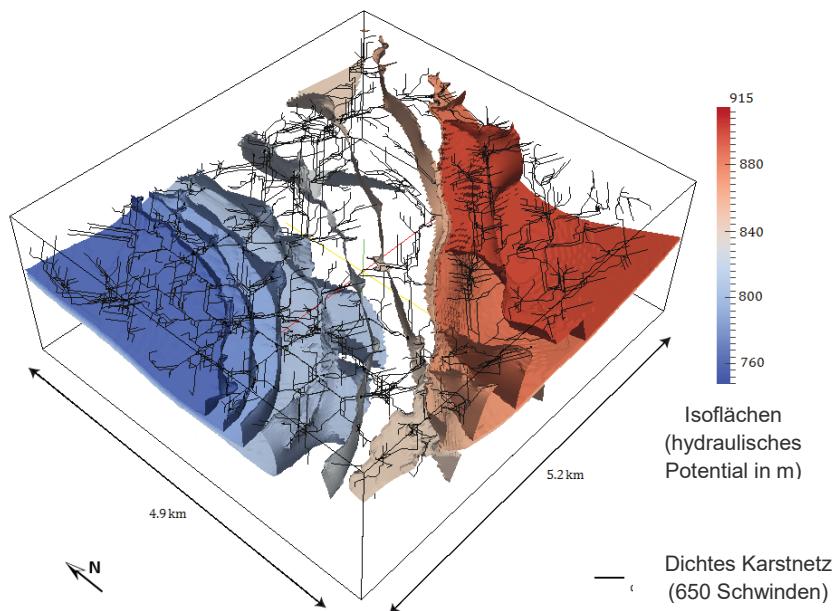


Abbildung 41 Beispiel eines Ergebnisses einer Abflussberechnung, verteilt im Karstsystem des Col des Roches (Cholet, 2011).

3.3.6.3. Empfehlungen

Aus diesem Kapitel geht hervor, dass sich die verschiedenen Arten hydrogeologischer Modelle in unterschiedlichen Entwicklungsstadien befinden.

Die realistischsten räumlich verteilten Modelle mit diskreten, zusammenhängenden Karstwasserläufen, kombiniert mit einer porösen Matrix (CDC, Combined Discrete and Continuum Approach), kommen momentan hauptsächlich in der Forschung zum Einsatz. Diese Modelle haben das grösste Potenzial, um das Verbindungs niveau zwischen einem belasteten Standort und einem Austritt zu testen und zu quantifizieren, aber auch wenn in den letzten zehn Jahren markante Fortschritte erzielt wurden, gibt es noch kein einfach anzuwendendes integriertes Instrument. Für die Erstellung und die Kalibrierung solcher Modelle braucht es eine grosse Datenfülle, und momentan werden sie nur in besonderen Fällen eingesetzt (Studie zur Sicherheit bei der Lagerung radioaktiver Abfälle, Studie im Bergbau- oder Erdölsektor).

Die vereinfachten räumlich verteilten Modelle (äquivalent poröses Medium mit Berücksichtigung der Karstwasserläufe) scheinen jedoch alltagstauglich zu sein. Es gibt auch Softwares dafür (MODFLOW, FEFLOW). Die meisten jungen Hydrogeologen werden für den Einsatz dieser Programme geschult. Mehrere Studien haben gezeigt, dass es der Einsatz dieser Technik erlaubt, realistische räumliche Ergebnisse zu erhalten (siehe z. B. (Worthington, 2009)). Es scheint also möglich zu sein, diese Modelle bei belasteten Standorten in Karstgebieten anzuwenden, auch wenn sie sehr stark vereinfacht sind.

Eine sehr vernünftige Alternative für einige Standorte, deren Geometrie der Wasserläufe ziemlich gut bekannt ist, besteht darin, die Matrix zu vernachlässigen und nur den Abfluss in den Wasserläufen zu simulieren (siehe Diskussion in Jeannin (2001)).

Schliesslich ist die Anwendung von konzeptionellen oder globalen Modellen zu empfehlen. Dank dieser Verfahren können die zur Verfügung stehenden Daten zu einem Karstsystem zusammengefasst und einfach kommuniziert werden. Die globalen Modelle erlauben es, verschiedene Konzepte digital zu testen und so Hypothesen, die bei der Entwicklung eines konzeptionellen Modells aufgestellt wurden, zu untermauern oder zu widerlegen.

4. FAZIT

Es wurden 15 Untersuchungsverfahren zur Umsetzung der rechtskonformen Vorgehensweise für die Beurteilung belasteter Standorte in Karstgebieten geprüft, wovon es sich bei rund einem Dutzend um funktionale Verfahren handelt, die von Fachpersonen bereits eingesetzt werden.

Die Methoden, die noch nicht zur gängigen Praxis gehören, werden als vielversprechend erachtet und sollten rasch in die Palette der in der Praxis eingesetzten Verfahren aufgenommen werden.

Die Beurteilung der Auswirkungen von belasteten Standorten auf die Karstwasserressourcen ist ein komplexes Problem, das sich nur selten mit einfachen Lösungen beheben lässt. Mithilfe einer Indizienkette und der Kombination verschiedener Untersuchungsverfahren kann die Gefährdung der Gewässer aufgezeigt werden. So erlauben es geologische und hydrogeologische Modelle, einen Gesamtüberblick über die Funktionsweise der Wasserabflüsse und die Schadstofftransporte in das Einzugsgebiet zu gewinnen, während mit Markierversuchen, chemischen oder Isotopensignaturen ein Standort mit einem Austritt in Verbindung gebracht werden kann. Ebenso ermöglichen es kontinuierliche Messungen physikalisch-chemischer Parameter, die Schwankungen an den Austritten zu schätzen, um daraus Häufigkeit und Art der Entnahme von Proben zur Messung der Schadstoffkonzentrationen abzuleiten.

Einige Untersuchungsverfahren wurden im Inventar nicht berücksichtigt. Es handelt sich dabei um Vorrichtungen, deren Entwicklung noch nicht weit genug fortgeschritten ist, damit sie in den nächsten Jahren auf den Markt kommen könnten. Vorrichtungen für die direkte kontinuierliche In-situ-Messung der CKW-Konzentrationen im Wasser werden seit Anfang der 1990er-Jahre in Forschungsarbeiten thematisiert, doch es scheint sich keine operative Lösung abzuzeichnen (vgl. z. B. Davis (1997); Patterson et al. (1999); Strakova et al. (1999)).

Instrumente, die keinen – direkten oder indirekten – Vergleich der an den Austritten gemessenen Werte mit den gesetzlichen Referenzwerten zulassen, wurden ebenfalls nicht vorgestellt. Die ökotoxikologischen Tests wurden etwa in der Liste der Verfahren zur Charakterisierung der Wasserqualität an den Austritten nicht erwähnt. Trotzdem sind diese Tests für die Gesamtbeurteilung der Wirkung der Gewässerchemie auf die Lebewesen von grosser Bedeutung, weshalb sie in einigen Situationen zu berücksichtigen sind, um die Informationen der chemischen Analysen zu ergänzen oder zu belegen. Sie wurden 2016 an insgesamt sechs Karstquellen getestet, als Ergänzung zu den chemischen Analysen, die bei den Passivsammlern und den punktuellen Entnahmen im Rahmen der Pilotstudie betreffend rund 15 Quellen, die vom BAFU in Auftrag gegeben wurde (Renard et al., 2017), durchgeführt wurden. Dabei wurde ihr Potenzial nachgewiesen, Überschreitungen der chemischen Referenzwerte oder einen ökotoxikologischen Effekt zu belegen, obwohl keine Überschreitungen vorlagen (Ferrari et al., 2017).

Daher sind alle Fachpersonen für belastete Standorte herzlich eingeladen, die technische Entwicklung zu verfolgen, um die in diesem Dokument gesammelten Angaben, die dem Kenntnisstand der Periode 2011–2017 entsprechen, zu aktualisieren und zu ergänzen.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Karstgebiete (links, in Blau) und die in den Katastern aufgeführten belasteten Standorte (rechts, braune Punkte) in der Schweiz. Bei einer Überlagerung der Karten lassen sich 5350 belastete Standorte in Karstgebieten feststellen. Nach (Bapst et al., 2012).....	7
Abbildung 2 Schematische Darstellung der Verteilung der chlorierten Lösungsmitteln (mit vorhandenem DNAPL) in einem Karstmassiv (vertikaler Querschnitt) (Wolfe, 1997).....	8
Abbildung 3 Schematische Darstellung der drei Grundelemente der reglementarischen Vorgehensweise zur Beurteilung des Überwachungs- und Sanierungsbedarfs von belasteten Standorten in Karstgebieten.....	11
Abbildung 4 Schema der Einrichtung für die Durchführung eines Säulenversuchs nach AltIV (OFEV, 2017).....	15
Abbildung 5 Illustration zum Funktionsprinzip der integrativen Pumpversuche (nach Bauer et al., [2004]). Die vier roten Kurven stellen die zeitliche Entwicklung der Konzentration in den Brunnen dar. Je nach Verlauf dieser Kurve können indirekte Informationen zur Position von Schadstofffahne oder Schadstoffherd gewonnen werden. Fall 4 ist am offensichtlichsten: Die Konzentration entwickelt sich im zeitlichen Verlauf nicht weiter. Das bedeutet, dass sich der Brunnen in der Fahne befindet und der erhaltene Konzentrationswert für die Konzentration in der Fahne repräsentativ ist. Auch Fall 1 ist interessant: Die Fahne hat eine beschränkte Grösse, der Brunnen befindet sich in einer nicht belasteten Zone, die Konzentration im Brunnen ist anfänglich null, steigt dann an und sinkt, nachdem sie ein Maximum erreicht hat. Die Fahne befindet sich also seitlich des Brunnens und hat eine geringe Ausdehnung. Die Fälle 2 und 3 zeigen weitere Beispiele. Es gibt aber mehr Verhaltensweisen als die vier in dieser Abbildung beschriebenen Situationen.	18
Abbildung 6 Panoramafotos vom Türler-Areal in Olten und Position der Brunnen und Bohrlöcher, die für den Immissionspumpversuch verwendet wurden. Das Bohrloch B1 wurde für den Pumpversuch verwendet. Die Überwachung wurde an den auf dem Foto mit einem roten Pfeil markierten Stellen durchgeführt (Tomson, 2016).....	19
Abbildung 7 Entwicklung der Perchlorethylen-Konzentrationen während des Langzeitpumpversuchs im Brunnen S1 auf dem Türler-Areal in Olten (Tomson, 2016).....	20
Abbildung 8 Schwankungen der hydrochemischen Parameter, gemessen an der Quelle Le Betteraz vom 14. August 2013 bis 1. Mai 2014. Von oben nach unten: Niederschlagsmengen, Trübung, organisches Material, elektrische Leitfähigkeit, Schüttung sowie Perchlorethylen- und Trichlorethylen-Konzentrationen (Girod, 2014).	21
Abbildung 9 Schwankungen der hydrochemischen Parameter, gemessen bei den Barton-Quellen (Texas, USA) während der Woche nach drei Gewittern. (1) Schüttung und elektrische Leitfähigkeit der Quellen, (2) PER- und Pestizidkonzentrationen (Mahler and Massei, 2007).....	22
Abbildung 10 CKW-Konzentrationsschwankungen bei den Quellen (1) Big Spring und (2) Wilson (Tennessee, USA) während sechs Monaten. Von oben nach unten: Grafiken für verschiedene simulierte Probenahmefrequenzen, die die Durchschnittskonzentrationen und die für die Periode berechneten Massenströme veranschaulichen (Williams et al., 2006).	25
Abbildung 11 DCE-Konzentrationsschwankungen bei der Quelle Cascade (Tennessee, USA) (oben) und Niederschlagsmengen während der sechsmonatigen Messperiode (unten) (Williams et al., 2006).	26
Abbildung 12 Fotos von zwei automatischen Probenehmern für Proben zur Analyse flüchtiger organischer Verbindungen: (1) ISCO 6100 VOS Sampler; (2) MAXX TP5 C 24.....	27

Abbildung 13 Schwankungen der Nitratkonzentrationen (in mg/l) zwischen Dezember 2007 und November 2008 am Austritt des Einzugsgebiets Hupsel (NL), gemessen durch punktuelle Probenahmen (Snapshot Measurement), ein kontinuierliches Messgerät (Continuous Measurement) und integrative Passivsammler des Typs Sorbicell (Average Measurement). Nach (Rozemeijer et al., 2010).	28
Abbildung 14 Integrative Passivsammler, bei denen die Probenahme durch die Diffusion der Stoffe durch eine Membran gesteuert wird: (1) Keramikdosimeter, (2) TIPS, (3) schematische Darstellung des Konzentrationsgradienten, der den Massentransfer von Stoffen durch die Membran steuert, unter Anwendung des ersten Fickschen Gesetzes. Nach (Bopp et al., 2005; Weiss et al., 2007).	29
Abbildung 15 Integrative Passivsammler des Typs Sorbicell, bei denen die Probenahme durch einen advektiven Wasserfluss durch die Kartuschen gesteuert wird, die Adsorptionsmaterial und einen Tracer enthalten.	30
Abbildung 16 Konzentrationsschwankungen für PER und TRI an der Quelle Le Betteraz (JU), gemessen mit einem automatischen Probenehmer (ISCO 6100 VOS Sampler) während zwei Haupt-Expositionspériodes der integrativen Passivsammler im Rahmen des Projekts Chlorokarst.	31
Abbildung 17 Beispiel für eine Ausrüstung von Quellen, die eine konstante Immersionstiefe der integrativen Passivsammler des Typs Sorbicell gewährleistet. Nach (Renard et al. 2017).	34
Abbildung 18 Füllvolumen der Sorbicell-Behälter je nach Immersionstiefe – nach Sammertyp: VOC 101 (links) und VOC 102 (rechts) – während des ersten Monats der Exposition der beiden Kampagnen. Die Tests wurden 2016 in rund 15 Quellen durchgeführt (Renard et al. 2017).	34
Abbildung 19 Entwicklung der physikalisch-chemischen Parameter sowie Uhrzeit der Wasserentnahme in der Drainage der Deponie Les Frêtes (NE) bei Starkregen. Automatischer Probenehmer wurde durch einen hohen Leitfähigkeitswert ($> 800 \mu\text{S}/\text{cm}$) ausgelöst, der von einer Sonde einer kontinuierlichen Messung gemessen wurde. Nach (MFR, 2012).	36
Abbildung 20 Beispiel des geologischen 3-D-Modells des Einzugsgebiets der Quelle Le Betteraz (Trunz, 2017).	40
Abbildung 21 Verwendung des geologischen Modells zur Schätzung der Ausdehnung des hydrogeologischen Einzugsgebiets. Die blaue, transparente Fläche stellt die Erosionsbasis des Grundwasserleiters dar (Höhe der Quelle). Die gesamte Schnittlinie mit dem undurchlässigen Grund (in Beige) des Grundwasserkörpers gibt einen Hinweis auf die minimale Ausdehnung des gesättigten Bereichs im Einzugsgebiet (Trunz, 2017).	40
Abbildung 22 Karte mit einer Kombination von Ergebnissen des geologischen Modells mit Daten aus Markierversuchen, um das Einzugsgebiet der Quelle Le Betteraz genauer abzugrenzen (Trunz, 2017).	42
Abbildung 23 Geologisches Modell des Gebiets Col des Roches (Cholet, 2011).	43
Abbildung 24 Karte mit dem möglichen Verlauf der chlorierten Lösungsmittel gemäss der Hypothese, dass sie wegen ihrer Schwere der Linie des grössten Gefälles entlang der oberen Grenze des Grundwasserstauers folgen (Cholet, 2011)....	43
Abbildung 25 Markierversuch im März 2011 bei der Deponie Les Frêtes (NE) im Rahmen der technischen Untersuchungen nach AltIV: (1) In den Proben, die an der Unterwasserquelle Les Bains (B) entnommen wurden, gemessenen Fluoresceinkonzentrationen und (2) Ergebnisse des Fluorimeters im Bohrloch FM1, das den Malm-Grundwasserleiter charakterisiert. Nach (MFR, 2011).	45
Abbildung 26 Markierversuch im März 2011 bei der Deponie Les Frêtes (NE) im Rahmen der technischen Untersuchungen nach AltIV: Lageplan der Eingabestelle und der Messstellen für die Rückgewinnung des Tracers. Die Pfeile zeigen die Rückgewinnungsdauern der Tracer an den hydraulisch mit der Deponie verbundenen Austritten an. Nach (MFR, 2011).....	46

Abbildung 27 Markierversuch im März 2011 bei der Deponie Les Frêtes (NE) im Rahmen der technischen Untersuchungen nach AltIV: Fotos des eingespeisten Farbstoffs (links) und der Rückgewinnung an der Unterwasserquelle Les Bains im Doubs, zwei Tage nach der Einspeisung. Nach (MFR, 2011).....	47
Abbildung 28 Ergebnis der Interpretation hydraulischer Tests auf dem Türler-Areal in Olten. Die Farbe der Linie ist eine Angabe zum Verbindungsgrad zwischen Brunnen und Bohrlöchern: Die dunkelroten Linien entsprechen den stärksten Verbindungen. Der Brunnen B2 hat beispielsweise keinerlei Verbindung mit den anderen Messpunkten des Standorts (Tomson, 2016).....	48
Abbildung 29 Ergebnis der Interpretation von hydraulischen Tests auf Ebene des Einzugsgebiets der Quelle Le Lez: Die schwarz gepunkteten Pfeile geben identifizierte hydraulische Verbindungen an (Dausse, 2015).	49
Abbildung 30 Schematische Darstellung der verschiedenen Schritte der Auf trennung von Verbindungen durch eine zweidimensionale Gaschromatografie (2×GC). (A) Auf trennung in der ersten Säule, (B) Auf trennung in der zweiten Säule, (C) Visualisierung des Chromatogramms in Schichten je nach Modulationsperiode, (D) und (E) 2-D- und 3-D-Darstellung des Chromatogramms, wobei x für die Retentionszeit in der ersten Säule, y für die Retentionszeit in der zweiten Säule und z für die Antwort des Detektors stehen. Nach (Kallio, 2008).....	52
Abbildung 31 GC- (oben) und 2×GC-Chromatogramme (unten) derselben Gasprobe. Von 18 Spitzen des GC-Fragmentierungsmusters können 14 mit der zweiten Dimension des 2×GC (in der Abbildung rot hervorgehoben) fragmentiert werden. Nach (Vial et al., 2016).....	53
Abbildung 32 GC-Chromatogramm einer am 18. August 2014 an der Quelle Le Betteraz entnommenen Wasserprobe. Festgestellt wurden TRI (4,7 µg/l), PER (11,8 µg/l), Fluorbenzol (17,4 µg/l), 1-Brom-3-fluorbenzol (20 µg/l) und 1,4-Dichlorbenzol. Analyse durch ABL Analytics.	54
Abbildung 33 2×GC-Chromatogramme von zwei Wasserproben, die am 22. April 2016 in den Bohrlöchern F2 und F3 am Standort B des Einzugsgebiets Le Betteraz entnommen wurden. Analysen durchgeführt durch SepSolve Analytical auf Anfrage der Universität Glasgow für das Projekt Chlorokarst.	55
Abbildung 34 C-Isotopenverhältnis des PER an den belasteten Standorten A und B und an der Quelle Le Betteraz (Analysen vom 23. Oktober 2015): (1) Schätzung der Isotopenverhältnisse des PER, das ursprünglich an den belasteten Standorten freigesetzt wurde, berechnet anhand der Isotopenbilanz des C und verglichen mit der Isotopenbilanz an der Quelle Le Betteraz, (2) Isotopenverhältnisse des PER, gemessen in den Proben. Hinweis: Die Skalen der Graphen (1) und (2) sind unterschiedlich.	59
Abbildung 35 Gemessene Chlorethen-Molanteile an den belasteten Standorten A und B und an der Quelle Le Betteraz am 23. Oktober 2015. PCE: Perchlorethylen; TCE: Trichlorethylen; DCE: Dichlorethylen.	60
Abbildung 36 Beispiel eines konzeptionellen Modells nach der Anwendung der Karsys-Methode in der Region Ajoie. Das gesättigte Volumen wird in Blau dargestellt. Die Ausdehnung des Einzugsgebiets (rot) und die möglichen oder beobachteten Wasserläufe können anhand der strukturellen und hydrogeologischen Interpretation eingezeichnet werden (Jeannin et al., 2013).....	61
Abbildung 37 Konzeptschema eines Reservoirmodells (Butscher und Huggenberger, 2009).	62
Abbildung 38 Arten von räumlich verteilten Modellen nach (Hartmann et al., 2014). (a) Konzeptionelle Darstellung eines Karstsystems. (b) EPM-Modell (äquivalent poröses Medium, EPM). (c) Doppelkontinuummodell (DC): Die Matrix wird durch ein Kontinuum und verkarstete Zonen werden durch ein weiteres Kontinuum dargestellt. Die beiden Medien haben unterschiedliche Eigenschaften, was eine Speicherung in der Matrix und einen raschen Abfluss in die verkarsteten Zonen ermöglicht. (d) Modell mit diskreten, zusammenhängenden Karstwasserläufen, kombiniert mit einer porösen Matrix	

(CDC, Combined Discrete and Continuum Approach). In diesem Modell werden die Karstwasserläufe explizit dargestellt.	63
Abbildung 39 Beispiel eines Netzes von Karstwasserläufen, generiert in einem stochastischen Prozess, der die Entstehung eines Netzes simuliert (Jaquet et al., 2004).	64
Abbildung 40 Beispiel der Ergebnisse für die Quelle Le Betteraz mithilfe des Reservoirmodells KARSTMOD. Blau: an der Quelle gemessene Schüttungen; rot: vom Reservoirmodell simulierte Schüttungen (Trunz, 2017).	65
Abbildung 41 Beispiel eines Ergebnisses einer Abflussberechnung, verteilt im Karstsystem des Col des Roches (Cholet, 2011).	66

Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle 1 Liste der Instrumente und Verfahren für die Untersuchung von belasteten Standorten in Karstgebieten.....</i>	13
<i>Tabelle 2 Von (Gourry et al., 2013) empfohlene geophysikalische Verfahren zur Untersuchung eines belasteten Standorts.....</i>	17
<i>Tabelle 3 Statistiken, berechnet für Zeitreihen von Nitrat- und Triazinkonzentrationen in einer Karstquelle (Kentucky, USA) (Currens, 1999).....</i>	24
<i>Tabelle 4 Akkumulierte PER- und TRI-Massen der integrativen Passivsammler des Typs TIPS je nach Expositionsdauer an der Quelle Le Betteraz (JU). Die Tests fanden zwischen Juli und November 2014 statt. Nach (Demougeot-Renard et al., 2017).</i>	31
<i>Tabelle 5 Akkumulierte PER- und TRI-Massen der integrativen Passivsammler des Typs Sorbicell je nach Expositionsdauer an der Quelle Le Betteraz (JU). Kartuschen mit einer mittleren Durchlässigkeit (VOC 102) in einer Immersionstiefe von 0,50 m. Die Tests fanden zwischen Februar und April 2015 statt. Nach (Demougeot-Renard et al., 2017).</i>	32
<i>Tabelle 6 Vergleich der kumulierten CKW-Konzentrationen, die von den integrativen Passivsammlern der Typen Sorbicell und TIPS gemessen wurden, mit den durchschnittlichen Konzentrationen, die in 36-Stunden-Intervallen mit einem automatischen Probenehmer ISCO 6100 an der Quelle Le Betteraz (JU) erhoben wurden. Die Tests fanden 2014 statt. Nach (Demougeot-Renard et al., 2017).....</i>	32
<i>Tabelle 7 Kumulierte CKW-Konzentrationen, gemessen nach zwei Monaten Expositionsdauer der Sorbicell-Sammler in den Quellen Covatannaz (VD) und Verrerie (NE). Die Tests fanden 2016 statt. Nach (Renard et al., 2017).</i>	33
<i>Tabelle 8 Vom Europäischen Zentrum für Ökotoxikologie und Toxikologie (ECETOC) im Jahr 1999 erstellte Liste der in Europa verwendeten Stabilisatoren für PER. Nach (Morrison and Murphy, 2013).</i>	51
<i>Tabelle 9 Vom Europäischen Chemikalienbüro im Jahr 2004 erstellte Liste der in Europa verwendeten Stabilisatoren für TRI sowie Stabilisatoranteil in den Produkten. Nach (Morrison and Murphy, 2013). 51</i>	51
<i>Tabelle 10 CKW-Konzentrationen und Isotopenverhältnisse, die in den am 23. Oktober 2015 entnommenen Wasserproben der Standorte A (Bohrungen E14 bis E19) und B (Bohrungen F1 bis F3) sowie an der Quelle Le Betteraz gemessen wurden.....</i>	57

Verzeichnis der Anhänge

Literaturverzeichnis	73
----------------------------	----

Literaturverzeichnis

- Abrecht, J., Büring, G., Flury, B., Hunkeler, D., Labhart, D., 2016. Anwendung von Immissionspumpversuchen (IPV) in der Schweiz (Expertenbericht). BAFU – Chloronet.
- ADEME, 2013. Guide Méthodologique pour l'Utilisation des Approches Isotopiques dans le Cadre de la Démonstration d'Atténuation Naturelle. Projet ATTENA - PHASE 2. ADEME.
- Aelion, C.M., Höhener, P., Hunkeler, D., Aravena, R., 2010. Environmental isotopes in biodegradation and bioremediation. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Badin, A., Schirmer, M., Wermeille, C., Hunkeler, D., 2015. Perchlorenthen-Quellendifferenzierung mittels Kohlenstoff-Chlor-Isotopenanalyse: Felduntersuchungen zur Beurteilung der Variabilität der Isotopensignatur. Grundwasser 20, 263–270. <https://doi.org/10.1007/s00767-015-0301-0>
- BAFU, 2018. Beurteilung von belasteten Standorten über Karstgrundwasser. Ein Modul der Vollzugshilfe «Untersuchung von belasteten Standorten». BAFU, Bern (CH)
- BAFU, 2017. Messmethoden im Abfall- und Altlastenbereich. Stand 2017. (Vollzugshilfe). BAFU, Bern (CH)
- BAFU, 2004. Wegleitung Grundwasserschutz (Vollzugshilfe Grundwasserschutz VU-2508-D). BAFU, Bern (CH).
- BAFU, 2003. Probenahme von Grundwasser bei belasteten Standorten. Altlasten. Gefährdungsabschätzung (No. VU-4313-D).
- BAFU, 2000. Altlasten. Gefährdungsabschätzung. Pflichtenheft für die technische Untersuchung von belasteten Standorten. (Vollzugshilfe Nr. VU-3406-D). BAFU, Bern (CH).
- Bapst, A., Chollet, C., Demougeot-Renard, H., Flury, F., Renard, P., 2012. OSites et problématique des hydrocarbures chlorés dans les aquifères karstiques en Suisse. Caractérisation et importance du problème, besoins et approches de solutions.
- Bapst, A., Demougeot-Renard, H., Renard, P., 2014. OSites et problématique des hydrocarbures chlorés dans les aquifères karstiques en Suisse (projet ChloroKarst). Rapport d'activité Septembre 2013-Juin 2014.
- Bopp, S., Weiss, H., Schirmer, K., 2005. Time-integrated monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in groundwater using the Ceramic Dosimeter passive sampling device. J. Chromatogr. A 1072, 137–147. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.12.049>
- Borghi, A., Renard, P., Jenni, S., 2011. A pseudo-genetic stochastic model to generate karstic networks. J. Hydrol. 414–415, 516–529. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2011.11.032>
- Büring, G., Eisenlohr, T., Flum, M., Hahn, B., Hunkeler, D., Indaco, A., Krebs, J., Philipp, R., Theurer, T., 2016. Untersuchung von CKW-Belastungen (Expertenbericht). BAFU – Chloronet.
- Calcagno, P., Chilès, J.P., Courrioux, G., Guillen, A., 2008. Geological modelling from field data and geological knowledge. Phys. Earth Planet. Inter. 171, 147–157. <https://doi.org/10.1016/j.pepi.2008.06.013>
- Caumon, G., Collon-Drouaillet, P., 2014. Special Issue on Three-Dimensional Structural Modeling. Math. Geosci. 46, 905–908. <https://doi.org/10.1007/s11004-014-9571-9>
- Cholet, C., 2011. Modélisation 3D d'un aquifère Karstique dans le cadre de l'étude du site pollué des Frêtes (NE) (Mémoire de Master en Hydrogéologie et Géothermie). CHYN, Université de Neuchâtel.
- Cholet, C., Charlier, J.-B., Moussa, R., Steinmann, M., Denimal, S., 2017. Assessing lateral flows and solute transport during floods in a conduit-flow-dominated karst system using the inverse problem for the advection–diffusion equation. Hydrol. Earth Syst. Sci. 21, 3635–3653. <https://doi.org/10.5194/hess-21-3635-2017>
- Chollet, C., 2011. Modélisation 3D d'un aquifère karstique dans le cadre de l'étude du site pollué des Frêtes (NE) (travail de master). CHYN, Neuchâtel.
- Cornaton, F., 2007. Ground Water: A 3-D Ground Water Flow, Mass Transport and Heat Transfer Finite Element Simulator. Reference Manual.

- Currens, J.C., 1999. A sampling plan for conduit-flow karst springs: minimizing sampling cost and maximizing statistical utility. Eng. Geol. 52, 121–128. [https://doi.org/10.1016/s0013-7952\(98\)00064-7](https://doi.org/10.1016/s0013-7952(98)00064-7)
- Dausse, A., 2015. Facteurs d'échelle dans la hiérarchisation des écoulements au sein d'un aquifère karstique : Analyse multiéchelles des propriétés hydrodynamiques et de transport de l'aquifère du Lez. (Thèse de doctorat). Université de Montpellier, Montpellier.
- Davis, G.B.. P., B.M...Barber, C.;Johnston.C.D., 1997. Evaluating in situ remediation using innovative monitoring technologies. Presented at the International conference on groundwater quality protection : remedial technology and management policy for NAPL contamination, pp. 45–62.
- De Jonge, H., Rothenberg, G., 2005. New device and method for flux-proportional sampling of mobile solutes in soil and groundwater. Environ. Sci. Technol. 39, 274–282. <https://doi.org/10.1021/es049698x>
- Demougeot-Renard, H., Bapst, A., Trunz, C., Fischer, L., Renard, P., 2017. Integrative passive samplers to detect chlorinated hydrocarbon contamination in karst, in: Eurokarst 2016, Neuchâtel. Advances in the Hydrogeology of Karst and Carbonate Reservoirs, Advances in Karst Science. Renard, Philippe and Bertrand, Catherine, p. XII, 370.
- Ferrari, B., Vermeirissen, E., Eszler, S., Bucher, T., Santiago, S., 2017. Projet Kartox : Ecotoxicité des eaux issues d'exutoires karstiques évaluée à l'aide de tests in vitro et in vivo. Etude réalisée sur mandat de l'OFEV. Centre suisse d'écotoxicologie appliquée Eawag-EPFL, Lausanne.
- Fischer, P., Jardani, A., Lecoq, N., 2017. A cellular automata-based deterministic inversion algorithm for the characterization of linear structural heterogeneities: CADI ALGORITHM. Water Resour. Res. 53, 2016–2034. <https://doi.org/10.1002/2016WR019572>
- Girod, P., 2014. Etude du comportement des solvants chlorés dans le karst : exemple de la source du Betteraz (JU). (travail de master). CHYN, Neuchâtel.
- Gloor, R., Haag, OI., Bühler, F., 2013. Analyse par screening appliquée à l'investigation des sites contaminés et des déchets. OFEV.
- Goldscheider, N., Drew, D. (Eds.), 2007. Methods in karst hydrogeology. Taylor & Francis, Leiden ; New York.
- Gourry, J.C., Naudet, V., Mathieu, F., Saada, A., Blondel, A., 2013. Apports et limitations des méthodes géophysiques dans le cadre de la démonstration de l'atténuation naturelle. Projet ATTENA. Phase 2. ADEME.
- Hartmann, A., Goldscheider, N., Wagener, T., Lange, J., Weiler, M., 2014. Karst water resources in a changing world: Review of hydrological modeling approaches: KARST WATER RESOURCES PREDICTION. Rev. Geophys. 52, 218–242. <https://doi.org/10.1002/2013RG000443>
- Hendrick, M., Renard, P., 2016. Subnetworks of Percolation Backbones to Model Karst Systems Around Tulum, Mexico. Front. Phys. 4. <https://doi.org/10.3389/fphy.2016.00043>
- Hodny, J.W., Whetzel, J.E., Anderson, H.S., 2009. Quantitative Passive Soil Gas and Air Sampling in Vapor Intrusion Investigations, in: Proceedings of Vapor Intrusion 2009, Air and Waste Association (San Diego CA; January 2009). Presented at the Vapor Intrusion 2009, San Diego CA.
- Houlding, S.W., 1994. 3D Geoscience Modeling: Computer Techniques for Geological Characterization. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.
- Hunkeler, D., Meckenstock, R.U., Lollar, B., Schmidt, T.C., Wilson, J.T., 2009. A Guide for Assessing Biodegradation and Source Identification of Organic Groundwater Contaminants Using Compound Specific Isotope Analysis (CSIA) (No. EPA/600/R-08/148). U.S. Environmental Protection Agency, Washington DC.
- ISSKA, 2012. Unter unseren Füssen ... der KARST. Kalklandschaften kennen und schützen.
- Jaquet, O., Siegel, P., Klubertanz, G., Benabderrahmane, H., 2004. Stochastic discrete model of karstic networks. Adv. Water Resour. 27, 751–760. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2004.03.007>

- Jeannin, P.-Y., 2001. Modeling flow in phreatic and epiphreatic Karst conduits in the Höolloch Cave (Muotatal, Switzerland). *Water Resour. Res.* 37, 191–200. <https://doi.org/10.1029/2000WR900257>
- Jeannin, P.-Y., Eichenberger, U., Sinreich, M., Vouillamoz, J., Malard, A., Weber, E., 2013. KARSYS: a pragmatic approach to karst hydrogeological system conceptualisation. Assessment of groundwater reserves and resources in Switzerland. *Environ. Earth Sci.* 69, 999–1013. <https://doi.org/10.1007/s12665-012-1983-6>
- Kallio, M., 2008. Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography: Instrumental and Methodological Development. University of Helsinki, Helsinki.
- Kiraly, L., 1978. La notion d'unité hydrogéologique dans le Jura (essai de définition). (Thèse de doctorat). Université de Neuchâtel, Neuchâtel.
- Lajaunie, C., Courrioux, G., Manuel, L., 1997. Foliation fields and 3D cartography in geology: Principles of a method based on potential interpolation. *Math. Geol.* 29, 571–584. <https://doi.org/10.1007/BF02775087>
- Liu, Z., Phillips, J.B., 1991. Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography using an On-Column Thermal Modulator Interface. *J. Chromatogr. Sci.* 29, 227–231. <https://doi.org/10.1093/chromsci/29.6.227>
- Looser, M.-O., 1997. Méthode de détection et de caractérisation de pollutions du sous-sol par les sites contaminés à l'aide des traces inorganiques. Ecole polytechnique fédérale de Lausanne.
- Mahler, B., Massei, N., 2007. Anthropogenic contaminants as tracers in an urbanizing karst aquifer. *J. Contam. Hydrol.* 91, 81–106. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2006.08.010>
- Mallet, J.-L., 2008. Numerical earth models, Education tour series. EAGE Publ, Houten.
- Mallet, J.-L., 1989. Discrete smooth interpolation. *ACM Trans. Graph.* 8, 121–144. <https://doi.org/10.1145/62054.62057>
- MFR, 2012. Commune des Brenets. Ancienne décharge des Frêtes (6431-D-0001). Rapport final. (Investigation technique préalable OSites No. AB/jb 11.1520_2 [Frêtes_Rap_final]). SENE. Canton de Neuchâtel.
- MFR, 2011. Commune des Brenets. Ancienne décharge des Frêtes (6431-D-0001). Rapport d'activités n°2 (Investigation technique préalable OSites No. AB/jb 10.1520 [Frêtes_Rap_IT_activités2]). SENE. Canton de Neuchâtel.
- Morrison, R.D., Murphy, B., 2013. Chlorinated solvents: a forensic evaluation, RSC environmental forensics. RSC Publishing, Cambridge.
- Pardo-Igúzquiza, E., Dowd, P.A., Xu, C., Durán-Valsero, J.J., 2012. Stochastic simulation of karst conduit networks. *Adv. Water Resour.* 35, 141–150. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2011.09.014>
- Patterson, B.. M., Davis, G.B., Johnston, C.D., Mc Kinley, A.J., 1999. Automated in situ devices for monitoring of VOCs and oxygen in water and soil environments, in: Johnson, C.D. (Ed.), . Presented at the Contaminated site remediation:challenges posed by urban and industrial contaminants, pp. 227–234.
- RECORD, 2007. Etude méthodologique de détection des produits organochlorés (POC) sur site pollué par méthodes géophysiques et analyse de gaz. (No. 05–0512/1A).
- Reddy, CM, Drenzek, NJ, Egliion, TI, Heraty, LJ, Sturchio, NC, Shiner, VJ, 2002. Stable chlorine intramolecular kinetic isotope effects from the abiotic dehydrochlorination of DDT. ECOMED Publ. RUDOLF-DIESEL-STR 3 -86899 Landsb. Ger. 183–186.
- Renard, P., Allard, D., 2013. Connectivity metrics for subsurface flow and transport. *Adv. Water Resour.* 51, 168–196. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2011.12.001>
- Renard, P., Demougeot-Renard, H., Bapst, A., Trunz, C., Fischer, L., Lambert, D., 2017. Etude-pilote d'équipement de sources par des capteurs passifs intégratifs de type Sorbicell (No. CHYN / LHS 2016-01). CHYN, Neuchâtel.

- Rollin, C., 2011a. Projet Metrocap - Synthèse de tests exploratoires sur sites de mesures de COHV dans les eaux souterraines par capteurs passifs (No. DRC-11-105722-05328A). INERIS.
- Rollin, C., 2011b. Projet Metrocap - Recommandations pour l'utilisation de capteurs passifs pour la mesure de la qualité des eaux souterraines dans le contexte des sites pollués (No. DRC-11-105722-04595A). INERIS.
- Rollin, C., 2011c. Projet Metrocap - Synthèse bibliographique relative aux capteurs passifs utilisés pour la mesure de la qualité des eaux souterraines [WWW Document].
- Rozemeijer, J., van der Velde, Y., de Jonge, H., van Geer, F., Broers, H.P., Bierkens, M., 2010. Application and Evaluation of a New Passive Sampler for Measuring Average Solute Concentrations in a Catchment Scale Water Quality Monitoring Study. Environ. Sci. Technol. 44, 1353–1359. <https://doi.org/10.1021/es903068h>
- Schudel, B.A., Biaggi, D., Dervey, T., Kozel, R., Müller, I., Ross, J.H., Schindler, U., 2002. Einsatz künstlicher Tracer in der Hydrogeologie. Praxishilfe. (Nr. BWGG-3-D), Serie Geologie. 3. BWG.
- Strakova, M., Matisova, E., Simon, P., 1999. On-line combination of a silicone-tubing-probe measuring system with HRGC for the analysis of VOCs from water samples. Int. J. Environ. Anal. Chem. 73, 59–69. <https://doi.org/10.1080/03067319908032651>
- Tomson, O., 2016. Caractérisation d'un site pollué aux solvants chlorés sur calcaire par essais hydrauliques et de traçage (site de Hammer, Olten) (travail de master). CHYN, Neuchâtel.
- Trunz, C., 2017. Modélisation du bassin versant du Betteraz (JU) dans le cadre du projet ChloroKarst (Mémoire de Master en Hydrogéologie et Géothermie). CHYN, Université de Neuchâtel.
- Vial, J., Thiebaut, D., Hilaire, F., Basset, E., Bayard, R., 2016. Apport de la chromatographie gazeuse bidimensionnelle pour la caractérisation d'un biogaz et d'un biométhane - essais sur gaz réels.
- Vrana, B.. M.G.A.. A.I.J. ;Dominia., E.., Svensson, K.. K., J..Morrison, G., Greenwood, R.D.-:10. 1016/j. trac. 2005. 06. 00., 2005. Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. Trends Anal. Chem. 24, 845–868.
- Weiss, H., Schirmer, K., Bopp, S., Grathwohl, P., 2007. Use of ceramic dosimeters in water monitoring, in: Passive Sampling Techniques in Environmental Monitoring, Comprehensive Analytical Chemistry. pp. 279–293.
- Williams, S.D., Wolfe, W.J., Farmer, J.J., 2006. Sampling strategies for volatile organic compounds at three karst springs in Tennessee. Ground Water Monit. Remediat. 26, 53–62. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6592.2006.00044.x>
- Wolfe, W.J.. H., C.J...Webbers, A...Diehl, T.H., 1997. Preliminary conceptual models of the occurrence, fate and transport of chlorinated solvents in karst regions of Tennessee. USGS.
- Worthington, S.R.H., 2009. Diagnostic hydrogeologic characteristics of a karst aquifer (Kentucky, USA). Hydrogeol. J. 17, 1665–1678. <https://doi.org/10.1007/s10040-009-0489-0>