UNTERSUCHUNG VON EINFLUSSFAKTOREN AUF DIE LANGZEITREAKTIVITÄT VON FE(0) FÜR DIE GRUNDWASSERSANIERUNG

vorgelegt von
Diplom Ingenieur
Christian Bokermann

Von der Fakultät III - Prozesswissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften
- Dr.-Ing. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender:	Prof. Dr.-Ing. Felix Ziegler
Berichter:	Prof. Dr. med. Henning Rüden
	Prof. Dr.-Ing. Martin Jekel

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 12.08.2005

Berlin, 2005

D83

1	**EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG**	1
2.	**AKTUELLER KENNTNISSTAND**	4
2.1	Korrosion	4
2.2	Abiotischer Abbau von LCKW und Nitrat	7
2.3	Mikrobiologischer Einfluss auf reaktive Systeme mit Fe(0)	14
3.	**MATERIAL UND METHODEN**	16
3.1	Batchsysteme	16
3.2	Säulensysteme	17
3.2.1	Versuchsaufbau	17
3.2.2	Versuchsdurchführung	19
3.3	Chemikalien und Fe(0)	20
3.4	Analytik	20
3.4.1	Bestimmung von H_2, N_2, CO_2 und O_2	20
3.4.2	Bestimmung von H_2 in wässrigen Proben und in niedrigen Konzentrationen	21
3.4.3	Bestimmung von LCKW, Methan, Ethan und Ethen	21
3.4.4	Bestimmung weiterer Parameter (pH, Fe_{tot}, NH_4^+, NO_3^-,NO_2^-, NH_4^+, Cl^-, DIC)	22
3.5	Dechlorierende und denitrifizierende Mischkulturen	24
4.	**ERGEBNISSE UND DISKUSSION (BATCHVERSUCHE)**	25
4.1	H_2-Entwicklung	25
4.2	PCE-Reduktion	31
4.3	Nitratreduktion	36
4.4	Konkurrierende Reduktion von PCE und Nitrat	39
4.5	Elektronenbilanzen	41
5.	**ERGEBNISSE UND DISKUSSION (SÄULENVERSUCHE)**	45
5.1	Vertikale Säulenversuche	46
5.1.1	H_2-Entwicklung	46
5.1.2	PCE-Reduktion	52
5.1.2.1	Beschreibung der Abbaukinetik	56
5.1.2.2	Charakterisierung der zeitlichen Entwicklung von passivierten Bereichen	60
5.1.3	Zwischen- und Endprodukte, Stoffbilanzen, pH-, Fe_{tot}- und DIC-Verläufe	62
5.1.4	Zentrale Ergebnisse der vertikalen Säulenversuche	74
5.2	Horizontale Säulenversuche	75
5.2.1	Charakterisierung von Langzeitverhalten und mikrobiologischem Einfluss	75
5.2.1.1	H_2-Entwicklung	76
5.2.1.2	PCE-Reduktion	78
5.2.1.3	Zwischen- und Endprodukte, Stoffbilanzen, pH-, Fe_{tot}- und DIC-Verläufe	81
5.2.2	Optimierung des mikrobiologischen Abbaus von PCE in Fe(0)-Säulen	86
5.2.2.1	H_2-Entwicklung	86
5.2.2.2	PCE-Reduktion	90
5.2.3	Charakterisierung von Langzeitverhalten und mikrobiologischem Einfluss beim konkurrierenden Abbau von PCE und Nitrat	96
5.2.3.1	H_2-Entwicklung	96
5.2.3.2	Reduktion von PCE und Nitrat	98
5.2.4	Zentrale Ergebnisse der horizontalen Säulenversuche	102
5.3	Elektronenbilanzen, Korrosionseffizienz und Deckschichtbildung	109

6. GEOCHEMISCHE MODELLIERUNG 103

6.1 Modellierung des Milliporesystems 110
6.2 Modellierung des Carbonatpuffersystems 112

7. SCHLUSSFOLGERUNGEN UND AUSBLICK 122

7.1 H_2-Entwicklung 122
7.2 HCO_3^- -Einfluss 123
7.3 PCE-Reduktion 124
7.4 Nitratreduktion 125
7.5 Eisensorte 125
7.6 Mikrobiologischer Einfluss 126
7.7 Versuchsmethodik 128
7.8 Langzeitstabilität, Präzipitatbildung und Passivierung 129
7.9 Langzeitprognosen mittels reaktiver Transportmodellierung 130
7.10 Mögliche Folgeuntersuchungen und Anwendungen 132

8. ZUSAMMENFASSUNG 134

9. LITERATURVERZEICHNIS 135

ANHANG

A.I Zusätzliche Daten der Batchversuche A 1
A.II Zusätzliche Daten der Säulenversuche A 14
A.III Material und Methoden A 50

1 Einleitung und Zielsetzung

Die Zahl der erfassten Altlasten ist im Laufe der letzten Jahrzehnte ständig gestiegen. Wurde 1989 von ungefähr 50.000 Altlasten ausgegangen, nahm diese Zahl bis 1993 auf 140.000 zu [SALZWEDEL 1994]. Derzeitige Prognosen belaufen sich auf über 360.000 erfasste Verdachtsflächen und einen nicht abschätzbaren Kostenaufwand für Sanierungsmaßnahmen [UBA 2000]. Halogenhaltige Kohlenwasserstoffe stellen dabei einen Großteil der anthropogen verursachten Grundwasserverunreinigungen dar [z.B. SCHLEYER & KERNDORFF 1992; PAULY-MUNDEGAR 1994]. Zu den am weitesten verbreiteten gehören die leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffe (LCKW), insbesondere Tetrachlorethen (PCE), Trichlorethen (TCE), und cis-Dichlorethen (c-DCE) [UBA 1991; KERNDORFF 1997].

Bisherige Erfahrungen mit herkömmlichen Sanierungstechniken bei LCKW-Kontaminationen der gesättigten Bodenzone waren oft unbefriedigend [EPA 1989; MACKAY & CHERRY 1989; NATIONAL RESEARCH COUNCIL 1994]. Diese Problematik führte dazu, dass intensiv an der Entwicklung kostengünstiger *in situ* Reinigungsmaßnahmen gearbeitet wurde. In jüngerer Vergangenheit rückten daher auch in Deutschland passive reaktive Systeme in den Blickpunkt des Interesses von Forschung und Industrie [siehe z.B. DAHMKE et al. 1996; TEUTSCH et al. 1996; DECHEMA 1997]. Die erste vollflächig durchströmte reaktive Wand mit elementarem Eisen (Fe(0)) wurde 1998 installiert [EBERT et al. 1999]. Mittlerweile sind mehrere Feldstudien und fünf Großprojekte mit Fe(0) als Füllmaterial umgesetzt worden [BIRKE 2002]. Bis Ende 2001 wurden allein in den USA 60 Feldinstallationen errichtet [EPA 2002], weltweit wurden bis 2004 insgesamt 90-100 Feldprojekte realisiert [BIRKE et al. 2004].

Die Fachwelt ist nach wie vor der Meinung, dass ein hervorragendes Potenzial zur Umsetzung dieser Sanierungstechnologie in die Praxis besteht, formuliert aber vermehrt auch Vorbehalte. Neben einem unzureichenden Verständnis der zugrundeliegenden Prozesse wird auf das bisherige Fehlen von Langzeiterfahrungen hingewiesen, die aufgrund des in der Regel geplanten jahrzehntelangen Betriebs von zentraler Bedeutung sind. Besonders betont wurde die bestehende Unsicherheit bezüglich der Langzeitstabilität reaktiver Systeme bedingt durch eventuelle Reaktivitätsverluste („Passivierung“) des Fe(0) [GAVASKAR 1999, KOVALICK 2000; VIDIC 2001], eine mögliche Blockierung mit anorganischen Präzipitaten und Wasserstoff [LIANG 1996; MACKENZIE et al. 1997] sowie sich ansiedelnden Mikroorganismen [O'HANNESIN & GILLHAM 1998; WILKIN et al. 2002]. Zum Teil werden diese Befürchtungen durch Berichte vom Versagen reaktiver Fe(0)-Wände aus den unterschiedlichsten Gründen bestätigt [z.B. DURAN et al. 2000; MORKIN et al. 2000; MORRISON et al. 2002; VIGELAHN 2002]. So wird mittlerweile in Teilen der wissenschaftlichen Gemeinschaft der routinemäßige Einsatz dieser Sanierungsstrategie kontrovers diskutiert und vor allem vor einer überhasteten Umsetzung ohne genügende Voruntersuchungen gewarnt [KORTE 2001; DOE 2002].

Reaktive Systeme basieren auf dem Prinzip einer passiven, langfristigen Abstromreinigung. Zwei Konstruktionsprinzipien zur passiven Grundwasserreinigung werden je nach vorherrschenden Randbedingungen favorisiert: *Permeable reaktive Wände* und *Funnel-and-Gate* Systeme. Eine permeable reaktive Wand wird über die gesamte Fläche durchströmt und das Grundwasser beim Durchfließen durch den Kontakt mit dem reaktiven Material gereinigt. Aus technischen und wirtschaftlichen Gründen sollte die Wand so bemessen werden, dass ein Austausch des Füllmaterials nicht nötig wird. Falls eine Regeneration notwendig erscheint können entsprechende Einbauten vorgesehen werden. Die Gesamtdurchlässigkeit der Wand muss überall größer als die des Aquifers sein um eine Durch- und nicht Umströmung zu gewährleisten.

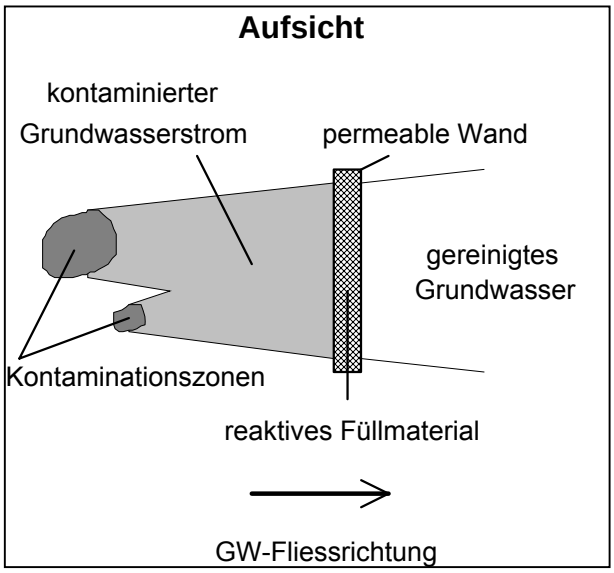


Abb. 1.1**:** Prinzip einer Reaktiven Wand

Das Konzept des Funnel-and-Gate Systems beruht darauf, dass ein kleiner Teil der *in situ* Wand als permeable reaktive Zone (gate) verwendet wird, während der überwiegende Teil der Wand als geringdurchlässiger Trichter (funnel) fungiert [STARR & CHERRY 1994]. Das Grundwasser wird beim Durchfließen des Gates gereinigt. Je nach Schadstoff können unterschiedliche reaktive Füllmaterialien eingesetzt werden. Neben der Möglichkeit für komplexe Kontaminationsgemische unterschiedliche Reaktoren hintereinander zu schalten, liegt ein Vorteil dieser Variante in der besseren Kontrollmöglichkeit der Sanierungsleistung. Allerdings scheint sie auch aufgrund der Anforderungen an die Strömungsverhältnisse störungsanfälliger zu sein. So bezieht sich die Mehrzahl der Veröffentlichungen die von Problemen berichten auf Funnel-and-Gate Systeme [VIDIC 2001]. Die bisher in den USA errichteten Feldanwendungen teilen sich in etwa gleichmäßig auf die beiden vorgestellten Konstruktionsvarianten auf, wobei zu 2/3 Fe(0) als Füllmaterial verwendet wurde [EPA 2002].

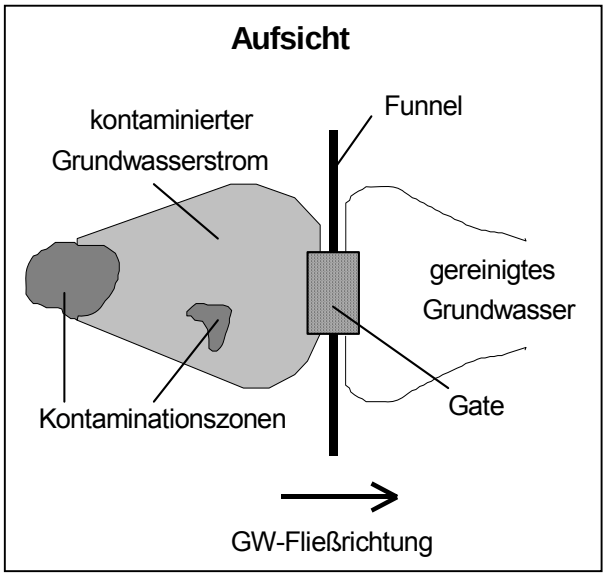


Abb. 1.2 : Das Funnel-and-Gate System

Zielsetzung

Im Zentrum der vorliegenden Arbeit stand die Untersuchung der Langzeitstabilität reaktiver Systeme mit Fe(0) zur Reinigung LCKW-kontaminierten Grundwassers. Dabei wurden die folgenden Themenkomplexe als besonders relevant für die Beurteilung des Langzeitverhaltens reaktiver Systeme erachtet:

- Entwicklung von Wasserstoff (H_2) durch anaerobe Korrosion (Ausmaß, Einflussfaktoren, Folgen).
- Bedeutung geochemischer und mikrobiologischer Einflüsse (HCO_3^-, NO_3^-, dechlorierende und denitrifizierende Mikroorganismen).
- Entwicklung eines Versuchskonzepts zur Beurteilung des Langzeitverhaltens reaktiver Systeme (Relevanz der H_2-Entwicklung, Batch- und Säulenversuchsmethodik, Modelle).

Im Zuge der Untersuchungen ergaben sich anhand eigener Ergebnisse weitere Fragestellungen, die bis dahin in der Fachwelt nur unzureichend behandelt wurden, die aber als wesentlich für das zentrale Thema einzuschätzen sind. Dies beinhaltete grundlegende Gesetzmäßigkeiten (z.B. den Einfluss der spezifischen Fe(0)-Oberfläche auf Korrosion und Schadstoffabbau), sowie die Rolle von passivierenden Deckschichten. Um diese Themenbereiche näher zu bearbeiten und den aktuellen Entwicklungen in der Forschung sowie der zum Teil veränderten Wertigkeit der einzelnen Fragestellungen Rechung zu tragen wurden die folgenden weiteren Zielstellungen formuliert:

- Entwicklung von horizontalen Säulensystemen aufgrund der auch über lange Zeiträume beobachteten signifikanten H_2-Entwicklung.
- Erfassung der gasförmigen H_2-Entwicklung in horizontalen und vertikalen Säulenversuchen zur Beurteilung von Gesamtkorrosion, Deckschichtbildung und Porositätsverlusten in reaktiven Systemen.
- Optimierung der kombinierten abiotischen/mikrobiologischen LCKW-Reduktion in Säulensystemen mittels zusätzlicher Säulenversuche.
- Untersuchung der Leistungsfähigkeit von reaktiven Systemen mit Eisen/Kies -Mischschüttungen aufgrund der in Batchversuchen festgestellten nicht linearen Abhängigkeiten.
- Durchführung zusätzlicher Säulenversuche mit kurzer Laufzeit (2 Monate) zur Bewertung dieser üblicherweise bei der Planung reaktiver Systeme angewandten Versuchsmethodik im Vergleich zu Versuchen langer Dauer (2 Jahre).

2 Aktueller Kenntnisstand

Elementares Eisen stellt weltweit das mit Abstand am häufigsten eingesetzte Füllmaterial in reaktiven Systemen dar. Die Möglichkeit Fe(0) für die Reinigung LCKW-verunreinigter Grundwässer einzusetzen wurde erstmals 1989 erkannt [GILLHAM & O'HANNESIN 1992]. Seither beschäftigte sich eine zunehmende Zahl von Arbeitsgruppen mit den Grundlagen der abiotischen reduktiven Dechlorierung durch Fe(0) [z.B. GILLHAM & O'HANNESIN 1994], sowie dem Einsatz von Fe(0) als reaktivem Füllmaterial [z.B VIDIC & POHLAND 1996]. Trotz der rasanten und vielversprechenden Entwicklung vor allem der prozesstechnischen Kenntnisse auf diesem Gebiet sind besonders im Hinblick auf die praktische Anwendung Wissenslücken vorhanden. Besonders betont wurden:

- Korrosionsverhalten von Fe(0) in realen Grundwässern [LfU 1996].
- Präzipitatbildung und Permeabilitätsverlust [JOHNSON & TRATNYEK 1995].
- Einfluss/Synergie der mikrobiologischen Prozesse [WEATHERS 1995; LFU 1996].
- Stabilität und Langzeitverhalten reaktiver Systeme unter realen Bedingungen [WILSON 1995; VIDIC & POHLAND 1996].

Da der Betrieb von reaktiven Wänden für einen Zeitraum von mehreren Jahrzehnten vorgesehen ist, stellt deren Langzeitverhalten ein zentrales Problem dar. Laborversuche deuteten bereits früh an, dass sich beim Einsatz von Fe(0) die hydraulische Permeabilität in Abhängigkeit von den Grundwassereigenschaften im Laufe der Zeit durch Präzipitatbildung drastisch verringern kann, und somit die Funktionalität des Systems gefährdet wird [SIVAVEC et al. 1995]. Ferner wurde berichtet, daß sich aufgrund der anaeroben Korrosion des Eisens elementarer Wasserstoff bilden kann [REARDON 1995; LIANG et al. 1996; SEWELL 1997]. Neben einer rein mechanischen Blockade des reaktiven Systems durch Gasblasen besteht die Möglichkeit, dass so günstige Randbedingungen für einen mikrobiellen Bewuchs geschaffen werden.

2.1 Korrosion

Die Korrosion des Eisens ist seit langer Zeit Gegenstand umfassender Forschung im Kontext unterschiedlichster praktischer Anwendungen (z.B. Trinkwasserversorgung, Pipelines, industrielle Prozesse) [vgl. MANSFELD 1987; JONES 1992]. Prinzipiell lässt sich für Eisen die anodische Teilreaktion mit folgenden Schritten beschreiben [BOCKRIS et al. 1961]:

$$Fe + OH^- \Leftrightarrow FeOH + e^- \quad (1)$$

$$FeOH \Leftrightarrow FeOH^+ + e^- \quad (2)$$

$$FeOH^+ \Leftrightarrow Fe^{2+} + OH^- \quad (3)$$

Die freigesetzten Fe^{2+}-Ionen bilden je nach Bedingungen unterschiedliche Präzipitate wie z. B. $Fe(OH)_2$, Fe_3O_4 und $FeCO_3$ [z.B. RITTER et al. 2002]. An kathodischen Stellen wird nach folgenden summarischen Gleichungen Wasserstoff produziert [ANDRZEJACZEK 1984]:

$$2\ H^+ + 2\ e^- \Leftrightarrow\ H_2 \quad (4)$$

$$2\ H_2O + 2\ e^- \Leftrightarrow\ H_2 + 2\ OH^- \quad (5)$$

Diese Vorgang läuft in mehreren Schritten ab, an denen eine Reihe komplexer Mechanismen, wie die Rekombination von atomarem Wasserstoff (H_{ads}), die Blockade reaktiver Stellen durch adsorbierten atomaren Wasserstoff, die Diffusion von molekularem Wasserstoff in das Metall sowie andere Faktoren, z.B. reaktive Stellen mit unterschiedlichen Eigenschaften auf der Fe(0)-Oberfläche beteiligt sind [JONES 1992; PLONSKI 1997].

Mittlerweile liegen Arbeiten vor, die Teilbereiche der Thematik der Wasserstoffentwicklung beim Einsatz von Fe(0) in reaktiven Wänden behandeln [GU et al. 1999; MACKENZIE et al. 1999, CHEN et al. 2001; JENK et al. 2003, KAMOLPORNWIJIT et al. 2003; VIKESLAND et al. 2003]. Vereinzelt wurde auch bei Feldanwendungen von einer H_2-Entwicklung berichtet [PULS et al. 1999; WARNER 2002], die in einem Fall für Leistungseinbußen des Systems durch Blockade der reaktiven Oberfläche und von Fließwegen verantwortlich gemacht wurde [KJELDSEN 2000]. Eine umfassende, systematische Untersuchung der H_2-Entwicklung in reaktiven Systemen mit Fe(0) liegt allerdings noch nicht vor. So wird die von REARDON [1995] ermittelte mittlere Korrosionsrate von 0.7 mmol/kg·d Fe(0) (bzw. H_2) weithin für Modellberechnungen eingesetzt [z.B. KAMOLPORNWIJIT et al. 2001; MAYER et al. 2001].

Schon seit längerer Zeit ist aus Untersuchungen industrieller Anwendungen bekannt, dass C(IV)-Spezies (CO_2, HCO_3^-) eine stark korrosionsfördernde Wirkung besitzen [z.B. DE WAARD & MILLIAMS 1975]. Nach kontroversen Vorschlägen für den Reaktionsmechanismus [SCHMITT & ROTHMANN 1977] wird angenommen, dass die korrosionsfördernde Wirkung auf direkten Reaktionen der reduzierbaren, elektroaktiven Spezies CO_2 bzw. H_2CO_3 und HCO_3^- beruht [HURLEN & GUNVALDSEN 1984, DE WAARD & LOTZ 1993]. HCO_3^- fungiert dabei als „Protonentransporter“ und erhöht die Rate mit der Protonen an der Fe(0)-Oberfläche zur Verfügung gestellt werden [CORD-RUWISCH 2000]. Es muss allerdings festgestellt werden, dass zur Zeit die beteiligten Reaktionen und z.B. die korrosionsratenlimitierenden Prozesse noch nicht endgültig identifiziert sind [LINTER & BURSTEIN 1999].

Die folgende Abbildung 2.1 in Form eines Pourbaix-Diagramms ist eine vereinfachte Darstellung der an den Korrosionsvorgängen im Fe(0)-H_2O System beteiligten Spezies und Mineralphasen sowie deren Stabilitätsbereichen.

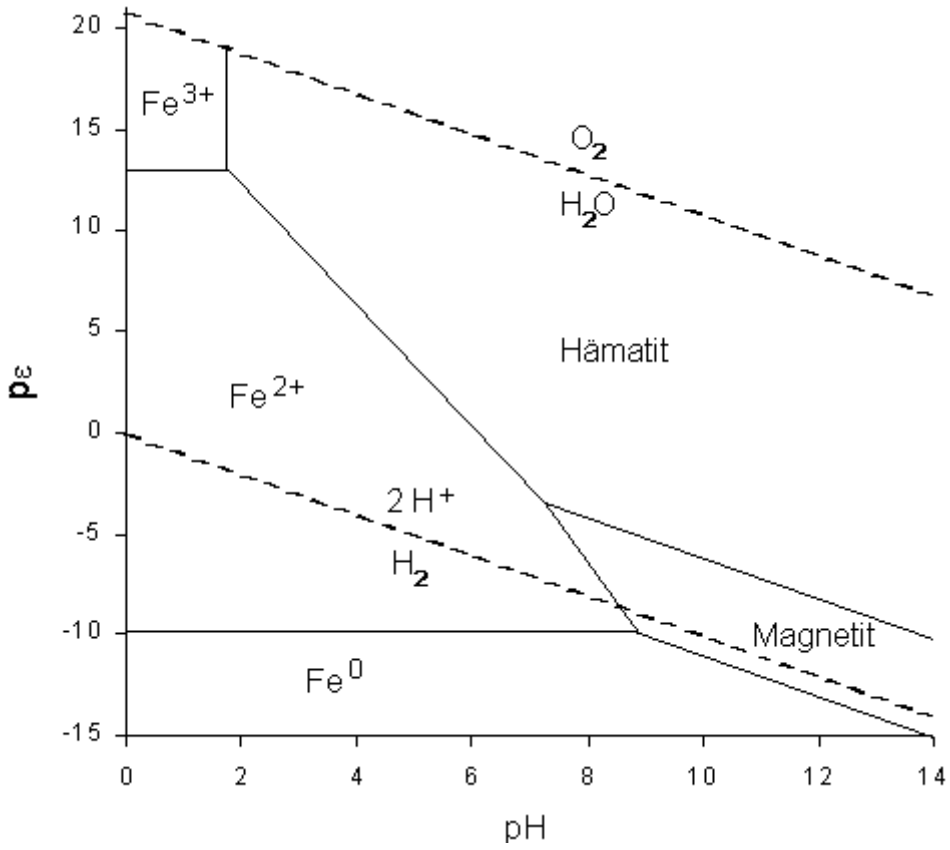


Abb. 2.1: pe-pH Diagramm des Systems ($Fe(0)/H_2O$) bei Standardbedingungen mit [Fe_{gesamt}] = 10^{-6} Mol (modifiziert nach [APPELO & POSTMA 1993]).

In Abbildung 2.1 ist zu erkennen, dass über den gesamten pH-Bereich die Entwicklung von H_2 durch die Reduktion von H_2O mit Fe(0) möglich ist. Während bei niedrigeren pH-Bereichen Fe^{2+} die dominierende Spezies ist und die Korrosion ungehindert abläuft, kann es bei höheren pH-Werten zur Bildung von stabilen Festphasen (Deckschichten) kommen, die unter geeigneten Bedingungen eine weitere Korrosion verhindern (Passivierung).

Im Zuge der Interpretation von pe-pH Diagrammen muss beachtet werden, dass in der Regel bei der Konstruktion eine Reihe von Spezies nicht berücksichtigt wurden (im obigen Fall z.B. $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)^{4-}$), und dass sich die Stabilitätsbereiche überlappen. So ist Magnetit in einem großen Bereich des Prädominanzfeldes von Hämatit aufgrund kinetischer Effekte ebenfalls stabil und wird nicht in Hämatit transformiert. Unter oxidierenden Bedingungen kann zunächst das löslichere amorphe $Fe(OH)_3$ ausfallen und sich im Laufe der Zeit in das stabilere Fe_2O_3 (Maghämit, Hämatit) umwandeln.

Detaillierte Kenntnisse über die Bildungsgeschwindigkeit und Art der sich bei längerem Betrieb entwickelnden Deckschichten sind notwendig, um Aussagen über die Langzeiteffektivität treffen zu können und mögliche Maßnahmen zur Wiederherstellung der Leistungsfähigkeit zu entwickeln. Verschiedenste Arten von Deckschichten können sich in Abhängigkeit von geochemischen und mikrobiologischen Randbedingungen in reaktiven Systemen entwickeln und dementsprechend die Porösität sowie den Schadstoffabbau

maßgeblich beeinflussen. Unter aeroben Bedingungen ist mit der Bildung von Eisen(III)oxiden und -hydroxiden wie z.B. Maghämit oder Hämatit [LIANG et al. 2000] oder auch Ferrihydrit zu rechnen [FURUKAWA et al. 2002]. Im Hinblick auf die praktische Anwendung dürften entsprechende Bedingungen aufgrund der in der Regel sauerstoffarmen Grundwässer nur in den ersten Zentimetern einer reaktiven Wand auftreten [MACKENZIE et al. 1997]. Bedingt durch die hohe und räumlich eng begrenzte Korrosion kann die Präzipitatbildung unter diesen Umständen in kurzer Zeit zu einer Verblockung führen [MACKENZIE et al. 1999]. Unter anaeroben Bedingungen wird zunächst amorphes $Fe(OH)_2$ gebildet [CORNELL & SCHWERTMANN 1996], welches als Deckschicht passivierende Eigenschaften aufweisen soll [MATHESON & TRATNYEK 1994]. ODZIEMKOWSKI et al. [1998] berichteten von einer signifikanten Umwandlungsrate von $Fe(OH)_2$ zu Magnetit (Fe_3O_4) auch unter milden Bedingungen (20°C) durch eine Disproportionierungsreaktion (Schikorr Reaktion):

$$3\ Fe(OH)_2 \Leftrightarrow Fe_3O_4 + H_2\ (g) + 2\ H_2O \qquad (6)$$

Für ein System mit sauerstofffreiem, deionisiertem Wasser wurden Deckschichten nachgewiesen, die metallseitig vorwiegend aus Magnetit (Fe_3O_4) und elektrolytseitig aus Maghämit (Fe_2O_3) bestanden [ODZIEMKOWSKI & GILLHAM 1997], mit Magnetit als insgesamt vorherrschender Phase [BONIN et al. 1998]. Durch geringe Mengen Sauerstoff wird die Bildung von geschichteten Eisensalzen gemischter Zusammensetzung („Green Rust“) [ERBS et al. 1999; BONIN et al. 2000] ermöglicht. Diese können über einen längeren Zeitraum stabil vorliegen [RITTER et al. 2002], aber auch weiter zu Eisen(III)oxyhydroxiden wie Goethit (α–FeOOH), Lepidocrit (γ–FeOOH), Maghämit (γ–Fe_2O_3), oder Magnetit (Fe_3O_4) oxidert werden [ROH et al. 2000]. In Abhängigkeit von unterschiedlichen geochemischen Bedingungen wurden in Laborsystemen verschiedene Arten von Mineralien und Zusammensetzungen von Deckschichten beobachtet [LIANG et al. 2000; MORRISON et al. 2001]. Auch für eine Reihe von Feldanwendungen liegen mittlerweile hinsichtlich der Bildung von Deckschichten Daten vor [O'HANNESIN & GILLHAM 1998; MCMAHON et al. 1999; PULS et al. 1999a; PULS et al. 1999b; PHILLIPS et al. 2000], die insgesamt betrachtet einen sehr heterogenen Charakter besitzen. Allen diesen Studien gemeinsam ist, dass die Autoren auch nach jahrelangem Betrieb keinen substantiellen, durch Deckschichten verusachten Porösitätsverlust befürchten.

2.2 Abiotischer Abbau von LCKW und Nitrat

Der Dechlorierungsprozess von LCKW unter reduktiven Bedingungen mit Fe(0) wurde prinzipiell mit der folgenden summarischen Reaktionsgleichung beschrieben [GILLHAM & O' HANNESIN 1994]:

$$Fe^0 + RCl + H_2O \Leftrightarrow Fe^{2+} + OH^- + RH + Cl^- \qquad (7)$$

Es ist ersichtlich, dass das Muster dieser Reaktion denen der Korrosion gleicht (siehe Kapitel 2.1), wobei der LCKW (RCl) die Rolle des Elektronenakzeptors übernimmt.

Für PCE und dessen Abbauprodukte existieren auf Basis unterschiedlicher Reaktionsmechanismen verschiedene Abbauwege, die in der folgenden Abbildung 2.2 dargestellt werden.

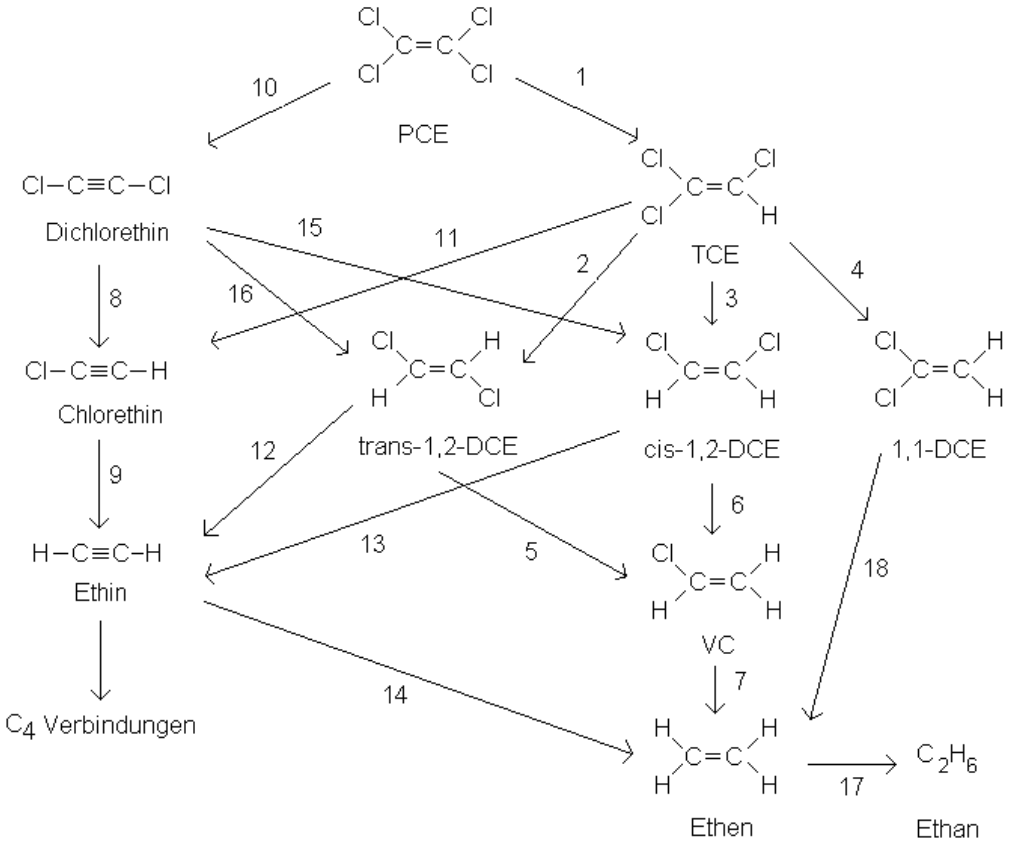


Abb. 2.2: Abbauwege für chlorierte Ethene und Zwischenprodukte durch die Reduktion mit Fe(0). 1-9: Hydrogenolyse, 10-13: Reduktive β–Elimination, 14-17: Hydrogenierung, 18 Reduktive α-Elimination [nach ARNOLD & ROBERTS 2000].

Das Auftreten von Zwischenprodukten wie TCE, c-DCE und Ethen bei der Dechlorierung von PCE [SCHREIER & REINHART 1994] legte die Vermutung nahe, dass es sich vorwiegend um einen sequentiellen Mechanismus handelt, bei dem nacheinander Elektronen übertragen werden. SIVAVEC & HORNEY [1995] fanden nur geringe Konzentrationen von Abbauprodukten und erklärten diese Beobachtung damit, dass Abbauprodukte an der Fe(0)-Oberfläche adsorbiert blieben und dort weiter reduktiv dechloriert wurden. ROBERTS et al. [1996] wiesen erstmals die Bildung von Ethin beim Abbau von cis- und trans-DCE durch Fe(0) nach, welche einen Abbau über den Mechanismus der β-Elimination impliziert.

In weiteren Untersuchungen mit Fe(0), Zn(0) und Bimetallen wurde dann auch für chlorierte Ethane [ARNOLD & ROBERTS 1998, FENNELLY & ROBERTS 1998, ARNOLD et al. 1999] und schließlich PCE sowie TCE [ARNOLD & ROBERTS 2000] gezeigt, dass die β-Elimination als Abbauweg dominierte und stoffspezifisch für bis zu 99 % des Abbaus verantwortlich sein kann. Mittlerweile wird allgemein für einen Großteil der LCKW von einem vorwiegenden Abbau via β-Elimination ausgegangen [z.B. BLOWES et al. 1999, FARRELL et al. 2000b].

Neben Fe(0) kommen auch H_{ads} und Fe^{2+} als Reduktionsmittel in Frage [MATHESON & TRATNYEK 1994], wobei der Elektronentransfer prinzipiell an der Oberfläche stattfindet [WEBER 1996]. Reaktionen und Abbaumechanismen variieren für die verschiedenen LCKW [ALLEN-KING et al. 1997]. Überraschenderweise wurde nachgewiesen, dass der Abbau von TCE an Eisenelektroden atomaren Wasserstoff als Reduktionsmittel involvierte [LI & FARRELL 2001; WANG & FARRELL 2003], während PCE [FARRELL et al. 2000] und CT [BONIN et al. 1998; LI & FARRELL 2000] vorwiegend durch direkten Elektronentransfer reduziert wurden. Auch für N-Nitrosodimethylamin [ODZIEMKOWSKI et al. 2000], Chromat [MELITAS & FARRELL 2002] und DNT (2,4-Dinitrotoluol) [OH et al. 2002] wurde die indirekte Reduktion durch H_{ads} nachgewiesen. SCHERER et al. [2002] vermuteten, dass eine Reihe von Faktoren, wie z.B. die Bildung von Deckschichten, den relativen Beitrag der verschiedenen Wege der Elektronenübertragung beeinflussen. Es existieren indirekte Hinweise, dass atomarer Wasserstoff auch an einer Magnetitdeckschicht adsorbiert, und somit ein indirekter Elektronentransfer ebenfalls an einer solchen Deckschicht auftreten kann [MARCUS & PROTOPOPOFF 1997].

Die Kinetik des Abbaus wurde zunächst mit einem einfachen Modell pseudo-erster Ordnung beschrieben, welches JOHNSON et al. [1996] erweiterten, um den Einfluss der verfügbaren spezifischen Oberfläche zu berücksichtigen:

$$-d[P]/dt = k_{sa}\, \rho_a\, [P] \qquad (8)$$

P steht dabei für einen Schadstoff, k_{sa} ist die spezifische Abbauratenkonstante [l/h·m²], ρ_a die Oberflächenkonzentration von Fe(0) in der Lösung [m²/l]. Die beobachtete Abbauratenkonstante pseudo-erster Ordnung k_{obs} ist gegeben durch $k_{obs} = k_{sa} \cdot \rho_a$. Während k_{obs} für einen speziellen Schadstoff um vier Größenordnungen schwankte, wurde eine geringere Variation innerhalb einer Größenordnung für k_{sa} beobachtet. Die durch das obige Modell implizierte lineare Abhängigkeit der Abbaurate von der verfügbaren reaktiven Oberfläche wurde teilweise bestätigt [ARNOLD & ROBERTS 2000], allerdings in einer Reihe anderer Untersuchungen nicht nachgewiesen [GOTPAGAR et al. 1997; WÜST et al. 1999; CHOE et al. 2000; ALOWITZ & SCHERER 2002]. Mittlerweile wurden verschiedene Faktoren identifiziert die wiederum k_{sa} beeinflussen, wie z.B. der Kohlenstoffgehalt des verwendeten Eisens, das eingesetzte Puffersystem, oder das Verhältnis von Fe(0)-Masse zur

Schadstoffkonzentration. Verschiedene komplexere Modelle wurden entwickelt um unterschiedliche Prozesse zu berücksichtigen, so zum Beispiel Sorption von Schadstoffen an Fe(0) [BURRIS et al. 1995; CAMPBELL et al. 1997; BURRIS et al. 1998], Temperatureinflüsse [SCHERER et al 1998], Konkurrenz bei Schadstoffgemischen [ARNOLD & ROBERTS 2000b; SCHÄFER et al. 2003] bzw. anderen Adsorbaten [KLAUSEN et al 2001; TRATNYEK et al. 2001], oder eine Unterscheidung zwischen reaktiven und nicht reaktiven Stellen [GOTPAGAR et al. 1998].

JOHNSON et al. [1998] sowie WÜST et al. [1999] stellten ein Modell gemischter nullter und erster Ordnung vor und integrierten so eine mit steigender Schadstoffkonzentration beobachtete zunehmende Unabhängigkeit der Abbaurate von [P], basierend auf der Modellvorstellung einer Sättigung reaktiver Plätze. Andererseits werden auch in neueren Untersuchungen zum Abbau von z.B. PCE noch die einfachen Modelle eines Abbaus pseudo-erster Ordnung [ALESSI & LI, 2001; LORAINE 2001] bzw. nullter Ordnung [KÖBER et al. 2002] zur Beschreibung der Messdaten verwendet. Eine aktuelle Übersicht über bisher entwickelte Modellansätze ist bei TRATNYEK et al. [2003] zu finden. Es mehren sich Stimmen die vorschlagen, dass solche Modellansätze eher als eine praktische Art der Beschreibung und Zusammenfassung von Messdaten anzusehen sind denn als Ansatz zur Auslegung reaktiver Wände [z.B. FARRELL et al. 2000; KLAUSEN et al. 2001].

Zusätzlich zu der spezifischen Oberfläche wurde die Bedeutung einer Reihe anderer physiko-chemischer Parameter auf die Geschwindigkeit des Abbaus untersucht (z.B. Temperatur: SU & PULS 1998; Durchflussgeschwindigkeit: FARRELL et al. 2000b; pH-Wert: CHEN et al. 2001; O_2–Konzentration: JOHNSON & TRATNYEK 1995). Der Bedeutung von Deckschichten für den Schadstoffabbau wird in jüngster Vergangenheit vermehrt Aufmerksamkeit gewidmet. Dies betrifft zum einen den Einfluss präexistenter Deckschichten [MELITAS & FARRELL 2002] und verschiedener Vorbehandlunsgmethoden [PRATT et al. 1997; RUIZ et al. 2000; AGRAWAL et al. 2002]. Zum anderen mehren sich Untersuchungen, die sich mit den im Verlauf der Korrosionsprozesse gebildeten Deckschichten beschäftigen [RITTER et al. 2002; MELITAS & FARRELL 2002; WESTERHOFF & JAMES 2003].

SCHERER et al. [1999] entwickelten als Erweiterung der drei grundsätzlich möglichen Reaktionsmechanismen weitere theoretische Modellvorstellungen, die den potenziellen Einfluss von Deckschichten berücksichtigen (Abbildung 2.3).

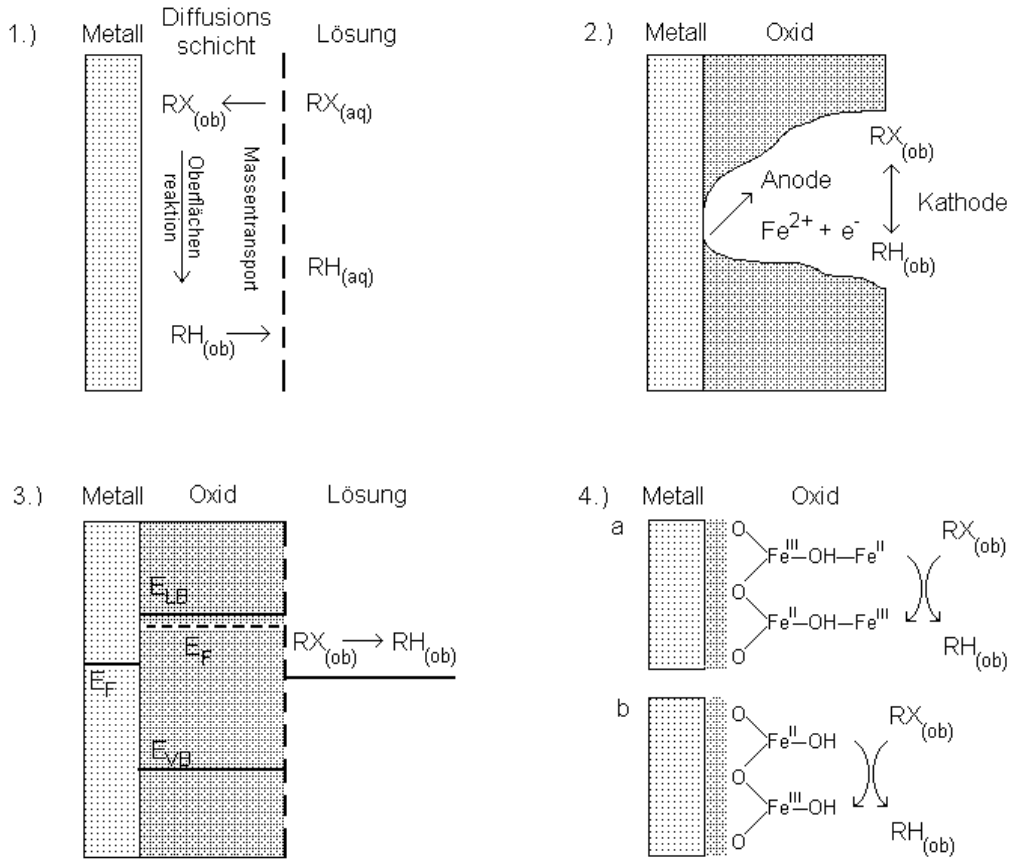


Abb. 2.3: Modellvorstellung zu möglichen Abbaumechanismen von LCKW unter Beteiligung von Deckschichten. 1.) Direkter Elektonentransfer 2.) Passivierende Deckschicht mit Lochkorrosion 3.) Indirekter Elektronentransport (Deckschicht als Halbleiter) 4.) Reduktion durch Fe^{2+}. EF Fermi-, ELB Leitungsband-, EVB Valenzbandenergie. [Modifiziert nach SCHERER et al. 1999]

Neben dem direkten Elektronentransfer in Abwesenheit jeglicher Deckschichten (1) zeigt Abbildung 2.3 in Anlehnung an das Konzept einer Belüftungszelle die Reduktion von LCKW bei Existenz inkohärenter, poröser Deckschichten (2). In diesem Zusammenhang ist von Bedeutung, dass aggressive Anionen wie z.B. Chlorid die Lochkorrosion stark beschleunigen und erhöhte Chloridkonzentrationen zu einem schnelleren Abbau von CCl_4 führten [JOHNSON et al. 1998]. Der indirekte Elektronentransfer durch Deckschichten mit Halbleitereigenschaften wie sie z.B. Magnetit zugeschrieben werden [CORNELL & SCHWERTMANN 1996] wird unter (3) dargestellt. Schliesslich kann Fe^{2+}, welches durch Adsorption an der Oberfläche gebunden wurde (4.a), oder sogenanntes strukturelles Fe^{2+}, welches durch Elektronenübertragung vom Fe(0) auf Fe^{3+} in der Oxidschicht gebildet wurde Elektronen liefern (4.b). Nachdem KLAUSEN et al. [1995] erstmals postulierten, dass oberflächengebundenes, reaktives Fe^{2+} für den Abbau von Nitroaromaten in Lösungen von Fe^{3+}-Mineralen und gelöstem Fe^{2+} verantwortlich war, wurden mittlerweile entsprechende

Mechanismen für eine Reihe von Schadstoffgruppen nachgewiesen [CHARLET et al. 1998; HOFSTETTER et al. 2003; ELSNER et al. 2004; MAITHREEPALA & DOONG 2004].

Eine von ODZIEMKOWSKI & GILLHAM [1997] entwickelte Modellvorstellung einer zweilagigen Deckschicht aus Magnetit und Maghämit/Hämatit, die je nach Dicke der jeweiligen Einzelschichten den Elektronentransport ermöglicht oder behindert, wurde in der Literatur übernommen [FARRELL et al. 2000b; SU & PULS 2001; HUANG & ZHANG 2002]. RITTER et al. [2002] zeigten, dass eine derartige Deckschicht auf Eisen vor dem Kontakt mit Wasser vorlag. Der Maghemit/Hämatit Anteil wurde allerdings nach Start der Säulenbeschickung innerhalb von Tagen entfernt, wohingegen der Magnetitanteil zunahm. Ferner fanden BALKO & TRATNYEK [1998], dass beim Abbau von CT Elektronenleitung keine Rolle spielte und GASPAR et al. [2002] stellten fest, dass sich der Abbau zum überwiegenden Teil lokal konzentriert an Defekten in Deckschichten vollzog. Erschwerend für die Beurteilung des Einflusses von Deckschichten auf den Abbau von Schadstoffen wirkt sich der Umstand aus, dass für eine Reihe von Eisenmineralen ein Abbau von Schadstoffen auch ohne Fe(0) nachgewiesen wurde [LEE & BATCHELOR 2002; LEE & BATCHELOR 2002b; SATAPANAJARU et al. 2003].

Speziell im Hinblick auf die praktische Anwendung und die Zusammensetzung realer Grundwässer ist der Einfluss von C(IV)-Spezies auf den Schadstoffabbau von großer Bedeutung. MILBURN et al. [1995] fanden erhöhte Dechlorierungsraten, während WÜST et al. [1996] einen langsameren Abbau von c-DCE feststellten. Zwei Mechanismen scheinen die Dechlorierungsraten zu beeinflussen: Zum einen eine erhöhte Fe(0)-Korrosion bei Verwendung eines Carbonatpuffersystems [BONIN et al. 2000] und zum anderen die Bildung von passivierenden $FeCO_3$-Niederschlägen [MACKENZIE et al. 1999]. So zeigten AGRAWAL et al. [2002], dass eine vorgeschaltete Korrosionsphase mit C(IV)-Spezies die Deckschichten auf dem Fe(0) angriff und zu nachfolgend erhöhten Abbauraten von CT führte. Längere Expositionszeiten führten dann zu einer Passivierung und niedrigeren Abbauraten. Eine entsprechende Entwicklung wiesen auch KLAUSEN et al. [2003] für den TCE-Abbau in langfristigen Säulenversuchen nach. Eine umfassende Untersuchung dieses Themenkomplexes steht noch aus.

Die prinzipielle Möglichkeit der Reduktion von Nitrat im Rahmen von Korrosionsprozessen ist seit längerem bekannt [z.B. MURPHY 1991]. Erste Überlegungen zum Einsatz von Fe(0) in reaktiven Systemen zur Entfernung von Nitrat sind hingegen neueren Datums [CHENG et al. 1997]. Die entsprechenden summarischen Reaktionsgleichungen sind nachfolgend dargestellt:

$$4\ Fe(0) + NO_3^- + 7\ H_2O \Leftrightarrow 4\ Fe^{2+} + NH_4^+ + 10\ OH^- \quad (9)$$

$$5\ Fe(0) + 2\ NO_3^- + 6\ H_2O \Leftrightarrow 5\ Fe^{2+} + N_2 + 12\ OH^- \quad (10)$$

Die meisten Studien wiesen Ammonium als einziges Endprodukt nach [HUANG et al. 1998; DEVLIN et al. 2000; SCHLICKER et al. 2000;], allerdings wird auch von der Bildung von Stickstoff als überwiegendem Endprodukt berichtet [CHEW & ZHANG 1998; CHEW & ZHANG 1999; CHOE et al. 2000]. Bisherige Untersuchungen identifizierten sowohl den pH-Wert als einen wesentlichen Parameter hinsichtlich der Kinetik des Nitratabbaus [CHENG et al. 1997; RAHMAN & AGRAWAL 1997; HUANG et al. 1998; ALOWITZ & SCHERER 2002], als auch die eingesetzte Eisenmasse [ZAWAIDEH & ZHANG 1998; ALOWITZ & SCHERER 2002; HUANG & ZHANG 2002]. Für beide Parameter lieferten die bisherigen Ergebnisse allerdings kein einheitliches Bild. Trotzdem wird auch die Abbaukinetik von Nitrat durch Fe(0) in der Regel mit dem vorgestellten Modell pseudo-erster Ordnung beschrieben [SIANTAR et al. 1996; CHENG et al. 1997; ALOWITZ & SCHERER 2002], allerdings wurden auch Beziehungen nullter Ordnung beobachtet [TILL et al. 1998]. Ein komplexeres Modell, welches die Sorption von NO_3^- und einen Einfluss von Fe^{2+} berücksichtigt, wurde von HUANG & ZHANG [2002] vorgestellt.

In Bezug auf den Reaktionsmechanismus werden, wie auch für die LCKW, die drei Reduktionsmittel Fe(0), H_2 bzw. H_{ads} und Fe^{2+}, sowie die Formen der direkten und indirekten Elektronenübertragung diskutiert. CHENG et al. [1997] und ALOWITZ & SCHERER [2002] vermuteten, dass Korrosionsprodukte wie z.B. gelöstes Fe^{2+} welches an Deckschichten adsorbiert oder auch „Green Rust“ primär für den Nitratabbau verantwortlich waren. Sowohl für Fe^{2+} [BURESH & MORAGHAN 1976] als auch „Green Rust“ [HANSEN et al. 1996] wurde der Nitratabbau ohne Anwesenheit von Fe(0) prinzipiell nachgewiesen. HUANG & ZHANG [2002] stellten eine signifikante Steigerung des Nitratabbaus bei der Zugabe von Fe^{2+} zu Fe(0), welches mit Magnetit bedeckt war, fest. HUANG et al. [1998] postulierten, dass atomarer Wasserstoff eine zentrale Rolle einnimmt. Auch die Beobachtung, dass die Vorkonditionierung von Fe(0) mit H_2 zu einer Erhöhung des Nitratabbaus führte [SIANTAR et al. 1996] könnte ein Hinweis auf die Beteiligung von H_{ads} sein. Zusammenfassend lässt sich allerdings feststellen, dass trotz einer ganzen Reihe von Untersuchungen weder der Einfluss wichtiger Parameter noch der Reaktionsmechanismus unter feldnahen Bedingungen befriedigend und abschließend geklärt sind.

2.3 Mikrobiologischer Einfluss auf reaktive Systeme mit Fe(0)

Wasserstoff ist ein mögliches Substrat für hydrogenotrophe methanogene, acetogene, denitrifizierende und Sulfat-reduzierende Bakterien sowie reduktive Dechlorierer [ZEHNDER 1978]. In der folgenden Abbildung wurden Daten von verschiedenen physiologischen Gruppen mit ausgewählten Teilreaktionen und einem Fe(0)-$Fe(OH)_2$-$Fe(OH)_3$ System kombiniert.

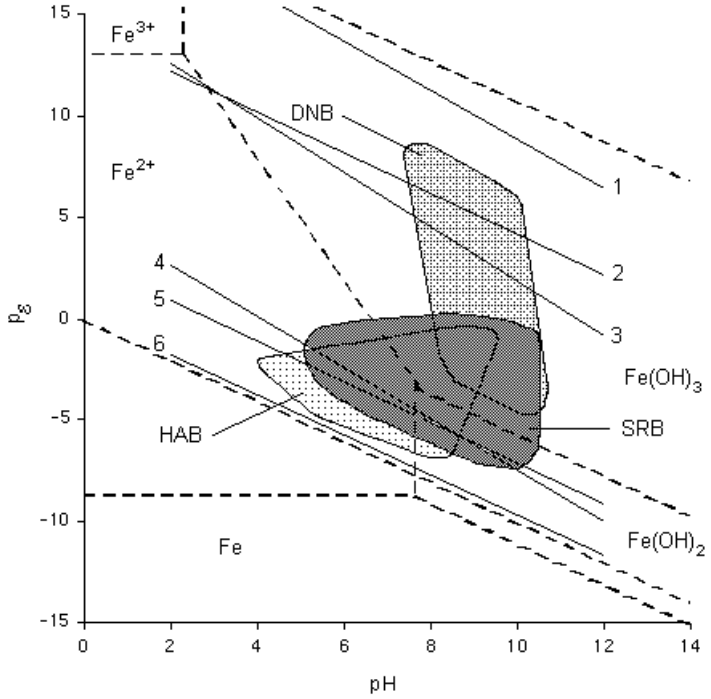


Abb. 2.4: pe-pH Diagramm für Fe(0) mit Aktivitätsbereichen von heterotrophen, anaeroben Bakterien (HAB), Sulfat-reduzierenden Bakterien (SRB), und denitrifizierenden Bakterien (DNB), sowie Gleichgewichtslinien ausgewählter Reaktionen ((1) $NO_3^- \rightarrow N_2$; (2) $NO_3^- \rightarrow NO_2^-$; (3) $NO_2^- \rightarrow NH_4^+$; (4) $SO_4^{2-} \rightarrow H_2S$; (5) $CO_2 \rightarrow CH_4$; (6) $CO_2 \rightarrow$ Glucose), Konzentration aller löslichen Spezies 10^{-2} mol/l [modifiziert nach JONES & AMY 2000].

Ohne eine Beteiligung von Mikroorganismen laufen eine Reihe von Reaktionen, wie z.B. die Oxidation von Glucose (6) mit O_2 oder die Sulfatreduktion mit Fe(0), aufgrund einer kinetischen Hemmung trotz hoher Potenzialdifferenzen nur langsam oder gar nicht ab. Mikroorganismen katalysieren diese Reaktionen, so dass SO_4^{2-} zu H_2S (4), NO_3^- zu N_2 (1) oder NH_4^+ (2,3), oder auch CO_2 zu CH_4 (5) umgesetzt werden. Aus thermodynamischer Sicht kann der durch die Oxidation von Fe(0) entstehende H_2 für alle diese Reaktionen grundsätzlich als Elektronendonator Verwendung finden. Der Abbildung ist ferner zu entnehmen, dass unter den Bedingungen die in reaktiven Systemen mit Fe(0) zu erwarten sind eine Reihe von Mikroorganismenruppen aktiv sein können. Die Nutzung von H_2 aus der Korrosion von Fe(0) durch Mikroorganismen wurde für SRB [z.B. HARDY & BROWN 1984; LEE

et al. 1995], methanogene [DANIELS et al. 1987], acetogene [TOMEI & MITCHELL 1986] und denitrifizierende Bakterien [TILL et al. 1998] nachgewiesen.

Vor dem Hintergrund der Anwendung reaktiver Systeme mit Fe(0) zum Abbau chlorierter Schadstoffe ist der cometabolischen [FATHEPURE & BOYD 1988] und respiratorischen Dechlorierung [DIEKERT 1995] von LCKW besondere Aufmerksamkeit zu widmen. Mit dem Stamm *Dehalococcoides ethenogenes* 195 wurde erstmals eine Reinkultur isoliert, die zum vollständigen respiratorischen Abbau von PCE zu Ethen befähigt ist [MAYMO-GATELL et al. 1997]. Es ist zu vermuten, dass auch unter *in situ* Bedingungen neben der cometabolischen Dechlorierung respiratorische Dechlorierungsprozesse einen bedeutenden Einfluss haben [MCCARTY 1997], wie erste Feldstudien belegten [YAGER et al. 1997]. Neuere Untersuchungen lassen vermuten, dass *D. ethenogenes* ubiquitär anzutreffen ist [FENNELL et al. 2001]. Sowohl bei der cometabolischen Dechlorierung als auch in respiratorisch dechlorierenden Systemen nimmt H_2 eine zentrale Rolle als intermediärer Elektronendonator ein [HOLLIGER & SCHUMACHER 1994].

Nachdem WEATHERS et al. [1997] als erste kombinierte Systeme mit Fe(0) und Mikroorganismen untersuchten, liegen mittlerweile eine Reihe von Ergebnissen zum Abbau von LCKW [LAMPRON et al. 1998; NOVAK et al. 1998; CHIU et al. 2000; SFEIR et al. 2000, LAMPRON et al. 2001; GHANDI et al. 2002], RDX (‘Research Department Explosive‘, WILDMAN et al. 2000) oder Nitrat [TILL et al. 1998; DEJOURNETT & ALVAREZ 2000; DEVLIN et al. 2000; KIELEMOES et al. 2000] vor. GU et al. [1999] stellten in Säulensystemen mit Fe(0) ohne Kontaminanten eine andauernde mikrobiologische Sulfatreduktion fest. Neben Untersuchungen im Labormaßstab werden auch in Feldanwendungen zunehmend mikrobiologische Parameter analysiert [GAVASKAR et al. 2000; EPA 2003]. Für eine Reihe von Sanierungsfällen wurde dabei auch nach zum Teil jahrelanger Betriebszeit kein signifikanter mikrobiologischer Bewuchs bzw. Einfluss festgestellt [z.B. O’HANNESIN & GILLHAM 1998; BATTELLE 2000; O’HANNESIN 2002]. Es existieren allerdings auch Hinweise auf eine erhöhte mikrobiologische Aktivität in reaktiven Systemen mit Fe(0). In mehreren Studien wurde eine starke Abnahme von Sulfat innerhalb der reaktiven Fe(0)-Zone, bei gleichzeitiger Bildung von Eisensulfid (FeS), beobachtet und als Indiz für die Aktivität von SRB gewertet [VOGAN et al. 1999; PHILLIPS et al. 2000; KÖBER et al. 2002]. WILKIN et al. [2002] fanden eine erhöhte Biomassenproduktion in einer Fe(0)-Wand. WARNER [2002] berichtet von erhöhten Methankonzentrationen auch nach 8 jährigem Betrieb einer Fe(0)-Barriere. Neben diesen Projekten, in denen mikrobiologische Einflüsse eher unbeabsichtigt auftraten, existieren auch Vorschläge für spezifisch geplante kombinierte Systeme, z.B. sequentielle Reaktorkonfigurationen oder Vorbehandlungszonen mit Fe(0) gefolgt von mikrobiologischen Prozessen [z.B. WILDMAN & ALVAREZ 2001].

3. Material und Methoden

3.1 Batchsysteme

Die abiotischen Batchversuche dienten der Untersuchung der Grundlagen der H_2-Entwicklung und des Schadstoffabbaus durch Fe(0). Besonderer Wert wurde auf die Charakterisierung des Einflusses des Kohlensäuresystems gelegt. Da die Wasserstoffentwicklung im Zentrum der Untersuchungen stand wurden alle Batchversuche, im Gegensatz zu den meisten in der Literatur dargestellten Arbeiten, als Zwei-Phasensystem mit einem Gasraum durchgeführt. Standardmäßig wurden 1,2 l Glasflaschen (Fa. Ochs) verwendet, die mit einer Lochschraubkappe und zwei Septen (Butylgummi; Gummi mit PTFE Beschichtung, Fa. Gummi Wöhleke) verschlossen waren. Das anfängliche Verhältnis von wässriger zu gasförmiger Phase betrug 0,6/0,4 (720 ml Flüssigphase, 480 ml Gasphase). Die Herstellung der Batchansätze erfolgte, indem eine entsprechende Menge Millipore (Reinstwasser) in die Flaschen gefüllt wurde, gefolgt von 30 minütigem Spülen mit N_2 (100 %). Anschließend wurden die jeweiligen Mengen an Fe(0) in die Flaschen überführt und für weitere 15 Minuten mit N_2 gespült, um schließlich die Flaschen zu verschließen. Diese Vorgehensweise garantierte Sauerstoffkonzentrationen die unter 0,5 Vol.-% lagen. Definierte Mengen anaerob hergestellter Standardlösungen ($NaHCO_3$, $NaNO_3$) und/oder gasförmiges CO_2 (100 %) wurden mit einer gasdichten Spritze injiziert, um die jeweiligen Zielkonzentrationen einzustellen. Falls verwendet, wurde PCE als Reinsubstanz zudosiert. Für die verschiedenen Versuchsserien wurden die eingesetzte Masse an Fe(0), sowie die Konzentrationen von HCO_3^-, CO_2, NO_3^- und PCE variiert. Einen Überblick über die in dieser Arbeit vorgestellten Versuchsvarianten gibt Tabelle 1. im Anhang A.III.

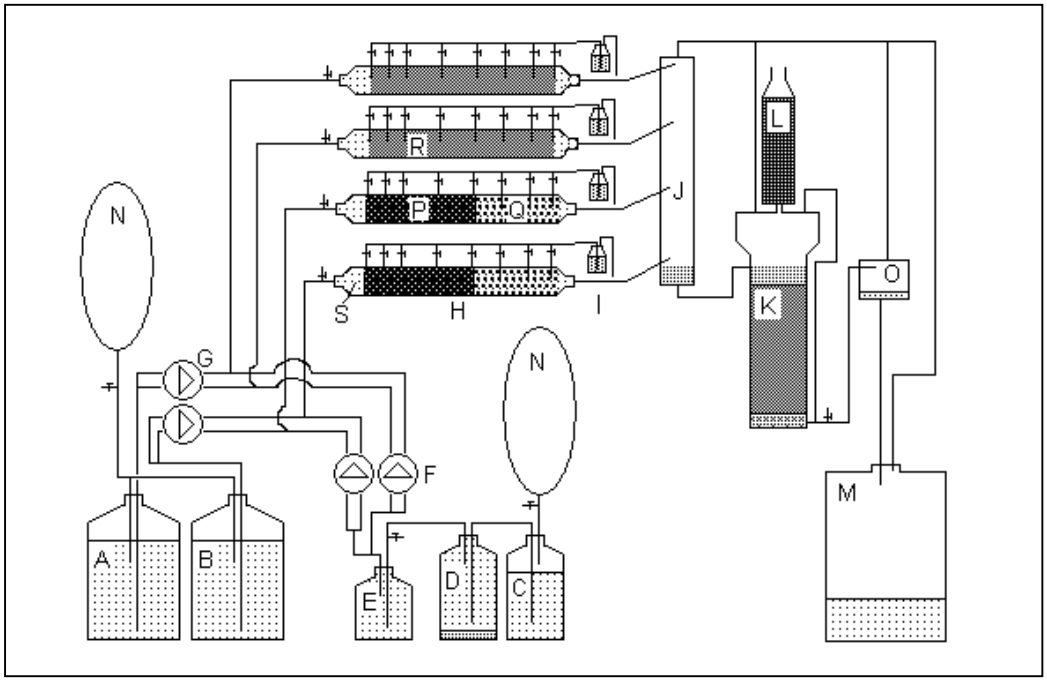
Falls nicht explizit anders erwähnt wurden die Batchsysteme während der gesamten Versuchsdauer auf einem Horizontalschüttler bei 120 U min^{-1} und 25° C in Dunkelheit gelagert. Zusätzliche Versuche wurden analog zur beschriebenen Vorgehensweise in kleineren, 118 ml Glasflaschen durchgeführt. Für alle untersuchten Varianten wurden die Batchansätze zumindest in Parallelen erstellt. Die in dieser Arbeit dargestellten Messwerte wurden dahingehend korrigiert, dass Änderungen der Flüssig- und Gasphase durch Probenentnahmen berücksichtigt wurden. Um den Verlust von H_2 durch Undichtigkeiten und Probenahme in den Langzeitexperimenten abzuschätzen, wurde eine Reihe von Kontrollen erstellt. Die Batchsysteme wurden wöchentlich beprobt und nach 200 Tagen wurde kein Verlust (10 Vol.-% H_2) bzw. weniger als 5 % Verlust (20 Vol.-% H_2) festgestellt. Ferner wurde die Dichtigkeit der verwendeten Systeme bezüglich PCE überprüft. Hier ergab sich ein Verlust von 8 % des ursprünglich eingesetzten PCEs nach 100 Tagen, der auf 21 % nach 250 Tagen anstieg.

3.2 Säulensysteme

Im Rahmen dieser Arbeit wurden insgesamt 16 verschiedene Säulenversuche durchgeführt. Jeweils die Hälfte der Versuche erfolgte in Form vertikal bzw. horizontal betriebener Säulensysteme. In den über den gesamten Projektzeitraum betriebenen vertikalen Säulensystemen wurden zwei verschiedene Eisensorten verwendet (Materialeigenschaften siehe Tab. 6.A.III). Aufgrund der im Verlauf der Untersuchungen gemachten Erfahrungen mit den vertikalen Säulensystemen, vor allem der starken H_2-Entwicklung, wurde der Versuchsaufbau für weitere Untersuchungen verändert. Kern der Modifikationen war die Änderung der vertikalen Betriebsweise in eine horizontale Beschickung der Säulen. In den horizontalen Säulen kam nur eine Eisensorte (‘Splittereisen‘) zum Einsatz.

3.2.1 Versuchsaufbau

Für den kontinuierlichen Betrieb von Säulensystemen über lange Versuchszeiträume wurde der in der folgenden Abbildung 3.1 schematisch dargestellte Versuchsaufbau entwickelt. Die Konfiguration ermöglichte den parallelen Betrieb von vier Säulensystemen.



A,B	Flüssige Phasen	K	Reinigungssäule mit Fe(0)
C	Millipore	L	AK zur Abluftreinigung
D	Gesättigte PCE-Lösung	M	Abfallbehälter
E	Ausgleichsbehälter	N	Gassäcke (N_2)
F,G	Pumpen	P	Reaktive Schüttung (Fe(0))
H	Säulen	Q	Kiesschüttung
I	Gasfangflaschen	R	Kies/Eisenmischung
J,O	Druckausgleichsbehälter	S	Glasperlen

Abb. 3.1 Versuchsaufbau für den Langzeitbetrieb horizontaler Säulensysteme.

Bei den Säulen handelte es sich um Glassäulen mit 75 cm Länge und 7 cm Durchmesser, die bei der Firma Ochs Glasgerätebau als Spezialanfertigung in Auftrag gegeben wurden. Die Dimensionierung erfolgte unter der Maßgabe eine Entnahme von 5 ml Probe ohne nachhaltige Störung der Fließbedingungen zu ermöglichen. Für sämtliche Leitungen im Zulauf der Säulensysteme wurden Materialien verwendet (No-Ox®, Fa. Upchurch Scientific), die sowohl gegenüber LCKW als auch Gasen undurchlässig sind. Alle anderen verwendeten Bauteile (z.B. Schraubdeckel, Ventile) bestanden aus Teflon oder besaßen vergleichbare Beschichtungen. Die Dosierung der flüssigen Phasen (Millipore, HCO_3^--Lösung, gesättigte PCE-Lösung) erfolgte mit Peristaltikpumpen unter Verwendung von Silikon- bzw. Vitonpumpenschläuchen.

Die gesättigte PCE-Lösung und die wässrigen Lösungen wurden mittels eines T-Stückes vor den Säulen gemischt. Über die Förderleistung der Pumpen konnten Gesamtdurchfluss und PCE-Konzentration eingestellt werden. Die Konfiguration ermöglichte die Beschickung von jeweils zwei Säulen mit gleichen Einlauflösungen. Die Probenahme erfolgte an Zu- und Ablauf über 3-Wege-Hähne mit Luer-Lockanschluss, innerhalb der Säulen durch bis in die Mitte der Säule reichende stumpfe Kanülen. Für den horizontalen Säulenbetrieb wurde eine weitere, kürzere Kanüle pro Port und ein Schlauchsystem aus Viton installiert, über das die entstehende Gasphase in Gasfangflaschen geleitet wurde. Der Ablauf der Säulen wurde über eine nachgeschaltete Fe(0)-Säule von PCE und Abbauprodukten gereinigt. Eine ausführliche Beschreibung der Entwicklung der vertikalen und horizontalen Säulensysteme sowie der verwendeten Materialien ist bei BOKERMANN & STEIOF [2001] und BLOTEVOGEL [2003] zu finden.

Die wesentliche Motivation für eine horizontale Versuchsanordnung lag in der durchgängig über lange Zeiträume beobachteten substantiellen H_2-Entwicklung in den vertikalen Säulenversuchen begründet. Das Ausmaß der H_2-Entwicklung war in der festgestellten Form bei Beginn der Versuche nicht antizipiert worden. Weiterhin spiegelt der Versuchsaufbau präziser die Betriebsbedingungen von reaktiven Wänden oder konventionellen Funnel-and-Gate Systemen wider. Speziell die senkrecht zur Fließrichtung erfolgende Entgasung sowie die sich daraus ergebenden Einflüsse auf zum Beispiel die Ausbildung bevorzugter Fließwege oder die lokale Blockade durch eingeschlossene Gasblasen seien diesbezüglich erwähnt. Ein weiterer Vorteil der horizontalen Säulensysteme ist in der durch die Konstruktion ermöglichten getrennten Erfassung von wässrigen H_2-Profilen sowie ausgegasten H_2-Mengen zu sehen. Zusätzlich erlaubt die horizontale Beschickung prinzipiell eine Entnahme von Feststoffproben auch während des Betriebs, um z.B. die zeitliche Entwicklung von Deckschichten mit geeigneten Verfahren genauer zu charakterisieren.

3.2.2 Versuchsdurchführung

Die Befüllung der Säulen erfolgte schrittweise durch abwechselndes Einbringen von Schüttungsmaterial und Millipore. Zur Vergleichmässigung der Fließbedingungen wurden die Zu- und Ablaufzonen mit Glasperlen oder Kies befüllt. Die Förderaten wurden mit der Maßgabe eingestellt, Fließgeschwindigkeiten von ca. 50 cm/d zu erzielen. Eine Übersicht über die untersuchten Konfigurationen sowie die Betriebsparameter zeigen die Tabellen 2-4 im Anhang A.III. Den Tabellen sind ebenfalls die Änderungen der jeweiligen Versuchsbedingungen während der Versuchslaufzeit zu entnehmen. Die folgende Tabelle 3.1 gibt einen Überblick über die zentralen Fragestellungen, die mit den jeweiligen Säulensystemen untersucht wurden.

Tabelle 3.1: Säulensysteme und untersuchte Fragestellungen

Säule	Fragestellung
	Vertikale Säulensysteme
A, B	Langzeitstabilität von Fe(0) (Kugeleisen), Einfluss von HCO_3^-
C, D	Langzeitstabilität von Fe(0) (Splittereisen), Einfluss von HCO_3^-
A_2-D_2	Ergänzung der Daten der Säulen A-D, Bewertung von kurzzeitigen Säulenversuchen
	Horizontale Säulensysteme
E	Bewertung des horizontalen Säulenbetriebs, Einfluss von HCO_3^-
F	Einfluss einer dechlorierenden Mischkultur
M	Konkurrierender Abbau von PCE und Nitrat
N	Einfluss einer denitrifizierenden Mischkultur auf den konkurrierenden Abbau von PCE und Nitrat
G, H	Optimierung des mikrobiologischen Abbaus von PCE mit Fe (0)
K	Abbauleistung einer Eisen/Kiesmischung
L	Einfluss einer dechlorierenden Mischkultur in Systemen mit einer Eisen/Kiesmischung

In der Regel fand die komplette Bestimmung aller untersuchten Parameter in einem zweiwöchigem Abstand statt, bei auffälligen Ergebnissen entsprechend öfter. Die LCKW-Messung erfolgte durch Doppelbestimmung einer Probe. Alle übrigen Parameter wurden aus einer weiteren Probe bestimmt. Der Parameter $H_{2,wässrig}$ wurde doppelt bestimmt, die anderen Parameter in der Regel einfach. In den vertikal beschickten Säulen führte die starke H_2-Entwicklung zu spontanen Entgasungsvorgängen und erschwerte eine repräsentative Probenahme, da teilweise zunächst bis zu 10 ml Gasphase aus den einzelnen Probenahmeports abgesaugt werden mussten bevor wässrige Phase entnommen werden konnte. Daher wurde im späteren Versuchsverlauf vor der eigentlichen Beprobung der Säulen an allen Probenahmeports inklusive Säulenablauf mit einer gasdichten Spritze solange Gasphase abgesaugt bis nur noch wässrige Phase entnommen wurde

('Entgasung'). Ungefähr 3 Stunden später erfolgte dann die eigentliche Beprobung. Mittels dieser Vorgehensweise konnte die Schwankungsbreite der gemessenen Werte deutlich verringert werden. In den horizontal beschickten Säulen erübrigte sich diese Vorgehensweise aufgrund der kontinuierlichen Entgasung.

3.3 Chemikalien und Fe(0)

Die für die in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen eingesetzten Chemikalien und deren Bezugsquellen sind in Tabelle 5. im Anhang A.III aufgeführt. Für alle Stammlösungen, Reagenzlösungen und flüssigen Phasen sowie zum Spülen jeglicher Gefäße wurde durch Kationenaustauscher, Anionenaustauscher und Aktivkohlefilter aufbereitetes Trinkwasser verwendet (Millipore).

Für die Untersuchungen wurden zwei verschiedene Sorten von Fe(0) eingesetzt. Hartgußstrahlmittel (Firma Würth) besitzt die Form von Kugeln ('Kugeleisen') mit einem Durchmesser von 1-1,6 mm, einer nach BET bestimmten Oberfläche von 0,043 m^2/g, und einem Eisenmassenanteil von 95%. Graugußgranulat (Gotthardt Maier Metallpulver GmbH) wurde in Splittern mit einer Korngröße von 0,3-3 mm geliefert ('Splittereisen'), und besitzt eine nach BET bestimmte Oberfläche von 0,5 m^2/g, sowie einen Eisenmassenanteil von 92%. Diese zwei Sorten wurden ausgewählt da mit dem Kugeleisen auch andere Arbeitsgruppen arbeiteten [WÜST et al. 1999] und das Splittereisen in einer Feldanwendung eingesetzt wird [EBERT et al. 1999]. Weitere Charakteristika sind Tabelle 6 im Anhang A.III zu entnehmen.

3.4 Analytik

3.4.1 Bestimmung von H_2, N_2, CO_2 und O_2

Für die Bestimmung gasförmiger Komponenten in Batchansätzen oder Gasfangflaschen wurde mit einer gasdichten Spritze eine Probe aus dem Gasraum entnommen. H_2 wurde mit einem Shimadzu GC 14 A und Stickstoff als Trägergas quantifiziert. Für die Kalibrierung wurden Gasstandards mit 0, 1, 5, 10 und 20 Vol.-% Wasserstoff erstellt. Die Herstellung der Gasstandards erfolgte durch Abfüllen reinen Wasserstoffs in eine Orsathblase und anschließende Überführung entsprechender Gasmengen in geschlossene Septumflaschen. Die Bestimmung von N_2, O_2, und CO_2 erfolgte mit demselben System und Helium als Trägergas. Betriebsparameter sind Tabelle 7 im Anhang A.III zu entnehmen, die Entwicklung der Methode wurde in BOKERMANN [1997] beschrieben.

Grundsätzlich repräsentieren die in dieser Arbeit dargestellten H_2-Werte der Batchversuche Mittelwerte aus Doppelbestimmungen und beziehen sich auf die H_2-Menge in der Gasphase.

Gelöster H_2 wurde aufgrund des niedrigen Henry-Koeffizienten [CHAPELLE et al. 1996] bei der Berechnung nicht berücksichtigt. Obwohl alle Versuchsansätze mindestens als Parallelen geführt wurden, werden aus Gründen der Übersichtlichkeit in der Regel die Ergebnisse einzelner Batchansätze dargestellt.

3.4.2 Bestimmung von H_2 in wässrigen Proben und in niedrigen Konzentrationen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Methodik zur Bestimmung von niedrigen H_2-Konzentrationen bzw. H_2 in wässrigen Proben ($H_{2,wässrig}$) entwickelt. Hierzu wurde ein GC 14B der Firma Shimadzu mit verschiedenen Modifikationen versehen. Der grundsätzliche Aufbau ist in Abbildung 1 im Anhang A.III dargestellt, die wesentlichen Betriebsparameter werden in Tabelle 8 im Anhang A.III aufgeführt. Eine ausführliche Beschreibung der Komponenten, Funktionsweise und Methodenoptimierung ist bei KILTZ [2003] zu finden.

Direkte Messungen von flüssigen Proben und Standards zeigten, dass der in der Extraktionseinheit erreichte Grad der Überführung von gelöstem H_2 in gasförmigen H_2 nicht mehr als 30% betrug, trotz Optimierung der verschiedenen Parameter (Druck, Temperatur, Verweilzeit). Für die Messung von $H_{2,wässrig}$-Werten wurde daher eine alternative Probenahme- und Aufbereitungstechnik entwickelt. Hierzu wurden Headspacevials verschlossen und mit 1 ml wässriger Probe befüllt. Durch Schütteln wurde die Ausgasung von H_2 beschleunigt, anschließend wurde 0,2 ml gasförmige Probe mit einer gasdichten Spritze entnommen und in die Extraktionseinheit aufgegeben. Diese Methodik erwies sich für die Bestimmung von höheren H_2-Konzentrationen, wie sie bei den Säulenversuchen in aller Regel gemessen wurden, als geeignet. Der Messbereich dieses Verfahrens lag bei einem eingespritzten Probenvolumen von 0,2 ml zwischen 5 ppm und 500 ppm. Die in dieser Arbeit dargestellten $H_{2,wässrig}$-Werte wurden aus Doppelbestimmungen der H_2-Konzentration in den Headspacevials errechnet.

3.4.3 Bestimmung von LCKW, Methan, Ethan und Ethen

Chlorierte Ethene wurden mittels Headspace-Analytik mit einem Perkin-Elmer 8500 GC mit FID bestimmt. Nach Umrüstung auf eine leistungsfähigere Trennsäule konnten in der zweiten Hälfte des Arbeitszeitraumes zusätzlich Methan, Ethan und Ethen quantifiziert werden. Geräte und Betriebsparameter sind Tab 9 im Anhang A.III zu entnehmen, eine ausführliche Methodenbeschreibung ist bei BLOTEVOGEL [2003] zu finden.

Für die Bestimmung der wässrigen LCKW-Konzentration wurde 1 ml Flüssigphase entnommen, in mit Butylsepten (teflonbeschichtet, Fa. CS-Chromatographie Service) verschlossene Headspacevials (22 ml, Fa. Perkin-Elmer) überführt und anschließend analysiert. Die Herstellung der LCKW-Standards erfolgte durch mehrfache Verdünnung einer Stammlösung die PCE, TCE und c-DCE enthielt. Der durch die Kalibrierung abgedeckte

Messbereich lag für PCE zwischen 1,75 und 176,1 μM, für TCE zwischen 1,98 und 200,9 μM, sowie für c-DCE zwischen 2,37 und 234,2 μM. Die Herstellung von Standards für die gasförmigen Komponenten erfolgte durch Verdünnung von in Septumflaschen abgefüllten Gasstandards mit 1, 3 und 5 Vol.-%. Entsprechende Volumina wurden in geschlossene, mit 1 ml Millipore befüllte Headspacevials überführt. Die Kalibrierung erfolgte für einen Bereich von 2 bis 200 μM.

Die für die Batchversuche in dieser Arbeit aufgeführten Werte für chlorierte Verbindungen stellen die gesamte Menge der jeweiligen Verbindung im Batchansatz dar und wurden aus den gemessenen wässrigen Konzentrationen, den Henrykoeffizienten, und den jeweilig korrigierten Volumina der flüssigen bzw. gasförmigen Phase berechnet [GOSSETT 1987]. Die verwendeten Henrykoeffizienten für die hier gültigen Versuchsbedingungen wurden in unabhängigen Experimenten durch Beprobung der flüssigen und der gasförmigen Phase bestimmt. Die Bestimmung der gasförmigen Konzentrationen in Batchansätzen und Gasfangflaschen erfolgte mittels einer gasdichten Spritze. Diese Proben wurden in ein geschlossenes, mit 1 ml Millipore befülltes Headspacevial überführt und analysiert. Alle in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse für LCKW sowie Ethan und Ethenmessungen repräsentieren ebenfalls Mittelwerte aus Doppelbestimmungen.

3.4.4 Bestimmung weiterer Parameter (pH, Fe_{tot}, NH_4^+, NO_3^-,NO_2^-, NH_4^+, Cl^-, DIC)

Die Proben zur Bestimmung von Anionen, Fe_{tot} und gelöstem anorganischem Kohlenstoff (DIC) wurden vor der Analyse filtriert. Hierzu wurden mit Millipore mehrfach vorgespülte Filter der Fa. Sartorius verwendet (0,2 µm, Minisart).

Chlorid, Nitrat und Nitrit wurden mit einem Ionenchromatographen DX 120 (Fa. Dionex), ausgestattet mit einem Detektor zur temperierten Leitfähigkeitsmessung, quantifiziert. Geräte und Betriebsparameter sind Tabelle 9 im Anhang A.III zu entnehmen. Die filtrierten Proben wurden entsprechend ihrer Erwartungswerte in 5 ml Vials (Fa. Dionex) auf insgesamt 4 ml verdünnt, mit Filtercaps (Fa. Dionex) verschlossen und analysiert. Die Kalibrierung erfolgte durch Verdünnung einer Standardlösung (CertiPUR®, Fa Merck) für einen Bereich von 0,5 bis 16 mg/l für Chlorid und Nitrat sowie 0,1 bis 1 mg/l für Nitrit.

Die Messung des gelösten anorganischen Kohlenstoffs (DIC) wurde mit einem Tocor 100 (Fa. Maihak) durchgeführt. Die Detektion des durch Oxidation des DICs erzeugten Kohlendioxids erfolgte mit einem Infrarotdetektor. Zur Messung des DIC wurden 2 ml Millipore in ein Glasvial vorgelegt, 0,4 ml Probe zugegeben und mit nochmals 1,6 ml Millipore aufgefüllt. Die Proben wurden unmittelbar nach der Probenahme verdünnt und automatisiert dreifach analysiert. Für die Kalibrierung wurde eine Stammlösung bestehend aus 2,12 g

Kaliumhydrogenphtalat und 8,82 g Natriumcarbonat hergestellt und entsprechend verdünnt. Die Kalibrierung deckte einen Messbereich von 0,5 bis 30 mg C/l ab.

Die Bestimmung der Konzentration an gelöstem Eisen erfolgte photometrisch mit einem SQ118 Photometer (Fa. Merck) und einem Schnelltest (Spectroquant®, Fa. Merck). Der Test wurde für geringe Probenvolumen optimiert. Anstatt der angegebenen 5 ml wurde nur 1 ml Probe verwendet, die Zugabe des Komplex bildenden Reagenzes wurde auf einen Tropfen reduziert. Fe^{2+}-Ionen bilden mit Ferrospectral [3-(2-Pyridyl)-5,6-bis(4-phenyl-sulfon-säure)-1,2,4-triazin Dinatriumsalz) einen violetten Farbkomplex. Die Reduktion von Fe^{3+} und Stabilität der Fe^{2+}-Ionen wurde durch Fe-AN (Ammonium-thioglycolathaltiges Reagenz) gewährleistet. Zur Kalibrierung wurde eine fertige Stammlösung (1000 mg/l Fe vorliegend als Fe(III)-Nitrat in saltpetersaurer Lösung) verwendet. Der durch die Kalibrierung abgedeckte Konzentrationsbereich lag zwischen 0,1 und 3,0 mg/l. Die Extinktion wurde nach 3 Minuten Reaktionszeit bei 565 nm photometrisch gemessen. Zusätzlich wurde die Extinktion nach 10 Minuten bestimmt, um schwerreduzierbare Eisenkomplexe zu erfassen. In der überwiegenden Anzahl der Messungen wurde keine Änderung der Extinktion beobachtet. Die Versuchsbedingungen legten nahe, dass die Gesamtkonzentration an gelöstem Eisen (Fe_{tot}) mit der Fe^{2+}-Konzentration gleichzusetzen war.

Die Bestimmung der Ammoniumkonzentration erfolgte nach einer modifizierten Methode in Anlehnung an DIN 38406-E5 [DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG 1983]. Nach Filtration der wässrigen Probe wurden 100 µl in einer Halbmikroküvette (Plastibrand®, Fa. Brand) auf 1 ml verdünnt. Nach Zugabe einer Salicylat-Citrat- sowie einer Reagenzlösung wurden die Proben jeweils geschüttelt. Innerhalb von 1 bis 3 Stunden erfolgte die Bestimmung der Extinktion mittels eines Photometers (UV-1201, Fa. Shimadzu) bei einer Wellenlänge von 655 nm. Die Kalibrierung erfolgte durch Verdünnung einer Ammoniumsulfat-Stammlösung für einen Bereich von 0,1 bis 1 mg NH_4^+-N. Die Salicylat-Citratlösung wurde in zweiwöchigem Abstand frisch erstellt, die Reagenzlösung wurde für jede Messung erneut angesetzt. Details der modifizierten Methode sind bei KRAMER [2001] zu finden.

Die pH-Wert Messung erfolgte mit einem Digital pH-Meter (Fa. Knick) sowie einem InoLab pH-Meter (Fa. WTW). Verwendet wurden zwei pH-Einstabmessketten (HI 2020 S, Fa. Hanna Instruments; SenTix Mic, Fa. WTW). Der abgedeckte Messbereich lag zwischen pH = 6 und pH = 10,5. Die Kalibrierung der Geräte erfolgte einmal pro Woche mit Pufferlösungen (pH-Wert 7 und 9). Zur Bestimmung des pH-Wertes wurde 1 ml Probe in 2ml Eppendorfreakionsgefäße (Fa. Eppendorf) abgefüllt und der pH-Wert nach Erreichen eines konstanten Messwertes (HCO_3^--gepufferte Proben) bzw. nach 6 Minuten (Millipore) gemessen.

3.5 Dechlorierende und denitrifizierende Mischkulturen

Als Inokulum für einen Teil der Säulenversuche wurden zwei Mischkulturen verwendet die von der AG Umwelthygiene routinemäßig unterhalten wurden. Das Inokulum der PCE-dechlorierenden Mischkultur (DMC) wurde 1997 vom Institute of Environmental Science and Engineering der Rice University (Houston, Texas, USA) zur Verfügung gestellt [CARR & HUGHES 1998]. Diese Kultur dechlorierte ursprünglich 300 µmol PCE/l innerhalb von einer Woche zu ca. 80 % VC und 20 % Ethen [CARR & HUGHES 1998; KUHLMANN 1998]. Eine ausführliche Beschreibung der Kultivierungsbedingungen, Weiterentwicklung und Leistungscharakteristik der DMC ist bei ROSENTHAL [2004] zu finden. Die denitrifizierende Mischkultur war ursprünglich aus einer Schlammprobe des Lindenweihers, Berlin-Falkensee angereichert worden. Die Kultivierungsbedingungen zielten darauf ab, eine hydrogenotrophe, PCE-tolerante, denitrifizierende Mischkultur anzureichern. Weitere Einzelheiten können KRAMER [2001] entnommen werden.

4. Ergebnisse und Diskussion (Batchversuche)

Die Batchversuche dienten der Untersuchung der Grundlagen der H_2-Entwicklung durch die Korrosion von Fe(0). Besonderer Wert wurde auf die Charakterisierung des Einflusses des Kohlensäuresystems gelegt, da es in den meisten Grundwässern das bestimmende Puffersystem darstellt. Übliche HCO_3^--Konzentrationen liegen zwischen 50 und 400 mg/l bei pH-Werten zwischen 6 und 8 [MATTHEß 1990]. Aufbauend auf vorliegenden Ergebnissen [BOKERMANN et al. 2000; BOKERMANN & STEIOF 2001] wurde in den hier dargestellten Versuchen der Einfluss von HCO_3^--Konzentration, Eisenmasse und -sorte, sowie Co-Kontaminanten (Nitrat) auf die H_2-Entwicklung und den Schadstoffabbau näher untersucht.

4.1 H_2-Entwicklung

Da sich in Vorversuchen ein signifikanter Einfluss des Kohlensäuresystems auf die H_2-Entwicklung gezeigt hatte [BOKERMANN et al. 2000; vgl. Abb. 1-6 im Anhang A.I], wurde der Zusammenhang zwischen HCO_3^--Konzentration und Ausmaß der H_2-Produktion weitergehend untersucht. Mit verschiedenen Massen an Kugel- und Splittereisen wurden hierzu Batchansätze mit einer HCO_3^--Startkonzentration von 250 mg/l, 500 mg/l sowie 1g/l erstellt (entsprechend 4,1 mM HCO_3^-, 8,2 mM HCO_3^-, 16,4 mM HCO_3^-, angegeben als [C]). Alle Ansätze enthielten zudem 160 µmol PCE. Die Ergebnisse werden in Abbildung 4.1 zusammen mit den korrespondierenden Ansätze von einem Milliporesystem dargestellt. Für alle untersuchten Eisensorten und Massenvariationen wurde deutlich, dass bereits die geringste HCO_3^--Konzentration einen massiven Anstieg der H_2-Entwicklung bewirkte. Für Ansätze mit Splittereisen (Teilabb. B, D, F) war die Steigerung der H_2-Produktion beim Übergang vom Milliporesystem zu 4,1mM HCO_3^- besonders ausgeprägt. Eine weitere Steigerung der HCO_3^--Konzentration führte hier nur noch zu einem geringen Anstieg der H_2-Produktion, der mit Zunahme der Eisenmasse ausgeprägter war. In diesen Versuchsserien war auffällig, dass eine im Milliporesystem beobachtete anfängliche Hemmung der H_2-Produktion [vgl. Abb. 1 im Anhang A.I] nur noch in geringem Ausmaß in der Serie mit 4,1 mM HCO_3^- auftrat und bei 8,2 mM bzw. 16,4 mM HCO_3^- nicht mehr beobachtet wurde.

Auch mit Kugeleisen erfolgte ein deutlicher Anstieg der H_2-Entwicklung schon bei 4,1 mM HCO_3^-, der sich allerdings mit weiter steigender HCO_3^--Konzentration fortsetzte. Für die verschiedenen eingesetzten Eisenmassen wurde hier ein deutlicher differenziertes Ergebnis erzielt. Während bei 10 g Kugeleisen (Teilabb. A) eine Konzentration von 4,1 mM HCO_3^- den deutlichsten Anstieg der H_2-Produktion zur Folge hatte, konnte für Ansätze mit 8,2 mM und 16,4 mM im späteren Versuchsverlauf kaum noch ein Unterschied festgestellt werden. In Ansätzen mit 60 bzw. 120 g (Teilabb. C, E) führte jede Steigerung der HCO_3^--Konzentration hingegen zu einer signifikanten Zunahme der H_2-Entwicklung. Die anfängliche Hemmung der H_2-Produktion in Ansätzen mit Millipore wurde auch in Ansätzen mit 4,1 mM sowie 8,2 mM HCO_3^- beobachtet, wobei das Ausmaß mit zunehmender Eisenmasse abnahm.

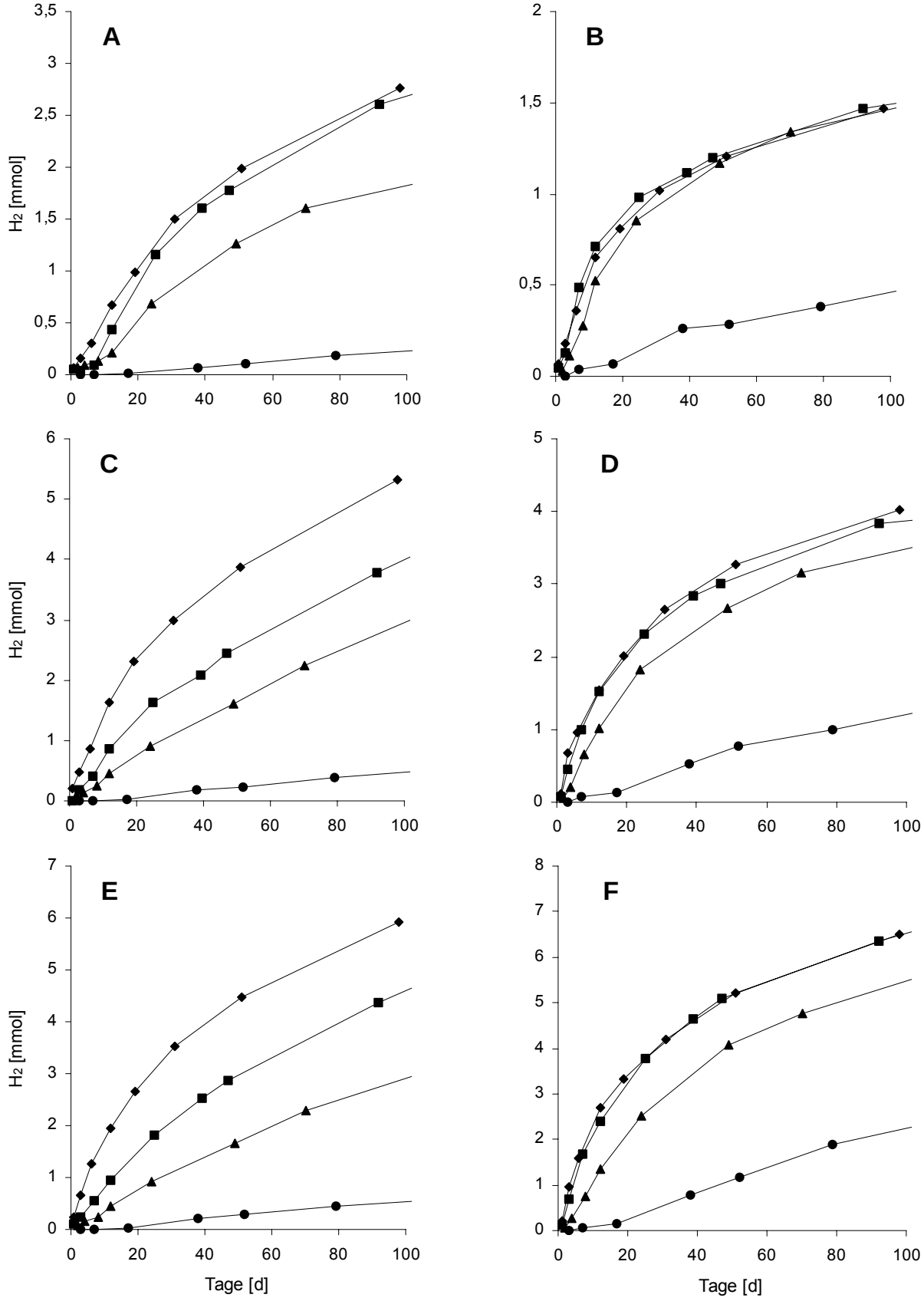


Abb. 4.1 H_2-Entwicklung in Batchsystemen (1,2 l Gesamtvolumen) mit PCE (160 µM) und 10 g (A), 60 g (C) und 120 g (E) Kugeleisen; 5,12 g (B), 20,64 g (D) und 41,28 g (F) Splittereisen; sowie folgenden Bedingungen: (●) Millipore; (▲) 4,1 mM HCO_3^-; (■) 8,2 mM HCO_3^-; (◆) 16,4 mM HCO_3^-.

Zur weitergehenden Analyse der experimentellen Daten bezüglich des Einflusses der eingesetzten Eisenmasse und HCO_3^--Konzentration wurden H_2-Entwicklungsraten (HER) durch lineare Regression von zumindest 4 aufeinanderfolgenden Messwerten errechnet [vgl. BOKERMANN & STEIOF 2001]. Die folgende Abbildung 4.2 zeigt die HER der in Abbildung 4.1 dargestellten Versuche.

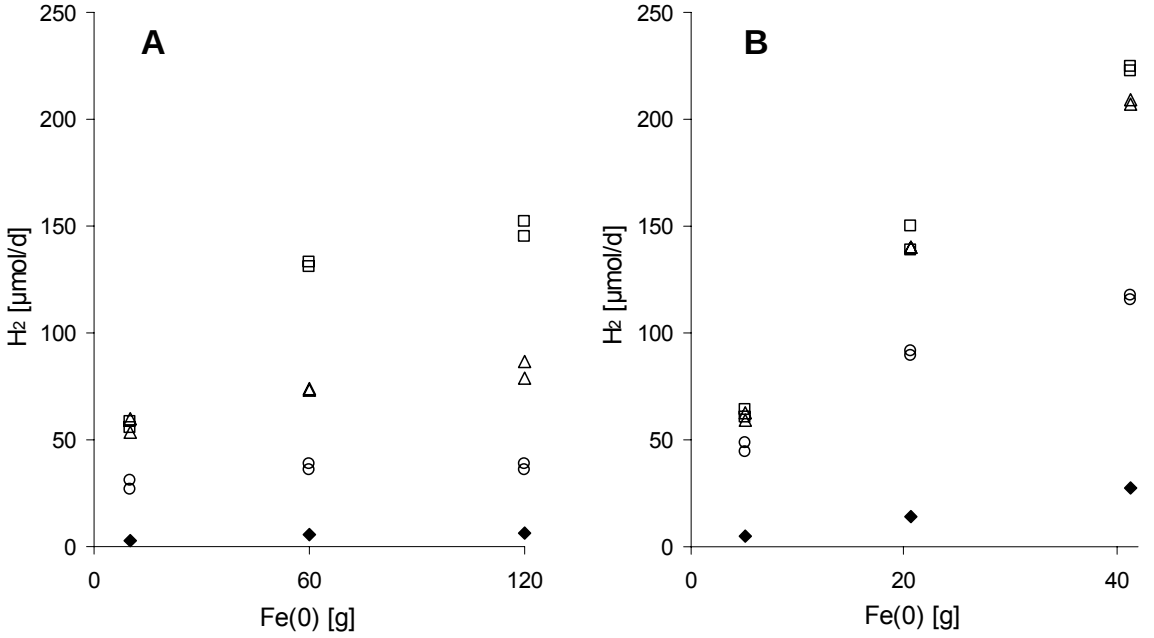


Abb. 4.2. H_2-Entwicklungsraten in großen Batchsystemen (1,2 l Gesamtvolumen) mit PCE (160 µmol) und verschiedenen Mengen Kugeleisen (A) und Splittereisen (B), sowie folgenden Bedingungen: (◆) Millipore; (○) 4,1 mM HCO_3^-; (△) 8,2 mM HCO_3^-; (□) 16,4 mM HCO_3^-.

In Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen [BOKERMANN et al. 2000] nahmen die HER absolut betrachtet mit der eingesetzten Eisenmasse zu, allerdings nicht in Form einer direkt proportionalen Abhängigkeit (vgl. Abb. 2 im Anhang A.I). Eine vergleichsweise besonders geringe Zunahme wurde für alle HCO_3^- Konzentrationen bei der Verdopplung von 60 auf 120 g Kugeleisen festgestellt, insgesamt war der Einfluss der Eisenmasse in Ansätzen mit Splittereisen auch bei höheren Eisenmassen ausgeprägter.

Sowohl für Kugel- als auch Splittereisen wurde für die geringsten eingesetzten Eisenmassen ein starker Anstieg der HER bereits bei der niedrigsten HCO_3^--Konzentration beobachtet. Auffällig war der Umstand, dass eine Verdopplung von 8,2 mM auf 16,4 mM HCO_3^- in diesen Ansätzen zu keiner weiteren signifikanten Erhöhung der HER führte. Für mittlere Eisenmassen hingegen bewirkte diese Verdopplung einen deutlichen Anstieg der H_2-Entwicklung und HER in Ansätzen mit Kugeleisen, der sich bei den hohen Eisenmassen noch ausgeprägter nachweisen ließ. Beim Splittereisen wurde eine vergleichbare Tendenz schon für Konzentrationsstufen von 4,1 bzw. 8,2 mM HCO_3^- gefunden, eine weitere

Erhöhung hatte kaum einen Einfluss auf die HER. Dieser Unterschied kann darin begründet sein, dass sich zu Versuchsbeginn auf dem Kugeleisen eine schwerer angreifbare, passivierende Deckschicht befand. Falls HCO_3^- direkt und stöchiometrisch an der Auflösung bzw. Umbildung der Deckschichten und daraus folgend an der Freilegung von reaktiven Plätzen sowie letztlich der H_2-Entwicklung beteiligt ist, führt die Erhöhung der Eisenmasse in Kugeleisenansätzen im Vergleich zu Splittereisen zu einem stärkeren Mangel an HCO_3^-. Ein dementsprechender Mechanismus ist auch vor dem Hintergrund der Ergebnisse vergleichender Versuche in großen und kleinen Batchsystemen plausibel [BOKERMANN & STEIOF 2001; vgl. Abb. 7 im Anhang A.I]. Über den gesamten Bereich der eingesetzten HCO_3^--Konzentrationen konnte keine direkt proportionale Abhängigkeit der H_2-Entwicklung festgestellt werden. Die sich aus diesem Muster ergebende, mit sinkender HCO_3^--Konzentration zunehmend durch eine begrenzte Verfügbarkeit desselben bedingte Limitierung der HER spiegelt sich auch in der beobachteten Entwicklung der HER in Abhängigkeit von der Eisenmasse wider. Bei niedrigeren HCO_3^--Konzentrationen führte die Verdopplung der Eisenmasse von mittleren zu hohen Eisengehalten zu vergleichsweise geringeren HER Steigerungen. Somit kann die Abhängigkeit der H_2-Entwicklung bzw. der HER von den zwei untersuchten Parametern Eisenmasse und HCO_3^--Konzentration dahingehend charakterisiert werden, dass bei hohen HCO_3^--Konzentrationen eine direkt proportionale Beziehung zur Eisenmasse bis hin zu höheren Eisengehalten bestand. Mit sinkenden HCO_3^--Konzentrationen verkleinerte sich auch der Bereich der direkt proportionalen Abhängigkeit von der Eisenmasse. Der Quotient $[HCO_3^-]/[Fe(0)]$ bietet, unter Berücksichtigung der jeweiligen Eisensorte, einen Anhaltspunkt um ein System hinsichtlich des maßgeblichen korrosionslimitierenden Faktors einzuordnen.

Um das Ausmaß der Nicht-Linearität, die Unterschiede der beiden Eisensorten sowie den Einfluss der HCO_3^--Konzentration zu verdeutlichen wurden in der folgenden Tabelle 4.1 auf die eingesetzte Eisenmasse normierte, relative HER zusätzlich auf die Mittelwerte der relativen HER der Versuche mit den geringsten Eisenmassen bezogen und in [%] dargestellt.

Tabelle 4.1: Prozentuale, relative HER in großen Batchsystemen mit PCE und verschiedenen HCO_3^--Konzentrationen; $HER_{10gKugel}$, $HER_{5,16gSplitter}$ = 100%

HCO_3^- [mg/l]	Kugeleisen [g]			Splittereisen [g]		
	10	60	120	5,16	20,64	41,28
0	100	33	19	100	71	70
0,25	100	21	11	100	48	31
0,5	100	22	12	100	57	42
1	100	38	22	100	58	44

Die für das System Millipore, 60 g Kugeleisen berechneten 33 % implizieren, dass absolut betrachtet eine doppelt so große HER im Vergleich zum System Millipore, 10 g Kugeleisen erzielt wurde, so dass sich bei Bezug auf die Eisenmasse eine auf ein Drittel reduzierte HER ergibt. Beim Vergleich der beiden Eisensorten wird deutlich, dass die eingesetzte Eisenmasse in Versuchen mit Splittereisen einen deutlich größeren Einfluss auf die relativen, prozentualen HER hatte. Auch wenn in Versuchen mit HCO_3^- die berechneten Werte bei Verdopplung von 20,64 auf 41,28 g sanken, geschah dies nicht in dem Ausmaß wie in den Versuchen mit Kugeleisen, bei denen die beobachtete Halbierung einer Unabhängigkeit der H_2-Entwicklung von der Eisenmasse gleichkommt. Auffällig ist die im Vergleich zum Splittereisen in Ansätzen mit Kugeleisen beobachtete drastische Abnahme in Milliporesystemen. Darin kann ein weiteres Indiz dafür gesehen werden, dass Kugeleisen am Versuchsbeginn eine stabilere Deckschicht besaß, deren Auflösung und Umbildung Vorraussetzung für eine signifikante H_2-Entwicklung war. Für die Versuchsserien mit Kugeleisen und variierenden HCO_3^--Konzentrationen war zu beobachten, dass auch die Steigerung auf 16,4 mM HCO_3^- zu vergleichsweise höheren prozentualen relativen HER führte. Dies lieferte einen weiteren Hinweis auf den die H_2-Entwicklung steigernden Einfluss von HCO_3^-.

Es bleibt festzuhalten, dass sowohl Eisenmassengehalt als auch HCO_3^--Konzentration die H_2-Entwicklungsraten in diesen Batchsystemen beeinflussten, wobei von dem Verhältnis der beiden Parameter sowie der Eisensorte abhing welcher der beiden Parameter die H_2-Entwicklung primär limitierte. Die beobachtete nicht direkt proportionale Abhängigkeit der Korrosionsraten impliziert, dass Extrapolationen für andere Versuchsbedingungen oder gar Feldinstallationen als problematisch einzuschätzen sind, vor allem falls Langzeitprognosen unter Einschluss von Effekten wie Präzipitatbildung und Passivierung erstellt werden sollen.

Vor dem Hintergrund erster Ergebnisse von Batchversuchen zum Nitratabbau [vgl. BOKERMANN & STEIOF 2001] und im Hinblick auf die geplanten Säulenversuche wurden Versuche mit Nitrat (0,8 mM) und verschiedenen HCO_3^--Konzentrationen in analoger Abstufung zu den Ansätzen mit PCE durchgeführt. Die Ergebnisse der H_2-Entwicklung dieser Ansätze sind in der folgenden Abbildung 4.3 dargestellt. Die H_2-Entwicklung wurde in den Ansätzen mit den geringsten Eisenmassen (Teilabb. A, B), über den gesamten Versuchszeitraum vollständig unterdrückt. Mit zunehmenden Eisenmassen stieg die H_2-Produktion für beide Eisensorten, allerdings führte beim Kugeleisen eine Verdopplung der Masse nur zu einer vergleichsweise geringfügigen Erhöhung (C, E). Mit Splittereisen konnte hingegen eine nochmals deutliche Steigerung der H_2-Entwicklung beim Einsatz der größten Eisenmasse beobachtet werden (D, F). Mit einer Steigerung der HCO_3^--Konzentration wurde in Versuchen mit Kugeleisen eine deutliche Zunahme der H_2-Entwicklung, falls vorhanden

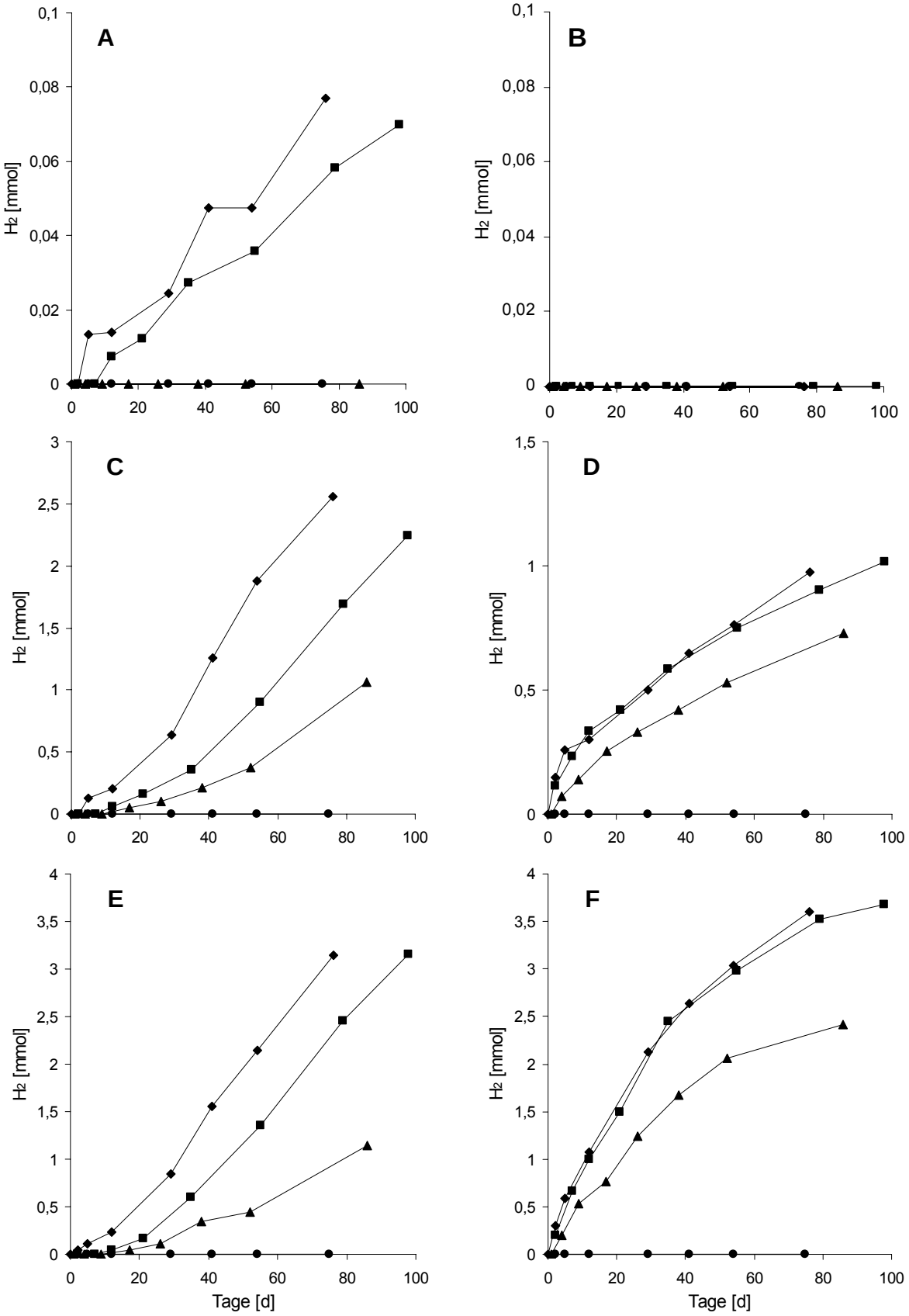


Abb. 4.3 H_2-Entwicklung (Gesamtkonzentration im Gasraum) in großen Batchsystemen (1,2 l Gesamtvolumen) mit NO_3^- (0,8 mM) und 10 g (A), 60 g (C) und 120 g (E) Kugeleisen; 5,12 g (B), 20,64 g (D) und 41,28 g (F) Splittereisen; sowie folgenden Bedingungen: (●) Millipore; (▲) 4,1 mM HCO_3^-; (■) 8,2 mM HCO_3^-; (◆) 16,4 mM HCO_3^-.

bzw. nach dem Einsetzen der H_2-Entwicklung, für alle Konzentrationsstufen festgestellt. Hingegen zeigte sich beim Splittereisen, dass bereits die geringste HCO_3^--Konzentration von 4,1 mM zur deutlichsten Veränderung der H_2-Produktion führte. Bei beiden Eisensorten konnte also eine Konkurrenz von H_2-Entwicklung und Nitratabbau beobachtet werden, beim Splittereisen führte dies in den Versuchsansätzen mit mittleren und hohen Eisenmassen zu einer Aufsplittung der durch die Korrosion freigesetzten Elektronen, während beim Kugeleisen die Elektronen zunächst exklusiv auf Nitrat übertragen wurden. Diese Unterschiede können zum einen in einer anderen Zusammensetzung und Größenordnung der Fremdelementanteile begründet liegen. Zum anderen besitzt das Splittereisen eine erheblich größere spezifische Oberfläche in Verbindung mit einer im Vergleich zum „glatten" Kugeleisen zerklüfteten Struktur. Möglicherweise ist hierdurch ein Anteil der H_2-produzierenden reaktiven Plätze für Nitratmoleküle nicht erreichbar. Einen ähnlichen Effekt kann die bei beiden Eisensorten zu Beginn der Versuche in unterschiedlichen Ausprägungen vorhandene Deckschicht bewirken.

4.2 PCE-Reduktion

Der Abbau von PCE wurde für beide Eisensorten und unterschiedliche Eisenmassen sowie eine PCE-Konzentration von 25 mg/l oder 160 µmol/Batchansatz untersucht. Alle angegebenen Werte stellen die gesamte Menge der jeweiligen chlorierten Verbindung im Batchansatz dar.

In Abbildung 4.4, Teilabb. A, wird für Ansätze mit 60 g Kugeleisen und 20,64 g Splittereisen die Reduktion von PCE, die Bildung von Chlorid und der Verlauf der Bilanz für das Element Chlor dargestellt, während Teilabb. B die Bildung von TCE und c-DCE sowie den Verlauf des pH-Wertes zeigt. Grundsätzlich folgte die PCE-Reduktion dem oft beobachteten Verlauf einer Abbaukinetik pseudo-erster Ordnung. Die zu Versuchsbeginn theoretisch vorhandene Menge von 160 µmol PCE konnte nicht nachgewiesen werden. Neben der Reduktion von PCE, die durch die Bildung von Chlorid bestätigt wurde, bedurfte es in Kontrollexperimenten eines Zeitraumes von 8 Tagen bis das als Phase zugegebene PCE vollständig gelöst war. Ein weiterer Prozess der zu Unterbefunden führte war die Adsorption von PCE an der Eisenoberfläche, ohne dass ein sofortiger Abbau erfolgte. Niedrigere anfängliche PCE-Konzentrationen sowie Chlorbilanzen in Ansätzen mit höheren Eisengehalten konnten dies belegen. Die Adsorption war besonders beim Splittereisen stark ausgeprägt und kann mit der vergleichsweise höheren vorhandenen spezifischen Oberfläche sowie einer anderen Deckschichtzusammensetzung in Verbindung gebracht werden. Der Einfluss von Lösung und Adsorption wird an den zu Versuchsbeginn größeren Unterbefunden für die Chlorbilanzierung deutlich, die sich dann im weiteren Versuchsverlauf beim Kugeleisen

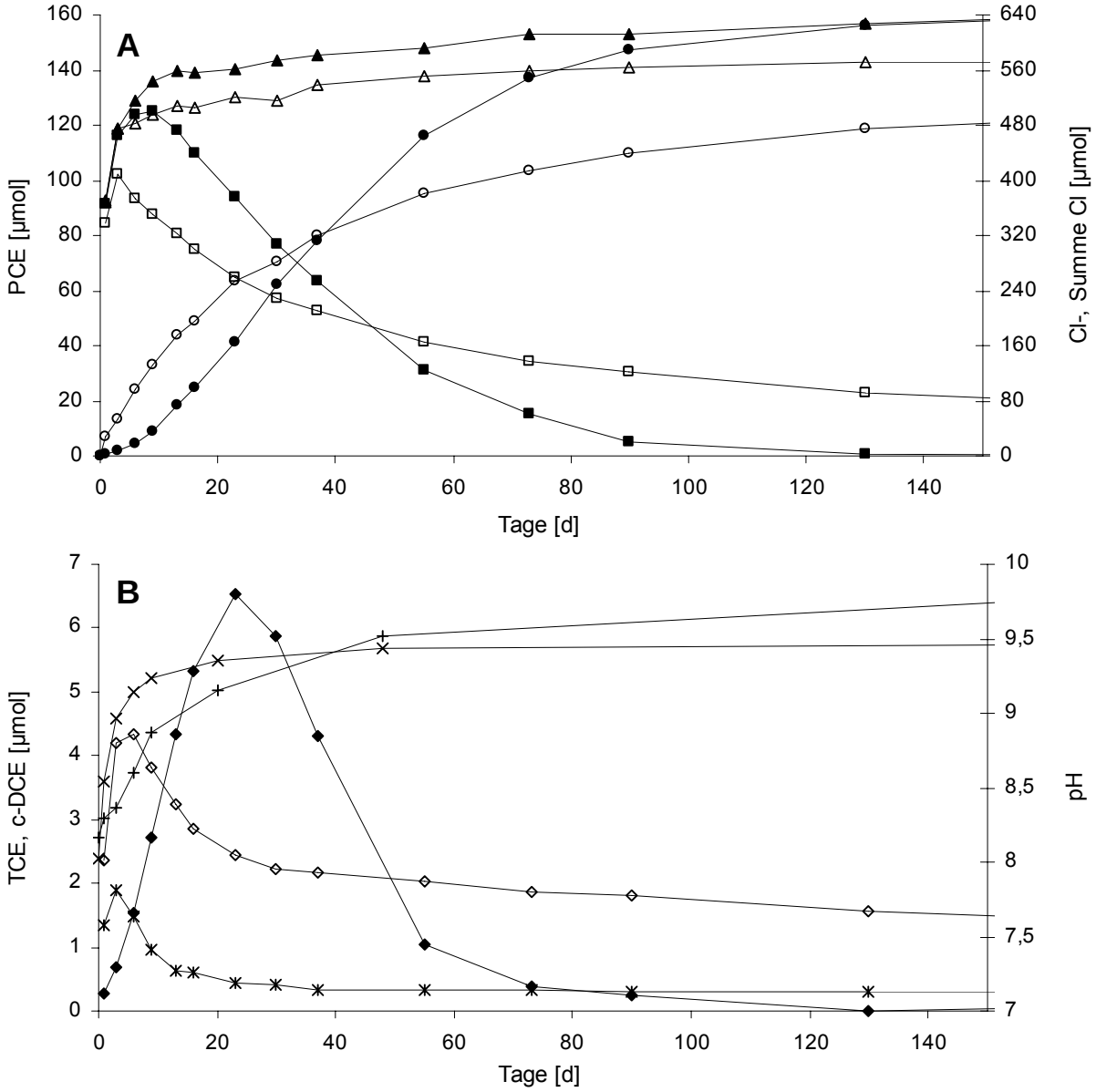


Abb. 4.4 PCE Abbau (160 µmol/Batch) in großen Batchsystemen (1,2 l Gesamtvolumen) mit 60 g Kugeleisen / 20.64 g Splittereisen und 16.4 mM HCO_3^-; A: (■/□) PCE, (●/○) Chlorid, (▲/△) Σ [Chlorid] = [Cl^-] + [PCE]•4 + [TCE]•3 + [c-DCE]•2; B: (◆/◇) TCE, (/∗) c-DCE (Splittereisen), (+/x) pH.

dem Zielwert annäherte. Der geringere Wert für Batchansätze mit Splittereisen kann damit erklärt werden, dass chlorierte Verbindungen während der gesamten Versuchsdauer an sogenannten nicht reaktiven Plätzen an der Oberfläche adsorbierten. Wie aus Abbildung 4.4 (B) ersichtlich, wurde in Batchansätzen mit Kugeleisen als Zwischenprodukt nur TCE detektiert, während mit Splittereisen auch c-DCE gebildet wurde. Vinylchlorid konnte nur in seltenen Fällen in Spuren nachgewiesen werden. Die Bildung von Ethen wurde bestätigt, aber größtenteils erfolgte keine Quantifizierung. Das Muster der Reaktionsprodukte stimmt mit der von ARNOLD & ROBERTS [2000] gemachten Beobachtung überein, dass ein Großteil des PCE über den Pfad von Dichlorethin abgebaut wird.

In ersten Versuchsserien wurde der Einfluss unterschiedlicher Zusammensetzungen von flüssiger und gasförmiger Phase in Batchsystemen auf die PCE-Reduktion untersucht (vgl. Abb. 9.im Anhang A.I). Auf der Grundlage der hierbei festgestellten Bedeutung der C(IV)-Spezies [BOKERMANN & STEIOF 2001] wurde der Effekt der HCO_3^--Konzentration in Analogie zu der unter 4.1 beschriebenen Versuchssystematik näher charakterisiert.

Die PCE-Abbauprofile dieser Versuchsserien sind in der folgenden Abbildung 4.5 dargestellt. Ähnlich wie bei der H_2-Entwicklung hatte in Ansätzen mit Kugeleisen die HCO_3^--Konzentration einen deutlichen Einfluss auf die PCE-Reduktion. Besonders anschaulich wird dieser beim Vergleich des Milliporesystems mit der Serie mit 4,1 mM HCO_3^-. Mit zunehmender Eisenmasse führte die Erhöhung auf 8,2 mM bzw. 16,1 mM HCO_3^- zu einer weiteren Steigerung der Geschwindigkeit der PCE-Reduktion. Der Einsatz größerer Eisenmassen führte ebenfalls zu einer Erhöhung der Abbauleistung, allerdings wie schon bei der H_2-Entwicklung nicht in dem erwarteten, direkt proportionalem Ausmaß (A, C, E). In Ansätzen mit Splittereisen wurden zwar auch Unterschiede hinsichtlich des Einflusses der HCO_3^--Konzentration beobachtet, allerdings fielen diese weitaus geringer aus als mit Kugeleisen. Sie lagen ferner auch nicht in derselben Größenordnung die bei der Untersuchung des Einflusses von HCO_3^- auf die H_2-Entwicklung gefunden wurde. Speziell die Versuchsserie mit Millipore wies vergleichsweise gering reduzierte Abbaugeschwindigkeiten auf. Der Einfluss der eingesetzten Eisenmasse war hingegen deutlich erkennbar und dominierte die PCE-Reduktion (B, D, F).

Grundsätzlich wurde auch in diesen Versuchsserien der von mehreren Faktoren wie Lösungsgeschwindigkeit und Adsorption beeinflusste frühe zeitliche Verlauf der PCE-Konzentrationen beobachtet. Deutlichere Adsorptionseffekte wurden vor allem bei zunehmenden Splittereisengehalten festgestellt. Ebenfalls zeigte sich dass bereits zuvor beobachtete stärkere Tailing in Versuchsserien mit Splittereisen (vgl. Abb. 9. im Anhang A.I).

Die weitere kinetische Auswertung der Abbauprofile erfolgte wie schon für die anfänglichen Batchversuche mittels des Abbaumodells pseudo-erster Ordnung [vgl. BOKERMANN & STEIOF 2001]. Bei der Anpassung wurden die Messdaten der ersten zwei Wochen sowie der Einfluss des Tailings in Versuchen mit Splittereisen nicht berücksichtigt. Auf die Verwendung differenzierterer Modelle wurde verzichtet, da sie zwar zu besser angepassten Modellkurven führen aber keinen weitergehenden Erkenntnisgewinn liefern und zudem nicht auf nachgewiesenen Mechanismen basieren.

Für die in Abbildung 4.6 gezeigten k_{obs}-Werte der Versuchsserien mit verschiedenen HCO_3^--Konzentrationen wurde ein ähnlicher Einfluss der eingesetzten Eisenmassen auf die Abbaugeschwindigkeit von PCE beobachtet wie schon für die korrespondierenden HER.

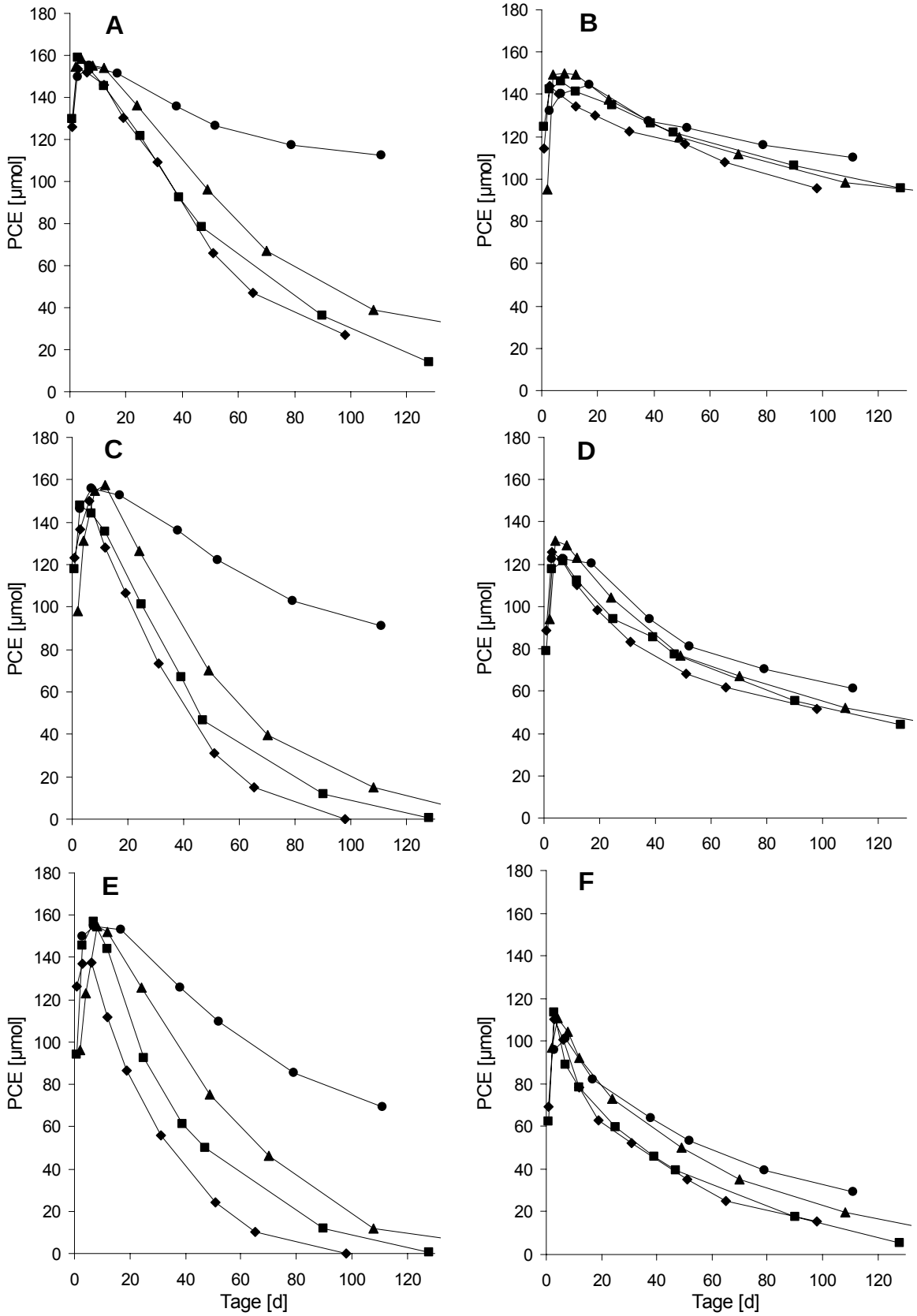


Abb. 4.5 PCE Abbau (160 µmol/Batch) in großen Batchsystemen (1,2 l Gesamtvolumen) mit 10 g (A), 60 g (C) und 120 g (E) Kugeleisen; 5,12 g (B), 20,64 g (D) und 41,28 g (F) Splittereisen; sowie folgenden Bedingungen: (●) Millipore; (▲) 4,1 mM HCO_3^-; (■) 8,2 mM HCO_3^-; (◆) 16,4 mM HCO_3^-.

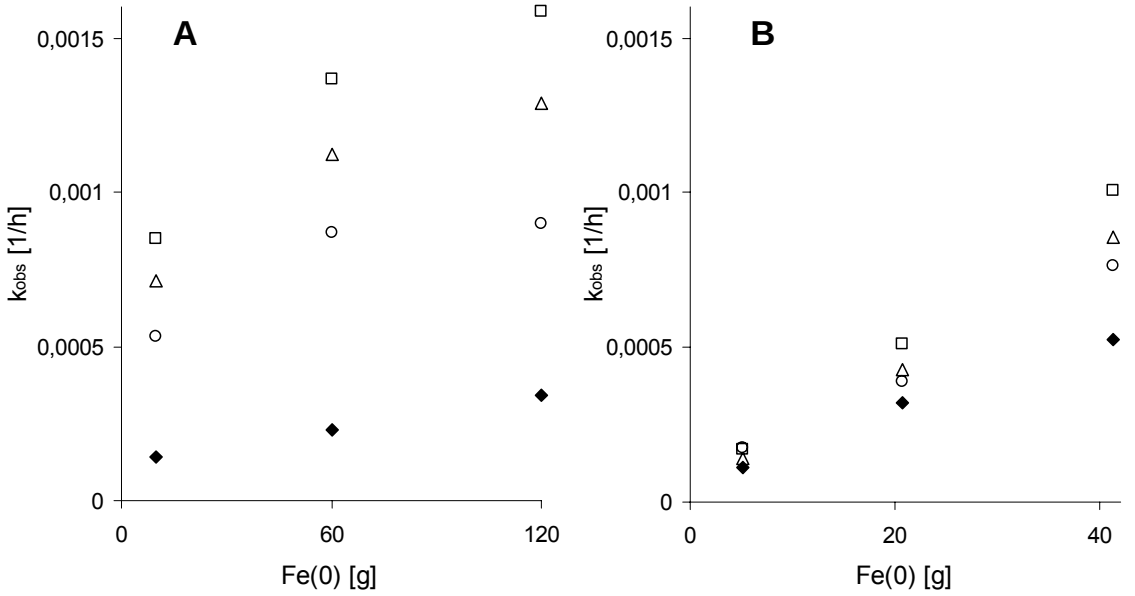


Abb. 4.6 PCE-Abbauraten k_{obs} [1/h] (Mittelwert aus Parallelen in großen Batchsystemen (1,2 l Gesamtvolumen)) mit PCE (160 µmol/Batch] und verschiedenen Mengen Kugeleisen (A) und Splittereisen (B), sowie folgenden Bedingungen: (◆) Millipore; (○) 4,1 mM HCO_3^-; (△) 8,2 mM HCO_3^-; (□) 16,4 mM HCO_3^-.

Die beobachtete, nahezu lineare Zunahme der k_{obs}-Werte in Ansätzen mit Splittereisen mit steigender Eisenmasse stimmt mit der theoretischen Vorstellung überein, wohingegen die relative Unabhängigkeit von k_{obs} für große Kugeleisengehalte mit dem Modell nicht erklärt werden kann. Da k_{obs} in Batchansätzen mit Kugeleisen durch die Präsenz von HCO_3^- signifikant gesteigert wurde, ist ein maßgeblicher Einfluss der anfänglich auf dem Eisen vorhandenen Deckschichten auf die PCE-Reduktion wahrscheinlich. Die PCE-Abbauraten für Splittereisenansätze zeigten eine zwar qualitativ gleichartige Abhängigkeit von der HCO_3^--Konzentration wie die entsprechenden HER, unterschieden sich quantitativ aber signifikant. Für Kugeleisen hingegen lieferten HER und k_{obs}-Werte ein übereinstimmendes Muster bezüglich des Einflusses der HCO_3^--Konzentration. Ein abbauratensteigernder Effekt von C(IV)-Spezies wurde in Batchversuchen auch für Nitroaromaten [AGRAWAL & TRATNYEK 1996] und 1,1,1-Trichlorethan [AGRAWAL et al. 2002] beobachtet. In der Literatur finden sich ebenfalls Entsprechungen sowohl für die direkt proportionale Abhängigkeit als auch die relative Unabhängigkeit von reaktiver Oberfläche und k_{obs} sowie Mischformen dieser beiden Extreme [GOTPAGAR et al. 1997; HUNG & HOFFMANN 1998; WÜST et al. 1999; SU & PULS 1999; ARNOLD & ROBERTS 2000]. Die Ergebnisse dieser Arbeit und die Datenlage in der Literatur machen in ihrer Gesamtheit deutlich, dass eine Vielzahl von Faktoren einen Einfluss auf die Abbaukinetik haben. Schon die Beschreibung der relativ übersichtlichen Prozesse in Batchversuchen gelingt auch mit erweiterten Modellen (vgl. TRATNYEK et al. 2003) nicht in einer allgemeingültigen bzw. übertragbaren Form.

4.3 Nitratreduktion

Erste Untersuchungen zeigten, dass Nitrat von beiden Eisensorten reduziert wurde. Auch bei der Nitratreduktion hatte die verfügbare reaktive Oberfläche einen deutlichen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Reaktionen (vgl. Abb. 11 im Anhang A.I). Die Bildung von Ammonium als einzigem Endprodukt konnte in Ansätzen mit Helium-Atmosphäre nachgewiesen werden.

In Ergänzung dieser bereits beschriebenen Daten [vgl. BOKERMANN & STEIOF 2001] wurden weitere Versuche mit den standardmäßig ausgewählten Abstufungen von Eisenmasse und HCO_3^--Konzentration durchgeführt, deren Ergebnisse in der folgenden Abbildung 4.7 dargestellt werden. Für Ansätze mit Kugeleisen und Nitrat (A, C, E) wurden qualitativ ähnliche Ergebnisse wie für die vergleichbaren Serien mit PCE gefunden. Die HCO_3^--Konzentration hatte für alle untersuchten Eisenmassen einen starken Einfluss auf die Nitratreduktion. Ein beachtenswerter Unterschied wurde für die geringste eingesetzte Eisenmasse (A) festgestellt. Hier lagen die Abbauprofile der Ansätze mit HCO_3^- vor allem im fortgeschrittenen Versuchsstadium relativ nah an denen der Ansätze mit Millipore. Bei mittleren und hohen Gehalten an Kugeleisen (C, E) wurde eine starke Abnahme der Nitratreduktion nur in Ansätzen mit einer HCO_3^--Konzentration von 4,1 mM nachgewiesen.

Im Unterschied zu dem eher gering einzuschätzenden Einfluss von HCO_3^- auf die PCE-Reduktion in Ansätzen mit Splittereisen (vgl. Abb. 4.5), wurde ein starker Einfluss von HCO_3^- auf die Nitratreduktion festgestellt (B, D, F). Für alle eingesetzten Eisenmassen fand die deutlichste Steigerung der Nitratreduktion schon beim Einsatz von 4,1 mM HCO_3^- im Vergleich zum Milliporesystem statt. Eine weitere Erhöhung der HCO_3^--Konzentration führte zur erneuten, wenn auch vergleichsweise geringeren Steigerung der Geschwindigkeit der Nitratreduktion. Die in den Versuchen mit den geringsten Eisenmassen beobachtete überproportionale Verringerung der Nitratreduktion mit zunehmender Versuchsdauer nahm bei steigenden Eisenmassen stark ab und war in Ansätzen mit der höchsten Eisenmasse nicht mehr feststellbar. Die Ergebnisse deuten für beide Eisensorten auf eine vergleichsweise stärkere Passivierung der reaktiven Oberfläche durch eine Veränderung der sich bildenden Deckschichten hin zu solchen mit größer werdenden oxidischen Anteilen hin. Es kann allerdings kein umfassender quantitativer Zusammenhang in Bezug auf das Ausmaß der Nitratreduktion abgeleitet werden.

In keiner der in der Abbildung 4.7 dargestellten Versuchsserien wurde eine ausgeprägte Lag-Phase hinsichtlich des Beginns der Nitratreduktion nachgewiesen von der andere Autoren berichten [z.B. ALOWITZ & SCHERER 2002]. Dies ist ein Indiz dafür, dass Korrosionsfolgeprodukte unter diesen Versuchsbedingungen nicht primär für den Nitratabbau verantwortlich waren. Ebenso unwahrscheinlich ist eine maßgebliche Beteiligung von Fe^{2+},

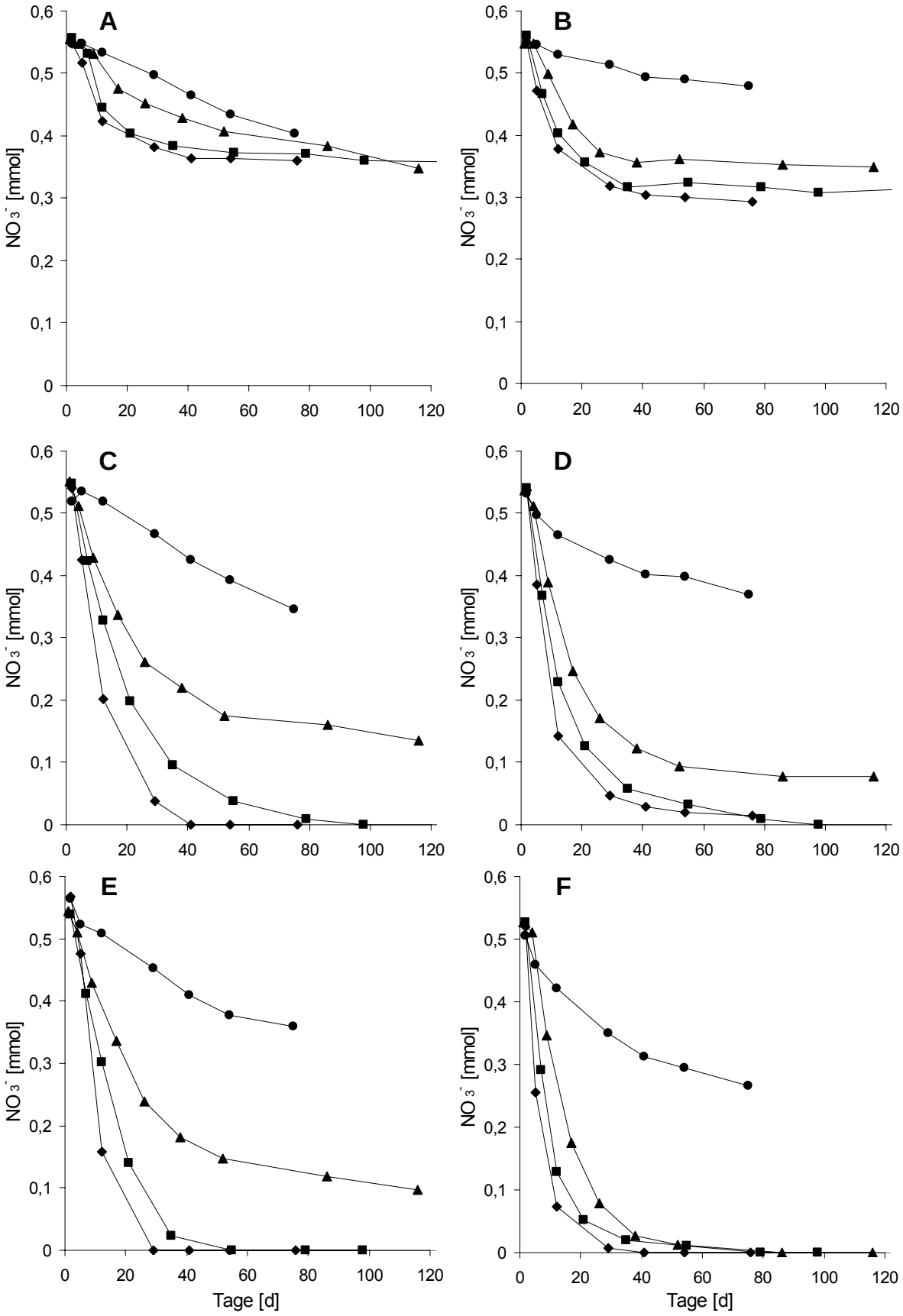


Abb. 4.7 Nitratabbau (0,8 mM) in großen Batchsystemen (1,2 l Gesamtvolumen) mit 10 g (A), 60 g (C) und 120 g (E) Kugeleisen; 5,12 g (B), 20,64 g (D) und 41,28 g (F) Splittereisen; sowie folgenden Bedingungen: (●) Millipore; (▲) 4,1 mM HCO_3^-; (■) 8,2 mM HCO_3^-; (◆) 16,4 mM HCO_3^-.

wie von CHENG et al. [1997] und HUANG & ZHANG [2002] postuliert. Auch wenn durch Korrosion von Fe(0) zunächst Fe^{2+} gebildet wurde, erklärt dies nicht die deutlich reduzierten H_2-Entwicklungsraten in den Versuchsserien mit Nitrat, da eine H_2-Bildung durch Fe^{2+} ausgeschlossen ist. Die Ergebnisse weisen im Gegenteil auf eine Konkurrenz zwischen H_2-Bildung und Nitratreduktion hin, sei es durch Reaktion an identischen Stellen am Fe(0) oder durch Reaktion von Nitrat mit H_{ads}. Letzterer Mechanismus erscheint durchaus nicht unwahrscheinlich, da der Einfluss der HCO_3^--Konzentration in Ansätzen mit Splittereisen hinsichtlich der H_2-Entwicklung und der Nitratreduktion ähnlich war und sich deutlich von dem auf die PCE-Reduktion unterschied.

In Analogie zu der Auswertung der PCE-Reduktion wurden auch für die Nitratreduktion Reaktionsratenkonstanten ($k_{obs,nitrat}$) durch Anpassung eines Modells pseudo-erster Ordnung berechnet. In der folgenden Abbildung 4.8 werden die $k_{obs,nitrat}$-Werte der Versuche mit variierenden HCO_3^--Konzentrationen und Eisenmassen dargestellt.

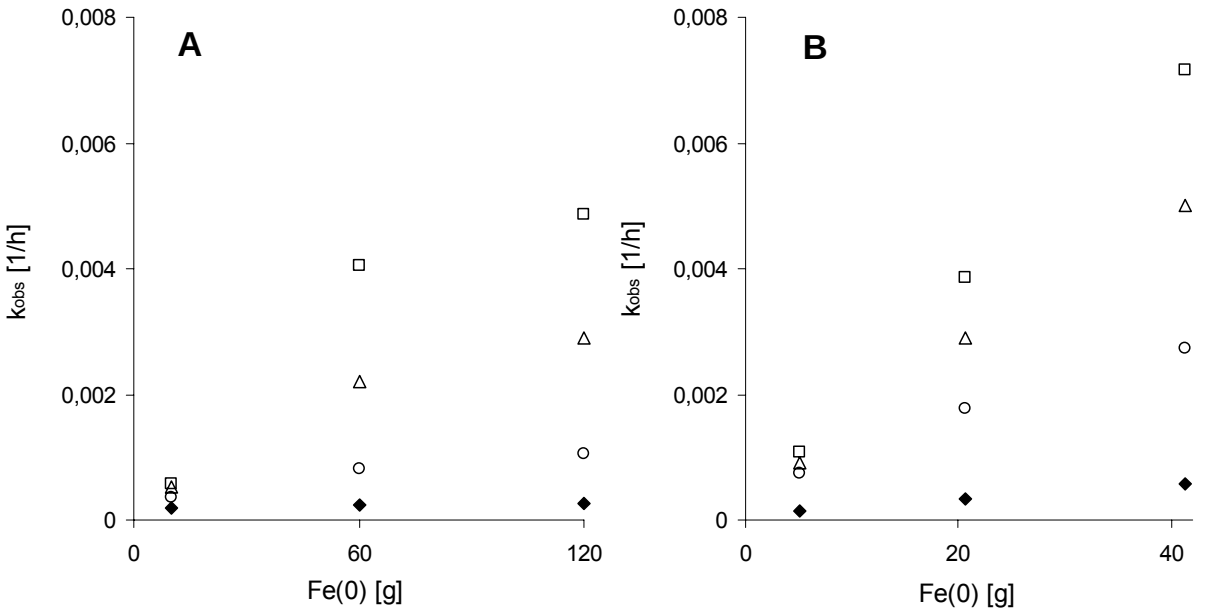


Abb. 4.8 Nitratabbauraten $k_{obs,nitrat}$ [1/h] (Mittelwert aus Parallelen) in großen Batchsystemen (1,2 l Gesamtvolumen) mit 0,8 mM NO_3^- und verschiedenen Mengen Kugeleisen (A) und Splittereisen (B), sowie folgenden Bedingungen: (◆) Millipore; (○) 4,1 mM HCO_3^-; (△) 8,2 mM HCO_3^-; (□) 16,4 mM HCO_3^-.

Grundsätzlich ähnelt das Muster der Werte für $k_{obs,Nitrat}$ denen, die für k_{obs} bzw. die HER gefunden wurde. Die zunehmende Nichtlinearität war für die Batchversuche mit Kugeleisen bei steigenden Eisenmassen wieder deutlich ausgeprägt. Ansätze mit Splittereisen lieferten hingegen generell eine lineare, nahezu direkt proportionale Abhängigkeit der $k_{obs,nitrat}$-Werte von der Eisenmasse. In der Literatur finden sich Berichte sowohl einer Unabhängigkeit von $k_{obs,nitrat}$ von der verfügbaren Oberfläche [ALOWITZ & SCHERER 2002] als auch einer linearen Abhängigkeit [HUANG & ZHANG [2002] sowie von Zwischenformen [ZAWAIDEH & ZHANG 1998].

Unabhängig von der Eisensorte konnte mit jeder Erhöhung der HCO_3^--Konzentration auch eine Steigerung der Abbauraten beobachtet werden. Diese wurde mit zunehmender Eisenmasse ausgeprägter, ein Verhalten welches die $k_{obs,nitrat}$-Werte zum Teil von den entsprechenden HER bzw. $k_{obs,PCE}$-Werten unterscheidet.

4.4 Konkurrierende Reduktion von PCE und Nitrat

Zur Vorbereitung der Säulenversuche wurden weitere Ansätze zur Charakterisierung des gleichzeitigen Abbauverhaltens von PCE und Nitrat erstellt. In der folgenden Abbildung 4.9 werden die Profile der PCE-Reduktion dieser Versuchsserien dargestellt.

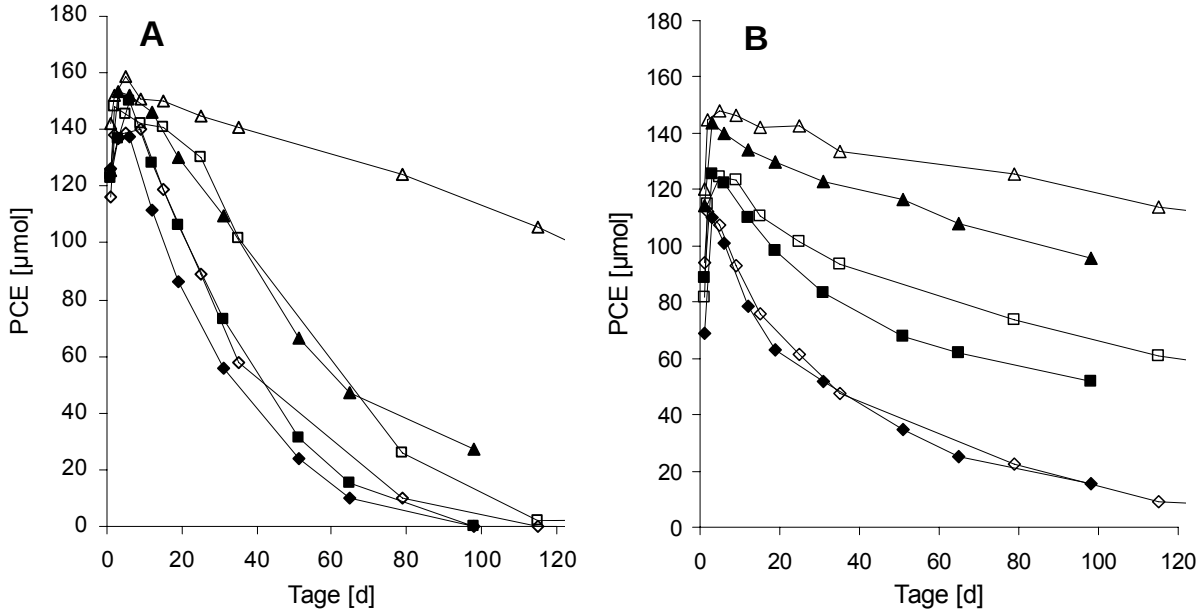


Abb. 4.9 PCE-Abbau (160 µmol/Batch) in großen Batchsystemen (1,2 l Gesamtvolumen) mit Kugeleisen (K) (A) und Splittereisen (S) (B), sowie 16,4 mM HCO_3^- (volle Symbole) und 16,4 mM HCO_3^-, 0,8 mM NO_3^- (leere Symbole); (△/▲) 10 g K; 5,16 g S; (□/■) 60 g K; 20,64 g S; (◇/◆) 120 g K; 41,28 g S.

Vor allem bei niedrigen Eisenmassen zeigte sich eine deutliche Verringerung der PCE-Abbaugeschwindigkeit in Anwesenheit von Nitrat. Der Einsatz höherer Eisengehalte führte zu einer Angleichung der PCE-Reduktionskinetik in Systemen mit und ohne Nitrat. In Ansätzen mit Splittereisen wurde beim Einsatz der größten Eisenmasse keine Beeinträchtigung der PCE-Reduktion mehr festgestellt. Weiterhin wurde vor allem bei geringeren Eisenmassen das Auftreten einer Lag-Phase hinsichtlich des Beginns der PCE-Reduktion nachgewiesen. Das beobachtete Muster lässt sich mit einer Limitierung reaktiver Plätze in Verbindung bringen. Eine weitere Möglichkeit besteht in dem verstärkten Auftreten von Passivierungsreaktionen in Anwesenheit von Nitrat, welche die PCE-Reduktion beeinträchtigten. In der Literatur lassen sich für Schadstoffgemische entsprechende Beispiele sowohl für eine Beeinträchtigung als auch einen unabhängigen simultanen Abbau

finden [BURRIS et al. 1995; DEVLIN et al. 1998; ARNOLD & ROBERTS 2000; SCHLICKER et al. 2000]. Da bisher noch nicht gezeigt wurde, ob Nitrat und chlorierte Verbindungen grundsätzlich mittels derselben Mechanismen und z.B. an identischen reaktiven Plätzen reduziert werden, sind die angeführten Untersuchungen allerdings nicht direkt vergleichbar mit den hier durchgeführten Experimenten.

In der folgenden Abbildung 4.10 wird der Einfluss von PCE auf die Nitratreduktion für beide Eisensorten und verschiedene Eisenmassen dargestellt.

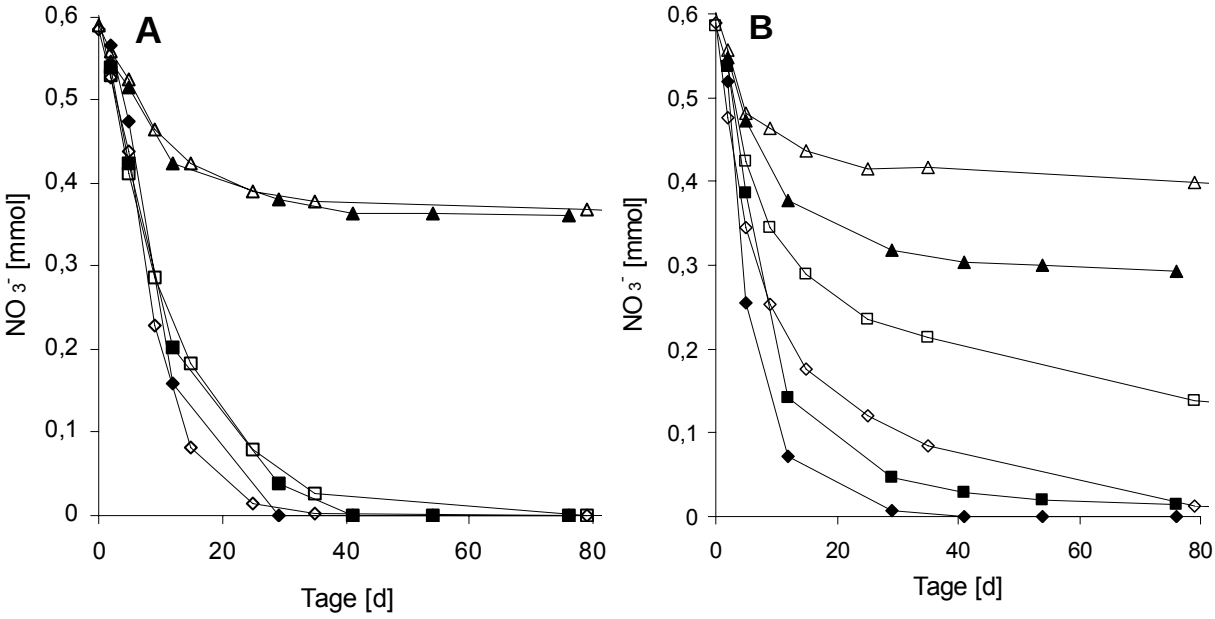


Abb. 4.10 Nitratabbau (0,8 mM) in großen Batchsystemen (1,2 l Gesamtvolumen) mit Kugeleisen (K) (A) und Splittereisen (S) (B), sowie 16,4 mM HCO_3^- (volle Symbole) und 16,4 mM HCO_3^-, 160 µmol PCE/Batch (leere Symbole); (△/▲) 10 g K; 5,16 g S; (□/■) 60 g K; 20,64 g S; (◇/◆) 120 g K; 41,28 g S.

In Versuchsserien mit Kugeleisen hatte PCE keinen messbaren Einfluss auf die Nitratreduktion, wohingegen mit Splittereisen qualitativ andersartige Ergebnisse erzielt wurden. Hier führte die Reduktion von PCE zu einem verlangsamtem Abbau von Nitrat für alle eingesetzten Eisenmassen. Diese Abnahme der Reduktionsgeschwindigkeit sowohl für Nitrat als auch PCE kann auf eine Konkurrenz um freiwerdende Elektronen an reaktiven Stellen bzw. auf einen Abbaumechanismus der auf dem gleichen Reduktionsmittel beruht hindeuten. Bei Einsatz von Kugeleisen wurde Nitrat hingegen bevorzugt reduziert. Tendenziell stimmen die für die Nitratreduktion erzielten Beobachtungen mit dem Einfluss von PCE auf die H_2-Entwicklung in Ansätzen mit 1 g/l HCO_3^- überein [vgl. Abb. 8 im Anhang A.I].

4.5 Elektronenbilanzen

Um die gesamte Korrosion und den Elektronenfluss in Gegenwart der verschiedenen Oxidantien zu beurteilen wurde auf Basis der einzelnen Reaktionen die Summe der in den Korrosionsreaktionen transferierten Elektronen berechnet. Dazu wurden die gemessenen Wasserstoffgehalte mit dem Faktor 2 konvertiert, während für das entfernte PCE und Nitrat ein Faktor von 8 angenommen wurde. Berücksichtigt man den zeitlichen Rahmen der Experimente, so stellt diese Art der Berechnung eine angemessene Abschätzung dar [BOKERMANN & STEIOF 2001].

In Milliporesystemen konnte für beide Eisensorten ein korrosionsteigernder Effekt von PCE beobachtet werden [vgl. Abb. 13 Im Anhang A.I]. Neben einem direkten Einfluss von PCE als zusätzlichem Oxidationsmittel [JOHNSON et al. 1998; FARRELL et al. 2000] kann unter Berücksichtigung der zu Versuchsbeginn festgestellten Lag-Phase die Reduktion von PCE durch strukturelles Fe^{2+} [SCHERER et al. 1998; AMONETTE et al. 2000; HWANG & BATCHELOR 2000] zu den höheren Elektronenbilanzen beigetragen haben. Auch ein generell deckschichtangreifender Effekt von PCE, dessen Präsenz zum Teil ebenfalls zu einer erhöhten H_2-Entwicklung führte, ist denkbar. In Ansätzen mit Kugeleisen und C(IV)-Spezies führte PCE in Übereinstimmung mit dem größeren passivierenden Einfluss zu Beginn vorhandener Deckschichten zu einer höheren Gesamtkorrosion. Hingegen zeigte sich mit Splittereisen unter diesen Bedingungen, bei einer höheren Gesamtkorrosion, eine Aufsplittung der Elektronen und dementsprechend eine primäre Limitierung durch die verfügbare reaktive Oberfläche [vgl. Abb. 14 im Anhang A.I].

Schon der Einsatz geringer Mengen an HCO_3^- führte zu einer deutlichen Steigerung der Gesamtkorrosion. In Ansätzen mit Kugeleisen war tendenziell bei niedrigen HCO_3^--Konzentrationen eine Phase verminderter Korrosion zu Versuchsbeginn zu beobachten, die auf eine zunehmende Auflösung/Umbildung der zu Beginn vorhandenen Deckschichten durch HCO_3^- und eine nachfolgend erhöhte Korrosion zurückzuführen ist. Eine weitere Anhebung der HCO_3^--Konzentration wirkte sich dann vor allem bei höheren Kugeleisengehalten korrosionssteigernd aus, wohingegen mit Splittereisen keine weitere Zunahme beobachtet wurde. Insgesamt konnte zwischen Versuchsbedingungen unterschieden werden bei denen entweder die HCO_3^--Verfügbarkeit oder die Anzahl reaktiver Stellen die Gesamtkorrosion primär limitierte. Die Größe der Bereiche der Dominanz variierte dabei in Abhängigkeit von der Eisensorte [vgl. Abb. 15 – 18 im Anhang A.I].

Die mit zunehmender Versuchsdauer beobachtete Abnahme der Gesamtkorrosion kann auf eine Kombination des Einflusses neu gebildeter, passivierender Deckschichten sowie die Abnahme der HCO_3^--Konzentration zurückgeführt werden. Die für Splittereisen nachgewiesene stärkere Verminderung der Gesamtkorrosion kann durch die größere

spezifische Oberfläche des Eisens in Verbindung mit einer stärkeren Zerklüftung bedingt sein. Zudem wurde gezeigt, dass der Betriebsmodus (geschüttelte Ansätze, Daten nicht gezeigt) von der Eisensorte abhängig unterschiedliche Einflüsse hatte. Die zunehmende Bedeutung passivierender Deckschichten ist indirekt auch aus der stärkeren Abnahme der Korrosion in Ansätzen mit geringeren Eisenmassen ableitbar, in denen proportional zur Oberfläche gesehen mehr Ausfällungsprodukte entstanden. Die lineare Entwicklung der Korrosion in Ansätzen mit dem Milliporesystem wies hingegen nicht auf eine passivierende Tendenz hin. Da hier die Korrosion wesentlich geringer ausfiel ist nicht unmittelbar unterscheidbar, ob vor allem carbonatische Anteile für den passivierenden Charakter der Deckschichten in den übrigen Ansätzen verantwortlich waren oder das größere Ausmaß der Ausfällungen. Qualitative Unterschiede der gebildeten Präzipitate konnten durch die Modellierung des Reaktionsfortschritts mittels eines geochemischen Gleichgewichtsmodells nachvollzogen werden [vgl. Kapitel 6]. Während in Abwesenheit von C(IV)-Spezies primär Magnetit gebildet wurde und sich so mutmaßlich eine geringe Passivierung ergab, fielen in den Ansätzen mit C(IV)-Spezies besonders in der Anfangsphase große Mengen an Siderit aus. Zudem waren die Zusammensetzung und die zeitliche Entwicklung der gebildeten Präzipitate in letzteren Versuchsserien von der eingesetzten Eisenmasse und HCO_3^--Konzentration abhängig.

In der folgenden Abbildung 4.11 werden beispielhaft die berechneten Elektronenbilanzen für Ansätze mit variierenden Mengen an Kugeleisen, 16,4 mM HCO_3^- sowie ohne Schadstoffe, mit PCE oder Nitrat und beiden Kontaminanten dargestellt.

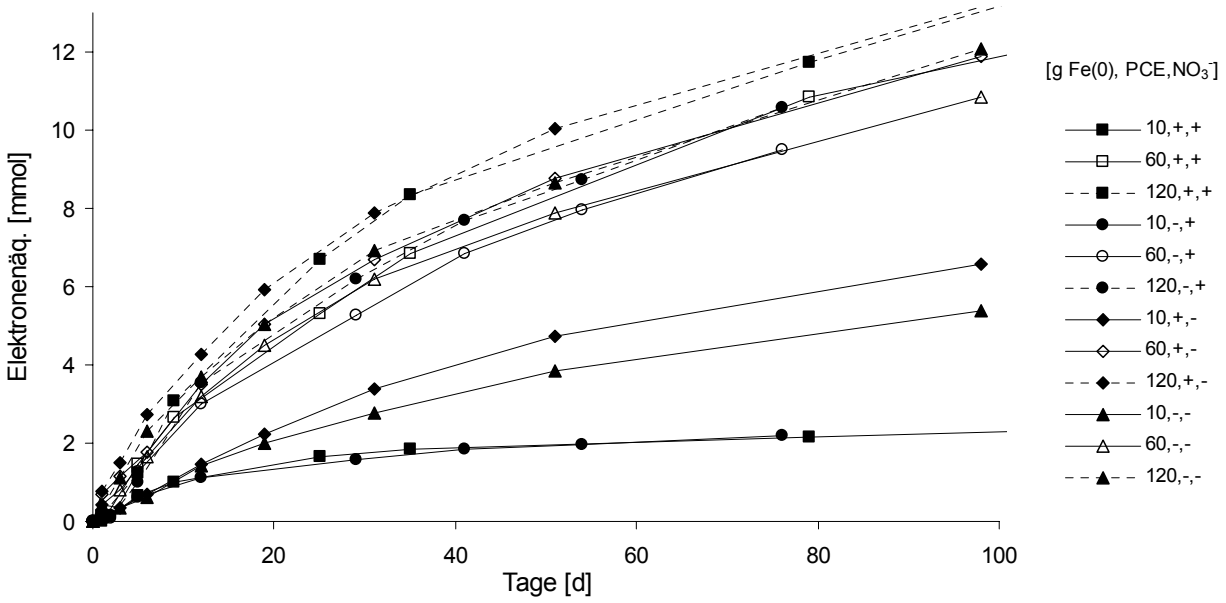


Abb. 4.11 Gesamtmenge transferierter Elektronen in Batchsystemen (1,2 l Gesamtvolumen) mit Kugeleisen, 1 g/l HCO_3^- sowie PCE (160 µmol/Batch; mit +, ohne -) und Nitrat (0,8 mM; mit +, ohne -) für variierende Eisenmengen.

Die deutlichsten Unterschiede hinsichtlich des Einflusses der Schadstoffe waren bei den Ansätzen mit geringsten Eisengehalten zu beobachten. Die Gesamtsumme übertragener Elektronen nahm in Versuchsserien mit Nitrat mit zunehmender Versuchsdauer vergleichsweise stark ab. Die zusätzliche Präsenz von PCE hatte nahezu keinen Einfluss, da dessen Reduktion stark inhibiert war und die Nitratreduktion nicht beeinflusste. In Ansätzen mit mittleren und hohen Eisengehalten wurde ein qualitativ andersartiges Verhalten beobachtet. Ansätze mit PCE lagen aufgrund der größeren Anzahl reaktiver Stellen auf einem vergleichbaren oder höheren Niveau als Ansätze ohne PCE. Der zwar vorhandene, aber mit steigenden Eisengehalten stark abnehmende konkurrierende Einfluss von Nitrat auf die PCE-Reduktion spiegelt sich aufgrund seiner geringen Größe in den Elektronenbilanzen kaum wider. Für den Verlauf dieser Elektronenbilanzen hatte die Präsenz von Nitrat bei Vernachlässigung der Passivierungseffekte einen untergeordneten Einfluss, obwohl ein signifikanter Teil der Elektronen in den Nitratabbau floss bzw. der H_2-Bildung entzogen wurde. Neben einer direkten Konkurrenz an den gleichen reaktiven Stellen ist auch die Reduktion von Nitrat durch den H_2-Vorläufer H_{ads} denkbar. Zumindest die Tendenz der sich bei Kugeleisen mit zunehmender reaktiver Oberfläche ergebenden verringerten Konkurrenz kann mit der Vorstellung unterschiedlicher reaktiver Stellen und Reduktionsmechanismen beschrieben werden.

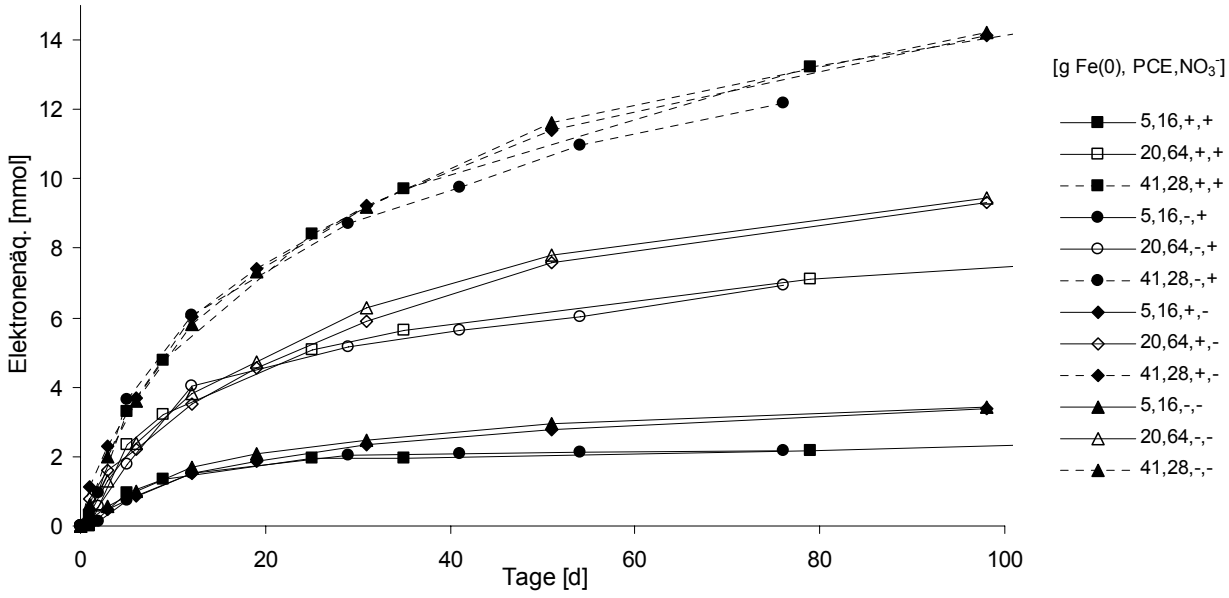


Abb. 4.12 Gesamtmenge transferierter Elektronen in Batchsystemen (1,2 l Gesamtvolumen) mit Splittereisen, 1 g/l HCO_3^- sowie PCE (160 µmol/Batch; mit +, ohne -) und Nitrat (0,8 mM; mit +, ohne -) für variierende Eisenmengen.

In Abbildung 4.12 sind die Elektronenbilanzen der entsprechenden Serien mit Splittereisen dargestellt. Bei geringen und mittleren Eisengehalten konnte mit zunehmender Versuchsdauer ebenfalls eine Abnahme der insgesamt übertragenen Elektronen in

Versuchen mit Nitrat festgestellt werden. Hier ist zu berücksichtigen, dass bei Anwesenheit beider Schadstoffe sowohl die Nitratreduktion als auch die PCE-Reduktion mit verminderter Geschwindigkeit abliefen, die Summe aber mit den Ansätzen die nur Nitrat enthielten vergleichbar war. Somit ergab sich im Fall des Splittereisens ebenfalls eine Konkurrenz, bei der die Elektronenflüsse allerdings gleichmäßiger auf die H_2-Entwicklung, die Nitratreduktion und die PCE-Reduktion aufgeteilt wurden. Die Elektronenbilanzen der Ansätze mit den höchsten Eisengehalten zeigten in Übereinstimmung mit einer durch die größere reaktive Oberfläche verminderten Konkurrenz weniger ausgeprägte Unterschiede. Geringere HCO_3^--Konzentrationen hatten auch beim Einsatz von Nitrat einen maßgeblichen Effekt auf die Gesamtkorrosion [vgl. Abb. 19 im Anhang A.I]. Im Vergleich zur PCE-Reduktion wurde die Nitratreduktion durch initiale Deckschichten in geringerem Ausmaß behindert. Zudem zeigte sich, dass die durch den Nitratabbau verursachte Passivierung bei niedrigeren HCO_3^--Konzentrationen schneller voranschritt.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Auswertung der Versuchsserien mit Hilfe von Elektronenbilanzen wichtige Erkenntnisse lieferte. So wurde für beide Eisensorten ein passivierender Effekt durch Nitrat, nicht jedoch durch PCE festgestellt. Im Milliporesystem führten sowohl PCE als auch Nitrat zu einer anfänglich erhöhten Korrosion. Unter Berücksichtigung der einzelnen Abbauraten zeigten die Elektronenbilanzen die Bedeutung des Zusammenspiels von HCO_3^--Konzentration und Eisengehalt sowie diesbezügliche Unterschiede der beiden Eisensorten auf. Auch der Einfluss anfänglich vorhandener Deckschichten auf die Gesamtkorrosion wurde deutlich. Speziell das Konkurrenzverhalten der einzelnen Oxidationsmittel und der Einfluss auf die Gesamtkorrosion konnte umfassend dargestellt werden. Unter Vernachlässigung passivierender Effekte wurde nachgewiesen, dass die Gesamtkorrosion bei vergleichbaren HCO_3^--Konzentrationen primär von dem vorhandenen Eisengehalt abhing und der Elektronenfluss je nach Bedingungen auf verschiedene Oxidationsmittel aufgeteilt wurde. Berechnete Korrosionseffizienzen, definiert als Anteil der zum Schadstoffabbau verwendeten Elektronenäquivalente, zeigten, dass ein Großteil der durch Fe(0)-Oxidation zur Verfügung stehenden Elektronen bei Anwesenheit von PCE in die H_2-Entwicklung floss und dieser Anteil über einen langen Zeitraum, trotz abnehmender Gesamtkorrosion und Passivierung, relativ konstant blieb. Die in Systemen mit Nitrat anfänglich erheblich bessere Korrosionseffizienz verschlechterte sich mit fortschreitender Versuchsdauer zunehmend [vgl. Abb.20 und 21 im Anhang A.I]. Im Hinblick auf die Praxis ergibt sich die Fragestellung welche Maßnahmen geeignet sind die Korrosionseffizienz zu verbessern. Denkbare Ansätze reichen hier vom Einsatz anderer Eisensorten mit möglicherweise verschiedenen charakteristischen Korrosionseffizienzen über die Modifikation der Eisenoberfläche (z.B Palladisierung) bis hin zum aktiven Einsatz von mikrobiologischen Konsortien zur H_2-Nutzung und indirekten Steigerung der Korrosionseffizienz.

5 Ergebnisse und Diskussion (Säulenversuche)

Im Rahmen dieser Arbeit wurden insgesamt 16 Säulenversuche durchgeführt. Die folgende Tabelle 5.1 gibt einen Überblick über die Konfigurationen der untersuchten Säulensysteme.

Tabelle 5.1: Konfigurationen der durchgeführten Säulenversuche.

Säule	Fe(0)	Reaktive Schüttung Anteil Fe(0) / Länge	Flüssige Phase	Schadstoff	Biologische Beimpfung	Laufzeit [d]
Vertikale Säulensysteme						
A	Kugel	100 % / 53 cm	Millipore	PCE	Nein	592
A_2	Kugel	100 % / 53 cm	Millipore	PCE	Nein	38
B	Kugel	100 % / 54 cm	1 g/l HCO_3^-	PCE	Nein	592
B_2	Kugel	100 % / 53 cm	1 g/l HCO_3^-	PCE	Nein	50
C	Splitter	100 % / 53 cm	Millipore	PCE	Nein	592
C_2	Splitter	100 % / 53 cm	Millipore	PCE	Nein	38
D	Splitter	100 % / 54 cm	1 g/l HCO_3^-	PCE	Nein	592
D_2	Splitter	100 % / 54 cm	1 g/l HCO_3^-	PCE	Nein	50
Horizontale Säulensysteme						
E	Splitter	100 % / 30 cm	0,5 g /l HCO_3^-	PCE	Nein	239
F	Splitter	100 % / 30 cm	0,5 g /l HCO_3^-	PCE	Ja	239
G	Splitter	100 % / 30 cm	Nährmedium	PCE	Nein	178
H	Splitter	100 % / 30 cm	Nährmedium	PCE	Ja	178
K	Splitter	20 % / 60 cm	Nährmedium	PCE	Nein	178
L	Splitter	20 % / 60 cm	Nährmedium	PCE	Ja	178
M	Splitter	100 % / 30 cm	0,5 g /l HCO_3^-	PCE/NO_3^-	Nein	189
N	Splitter	100 % / 30 cm	0,5 g /l HCO_3^-	PCE/NO_3^-	Ja	189

Jeweils die Hälfte der Versuche erfolgte in Form vertikal bzw. horizontal beschickter Säulensysteme. In den horizontalen Säulen, die im späteren Projektzeitraum eingesetzt wurden, kam nur Splittereisen zum Einsatz. Neben der Bewertung der Vorteile eines horizontalen Säulenbetriebs dienten diese Versuchsvarianten vor allem der Untersuchung des Einflusses verschiedener mikrobiologischer Konsortien auf die Abbauleistung und das Langzeitverhalten. In den über den gesamten Projektzeitraum betriebenen vertikalen Säulensystemen wurden beide Eisensorten verwendet und vor allem der Einfluss von HCO_3^- auf Abbauleistung und Passivierung hinsichtlich der PCE-Reduktionskinetik untersucht. Je 4 Versuchssysteme dienten der Charakterisierung der Langzeitentwicklung (A-D) sowie der

Beschreibung der Anfangsphase (A_2-D_2). Neben dem Umstand, dass vor allem zu Versuchsbeginn deutliche dynamische Veränderungen der verschiedenen Messparameter zu erwarten waren ist auch von Bedeutung, dass üblicherweise ein Zeitraum von 2 Monaten als ausreichend für die Charakterisierung erachtet wird [z.B. KLAUSEN et al. 2003].

Für die folgende Darstellung der Ergebnisse wurde der Abstand der Probenahmeports mittels der durchschnittlichen Fließgeschwindigkeit und der Porosität in Aufenthaltszeiten umgerechnet. Wie die Ergebnisse vor allem der H_2-Messungen zeigen werden, ist nicht davon auszugehen, dass die anfänglich bestimmte Porosität die Bedingungen in den Säulen genau widergibt. Vielmehr ist schon nach einer kurzen Versuchslaufzeit mit einer verringerten Porosität aufgrund von eingeschlossenen H_2-Gasblasen zu rechnen, die sich im Laufe der Zeit mit dem Ausmaß der H_2-Produktion weiter ändern kann. Ferner führen Präzipitate mit zunehmender Versuchslaufzeit ebenfalls zu einer verringerten Porosität. Beide Einflussfaktoren können weiterhin zu einer steigenden Heterogenität der Schüttungen führen mit dem Effekt der Ausbildung bevorzugter Fließstrecken, instationärer Bereiche und lokal variierenden Fließgeschwindigkeiten. Mangels genauer Daten zur Beschreibung einer lokalen, zudem zeitlich variablen Porosität und aus Gründen der Konsistenz wurde die anfänglich bestimmte Porosität als Grundlage für die Umrechnung verwendet.

5.1 Vertikale Säulenversuche

Nachfolgend werden die Ergebnisse der vertikalen Säulensysteme zur Untersuchung der Anfangsphase (A_2-D_2) und des Langzeitverhaltens (A-D) dargestellt und diskutiert.

5.1.1 H_2-Entwicklung

In den folgenden Abbildungen 5.1 und 5.2 sind die Profile der H_2-Konzentration in der wässrigen Phase ($H_{2,wässrig}$) für die Säulensysteme A_2 und C_2 bzw. A und C, die mit Millipore beschickt wurden, dargestellt. Die Angabe erfolgt in [mmol/l], dementsprechend sind maximal Werte von ca. 0,75 mmol H_2/l zu erwarten. Die Proben wurden genommen nachdem die Säulen „entgast“ worden waren, sodann erfolgte für jedes Headspacevial eine Doppelbestimmung der H_2-Konzentration.

Abbildungen 5.1 und 5.2 zeigen die unterschiedliche Größenordnung der H_2-Konzentration in der wässrigen Phase in Abhängigkeit von der Eisensorte sowie die verschiedenartige zeitliche Entwicklung der Profile. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Batchversuche wurden in Säule A_2 nur sehr geringe $H_{2,wässrig}$-Werte bestimmt, die

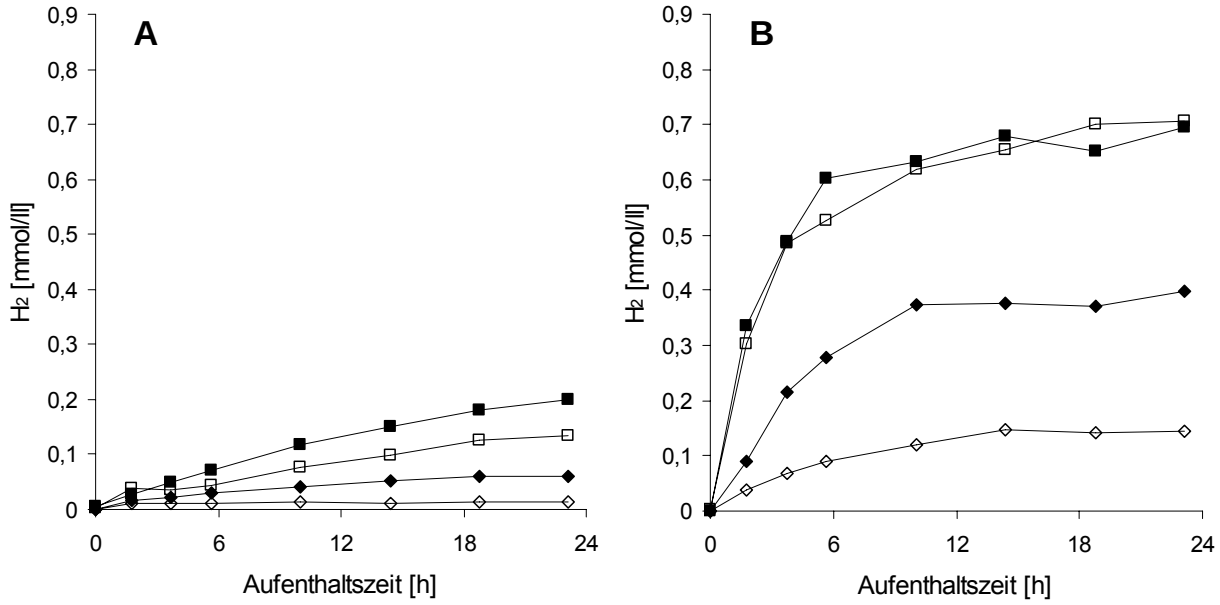


Abb. 5.1 H_2-Konzentrationen in der wässrigen Phase für die Säulen A_2 (Teilabb. A; Kugeleisen, Millipore, PCE) und C_2 (Teilabb. B; Splittereisen, Millipore, PCE); (◇) Tag 3; (◆) 10; (□) 24 ; (■) 38.

kontinuierlich mit der Versuchsdauer zunahmen. Für Säule C_2 wurden ebenfalls mit zunehmender Versuchsdauer steigende H_2-Konzentrationen in der wässrigen Phase gefunden. Der Anstieg war in Säule C_2 ausgeprägter, so dass nach spätestens 24 Tagen im Säulenablauf die H_2-Sättigungskonzentration erreicht wurde. Der Vergleich der Entwicklung für die beiden Eisensorten unterstützt die Vermutung, dass unterschiedlich stark passivierende Deckschichten zu Versuchsbeginn auf dem Kugel- bzw. Splittereisen vorhanden waren. Der Verlauf der Profile von Säule C_2 deutet an, dass die Deckschichten am Säuleneinlauf schneller als im hinteren Teil der reaktiven Zone ihren inhibierenden Charakter verloren, was zum Teil auf den im Vergleich zu Säule A_2 niedrigeren pH-Wert zurückzuführen ist. Grundsätzlich ist die Zunahme der H_2-Entwicklung, die in dieser Form in Batchversuchen nicht beobachtet wurde, auf ein größeres Verhältnis von reaktiver Oberfläche zu wässriger Phase sowie die andersartigen Betriebsbedingungen zurückzuführen.

Über den gesamten Versuchszeitraum konnten für Säule A (Abb. 5.2, Teilabb. A) nur sehr geringe Änderungen der $H_{2,wässrig}$-Profile beobachtet werden. Die in diesem System ausfallenden Festphasen hatten demzufolge selbst nach einem Zeitraum von knapp 600 Tagen keinen Einfluss auf die anaerobe Korrosion. Während in Säule C die H_2-Entwicklung zunächst relativ unverändert ablief, wurden mit weiter zunehmender Versuchsdauer vor allem in der ersten Säulenhälfte flacher verlaufende $H_{2,wässrig}$-Profile festgestellt. Diese Abnahme ist vor allem in Zusammenhang mit der hohen anfänglichen Reaktivität des Splittereisens, bedingt auch durch die Existenz nur gering passivierender Deckschichten, zu sehen.

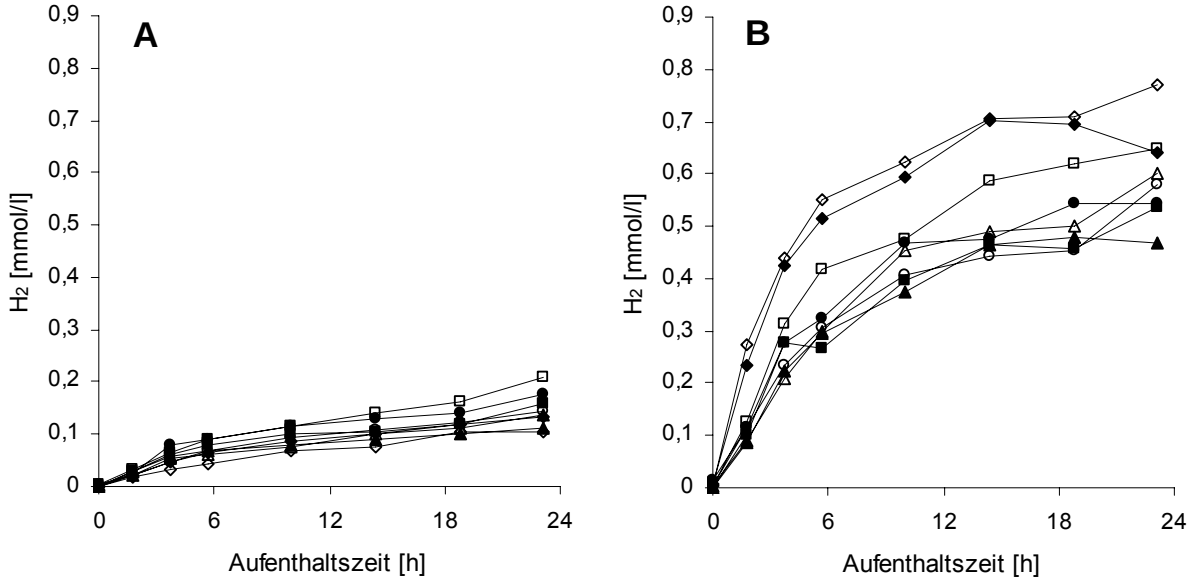


Abb. 5.2 H_2-Konzentrationen in der wässrigen Phase für die Säulen A (Teilabb. A; Kugeleisen, Millipore, PCE) und C (Teilabb. B; Splittereisen, Millipore, PCE); (◇) Tag 69; (◆) 157; (□) 265; (■) 319; (△) 386; (▲) 444; (○) 524; (●) 591.

Für beide Eisensorten wurden beim Einsatz von HCO_3^- maximale H_2-Konzentrationen in der wässrigen Phase nach kurzer Betriebszeit und geringer Fließstrecke (Abb. 5.3), sowie ein deutlicher zeitlicher Trend nachgewiesen (Abb. 5.4). Besonders beim Kugeleisen wurde der Einfluss von HCO_3^- auf Größe und zeitliche Entwicklung der $H_{2,wässrig}$-Profile deutlich. Im Vergleich zum zeitlichen Verlauf der Profile der Säule A_2 deuten die der Säule B_2 darauf hin, dass HCO_3^- die Deckschichten des Kugeleisens angriff und so zunächst mit zunehmender

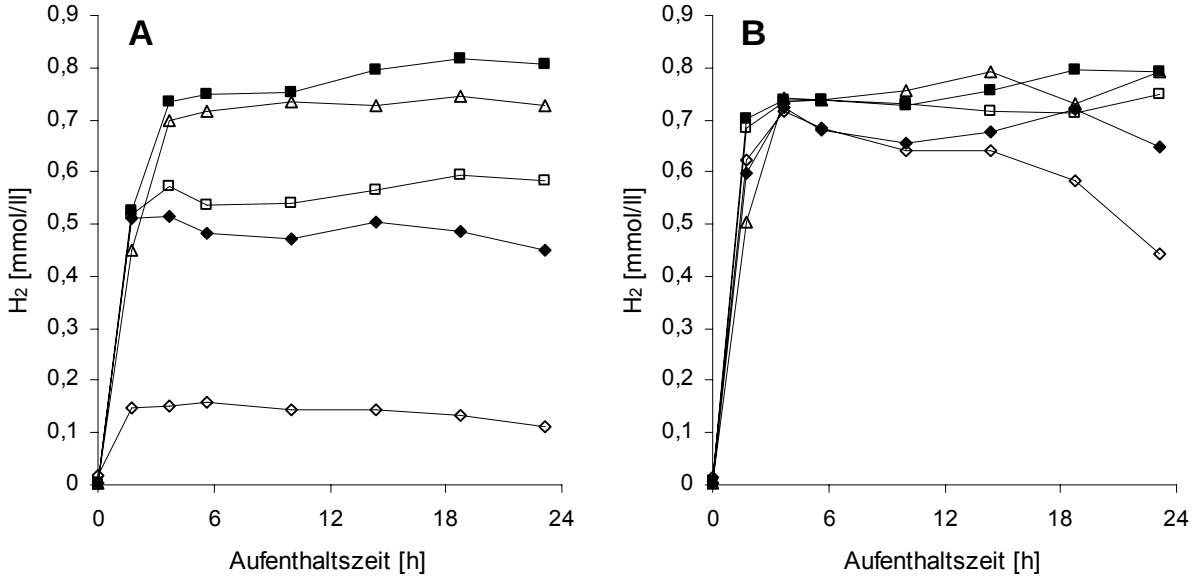


Abb. 5.3 H_2-Konzentrationen in der wässrigen Phase für die Säulen B_2 (Teilabb. A; Kugeleisen, 1 g/l HCO_3^-, PCE) und D_2 (Teilabb. B; Splittereisen, 1 g/l HCO_3^-, PCE); (◇) Tag 5; (◆) 15; (□) 22; (■) 36; (△) 50.

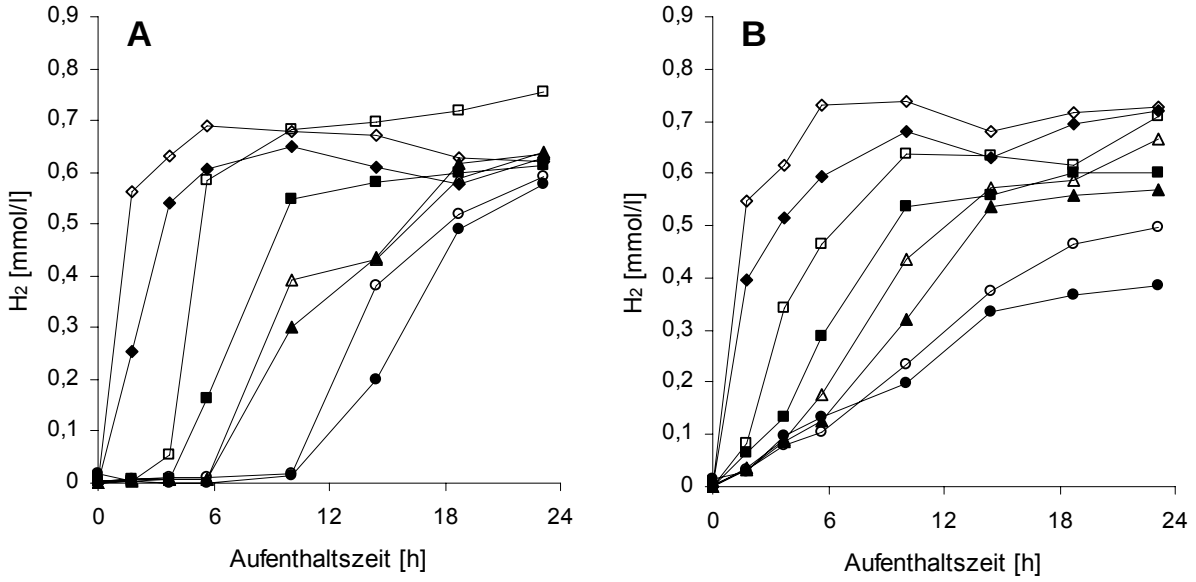


Abb. 5.4. H_2-Konzentrationen in der wässrigen Phase für die Säulen B (Teilabb. A; Kugeleisen, 1 g/l HCO_3^-, PCE) und D (Teilabb. B; Splittereisen, 1 g/l HCO_3^-, PCE); (◇) Tag 69; (◆) 157; (□) 265; (■) 319; (△) 386; (▲) 444; (○) 524; (●) 591.

Versuchsdauer zu einer höheren Korrosion führte. Die zeitliche Entwicklung der Profile weist auf ein sukzessives Vordringen dieser Prozesse in die Schüttung mit zunehmender Versuchdauer hin. Auch für die Säule D_2 wurde im Vergleich zur Säule C_2 eine schneller ansteigende H_2-Konzentration in der wässrigen Phase festgestellt. Der Vergleich der zeitlichen Entwicklung in Säulen mit Splittereisen zeigt, dass HCO_3^- auf die wässrige H_2-Konzentration einen, relativ betrachtet, geringeren Einfluss als in Säulen mit Kugeleisen hatte und unterstützt die schon auf Basis von Batchversuchen getroffene Vermutung der Existenz von gering passivierenden und leicht angreifbaren Deckschichten auf dem Splittereisen.

Die in den Langzeitversuchen B und D beobachtete zeitliche Entwicklung ließ sich anhand von zwei Entwicklungen beschreiben. Zum einen wurde die Ausbildung eines komplett inaktiven Bereichs am Säuleneinlauf beobachtet, der sich im Verlauf des Versuches in die Fe(0)-Schüttung ausdehnte. Zum anderen nahmen auch die Raten der H_2-Entwicklung in den jeweils aktiven Bereichen der reaktiven Zone mit der Zeit ab. Diese beiden Effekte können dahingehend interpretiert werden, dass passivierende Deckschichten im gesamten Säulenbereich gebildet wurden, wobei der Großteil zunächst im Einlaufbereich geformt wurde. Mit dem Nachlassen der Korrosionsreaktionen im Einlaufbereich verschob sich dann auch der Hauptanteil der Bildung von Präzipitaten in die Säule hinein. Im Einlaufbereich von Säule D wurde, im Unterschied zu Säule B, auch nach knapp 600 Tagen noch eine, wenn auch stark verminderte, H_2-Entwicklung festgestellt. Dieser unvollständige Reaktivitätsverlust beim Splittereisen kann, im Vergleich zum Kugeleisen, durch unterschiedliche

Oberflächeneigenschaften erklärt werden. Diese verhinderten möglicherweise die Ausbildung einer stabilen Deckschicht welche die reaktiven Stellen komplett bedeckte. Die Abnahme der H_2-Entwicklung in den reaktiven Bereichen war hingegen in Säule D ausgeprägter als in Säule B und lässt in Übereinstimmung mit den ermittelten DIC-Profilen vermuten, dass neben der insgesamt höheren Korrosion und den daraus resultierenden Präzipitaten auch die Bildung carbonatischer Deckschichtanteile im Vergleich über eine längere Fließstrecke erfolgte. Um die zeitliche Entwicklung der wässrigen H_2-Konzentration quantitativ zu erfassen wurden für die einzelnen Profile die Zeitpunkte berechnet, an denen die halbmaximale wässrige H_2-Konzentration (0,75 mg/l H_2) erreicht wurde (t_{50,H_2}). Die t_{50,H_2}-Werte konnten die zeitliche Entwicklung der H_2-Produktion in den Säulensystemen gut beschreiben. Sie veranschaulichten den Einfluss der Zusammensetzung der wässrigen Phase auf die H_2-Entwicklung und konnten auch die fortschreitende Passivierung abbilden (vgl. Abb. 1-2 im Anhang A.II).

Neben der Bestimmung der H_2-Konzentration in der wässrigen Phase wurden Gasfangflaschen eingesetzt um die Menge des ausgegasten Wasserstoffs zu quantifizieren. Mittels Druck, Temperatur, Molvolumen sowie dem gaschromatographisch bestimmtem prozentualen H_2-Anteil wurden die abgelesenen Gasvolumenwerte in molare Mengen an produziertem H_2 umgerechnet. In der folgenden Abbildung 5.5 sind die durch Normierung auf den jeweiligen Zeitraum bis zum Auffüllen der Gasflaschen errechneten mittleren gasförmigen H_2-Mengen [mmol H_2/d] für die Säulenversuche A-D sowie A_2-D_2 dargestellt.

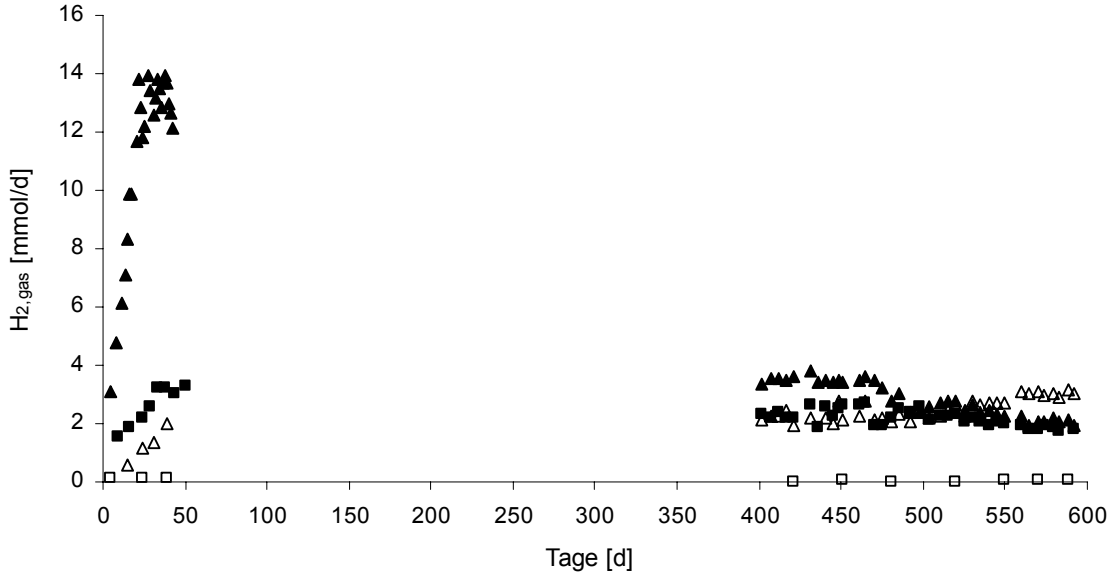


Abb. 5.5 Mittlere, in Gasfangflaschen bestimmte H_2-Mengen ($H_{2,gas}$) in Säulensystemen A_2-D_2 sowie A-D mit Kugeleisen (□ / ■) und Splittereisen (△ / ▲); sowie Millipore (leere Symbole) und 1 g/l HCO_3^- (volle Symbole). Bei den Säulensystemen A-D erfolgte die Bestimmung von $H_{2,gas}$ ab Versuchstag 400.

In Übereinstimmung mit den weit von der maximalen H_2-Löslichkeit entfernten Profilen in den Säulen A und A_2 konnte im gesamten Versuchszeitraum keine H_2-Gasphasenentwicklung in den Gasfangflaschen beobachtet werden. Für Säule B_2 wurde hingegen schon nach 9 Tagen eine substantielle Gasphase ermittelt. Über den Versuchszeitraum stieg die Rate der H_2-Bildung in Säule B_2 zudem leicht an. Auch mittels dieses Parameters konnte also der maßgebliche Einfluss von HCO_3^- auf die Korrosion nachgewiesen werden. In der mit Millipore betriebenen Splittereisensäule C_2 konnte ebenfalls eine leicht zunehmende H_2-Gasphasenentwicklung festgestellt werden. Der Anstieg zeigt, dass über den gesamten Versuchszeitraum eine Zunahme der Reaktivität durch Umbildung und Auflösung von Deckschichten des Splittereisens stattfand. Wie Abbildung 5.5 belegt, hatte HCO_3^- einen drastischen Einfluss auf die gasförmige H_2-Entwicklung in Säule D_2, deren $H_{2,gas}$-Werte in den ersten 3 Wochen stark anstiegen und sich dann auf hohem Niveau stabilisierten. Die maximalen Raten von ca. 14 mmol H_2/d entsprechen in etwa 350 ml H_2/d, so dass ein täglicher Wechsel der Gasfangflaschen erforderlich war.

Obwohl die Gasphasenentwicklung in den Säulen B-D nicht über den gesamten Versuchszeitraum verfolgt wurde impliziert ein Vergleich mit den Werten der Säulen B_2-D_2, dass die $H_{2,gas}$-Werte von Säule D_2 nach 50 Tagen ein Maximum darstellten und es schnell zu einer deutlichen Verringerung der Entwicklung gasförmigen Wasserstoffs kam (vgl. auch Abb. 5.19, $H_{2,gas}$-Werte der Säulen E und F). Für die Säulen B und D konnte in Übereinstimmung mit der Entwicklung der $H_{2,wässrig}$-Profile eine Abnahme der $H_{2,gas}$-Werte mit zunehmender Versuchsdauer nachgewiesen werden. Allerdings zeigte sich auch, dass die Interpretation der Daten zur H_2-Entwicklung nicht unproblematisch ist. So wurde teilweise eine substantielle Gasphasenbildung nachgewiesen obwohl selbst im Säulenablauf die H_2-Sättigungskonzentration nicht erreicht wurde. Unter der Annahme, dass sowohl bei der Bestimmung von $H_{2,gas}$ als auch $H_{2,wässrig}$ messtechnische Probleme eine untergeordnete Rolle spielen, bleibt als Erklärungsansatz für die Diskrepanz der Einfluss von lokalen Heterogenitäten sowie Ungleichgewichten hinsichtlich der Mechanismen von H_2-Produktion, -Lösung-, und -Ausgasung. Weiterhin kam es in den Säulensystemen zur Entgasung von N_2 aus dem Medium, wie auch Gasphasenkonzentrationen von 20-40% N_2 in den Gasfangflaschen belegen. Da konstruktionsbedingt die gesamte wässrige Phase nach Verlassen der Säule durch die Gasfangflaschen strömte, wurde dem Henrykoeffizienten entsprechend H_2 in der Gasphase angereichert. In Übereinstimmung mit diesem Mechanismus wurden bei den H_2-Messungen der Gasphase in den Gasfangflaschen mit zunehmender Versuchsdauer tendenziell fallende prozentuale H_2-Anteile gefunden.

Zusammenfassend kann für die Säulenversuche A-D und A_2-D_2 festgehalten werden, dass HCO_3^- einen maßgeblichen Einfluss auf die H_2-Produktion und deren zeitliche Entwicklung hatte. Zu Beginn der Versuche wurde eine Steigerung der H_2-Entwicklung beim Einsatz von HCO_3^- beobachtet, mit zunehmender Versuchsdauer eine Abnahme. Der relative Unterschied zu den mit Millipore beschickten Säulen hing dabei von der Eisensorte bzw. den anfänglich vorhandenen Deckschichten ab. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass in den Säulensystemen heterogene Fließ- und Reaktionsbedingungen herrschten. Dies beinhaltet die zunehmende Präsenz stationärer, mit wässriger Phase gefüllter Zonen [VIKESLAND et al. 2003] sowie die von H_2-Gasblasen. Weiterhin ist mit der Ausbildung bevorzugter Fließwege und Entgasungspfade durch das intermittierende Entweichen von Gasblasen zu rechnen [KAMOLPORNWIJIT et al. 2003]. Eine solche Zonierung kann dazu führen, dass wässrige Phase an Gasblasen vorbeifließt und sich kein Gleichgewicht hinsichtlich des H_2-Gehaltes einstellt. Somit muss davon ausgegangen werden, dass die $H_{2,wässrig}$-Werte nur lokal begrenzte Bedingungen widerspiegeln und nicht unmittelbar repräsentativ für den gesamten jeweilig betrachteten Säulenabschnitt sind. Vor dem Hintergrund der Bedeutung der H_2-Gasentwicklung ist speziell der Betrieb vertikaler Säulensysteme als problematisch einzuschätzen.

5.1.2 PCE-Reduktion

In den folgenden Abbildungen 5.6 und 5.7 sind die PCE-Konzentrationsprofile der Säulen A_2 und C_2 bzw. A und C dargestellt.

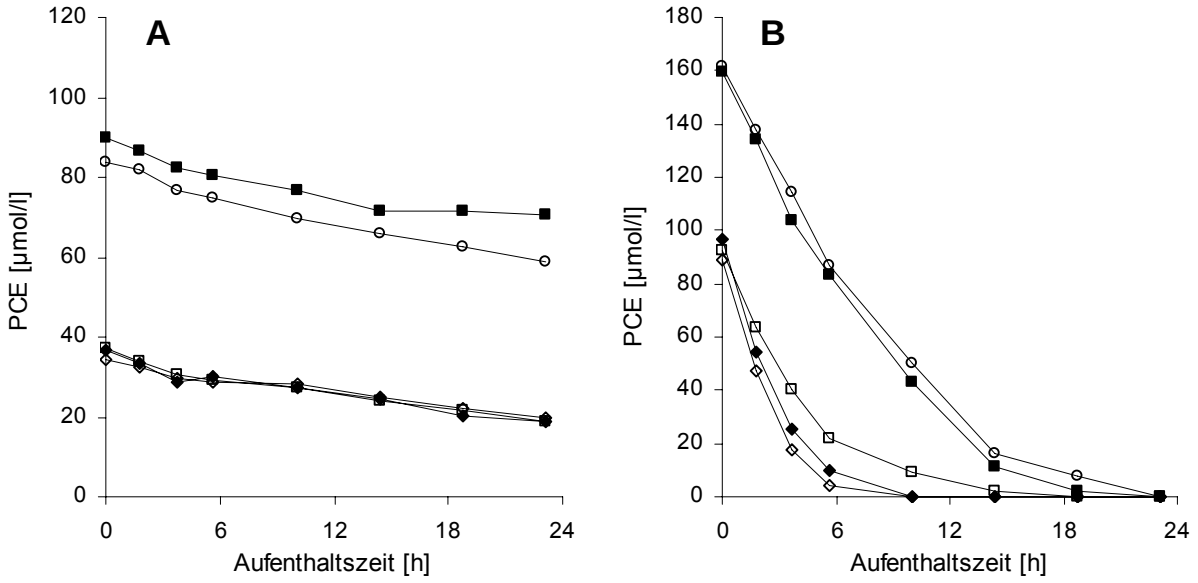


Abb. 5.6 PCE-Konzentrationsprofile für die Säulen A_2 (Teilabb. A; Kugeleisen, Millipore, PCE) und C_2 (Teilabb. B; Splittereisen, Millipore, PCE); (◇) Tag 3; (◆) 10; (□) 24; (■) 33; (○) 38.

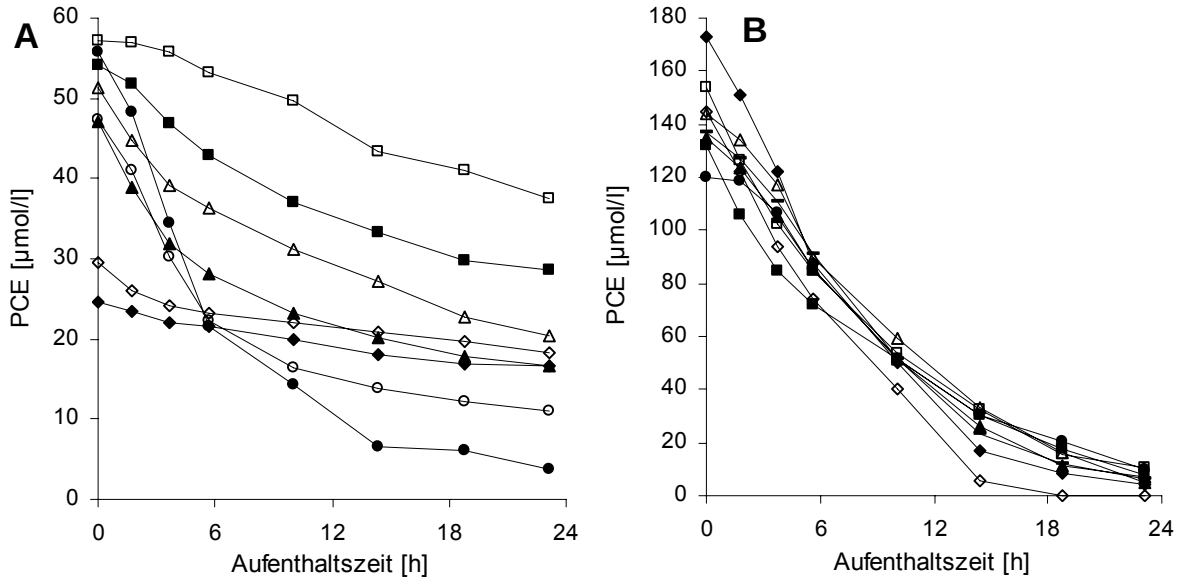


Abb. 5.7. PCE-Konzentrationsprofile für die Säulen A (Teilabb. A; Kugeleisen, Millipore, PCE) und C (Teilabb. B; Splittereisen, Millipore, PCE); (◇) Tag 40; (◆) 72; (□) 155; (■) 198; (△) 320; (▲) 364; (○) 480; (●) 592.

Die Profile der PCE-Konzentrationen weisen, in Analogie zu den $H_{2,wässrig}$-Profilen, auf unterschiedliche Eigenschaften der beiden Eisensorten hin. In Säule A_2 mit Kugeleisen fand eine nur sehr geringe Reduktion statt, deren Verlauf als linear bzw. nullter Ordnung zu charakterisieren war und auf eine begrenzte Verfügbarkeit reaktiver Stellen hindeutet. Weiterhin konnte im Unterschied zu den $H_{2,wässrig}$-Werten während des kurzzeitigen Säulenversuchs keine signifikante Änderung der Abbaugeschwindigkeit beobachtet werden. Auch die Erhöhung der PCE-Zulaufkonzentration brachte diesbezüglich keine Änderung. Beim Splittereisen hingegen folgten die Abbauprofile dem oft festgestellten Verlauf eines Abbaus erster Ordnung. Die scheinbare Verschlechterung während der ersten 4 Wochen ist weitestgehend auf eine zu Beginn erhöhte PCE-Adsorption an nicht reaktive Plätze auf dem Splittereisen zurückzuführen, wie auch Chlorbilanzen belegten (vgl. Abb. 5.14 und 5.15). Allerdings wurde, im Unterschied zu den $H_{2,gas}$-Werten, keine signifikante Steigerung der PCE-Reduktion beobachtet. Die Erhöhung der PCE-Zulaufkonzentration führte in Übereinstimmung mit einer Limitierung reaktiver Plätze zu Abbauprofilen, deren erster Teil einem eher linearen Verlauf folgte.

Nach anfänglich konstanter PCE-Reduktion wurde ab Tag 198 in Säule A eine kontinuierliche Steigerung bis zum Versuchsende festgestellt. Vor allem der Einlaufbereich wies mit zunehmender Versuchsdauer eine ansteigende Reaktivität auf. Da die $H_{2,wässrig}$- und $H_{2,gas}$-Werte in dieser Säule generell sehr niedrig lagen und sich zeitlich konstant verhielten, ist nicht davon auszugehen, dass eine im Versuchsverlauf auftretende eventuelle Abnahme von H_2-Gasblasen in der Fe(0)-Schüttung zu einer signifikanten Erhöhung der zur Verfügung

stehenden reaktiven Oberfläche führte. Es kann angenommen werden, dass die Zunahme der Reaktivität primär auf eine Änderung der ursprünglichen Deckschichteigenschaften bzw. die Auflösung der Deckschicht durch Korrosionsvorgänge zurückzuführen ist. In Säule C konnte über den gesamten Versuchszeitraum eine nur sehr geringe Abnahme der PCE -Reduktion nachgewiesen werden. Die zumindest für einen zwischenzeitlichen Versuchszeitraum bis zu einem Jahr Betriebsdauer festgestellte Abnahme der H_2-Entwicklung spiegelt sich nicht entsprechend in den PCE-Abbauprofilen wider. Geht man davon aus, dass nach der anfänglichen Einlaufphase die PCE-Reduktion nicht mehr signifikant durch Deckschichten behindert wurde wird deutlich, dass die in diesem System im Versuchsverlauf neu gebildeten Präzipitate ebenfalls einen nur geringen nachteiligen Effekt auf die Geschwindigkeit der PCE-Reduktion ausübten. Tendenziell zeigten also die mit Millipore betriebenen Säulen, weitestgehend ohne Einfluss der Eisensorte, eine relative Unabhängigkeit der zeitlichen Entwicklung von anaerober Korrosion und PCE-Reduktion.

In den folgenden Abbildungen 5.8 und 5.9 werden die entsprechenden Profile der PCE-Konzentration für die mit 1 g/l HCO_3^- beschickten Säulen B_2 und D_2 bzw. B und D dargestellt. Bei Säule B_2 war eine mit zunehmender Versuchsdauer deutlich ansteigende PCE-Reduktionsgeschwindigkeit zu beobachten. Dieser Anstieg konzentrierte sich, wie auch für die entsprechenden $H_{2,wässrig}$-Werten beobachtet, vor allem auf das erste Säulendrittel. Durch die Erhöhung der PCE-Zulaufkonzentration fand in Säule B_2 eine Transformation der Abbaukinetik bei hohen Schadstoffkonzentrationen hin zu einer Form nullter Ordnung statt. An der zeitlichen Entwicklung wird der die initialen Deckschichten

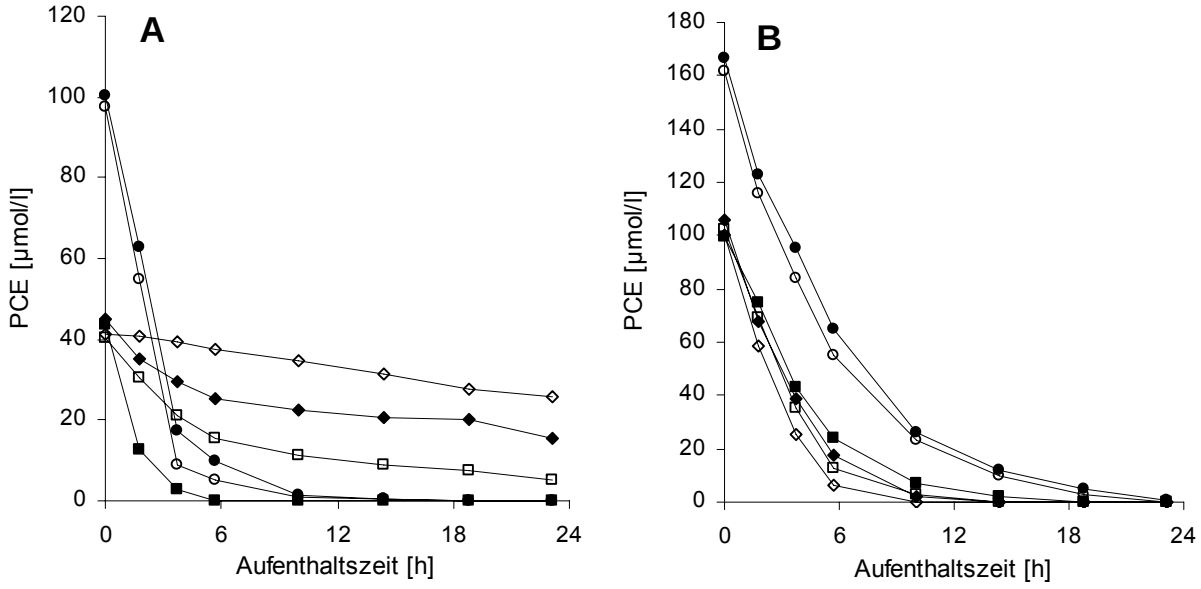


Abb. 5.8 PCE-Konzentrationsprofile für die Säulen B_2 (Teilabb. A; Kugeleisen, 1 g/l HCO_3^-, PCE) und D_2 (Teilabb. B; Splittereisen, 1 g/l HCO_3^-, PCE); (◇) Tag 5; (◆) 15; (□) 22; (■) 36; (○) 45; (●) 50.

angreifende Effekt von HCO_3^- deutlich, wie er auch in entsprechenden Batchversuchen beobachtet werden konnte. Die für Säule D_2 gemessenen PCE-Konzentrationsprofile zeigten hingegen einen mit denen von Säule C_2 vergleichbaren Verlauf. Trotz des Einsatzes von 1 g/l HCO_3^- konnte weder eine deutliche Steigerung der Abbauraten noch eine grundsätzlich andere zeitliche Entwicklung derselben festgestellt werden. Dieses Ergebnis steht in deutlichem Kontrast zu den signifikant unterschiedlichen Größenordnungen, die für die $H_{2,gas}$-Werte der beiden Säulen ermittelt wurden. Daher kann in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Batchversuche geschlossen werden, dass die anfänglich vorhandenen Deckschichten auf dem Splittereisen die PCE-Reduktion allenfalls gering inhibierten, sowie dass H_{ads} als Vorläufer von H_2 nur einen untergeordneten Anteil als Reduktionsmittel an der PCE-Reduktion hatte [WANG & FARRELL 2003].

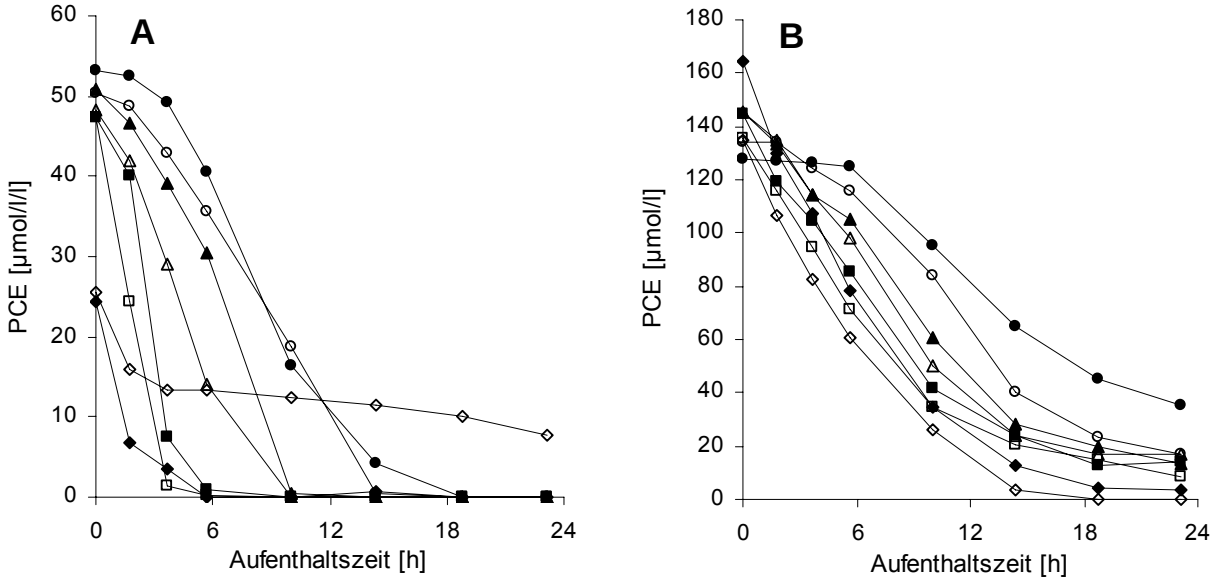


Abb. 5.9 PCE-Konzentrationsprofile für die Säulen B (Teilabb. A; Kugeleisen, 1 g/l HCO_3^-, PCE) und D (Teilabb. B; Splittereisen, 1 g/l HCO_3^-, PCE); (◇) Tag 40; (◆) 72; (□) 155; (■) 198; (△) 320; (▲) 364; (○) 480; (●) 592.

Bis Versuchstag 155 konnte in Säule B ein abbauratensteigernder Effekte des HCO_3^- hinsichtlich der PCE-Reduktion nachgewiesen werden. Die dann auftretende Verschlechterung äußerte sich in zweierlei Hinsicht. Zum einen bildete sich eine Zone starker Passivierung, ausgehend vom Einlaufbereich, die mit zunehmender Versuchsdauer weitere Bereiche der Schüttung erfasste. Zum anderen verschlechterte sich die PCE-Reduktion auch in den noch aktiven Bereichen der Schüttung. Die Ausbreitung der stark passivierten Bereiche schritt hinsichtlich der H_2-Entwicklung schneller voran So wurde PCE z.B. am Versuchsende noch in einem Bereich der Schüttung reduziert der keinerlei H_2-Entwicklung mehr aufwies (vgl. Abb. 5.4, Teilabb. A).

Eine qualitativ vergleichbare Abnahme der Abbauleistung wurde auch für die mit 1 g/l HCO_3^- beschickte Säule D festgestellt. Wie schon für Säule D_2 nachgewiesen, zeigten sich für Splittereisen von Beginn an maximale Abbauraten ohne die beim Kugeleisen in Anwesenheit von HCO_3^- beobachtete signifikante Beschleunigung der PCE-Reduktion. Die Reaktivität hinsichtlich der H_2-Entwicklung (vgl. Abb. 5.4, Teilabb. B) wurde in Säule D ebenfalls stärker durch die Bildung passivierender Deckschichten beeinträchtigt als dies für die PCE-Reduktion der Fall war. Im Vergleich zu der mit Millipore beschickten Säule C wiesen die PCE-Profile gegen Versuchsende eine deutliche Verschlechterung der PCE-Reduktion auf, die vor allem auf eine Passivierung des Einlaufbereiches zurückzuführen war.

5.1.2.1 Beschreibung der Abbaukinetik

Zur weitergehenden Auswertung der PCE-Konzentrationsprofile wurden die Abbauratenkonstanten erster Ordnung $k_{obs,PCE}$ errechnet. Anhand der folgenden Abbildung sollen die bei der kinetischen Auswertung auftretenden Probleme verdeutlicht werden. Die in Abbildung 5.10, Teilabb. A, dargestellten Messprofile 1-3 wurden beispielhaft für die Ergebnisse der Messungen von verschiedenen Säulen zu unterschiedlichen Zeitpunkten ausgewählt.

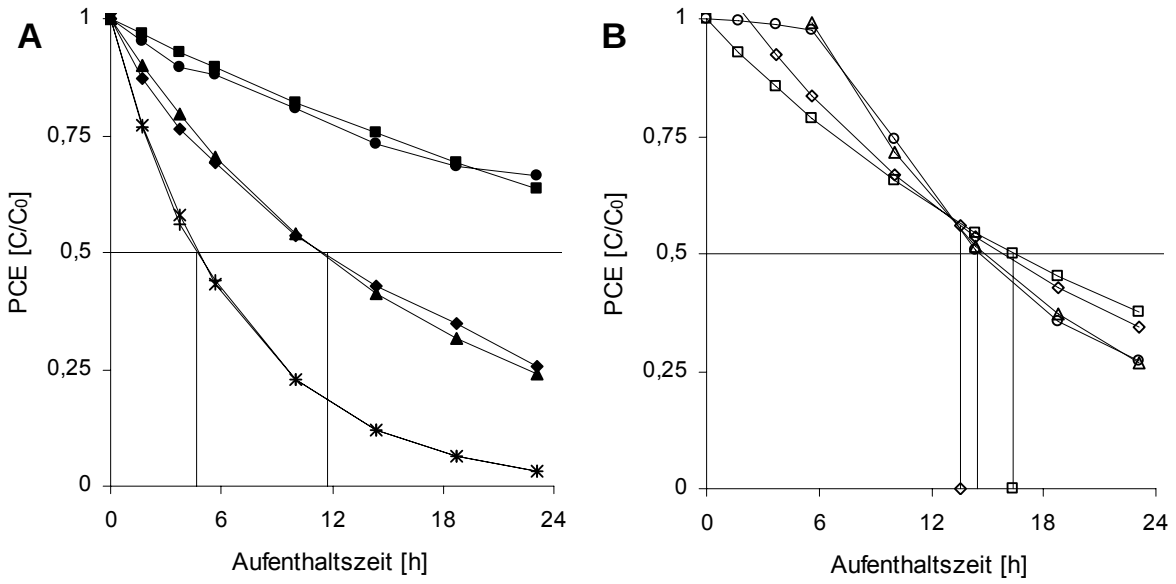


Abb. 5.10 Gemessene PCE-Abbauprofile und Methoden zu deren kinetischer Auswertung. Teilabb. A: (+(1)/◆(2)/●(3)) gemessene Werte, (✳/▲/■) mit Abbau 1. Ordnung berechnete Werte; Teilabb. B: (○) gemessene Werte, (□) Abbau 1. Ordnung $C_{t=0}/C_0=1$; (◇) Abbau 1.Ordnung $C_{t=0}/C_0 \neq 1$; (△) Abbau 1. Ordnung ab t=5,6 h; senkrechte Linien: $t_{1/2}$ bzw. t_{50}.

Grundsätzlich ist in Teilabb. A zu erkennen, dass die Anpassung des Modells erster Ordnung für alle Profile eine gute Übereinstimmung liefert. Selbst der eher lineare Abbau bei Profil 3 wird gut erfasst, obwohl der Charakter eines Abbaus erster Ordnung nicht erkennbar ist. In Teilabbildung B von Abbildung 5.10 wird ein typischerweise nach langem Betrieb der Säulen beobachtetes, den zunehmenden Reaktivitätsverlust widerspiegelndes PCE-Konzentrationsprofil dargestellt. Die übliche Anpassung eines Modells erster Ordnung kann nicht den gesamten Konzentrationsverlauf abbilden, da die Abbauleistung in der ersten Säulenhälfte über- und in der zweiten Hälfte unterschätzt wird. Hingegen lässt sich das Modell nach wie vor gut an die Messwerte im reaktiven Abschnitt der Säule anpassen, wie auch KLAUSEN et al. [2003] für Langzeitsäulenversuche zeigten. Dieses Vorgehen vernachlässigt jedoch die zunehmende Passivierung des Einlaufbereiches.

Unabhängig von der angewandten Methodik zur Auswertung der Abbaukinetik muss bei der Bewertung der Ergebnisse berücksichtigt werden, dass in den verschiedenen Säulen vermutlich nicht die gleiche Menge an reaktiver Oberfläche für den Abbau zur Verfügung stand. Vielmehr ist aufgrund der jeweils stark unterschiedlichen H_2-Entwicklung, wie sie vor allem an den $H_{2,gas}$-Werten deutlich wird, anzunehmen, dass in Säulen mit 1 g/l HCO_3^- mehr H_2-Gasblasen innerhalb der Schüttung entstanden und verblieben und somit die für Reaktionen im wässrigen Medium zur Verfügung stehende reaktive Oberfläche geringer war. So stellten VIKESLAND et al. [2003] zu Beginn ihrer Säulenversuche eine Abnahme der Porosität durch Gasbildung um 30 % fest. Weiterhin wurde auch von einem Abbau von TCE in Gasphasen die in Kontakt mit Fe(0) standen berichtet [ULUDAG-DEMIRER & BOWERS 2000]. Für die Quantifizierung einer potenziellen PCE-Reduktion in den Gasphasen der Säulenschüttung müsste zusätzlich der Stoffübergang von PCE aus der wässrigen in die Gasphase berücksichtigt werden. Eine genaue quantitative Aussage über den Anteil des möglicherweise in Gasblasen reduzierten PCEs kann ohne umfassende weitere Untersuchungen nicht getroffen werden, rein qualitativ ist von eher geringen Mengen auszugehen. Eine potenzielle Verringerung der Porosität führt ferner zu erhöhten Fließgeschwindigkeiten bzw. verminderten Aufenthaltszeiten. Ohne Kenntnis des genauen Ausmaßes der Porositätsabnahme ist auch für diesen Effekt nur eine qualitative Aussage aufstellbar. Demnach unterschätzen Abbauraten die auf Basis der anfänglichen Porosität bzw. den sich daraus ergebenden Aufenthaltszeiten berechnet wurden die Abbauleistung des Systems.

In der folgenden Abbildung 5.11 werden die $k_{obs,PCE}$-Werte für die PCE-Reduktion der vertikalen Säulenversuche dargestellt. Die $k_{obs,PCE}$-Werte waren zu Versuchsbeginn für beide Eisensorten unabhängig von der Zusammensetzung der flüssigen Phase. Die Erhöhung der PCE-Zulaufkonzentration führte in Säulen mit Kugeleisen zu einer Verminderung von $k_{obs,PCE}$.

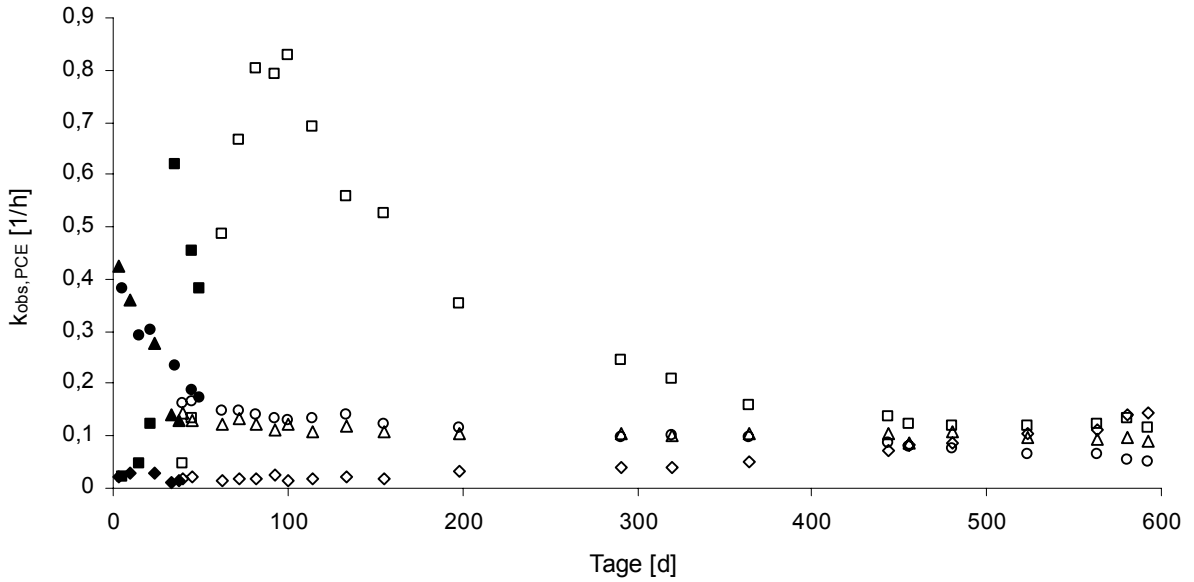


Abb. 5.11 Abbauratenkonstanten 1. Ordnung ($k_{obs,PCE}$) für die PCE-Reduktion in Säulenversuchen mit verschiedenen Eisensorten und wässrigen Phasen; Säule A ◇, A_2 ◆ (Kugeleisen, Millipore); B □, B_2 ■ (Kugeleisen, 1 g/l HCO_3^-); C △; C_2 ▲ (Splittereisen, Millipore); D ○; D_2 ● (Splittereisen, 1 g/l HCO_3^-).

Dieses Verhalten ist im Sinne einer Konkurrenz um eine limitierte Anzahl an reaktiven Stellen zu interpretieren [WÜST et al. 1999; FARRELL et al. 2000b] und wurde auch für PCE in Batchversuchen beobachtet [CLARK et al. 2003]. Die anfänglich wesentlich niedrigeren $k_{obs,PCE}$-Werte der Säulen mit Kugeleisen belegen in Verbindung mit der zeitlichen Entwicklung in Säule B_2, dass die initiale PCE-Reduktion durch Deckschichten behindert wurde. Für den Vergleich des PCE-Abbaus in Säule A_2 und B_2 lässt sich festhalten, dass trotz des vermutlich größeren Ausmaßes der H_2-Gasblasenbildung in Säule B_2 die PCE-Reduktion zunehmend schneller verlief und somit dem HCO_3^- ein abbauraten-steigernder Effekt zugeschrieben werden kann.

Der weitere zeitliche Verlauf der $k_{obs,PCE}$-Werte von Säule B zeigt, dass sich dieser zunächst abbauratensteigernde Effekt von HCO_3^- mit zunehmender Versuchsdauer umkehrte. Die $k_{obs,PCE}$-Werte der Säule A waren hingegen über einen Versuchszeitraum von etwa 150 Tagen konstant, um daraufhin langsam aber kontinuierlich anzusteigen. Gegen Ende des Versuches lagen die $k_{obs,PCE}$-Werte der Säulen A und B in einem vergleichbaren Bereich. Anhand der unterschiedlichen Profilformen der PCE-Reduktion in den Säulen A und B am Versuchsende wird deutlich, dass die einfache kinetische Auswertung mittels des Abbaumodells erster Ordnung die Abbaucharakteristik nur unzureichend beschreibt. Speziell die fortschreitende Passivierung in Säule B wird nicht adäquat erfasst. Die sehr dynamische Entwicklung der k_{obsPCE}-Werte für Säule B sowie der langsame aber kontinuierliche Anstieg in Säule A machen deutlich, dass langfristige Säulenversuche unerlässlich sind, um Prognosen hinsichtlich der Langzeitreaktivität von Fe(0)-Systemen aufzustellen.

Für den Vergleich von Säule C_2 und D_2 wurden ähnliche PCE-Konzentrationsprofile ermittelt, trotz der vermutlich vergleichsweise deutlich verminderten Porosität in Säule D_2. Dies deutet darauf hin, dass HCO_3^- hier anfänglich die PCE-Reduktion ebenfalls positiv, wenn auch in geringerem Ausmaß, beeinflusste. Ebenso lagen die $k_{obs,PCE}$-Werte für die Säulen C und D zu Versuchsbeginn in einem vergleichbaren Bereich. Die in den Säulen C_2 bzw. D_2 festgestellte Abnahme der $k_{obs,PCE}$-Werte wurde auch in den Säulen C und D nachgewiesen und setzte sich bis zu einer Versuchsdauer von etwa 200 Tagen fort. Während die $k_{obs,PCE}$-Werte für Säule D auch danach mit einer vergleichsweise konstanten Rate bis zum Versuchsende sanken, war für Säule C ab diesem Zeitpunkt eine Verlangsamung des Absinkens der $k_{obs,PCE}$-Werte zu beobachten, so dass für die zweite Versuchshälfte annähernd konstante $k_{obs,PCE}$-Werte ermittelt wurden. Bei der Bewertung der Entwicklung für Säule D ist, wie entsprechend für Säule B, anzumerken, dass die tatsächliche Profilform durch einen Abbau erster Ordnung nur unzureichend beschrieben wurde. Die Größenordnung der $k_{obs,PCE}$-Werte in Säulen mit Splittereisen stimmt mit Ergebnissen von KÖBER et al. [2002], die auch diese Eisensorte einsetzten, überein und liegt in einem Bereich wie er schon von JOHNSON et al. [1996] und TRATNYEK et al. [1997] angegeben wurde.

Ein Vergleich der maximalen $k_{obs,PCE}$-Werte der Säulen B und D zeigt, dass Kugeleisen absolut betrachtet eine wesentlich schnellere PCE-Reduktion ermöglichte. Eine Normierung der Raten auf die eingesetzte Eisenmasse oder theoretisch verfügbare Oberfläche führt zu noch extremeren Unterschieden. Dieses Ergebnis steht im Kontrast zu den Resultaten der Batchversuche, in denen die auf die eingesetzte Eisenmasse bezogenen Abbauraten mit Splittereisen höher lagen. Der maßgebliche Einfluss ist in dem von der Eisensorte abhängigem, unterschiedlich stark ausgeprägtem Effekt von HCO_3^- zu sehen. So lagen die $k_{obs,PCE}$-Werte in Milliporsystemen für Splittereisen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Batchversuche absolut höher. Obwohl auch in Batchsystemen mit Kugeleisen ein deutlicherer Einfluss von HCO_3^- auf die PCE-Reduktion nachgewiesen wurde, lag dieser nicht in der Größenordnung, die für die Säulenversuche festgestellt wurde. Dieser Unterschied ist durch die andersartige Versuchsführung bedingt, die sich für Batchsysteme in der einmaligen Zugabe einer begrenzten Menge an HCO_3^- äußert, wohingegen in Säulensystemen eine kontinuierliche Zufuhr erfolgt. Die aufgezeigte Diskrepanz stellt ein Beispiel für die eingeschränkte Aussagefähigkeit von Batchversuchen dar.

Neben der Auswertung der Abbauprofile mit einem Modell erster Ordnung und der Berechnung von k_{obs} sowie den Halbwertszeiten $t_{1/2}$ wurden verschiedentlich auch t_{50}-Werte berechnet, wie erstmals von GILHAM & O'HANNESIN [1994] vorgeschlagen. Der t_{50}-Wert gibt die Zeit an, die bis zur Halbierung der tatsächlichen Einlaufkonzentration benötigt wird. Ein Vergleich der $t_{1/2}$- bzw t_{50}-Werte (vgl. Abb. 3-5 im Anhang A.II) zeigte, dass beide Kenngrössen die Tendenz der zeitlichen Entwicklung der Abbauprofile beschreiben konnten.

Die zunehmende Passivierung wirkte sich stärker auf die t_{50}-Werte aus, insgesamt unterschätzen aber beide Kenngrössen im Laufe der Zeit immer deutlicher die Abbauleistung in den gesamten Säulensystemen. Eine Berechnung von PCE-Ablaufkonzentrationen oder gar Extrapolation für andere Aufenthaltszeiten auf Basis von $t_{1/2}$- und t_{50}-Werten liefert dementsprechend zu hohe Ergebnisse und kann zu Fehleinschätzungen hinsichtlich der Auslegung reaktiver Wände für den Langzeitbetrieb führen.

5.1.2.2 Charakterisierung der zeitlichen Entwicklung von passivierten Bereichen

Prinzipiell kann die in den Säulen festgestellte Entwicklung der Abbauleistung in erster Näherung mit einer in Abhängigkeit von der Betriebsdauer linearen Verschlechterung beschrieben werden. Dies wird beispielhaft in Abbildung 5.12 anhand der zeitlichen Entwicklung der aus den $k_{obs,PCE}$-Werten berechneten Halbwertszeiten $t_{1/2}$ dokumentiert. Aus Abbildung 5.12 lässt sich ablesen, dass für reaktive Systeme mit Splittereisen durch die Anwesenheit von 1 g/l HCO_3^- mit einer deutlich geringeren Standzeit zu rechnen ist. Eine Übertragung der berechneten Gleichungen auf Feldsysteme mit anderen Fließgeschwindigkeiten, Aufenthaltszeiten, hydraulischen Bedingungen oder gar eine Interpolation für andere HCO_3^--Konzentrationen ist vor dem Hintergrund der in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse nicht möglich.

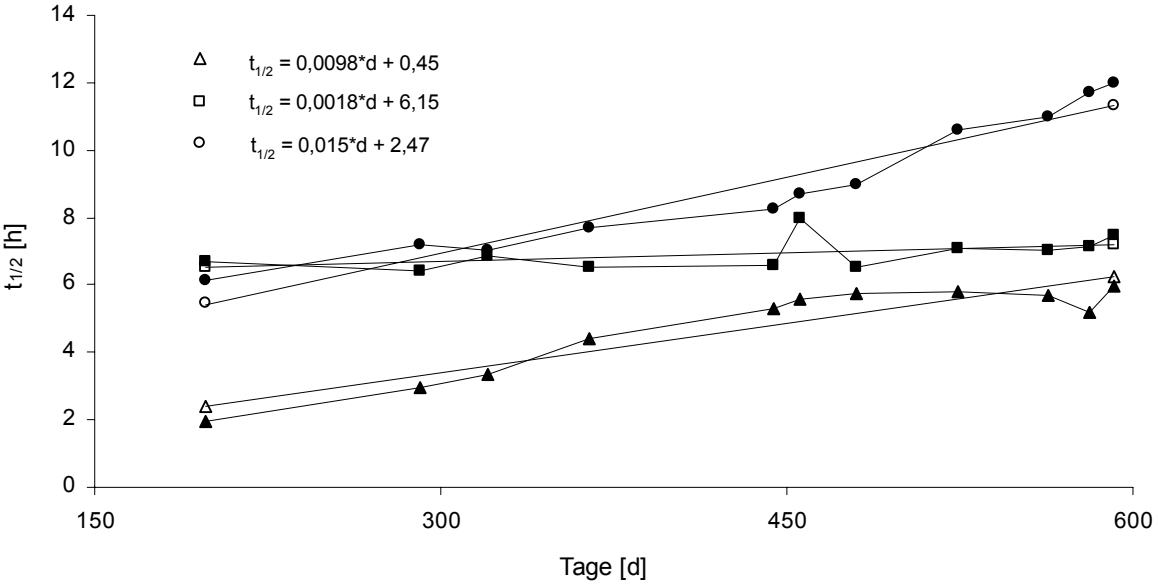


Abb. 5.12 $t_{1/2}$-Werte der Säule B (▲; Kugeleisen, HCO_3^-), C (■; Splittereisen, Millipore) und D (●; Splittereisen, HCO_3^-); sowie zugehörige Ausgleichsgeraden und Gleichungen.

Aufgrund der Profilformen des Schadstoffabbaus und den zu ihrer Auswertung herangezogenen Verfahren ergibt sich eine systematische Unterschätzung der Abbauleistung. Diese führt zwar zu der indirekten Berücksichtigung eines Sicherheitsfaktors, dessen Größe und zeitliche Variabilität sind allerdings unbekannt.

Die folgende Abbildung 5.13 stellt die denkbaren Grenzfälle der zeitlichen Entwicklung von Schadstoffprofilen in reaktiven Systemen dar und soll die Problematik einer Modellanpassung verdeutlichen.

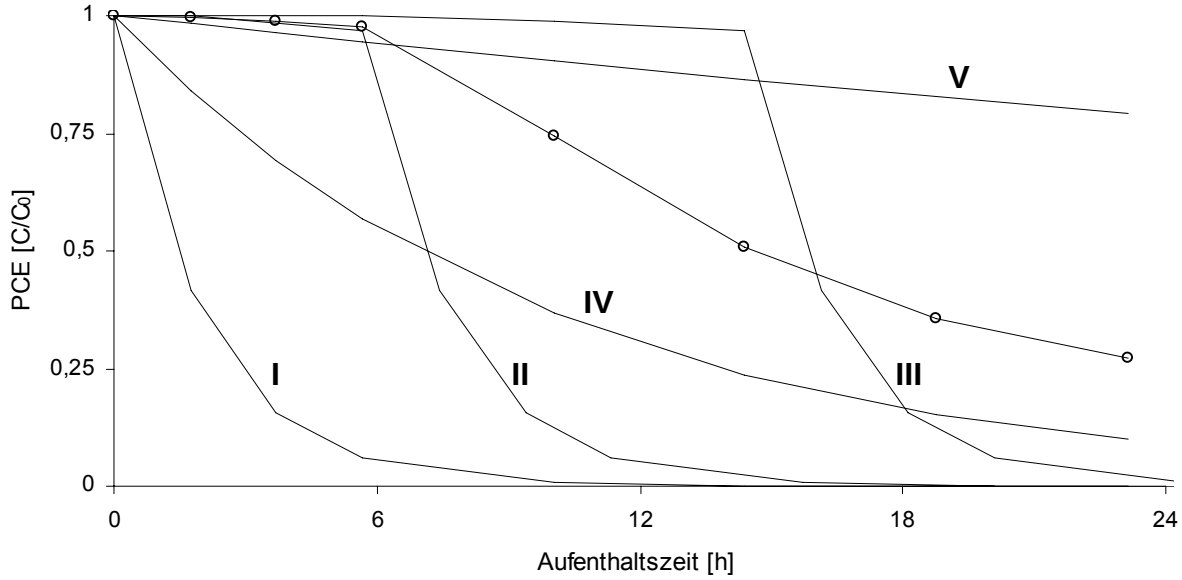


Abb. 5.13. Szenarien zur zeitlichen Entwicklung von Schadstoffprofilen in reaktiven Systemen mit Fe(0). (I) idealer Abbau zu Betriebsbeginn (○) gemessenes Schadstoffprofil nach 592 Tagen, (II/III) Fortschreiten einer Passivierungsfront, (IV/V) gleichförmige Passivierung der gesamten reaktiven Zone.

Der eine Grenzfall ist gegeben durch die Annahme einer gleichmäßigen Passivierung der gesamten reaktiven Zone im Laufe des Betriebs (IV, V). Der andere Grenzfall stellt die Ausbreitung einer komplett passivierten Zone vom Einlaufbereich in mit der Zeit immer tiefere Bereiche der reaktiven Schüttung dar (II, III). Der Abbau in dem nicht passivierten Bereich läuft dabei zu jedem Zeitpunkt mit unveränderter Geschwindigkeit ab. Wie Abbildung 5.13 veranschaulicht, stehen diesen Grenzfällen die real ermittelten Profile gegenüber, die sich durch eine Kombination der für die Grenzfälle zugrundegelegten Charakteristika ergeben. Eine Entwicklung, die eher dem Fortschreiten einer Passivierungsfront nahe kommt haben SCHLICKER et al. [2000] für die Passivierung von Fe(0) bei der konkurrierenden Reduktion von Nitrat und TCE festgestellt. Die zeitliche Entwicklung wurde mit einer einfachen linearen Abhängigkeit beschrieben. Allerdings wurde die Verschlechterung des Schadstoffabbaus in den noch reaktiven Bereichen, die in Abbildung 5.13 anhand des dargestellten gemessenen Profils erkennbar ist, nicht berücksichtigt, so dass die Standzeit unter Vernachlässigung anderer Einflussparameter überschätzt wird. Untersuchungen von KLAUSEN et al. [2003] zum Einfluss von HCO_3^- auf die TCE-Reduktion lieferten hingegen Schadstoffprofile, die eher eine uniforme Passivierung widerspiegelten. Die kinetische Auswertung erfolgte durch Anpassung eines Modells erster Ordnung an die Schadstoffprofile

unter Ausschluss des Bereiches in dem kein Abbau mehr festgestellt wurde. Mit zunehmender Betriebszeit und damit fortschreitender Passivierung führt auch dieses Verfahren zu einer systematischen und zunehmenden Überschätzung der Abbauleistung mit den entsprechenden Konsequenzen.

Obwohl durch eine Kombination der zwei zuvor dargestellten Ansätze eine gute Anpassung eines entsprechenden Modells an die in dieser Arbeit beobachteten Abbauprofile möglich wäre, soll auf entsprechende Ausführungen aufgrund von zwei Gesichtspunkten verzichtet werden. Zum ersten würde eine solche Darstellung ein Verständnis und letztlich ein Ausmaß an Beherrschbarkeit der beteiligten Prozesse implizieren, die derzeit nicht gegeben sind. Zum zweiten hätte ein solches Modell rein theoretischen Wert, da die einfließenden empirischen Daten nur für die untersuchten Säulensysteme Gültigkeit besitzen. Die Generalisierung eines solchen Modells erscheint vor dem Hintergrund der vielfältigen Einflussgrößen, wie z.B. Eisensorte, Grundwasserzusammensetzung, Schadstoffart und -konzentration oder auch Fließgeschwindigkeit zur Zeit nicht praktikabel. Die derzeit einzig gangbare Alternative um Passivierungseffekte bei der Auslegung reaktiver Systeme zu berücksichtigen stellt, wie bereits vorgeschlagen [GAVASKAR et al. 2000, KLAUSEN et al. 2003], die Verwendung größerer Sicherheitsfaktoren dar.

5.1.3 Zwischen- und Endprodukte, Stoffbilanzen, pH-, Fe_{tot}- und DIC-Verläufe

Nachfolgend werden ausgewählte Ergebnisse für weitere in den Säulenversuchen bestimmte Messgrößen dargestellt und diskutiert.

Zwischenprodukte

Wie schon in Batchversuchen wurde auch in Säulenversuchen mit Kugeleisen TCE als einziges chloriertes Zwischenprodukt der PCE-Reduktion nachgewiesen. In mit Millipore beschickten Systemen (Säulen A, A_2) verlief die TCE-Bildung im frühen Versuchsstadium in der gesamten reaktiven Zone schneller als die TCE-Reduktion. Mit fortschreitender Versuchsdauer konnte eine Steigerung der TCE-Reduktion beobachtet werden, die mit der Entwicklung der PCE-Reduktion korrespondierte (Abb. 6 und 7 im Anhang A.II). Die relative zeitliche Konstanz der $H_{2,wässrig}$- und $H_{2,gas}$-Werte legt nahe, dass unter diesen Versuchsbedingungen nicht primär H_{ads} für den gesteigerten TCE-Abbau verantwortlich war, sondern ebenfalls die kontinuierliche Auflösung der anfänglich vorhandenen Deckschichten den maßgeblichen Einflussfaktor darstellte.

Zu Beginn des Versuchszeitraumes konnte in den mit HCO_3^- beschickten Säulen (B, B_2) trotz der schnellen PCE-Reduktion kein TCE nachgewiesen werden. Dies kann auf den Angriff der initialen Deckschichten durch HCO_3^- sowie eine vermehrte Bildung von H_{ads} zurückgeführt werden. Mit fortschreitender Versuchsdauer und sinkenden PCE-

Reduktionsraten wurden im ersten Säulendrittel zunehmend ansteigende TCE-Konzentrationen nachgewiesen (Abb. 6 und 7 im Anhang A.II). Trotz mutmaßlich geringerer absolut gebildeter TCE-Mengen aufgrund der abnehmenden PCE-Reduktion führte die Passivierung vor allem des Einlaufbereichs auch zu verringerten Abbauraten dieses Zwischenproduktes. Die zeitliche Entwicklung der TCE-Profile zeigte, dass zunehmend Bereiche tiefer in der reaktiven Zone von der Passivierung erfasst wurden und folgte, wenn auch nicht im gleichen Ausmaß, der für die PCE-Profile beobachteten Entwicklung.

In Übereinstimmung mit der Existenz nur gering passivierender Deckschichten wurde in Säulensystemen mit Splittereisen und Millipore (Säulen C, C_2) eine komplette Entfernung des intermediär gebildeten TCEs beobachtet (Abb. 8 und 9 im Anhang A.II). Eine in der ersten Versuchsphase auftretende Verschlechterung der TCE-Entfernung war primär auf Adsorptionsvorgänge zurückzuführen (vgl. Chlorbilanzen, Abb. 5.14 und 5.15). Im langfristigen Verlauf wurde, wie auch für die PCE-Reduktion, keine signifikante Verschlechterung nachgewiesen. Mit der Verwendung von HCO_3^- (Säulen D, D_2) konnte im Unterschied zur PCE-Reduktion eine Verbesserung der Reaktiviät bezüglich TCE festgestellt werden. Mit zunehmender Versuchsdauer und fortschreitender Passivierung wurde dann auch für TCE in Übereinstimmung mit der Entwicklung der PCE-Reduktion, eine kontinuierliche Verschlechterung der Reaktionsraten beobachtet (Abb. 8 und 9 im Anhang A.II). Diese äußerte sich in steigenden maximalen TCE-Konzentrationen sowie einer Verlagerung der Profile hin zum Säulenauslauf.

Neben TCE wurde in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Batchversuchen mit Splittereisen auch in Säulensystemen als weiteres Zwischenprodukt c-DCE nachgewiesen (Abb. 10 und 11 im Anhang A.II). Im Vergleich zu den TCE-Profilen traten die c-DCE-Profile im Schüttungsverlauf örtlich versetzt auf. Wie schon für die TCE-Profile festgestellt, lagen auch die c-DCE-Konzentrationen in den mit Millipore betriebenen Säulen höher. Mit zunehmender Versuchsdauer wurden für alle Säulen sinkende c-DCE-Konzentrationen beobachtet, so dass nach spätestens einem Jahr kein c-DCE mehr detektiert wurde.

Grundsätzlich deuten die in allen Säulen vergleichsweise niedrigen Mengen an detektierten Zwischenprodukten darauf hin, dass ein Großteil der PCE-Reduktion über den erstmals von ARNOLD & ROBERTS [2000] vorgeschlagenen Abbauweg erfolgte. Wie auch bei den PCE-Konzentrationsprofilen konnte für Säulen mit Kugeleisen ein deutlicher Einfluss von HCO_3^- auf die Muster der Zwischenproduktentstehung und deren Abbau beobachtet werden, in Säulen mit Splittereisen fiel dieser Unterschied geringer aus. Neben dem Einfluss von HCO_3^- auf die initialen Deckschichten sind weitere Mechanismen der indirekten Einflussnahme denkbar. Hierzu zählen Unterschiede im pH-Wert sowie unterschiedliche Konzentrationen an H_{ads}.

Endprodukte

In dem mit Millipore beschickten Säulensystem mit Kugeleisen (Säule A_2) konnten hauptsächlich Ethen und in geringerem Ausmaß Ethan als Endprodukte nachgewiesen werden (Abb. 12 im Anhang A.II). Der Anstieg der Konzentrationen beider Endprodukte im Versuchsverlauf war vor dem Hintergrund der vergleichsweise konstant verlaufenden PCE-Konzentrationsprofile auf Ausgasungsprozesse und ein Ungleichgewicht der Verteilung in wässriger und Gasphase zurückzuführen. Ein Vergleich mit den Ethan- und Ethenprofilen von Säule A zeigte, dass sich im Laufe des Säulenbetriebs das Ausmaß der Bildung der Endprodukte sowie deren relative Anteile signifikant änderte (Abb. 13 im Anhang A.II). Für Säule A stellte Ethan das hauptsächliche Endprodukt dar, Ethen konnte nur noch in geringen Mengen nachgewiesen werden. Eine vergleichbare Entwicklung konnte in den Säulensystemen mit Kugeleisen und HCO_3^- über einen wesentlichen kürzeren Zeitraum beobachtet werden (Säule B_2). Gegen Ende des Säulenbetriebs wurde nur noch Ethan als Endprodukt festgestellt (Abb. 14 im Anhang A.II). Neben der Erhöhung der Abbauraten führte HCO_3^- demzufolge auch zu einer vollständigeren Reduktion.

Die Säule C_2 (Splittereisen und Millipore) lieferte hinsichtlich der Endproduktverteilung ein qualitativ ähnliches Bild wie Säule A_2. Aufgrund der größeren Abbauraten lagen die wässrigen Konzentrationen von Ethan und Ethen erheblich höher (Abb. 15 im Anhang A.II). Die Langzeitbetrachtung (Säule C) lieferte ebenfalls eine Verschiebung vom Ethen zum Ethan mit zunehmender Versuchsdauer (Abb. 16 im Anhang A.II), bei im Unterschied zu Säule A konstanten PCE-Reduktionsraten. Die Abnahme der Ethenkonzentration in der zweiten Hälfte der reaktiven Zone deutete auf eine in dieser Form in den kurzzeitigen Säulenversuchen nicht beobachtete Umsetzung zu Ethan hin. Eine ähnliche Umkehrung der Endproduktverteilung wie schon für Kugeleisen festgestellt konnte auch für Splittereisen bei der mit HCO_3^- beschickten Säule D_2 beobachtet werden (Abb. 17 im Anhang A.II). Im Vergleich zum Milliporesystem der Säule C führte der Einsatz von HCO_3^- in Säule D auch am Ende des Versuchszeitraumes zu einem vollständigeren PCE-Abbau, so dass Ethan als Endprodukt dominierte. Wie für Säule C deuten auch für Säule D die Ethenprofile auf einen Abbau in der hinteren Säulenhälfte hin. Die Ethanprofile geben im Vergleich zu den in Säule D_2 ermittelten die für die PCE-Reduktion festgestellte zunehmende Passivierung des Einlaufbereiches wieder.

Da die Reduktion von Ethen zu Ethan eine Hydrogenierung ist, erscheint eine durch HCO_3^- bedingte höhere H_{ads}-Konzentration als Ursache für die vermehrte Ethanbildung plausibel. Auch kann durch Zunahme der Gasphase innerhalb der Säulen die Reduktion von Ethen zu Ethan beschleunigt werden, da dort Ethen schneller hydrogeniert wird als in Lösung [SOMORJAI et al. 1988, MADON et al. 1991, beide zitiert in ORTH & GILLHAM 1996].

Stoffbilanzen

Mittels der Konzentrationen an Zwischen- und Endprodukten (TCE, c-DCE, Ethen, Ethan) sowie den analytisch bestimmten PCE-Konzentrationen im Zulauf wurden C_2-Stoffbilanzen erstelllt. Für Säule A_2 wurden über den gesamten Versuchszeitraum vergleichsweise vollständige C_2-Bilanzen nachgewiesen, die mit fortschreitender Versuchsdauer noch zunahmen (Abb. 20 im Anhang A.II). Die relative Vollständigkeit ist hauptsächlich auf die geringe H_2-Gasphasenbildunng innerhalb der Säulenschüttung zurückzuführen. So legt dementsprechend ein Vergleich der C_2-Bilanzprofile von Säule A und B nahe, dass die insgesamt deutlich niedrigere Gasentwicklung bei vergleichbaren PCE-Reduktionsraten die Verluste in Säule A auch nach langer Laufzeit begrenzte. Für Säule B_2 konnte im Versuchsverlauf eine deutliche Abnahme der C_2-Bilanzen festgestellt werden. Dies wurde ebenfalls nicht durch unvollständigere Abbaureaktionen sondern durch die stark ansteigende Gasentwicklung verursacht. Die für Säulensysteme mit Splittereisen beobachtete gegenläufige Tendenz der Erhöhung der C_2-Bilanzen im Versuchsverlauf ist zum Teil auf eine Überschätzung des Anteils an abgebautem PCE in der frühen Versuchsphase zurückzuführen (vgl. Chlorbilanzen, Abb. 5.14 und 5.15). Die relativ vollständigeren C_2-Bilanzen in Säule C_2 korrelieren mit der erheblich geringeren Gasentwicklung in dieser Säule im Vergleich zur Säule D_2.

Im Vergleich zu den Resultaten der entsprechenden Säulen B_2 bis D_2 lieferten die C_2-Bilanzen der Säulen B bis D insgesamt vollständigere Bilanzen (Abb. 21 im Anhang A.II). Speziell im Einlaufbereich ist dies auch auf die dort im späten Versuchszeitraum niedrigen PCE-Umsätze zurückzuführen. Die deutlichsten Unterschiede zeigten die mit HCO_3^- beschickten Säulen B und D, in denen zum einen die PCE-Reduktion im Laufe der Zeit die ausgeprägteste Abnahme erfuhr, und zum anderen die H_2-Entwicklung am stärksten sank. Die mit Millipore betriebene Säule C wies die geringsten Unterschiede zu den Ergebnissen der kurzzeitigen Säulenversuche in der C_2-Bilanz auf. Dem entsprechen die moderateren Änderungen der PCE-Reduktion und der H_2-Entwicklung im gesamten Versuchszeitraum.

ORTH & GILLHAM [1996] fanden in Säulenversuchen zum Abbau von TCE ähnlich unvollständige C_2-Bilanzen (38-73%), ohne dieses Ergebnis zu kommentieren. Stichprobenmessungen der in den Gasfangflaschen aufgefangenen Gasphase ergaben signifikante Ethan- und Ethenkonzentrationen, die unter Berücksichtigung der Henrykoeffizienten mit den Verhältnissen der wässrigen Konzentrationen übereinstimmten. Die Aufstellung kompletter C_2-Bilanzen würde eine nicht durchgeführte kontinuierliche Analyse der aufgefangenen Gasphasen erfordern. Vor dem Hintergrund der Ergebnisse der Chlorbilanzen ist davon auszugehen, dass solche Messungen zu nahezu vollständigen C_2-Bilanzen führen würden.

Aus dem Verhältnis der Summe der LCKW und den Chloridmesswerten sowie den PCE-Konzentrationen im Zulauf wurden Chlorbilanzen errechnet (Abb. 5.14 und 5.15). Diese liefern einen Hinweis auf die Vollständigkeit der Abbaureaktionen und eventuell auftretende Adsorptionseffekte.

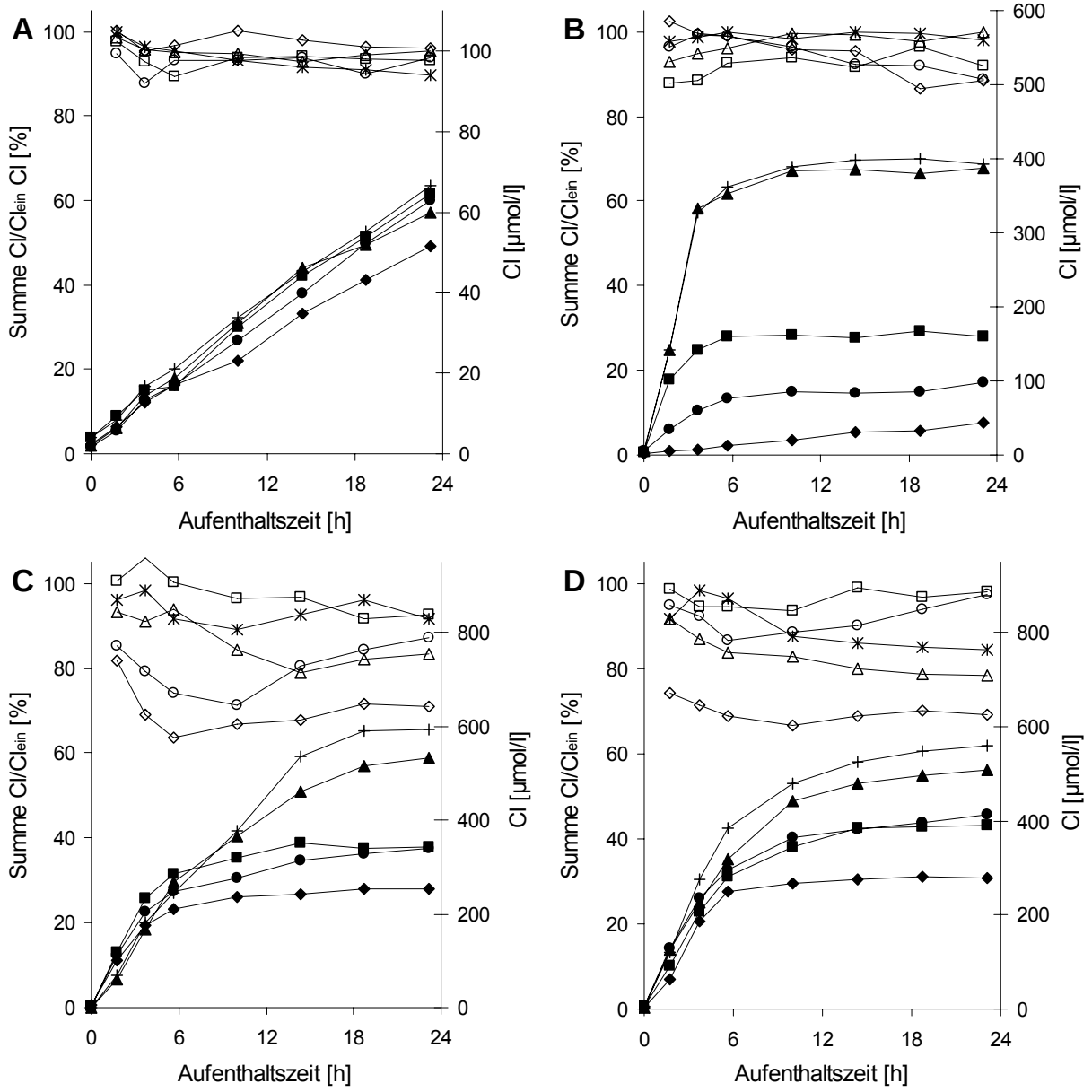


Abb. 5.14 Chloridkonzentrationsprofile (volle Symbole, Bezug rechte Achse) und Chlorbilanzen (leere Symbole, Bezug linke Achse) der Säulenversuche A_2-D_2 (Teilabbildungen A-D). Cl_{ein} = $[PCE_{ein}]\bullet 4$; Summe Cl = $[Cl^-]$ + [PCE]•4 + [TCE]•3 + [c-DCE]•2. (◇ / ◆) Tag 3 (A, C) / Tag 5 (B, D); (○ / ●) 10 / 15; (□ / ■) 24 / 36; (△ / ▲) 33 / 45; (✳ / ＋) 38 / 50.

Es wurde deutlich, dass vor allem zu Beginn der Versuchslaufzeit grössere Unterbefunde in den Chlorbilanzen der Säulenversuche mit Splittereisen auftraten, wohingegen die Chlorbilanzen mit Kugeleisen durchweg auf eine nahezu vollständige Erfassung aller

Abbauprodukte hindeuteten (Abb. 5.14). Mit zunehmender Betriebsdauer näherten sich auch die Chlorbilanzen der Säulensysteme mit Splittereisen der Vollständigkeit und Adsorptionsvorgänge spielten relativ schnell nur noch eine untergeordnete Rolle (Abb. 5.15). Somit trugen Adsorptionsprozesse nur in Säulenversuchen mit Splittereisen und nur zu Versuchsbeginn in signifikantem Ausmaß zur PCE-Entfernung bei. Im Unterschied dazu schätzten KENNEKE & MCCUTCHEON [2003] anhand der Daten von BURRIS et al. [1998] und einer Modellierung ab, dass in ihren Fe(0)-Säulen erst nach 200 Porenvolumen ein kompletter Gleichgewichtszustand hinsichtlich der PCE-Adsorption erreicht wurde.

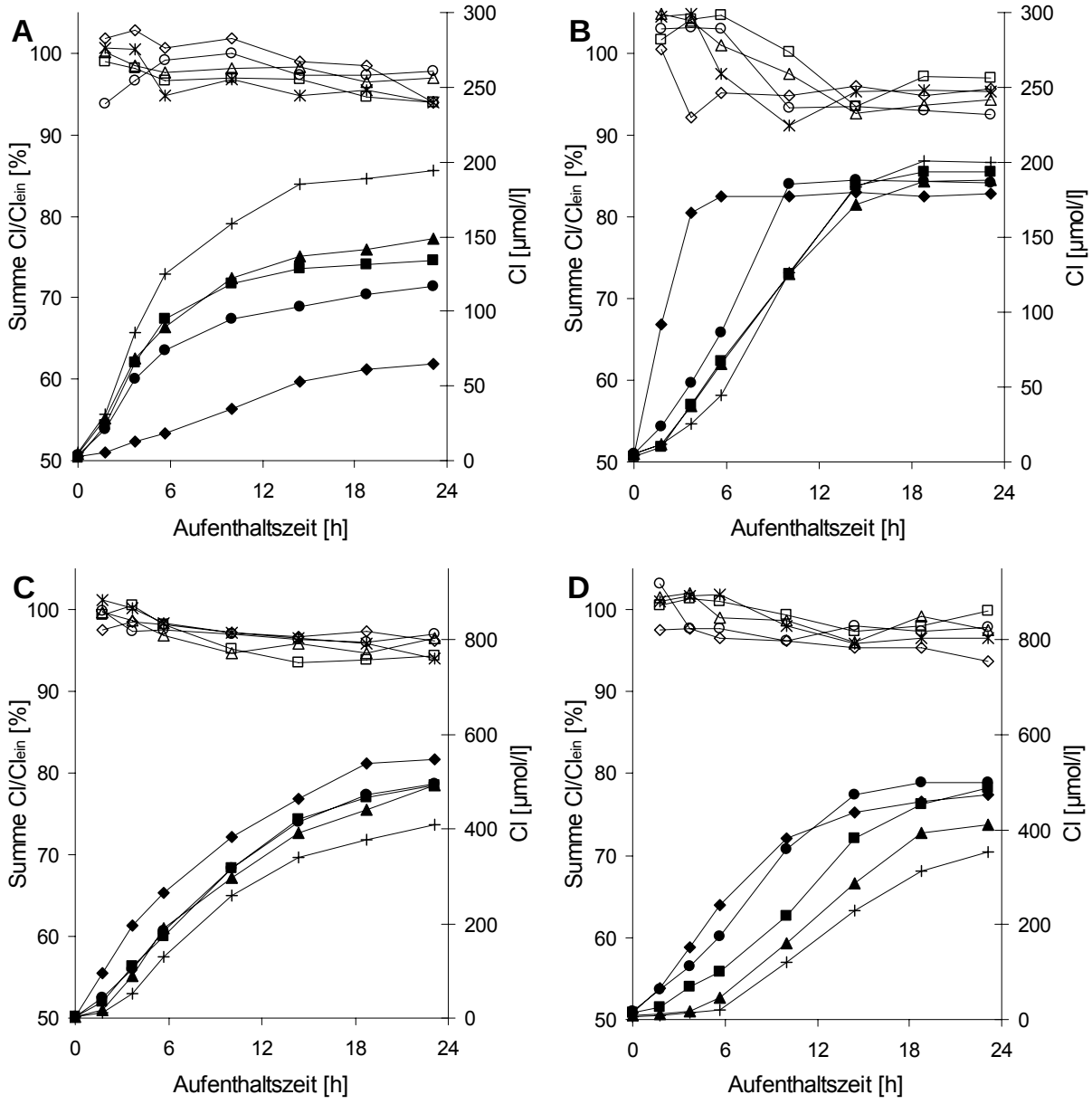


Abb. 5.15 Chloridkonzentrationsprofile (volle Symbole, Bezug rechte Achse) und Chlorbilanzen (leere Symbole, Bezug linke Achse) der Säulenversuche A-D (Teilabbildungen A-D). Cl_{ein} = $[PCE_{ein}]\bullet 4$; Summe Cl = $[Cl^-]$ + [PCE]•4 + [TCE]•3 + [c-DCE]•2. (◇ / ◆) Tag 155; (○ / ●) 364; (□ / ■) 480; (△ / ▲) 524; (✳ / ＋) 592.

Weiterhin führten die im Betriebszeitraum beobachteten Reaktivitätsänderungen, bedingt durch Deckschichtumbildung bzw. deren Neuformation, nicht zum vermehrten Auftreten von unidentifizierten Zwischen- oder Endprodukten der PCE-Reduktion. Vielmehr spiegelten die Chloridprofile sehr genau die bei den PCE-Konzentrationsprofilen festgestellten zeitlichen Änderungen wieder. Die mit fortschreitender Versuchsdauer zunehmend flacher verlaufenden Profile der Chloridkonzentrationen machten deutlich, dass ein LCKW-Abbau vermehrt auch im mittleren Teil der reaktiven Schüttung stattfand. Die unterschiedliche Adsorptionskapazität der beiden Eisensorten kann ihre Ursache in den stark unterschiedlichen spezifischen Oberflächen haben. Um beurteilen zu können, inwieweit auch unterschiedliche Deckschichteigenschaften eine Rolle spielten, müssten weitere Versuche mit z.B. vorbehandeltem Eisen durchgeführt werden. Beachtenswert ist, dass Kugeleisen, welches stärker passivierende Deckschichten besaß, gleichzeitig eine geringere Adsorptionstendenz aufwies als Splittereisen. Für die Auslegung von reaktiven Wänden und deren Langzeitperformance sind die beobachteten Adsorptionsphänomene von untergeordneter Bedeutung, die Ergebnisse kurzfristiger Säulenversuche können hingegen signifikant beeinflusst werden.

Auf Basis der Chlorbilanzen können die C_2-Bilanzen dahingehend bewertet werden, dass die festgestellten großen Unterbefunde im wesentlichen nicht auf nicht erfasste Zwischen- bzw. Ethinkopplungsprodukte zurückzuführen sind, sondern durch Unterbefunde der Endprodukte Ethan und Ethen bedingt sind. Deren Ursprung ist neben Verlusten durch Undichtigkeiten vor allem in der Entfernung von Ethan und Ethen aus dem System über Ausgasungsvorgänge zu sehen.

pH-, Fe_{tot}- und DIC-Verläufe

Die pH-Profile der Säulenversuche wiesen charakteristische Unterschiede in Abhängigkeit von der eingesetzten flüssigen Phase und Eisensorte auf. Über den Versuchszeitraum von 40 Tagen wurden in Säule A_2 relativ konstante pH-Profile beobachtet (Abb. 5.16). Die Ergebnisse der vergleichbaren Batchversuche ließen eigentlich eine Abnahme des pH-Wertes erwarten. Erklärlich wird der festgestellte Verlauf der pH-Werte in Säule A_2 aufgrund des Umstandes, dass grundsätzlich in Säulenversuchen ein wesentlich größeres Verhältnis von Fe(0)-Oberfläche zu flüssiger Phase vorlag. Da die anfänglich auf dem Kugeleisen vorhandenen Deckschichten die Eigenschaft besaßen die PCE-Reduktion stark zu inhibieren, reichte der Versuchszeitraum, im Unterschied zu den Batchversuchen, nicht aus um signifikante Mengen an reaktiven Stellen freizulegen und so über eine hohe PCE-Reduktionsrate zur pH-Wert Erniedrigung beizutragen. Vergleichbare pH-Wertprofile fanden auch GILLHAM & O'HANNESIN [1994] sowie LIANG et al. [2000] in kurzfristigen

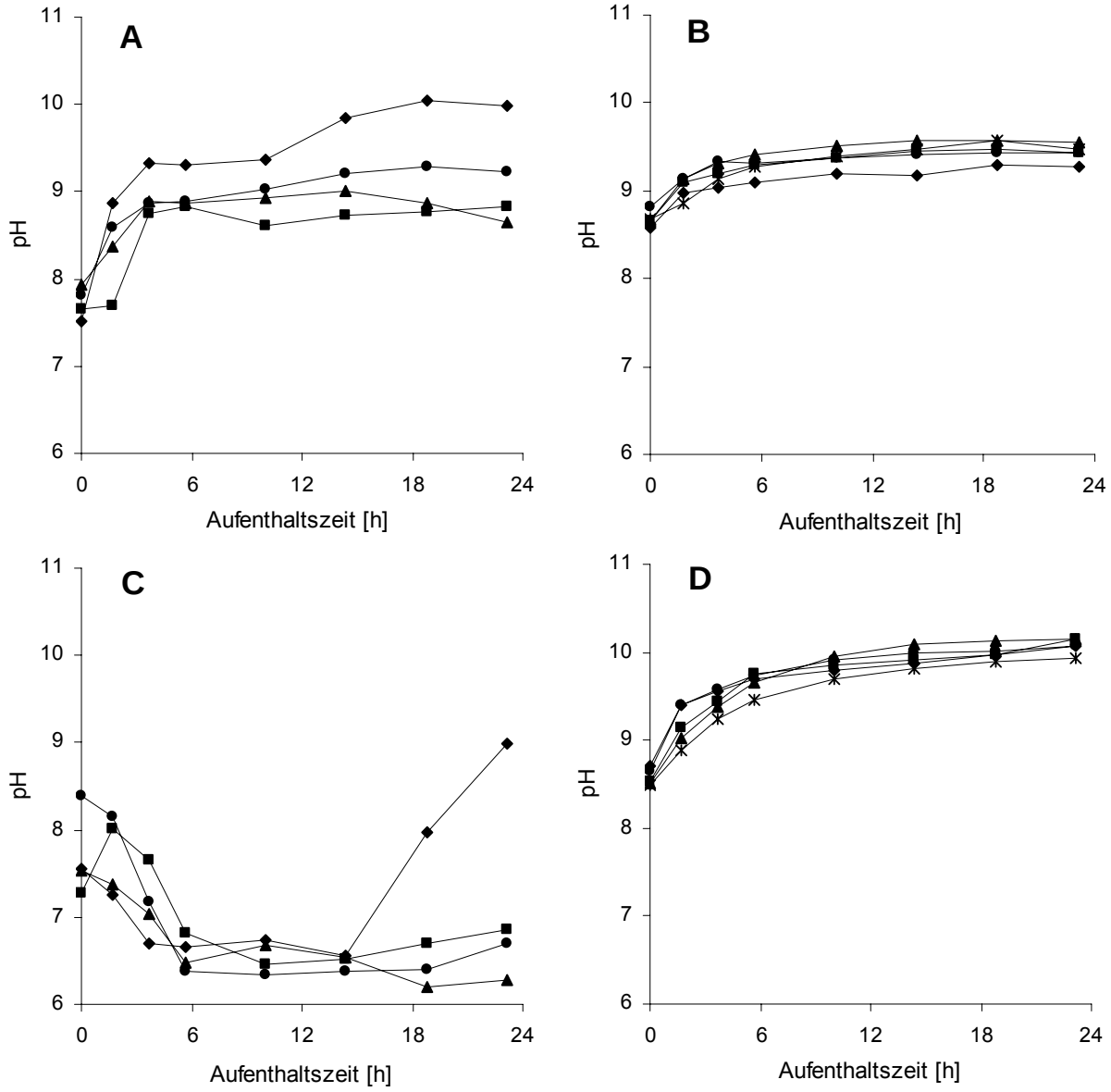


Abb. 5.16 pH-Werte der Säulenversuche A_2-D_2 (Teilabbildungen A-D); (◆) Tag 3 (A, C) / Tag 5 (B, D); (●) 10 / 15; (■) 24 / 22; (▲) 38 / 36; (✳) X / 50.

Versuchen mit schwach gepufferten Systemen. RITTER et al. [2002] beobachteten in einem kurzfristigen Versuch ebenfalls einen pH-Wert um 9 im Ablauf einer nur mit Millipore und TCE beschickten Fe(0)-Säule. In der Langzeitbetrachtung von Säule A trat dann eine deutliche Änderung des pH-Verlaufs hin zu mit zunehmender Fließtrecke sinkenden Werten auf, die mit der Steigerung der PCE-Reduktion korrespondierte (Abb. 5.17). Demzufolge kann davon ausgegangen werden, dass in Säule A mit zunehmender Reaktivität die Erniedrigung des pH-Wertes durch die Übertragung von Elektronen auf PCE und Präzipitation der freigesetzten Fe^{2+}-Ionen, zunächst als $Fe(OH)_2$, verursacht wurde.

Für Säule B_2 konnte zu Beginn des Versuchszeitraumes in Übereinstimmung mit der zunehmenden Korrosion ein leichtes Ansteigen der pH-Profile nachgewiesen werden

(Abb. 5.16). Verlauf und Größe der pH-Werte wurden vom C(IV)-Puffersystem dominiert, so dass sich die weitere Steigerung der Korrosion im späteren Versuchsverlauf nicht mehr in einer wesentlichen Änderung der pH-Werte niederschlug. Auch im langfristigen Verlauf (Säule B) wurden nur geringe Änderungen der pH-Profile festgestellt (Abb. 5.17). Die leichte Absenkung der pH-Verläufe mit zunehmender Säulenlaufzeit ist auf das Nachlassen der Gesamtkorrosion zurückzuführen. Allerdings ist kein deutlicher Einbruch der Reaktivität im Einlaufbereich ersichtlich, wie dies die $H_{2,wässrig}$- oder PCE-Konzentrationsprofile nahelegen.

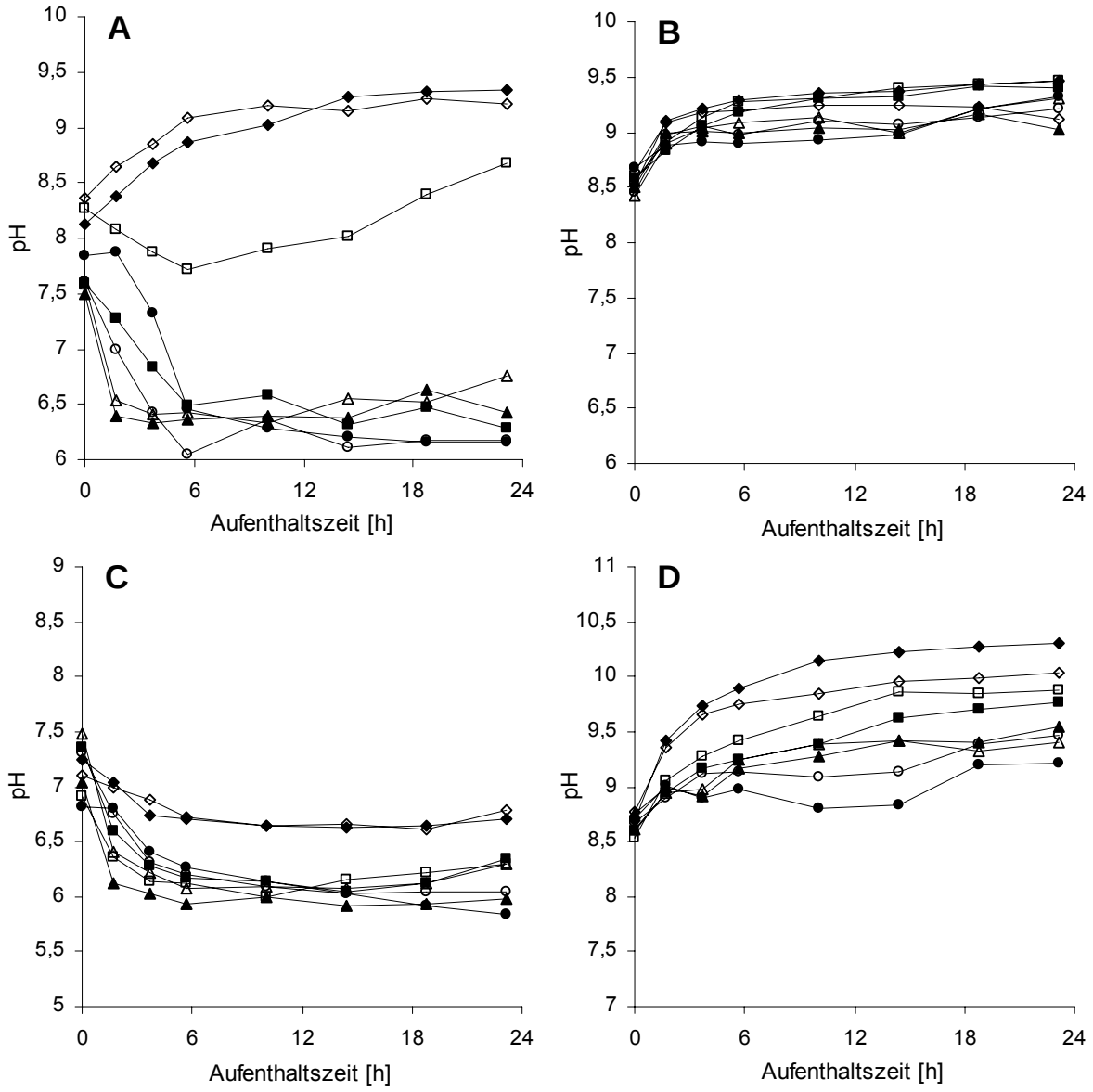


Abb. 5.17 pH-Profile der Säulen A-D (Teilabbildungen A-D); (◇) Tag 40; (◆) 82; (□) 114; (■) 155; (△) 364; (▲) 444; (○) 524; (●) 592.

Die pH-Wertprofile für Säule C_2 zeigten in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Batchversuche eine im Säulenverlauf abfallende Tendenz (Abb. 5.16). Dies war auf die schon zu Beginn vorhandene und schnell zunehmende PCE-Reduktion zurückzuführen, die

beim Splittereisen durch Deckschichten kaum behindert wurde. Langfristig wurde aufgrund der nachlassenden Korrosion eine abnehmende Absenkung des pH-Wertes im Einlaufbereich nachgewiesen (Abb. 5.17). Im Unterschied dazu wurde in Säule D_2, wie in Säule B_2, ein Ansteigen des pH-Wertes im Säulenverlauf beobachtet, wobei der pH-Wert durch die erheblich größere Gesamtkorrosion im Verlauf höher lag. Die zeitliche Entwicklung der pH-Profile der Säule D zeigte die im Versuchsverlauf sinkende Gesamtkorrosion deutlicher auf als etwa die Daten für Säule B, spiegelt aber auch nicht die exakte Entwicklung der passivierten Zone wieder (Abb. 5.17).

Im Vergleich zu anderen Parametern wurden bei den pH-Werten, und hier speziell denen der mit einer HCO_3^--Lösung beschickten Säulen, nur geringe Veränderungen über den Versuchszeitraum nachgewiesen. Neben der Einschränkung, dass mit der Messung eine summarische Größe erfasst wird (also z.B. nicht der an der Fe(0)-Oberfläche vorliegende lokale pH-Wert), verdeutlichen die Ergebnisse auch, dass für die genaue Charakterisierung des Evolutionsstadiums einer Fe(0)-Schüttung neben derartig bestimmten pH-Werten weitere Parameter benötigt werden. Die langfristige Entwicklung von Säule A zeigt ein grundsätzliches Problem auf, insofern als das Entwicklungen in Säulenversuchen wesentlich längere Zeiträume erfordern können als dies Batchversuche vermuten lassen.

Bei der Analyse der Fe_{tot}-Werte (gesamt gelöstes Eisen) wurden für die verschiedenen Säulenversuche Konzentrationen in sehr unterschiedlichen Bereichen gefunden, so dass beim Vergleich die unterschiedlichen Skalierungen zu berücksichtigen sind (Abb. 26 und 27 im Anhang A.II). Es ergaben sich keine Hinweise, dass Fe^{3+} in den Proben vorhanden war, so dass in erster Näherung Fe_{tot} mit Fe^{2+} identisch zu setzten ist. Die niedrigsten Werte wurden für Säule A_2 mit Kugeleisen und Millipore bestimmt. Zunächst erscheinen die sehr niedrigen Fe_{tot}-Werte plausibel, da in Säule A_2 die geringste aller Korrosionsraten auftrat. Allerdings wurde im Versuchsverlauf von Tag 3 mit 15 µmo H_2/l bis zu Tag 38 mit 200 µmol H_2/l eine vergleichsweise stark ansteigende Korrosion beobachtet, durch die entsprechende Mengen an Fe^{2+} freigesetzt wurden. Die gemessenen Fe_{tot}-Profile zeigen, dass der überwiegende Teil innerhalb der Säule präzipitierte. In Übereinstimmung mit der zeitlichen Entwicklung der anderen Parameter lagen die Fe_{tot}-Werte von Säule A gegen Versuchsende um mindestens 2 Größenordnungen höher. Dies ist auf die im Versuchsverlauf zunehmende PCE-Reduktionsrate und die damit verbundene pH-Absenkung zurückzuführen.

In der mit Millipore und Splittereisen betriebenen Säule C_2 wurden mit zunehmender Versuchsdauer die höchsten Fe_{tot}-Werte der kurzzeitigen Säulenversuche nachgewiesen. Die Fe_{tot}-Profile wiesen zudem eine deutlich mit der Versuchszeit ansteigende Tendenz auf, die in dieser Form keine Entsprechung in den pH-Wertverläufen und

PCE-Konzentrationsprofilen fand, so dass der Anfangszeitraum dieses Versuches vermutlich durch ein Ungleichgewicht gekennzeichnet war. Die hohen Fe_{tot}-Werte spiegeln die mit sinkendem pH-Wert abnehmende Stabilität der die Fe^{2+}-Konzentration bestimmenden festen Phasen $Fe(OH)_2$ und Fe_3O_4 wider. Besonders deutlich macht dies ein Vergleich der PCE-Konzentrationsprofile von Säule A_2 und C_2 einerseits und den jeweiligen Fe_{tot}-Verläufen andererseits. Für die mit Millipore beschickten Säulensysteme kann durch Kombination der Messergebnisse und Modellierung mittels eines gleichgewichtsthermodynamischen Ansatzes gezeigt werden, dass die bestimmten Messdaten gut mit der Bildung von Magnetit als primärer Festphase übereinstimmen (vgl Kapitel 6). Wie eine Abschätzung der Gesamtkorrosion bzw. der äquivalenten Fe_{tot}-Werte in der Endphase für die Säulen A und C aufgrund der H_2-Entwicklung und PCE-Reduktion zeigt, wurde trotz der hohen Fe_{tot}-Konzentrationen der überwiegende Teil der entstehenden Fe^{2+}-Ionen auch nach langer Laufzeit in den Säulen als Fe-Mineralphase festgelegt.

Auch für die mit 1 g/l HCO_3^- beschickten Säulen macht ein Vergleich mit den produzierten H_2-Mengen deutlich, dass ein Großteil des gebildeten Fe^{2+} als $FeCO_3$ und $Fe(OH)_2$ ausgefallen sein muss. Für die Fe_{tot}-Profile der Säulen B und D ergaben sich im Vergleich zu den für die Säulen B_2 und D_2 bestimmten nur vergleichsweise geringfügige Veränderungen. Die maximalen Fe_{tot}-Konzentrationen lagen gegen Versuchsende in der gleichen Größenordnung, traten allerdings erst nach einer längeren Fließstrecke bzw. Aufenthaltszeit auf. Diese Entwicklung war besonders bei einem Vergleich der Profile der Säulen D und D_2 deutlich erkennbar. Letztere Beobachtung stimmt mit der zunehmenden Passivierung der Einlaufzone in den mit HCO_3^- beschickten Säulensystemen überein. Insgesamt wurden die initialen Fe_{tot}-Profile maßgeblich von der eingesetzten Eisensorte bzw. deren Deckschichteigenschaften und der Zusammensetzung der flüssigen Phase bestimmt, wohingegen das absolute Ausmaß der Korrosion eine untergeordnete Bedeutung hatte.

In Übereinstimmung mit der in Säule B_2 im Versuchsverlauf zunehmenden Korrosion wurde eine ebenfalls ansteigende DIC-Entfernung beobachtet (Abb. 28 im Anhang A.II). Der Großteil der Ausfällungen fand dabei im Anfangsbereich der reaktiven Schüttung statt. Ein Korrosionsprofil konnte für die Säulen aufgrund der summarischen Erfassung der $H_{2,gas}$-Werte nicht erstellt werden, die Δ DIC-Werte zeigten aber, dass mit zunehmender Fließstrecke nicht-carbonatische Ausfällungen dominierten. Dies kann zum einen in einer möglicherweise pH-Wert abhängigen Fällungskinetik von $FeCO_3$ und zum anderen in der mit steigendem pH und sinkendem Redoxpotenzial zunehmenden Stabilität von $Fe(OH)_2$ bzw. Fe_3O_4 begründet liegen. Die Δ DIC-Profile der Säule B zeigten eine eher konstante DIC-Entfernungsrate über das gesamte Säulenprofil (Abb. 29 im Anhang A.II). Die gesunkene Korrosionsrate im Einlaufbereich ging einher mit einer geringer ausfallenden pH-Erhöhung, niedrigeren Fe_{tot}-Konzentrationen und einer geringeren Sideritbildung.

Weiterhin zeigen die Δ DIC-Profile der Säule B, dass in der durch die Messungen erfassten späten Betriebsphase auch in der zweiten Säulenhälfte eine DIC-Entfernung und damit auch Bildung carbonatischer Deckschichtanteile stattfand.

Die DIC-Entfernung für Säule D_2 wies nur geringe zeitliche Varianzen auf und verlief auf einem höheren Niveau als in Säule B_2 (Abb. 28 im Anhang A.II). Schon am ersten Probenahmeport in der Schüttung wurden größere DIC-Mengen entfernt als sich aus den $H_{2,wässrig}$–Werten ableiten lassen. Dies wird erklärlich durch die sehr hohen Korrosionsraten, die schon vor diesem Probenahmeport zu einer H_2-Sättigung und der Entwicklung von gasförmigem H_2 führten. Ebenso wie für Säule B_2 kann auch für Säule D_2 nicht präzise festgestellt werden, in welchem Ausmaß Fe^{2+} als nicht-carbonatische Phase im Anfangsbereich festgelegt wurde. Im Unterschied zur Säule B_2 wurde für Säule D_2 trotz der im Vergleich höher verlaufenden pH-Wertprofile im gesamten Verlauf der Säule eine, wenn auch abnehmende, Entfernung des DIC beobachtet. Dies kann durch die wesentlich höhere Korrosion und dadurch größeren produzierten Mengen an Fe^{2+} erklärt werden, die möglicherweise zu einer Veränderung der relativen Anteile bei einer konkurrierenden Ausfällung der verschiedenen Festphasen führte. Trotz der absolut höheren DIC-Entfernung in Säule D_2 kann festgehalten werden, dass unter Berücksichtigung der entwickelten H_2-Mengen sowohl absolut als auch relativ mehr nicht-carbonatische Ausfällungsprodukte entstanden sein müssen als in Säule B_2. Das Verhältnis von gebildeten Ausfällungen mit bzw. ohne carbonatischen Anteil scheint auch von der Geschwindigkeit der Korrosion abhängig und damit kinetischen Einflüssen unterworfen zu sein. Gegen Ende des Versuchszeitraumes wurde auch in Säule D eine Abnahme der DIC-Entfernung im Anfangsbereich der reaktiven Schüttung nachgewiesen, die allerdings geringer ausfiel als in Säule B (Abb. 29 im Anhang A.II). Dies ist ein weiteres Indiz für die in Säule D auch nach der langen Betriebszeit nicht vollständige Passivierung dieses Bereiches und korrespondierte mit den ermittelten $H_{2,wässrig}$-Profilen. Die deutliche Verringerung des entfernten DIC in Säule D über den Zeitraum der letzten 150 Tage fand ebenfalls seine Entsprechung in der Entwicklung der $H_{2,wässrig}$-Profile in diesem Zeitraum. Die am Versuchsende vergleichbaren DIC-Profile der Säulen B und D stimmen mit den zu diesem Zeitpunkt ebenfalls gleichförmigen pH-Profilen überein.

Zu beachten ist, dass für beide mit HCO_3^- beschickten Säulen die Gesamtmenge des in der Säule entfernten DIC (Ablaufwerte) nach 444 Tagen noch auf einem mit dem Versuchsbeginn vergleichbaren Niveau lag. Erst die letzten DIC-Messungen deuten darauf hin, dass aufgrund der nachlassenden Korrosion auch summarisch substantiell weniger DIC entfernt und damit als Bestandteil in die gebildeten Deckschichten eingebaut wurde.

5.1.4 Zentrale Ergebnisse der vertikalen Säulenversuche

Im Folgenden werden die zentralen Erkenntnisse, die sich aus den Ergebnissen der vertikal beschickten Säulenversuche ableiten lassen, zusammenfassend dargestellt.

- Die Erfassung der wässrigen H_2-Konzentration wie auch des ausgegasten H_2s ist ein notwendiger Bestandteil einer umfassenden Charakterisierung von reaktiven Systemen mit Fe(0). Es wurde deutlich, dass über lange Zeiträume erhebliche H_2-Mengen produziert werden können. In aller Regel lieferte die H_2-Entwicklung den bei weitem bedeutendsten Beitrag zur Gesamtkorrosion (vgl. auch Abschnitt 5.3).
- Die Präsenz von HCO_3^- führte zu deutlichen Veränderungen der ablaufenden Prozesse. Die H_2-Entwicklung und zum Teil der LCKW-Abbau wurden kurzfristig gesteigert. Langfristig konnte ein zunehmender Reaktivitätsverlust beobachtet werden.
- Der Reaktivitätsverlust ließ sich in erster Näherung durch das Fortschreiten einer Passivierungsfront beschreiben. Eine Übertragung der Ergebnisse auf andere Randbedingungen oder eine Verwendung zur Dimensionierung von reaktiven Systemen bzw. zur Prognose der Langzeitstabilität ist allerdings nicht möglich.
- Im Hinblick auf die Stabilität reaktiver Systeme mit Fe(0) sind vor allem Porositätsverluste durch Gasblasenbildung und Präzipitate sowie Reaktivitätsverluste durch passivierende Deckschichten von Bedeutung. Für die untersuchten Systeme stellte die Passivierung das zentrale Problem dar (vgl. auch Abschnitt 5.3).
- Die H_2-Entwicklung und der LCKW-Abbau zeigten, je nach Versuchsbedingungen, unterschiedliche zeitliche Entwicklungen. Deren Dynamik kann mit Säulenversuchen kurzer Dauer nicht ausreichend beschrieben werden.
- Die Ergebnisse der Säulensysteme zeigten, dass Batchversuche nur eingeschränkt geeignet sind eine Reihe von Fragestellungen verlässlich zu beantworten.
- Die Bestimmung zusätzlicher Parameter ermöglichte eine detaillierte Beschreibung der Prozesse. Auf Basis der H_2-Messung konnten Bilanzen zur Gesamtkorrosion, Präzipitatbildung und Korrosionseffizienz erstellt werden (vgl. auch Abschnitt 5.3). Chlorbilanzen belegten den vollständigen LCKW-Abbau und bestätigten die fortschreitende Passivierung. DIC-Messungen ermöglichten eine weitergehende Charakterisierung der gebildeten Deckschichten. Die Bestimmung des gelösten Eisens wies nach, dass ein Grossteil desselben in den Schüttungen zur Präzipitatbildung beitrug.
- Es wurden signifikante Unterschiede für die beiden eingesetzten Eisensorten beobachtet. Dies betraf z.B. den Einfluss der anfänglich auf dem Eisen vorhandenen Deckschichten auf Gesamtkorrosion und LCKW-Abbau, die Adsorption von LCKW, die Korrosionseffizienz oder den zeitlichen Verlauf der Passivierung.

5.2 Horizontale Säulenversuche

Die wesentliche Motivation für eine horizontale Versuchsanordnung lag in der durchgängig über lange Zeiträume beobachteten substantiellen H_2-Entwicklung in den vertikalen Säulenversuchen begründet, die in der festgestellten Form bei Beginn der Versuche nicht antizipiert worden war. Neben den rein praktischen Komplikationen die sich bei vertikaler Säulenbeschickung ergaben (z.B. diskontinuierliche Entgasung, Probenahme), spiegelt der Versuchsaufbau auch genauer die Betriebsbedingungen von reaktiven Wänden oder konventionellen Funnel-and-Gate Systemen wieder. Speziell die senkrecht zur Fließrichtung erfolgende Entgasung sowie die daraus resultierenden Einflüsse auf die Ausbildung bevorzugter Fließwege oder die lokale Blockade durch eingeschlossene Gasblasen seien diesbezüglich erwähnt.

Ein weiterer Vorteil der horizontalen Säulensysteme ist in der durch die Konstruktion ermöglichten getrennten Erfassung von wässrigen H_2-Profilen sowie ausgegasten H_2-Mengen zu sehen. Zusätzlich erlaubt die horizontale Beschickung prinzipiell eine Entnahme von Feststoffproben auch während des Betriebs, um z.B. die zeitliche Entwicklung von Deckschichten mit geeigneten Verfahren genauer zu charakterisieren. Die in dieser Arbeit durchgeführten horizontalen Säulenversuche sind zur Zeit ohne Entsprechung in der einschlägigen Literatur. KLAUSEN et al. (2003) beschickten ihre Säulen anfänglich zwar ebenfalls horizontal, mussten aber aufgrund der Gasentwicklung und des dadurch bedingten „Leerlaufens“ der Säulen zu einem konventionellen vertikalen Betrieb übergehen.

5.2.1 Charakterisierung von Langzeitverhalten und mikrobiologischem Einfluss (Säulen E-F)

Neben der horizontalen Betriebsweise wurden für die Säulen E und F im Vergleich zu den vertikalen Säulenversuchen, und hier speziell Säule D bzw. D_2, weitere Randbedingungen variiert. Die Befüllung der zweiten Säulenhälfte mit Kies sollte den Abstrombereich einer reaktiven Wand simulieren und dort stattfindende Prozesse, wie z.B. eine sich potenziell entwickelnde Besiedlung mit Mikroorganismen, nachvollziehbar machen. Weiterhin verminderte die auf die erste Säulenhälfte begrenzte Verwendung von Fe(0) das absolute Ausmaß der H_2-Entwicklung, ohne die Auswertung der Abbaukinetik nachhaltig zu beeinträchtigen. Die eingesetzte HCO_3^--Konzentration wurde im Vergleich zu den Säulen D bzw. D_2 halbiert um zusätzlich zu den Ergebnissen der Batchversuche auch für Säulenversuche deren Einfluss zu charakterisieren.

5.2.1.1 H_2-Entwicklung

In der nachfolgenden Abbildung 5.18 sind ausgewählte Profile der wässrigen H_2-Konzentration dargestellt, die den gesamten Versuchszeitraum von 239 Tagen abdecken. In der Kiesschüttung wurden während des Versuchszeitraumes keine Änderungen beobachtet, die über das durch das Analyseverfahren bedingte Ausmaß hinausgingen. Die Darstellung der Ergebnisse wurde daher für alle Messgrößen auf den Bereich bis zum ersten Probenahmeport in der Kiesschüttung begrenzt.

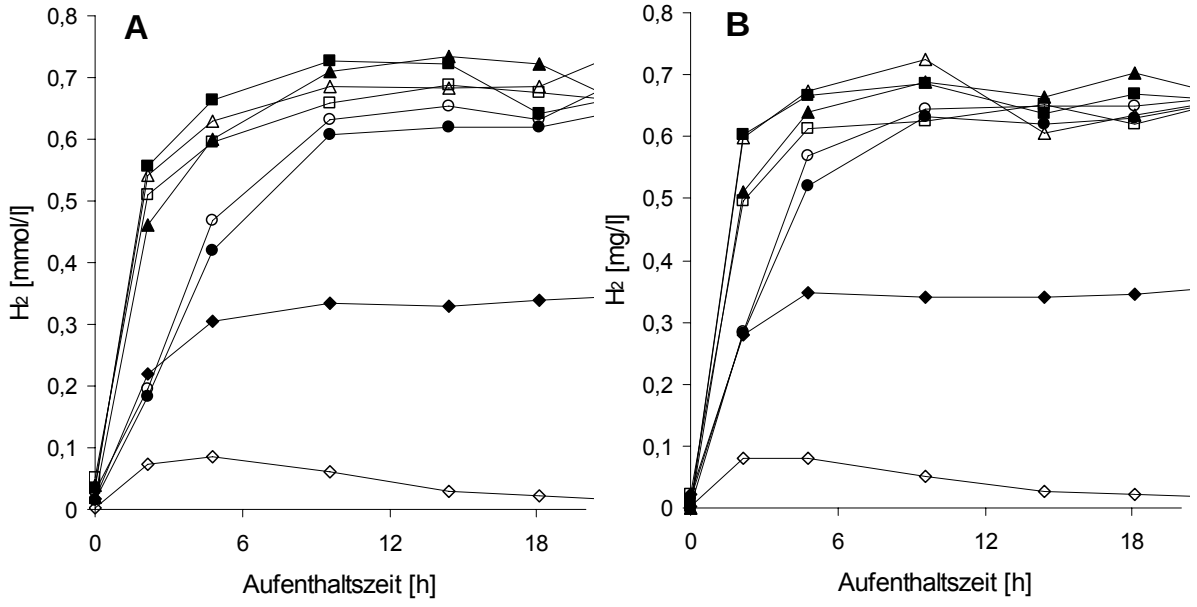


Abb. 5.18 Wässrige H_2-Konzentrationen als Profil in Säulen mit Splittereisen, 0,5 g/l HCO_3^-, Säule E: abiotisch (Teilabb. A), Säule F: inokuliert (Teilabb. B); (◇) Tag 3; (◆) 10; (□) 26; (■) 58; (△) 86; (▲) 129; (○) 204; (●) 239.

Ähnlich wie schon für Säule C_2 beobachtet, wiesen auch die $H_{2,wässrig}$-Profile der horizontalen Säulen E und F in der Anfangsphase eine ausgeprägte Dynamik auf. Die im Vergleich zur Säule D_2 offensichtlich längere Einlaufphase kann zum einen auf die niedrigere HCO_3^--Konzentration zurückgeführt werden, zum anderen ist denkbar dass die kontinuierliche Entgasungsmöglichkeit das Ausmaß einer Gasblasenbildung einschränkte und so zu tendenziell niedrigeren $H_{2,wässrig}$-Konzentrationen führte. Diese Faktoren sind auch als Ursache dafür anzusehen, dass die $H_{2,wässrig}$-Konzentrationen an Port 1 (Aufenthaltszeit 2 h) der Säulen E und F systematisch unter denen in Säule D bzw. D_2 gemessenen lagen. Anhand der $H_{2,wässrig}$-Profile konnte kein direkt proportionaler Zusammenhang zwischen HCO_3^--Konzentration und H_2-Entwicklung nachgewiesen werden. Dieses Ergebnis stimmt mit den Beobachtungen der Batchversuche überein.

Nach der Inokulation der Säule F mit einer methanogenen, dechlorierenden Mischkultur (Tag 28 und 75) konnten zu keinem Zeitpunkt signifikante Unterschiede in den $H_{2,wässrig}$-Profilen der beiden Säulen festgestellt werden. Ein mikrobiologischer Einfluss wurde allerdings an Port 0 (Aufenthaltszeit 0 h) direkt an der Grenzfläche zwischen dem mit Glasperlen befülltem Einlauf und der Eisenschüttung nachgewiesen. Hier traten in Säule E kontinuierlich H_2-Konzentrationen im Bereich von 0,1 mg/l auf, verursacht durch eine Rückdiffusion des Wasserstoffs bzw. Entnahme einer Mischprobe. Nach dem Beimpfen der Säule F wurde an Port 0 dieser Säule bis zum Versuchsende kein H_2 mehr gefunden, so dass wahrscheinlich eine, wenn auch geringe, mikrobiologische Verwertung stattgefunden hat. Gegen Ende des Versuchszeitraumes wiesen die $H_{2,wässrig}$-Profile beider Säulen auf eine verminderte Korrosion im Einlaufbereich hin und lieferten somit eine Bestätigung der Ergebnisse von Säule D. Diese Entwicklung kann durch den Verlauf der $t_{50,H2}$-Werte der Säulen E und F anschaulich nachvollzogen werden (Abb. 30 im Anhang A.II). Im Allgemeinen stellte sich die Bestimmung des gelösten Wasserstoffs im Vergleich zu den vertikalen Säulen in den horizontalen Säulen als weniger störungsanfällig dar.

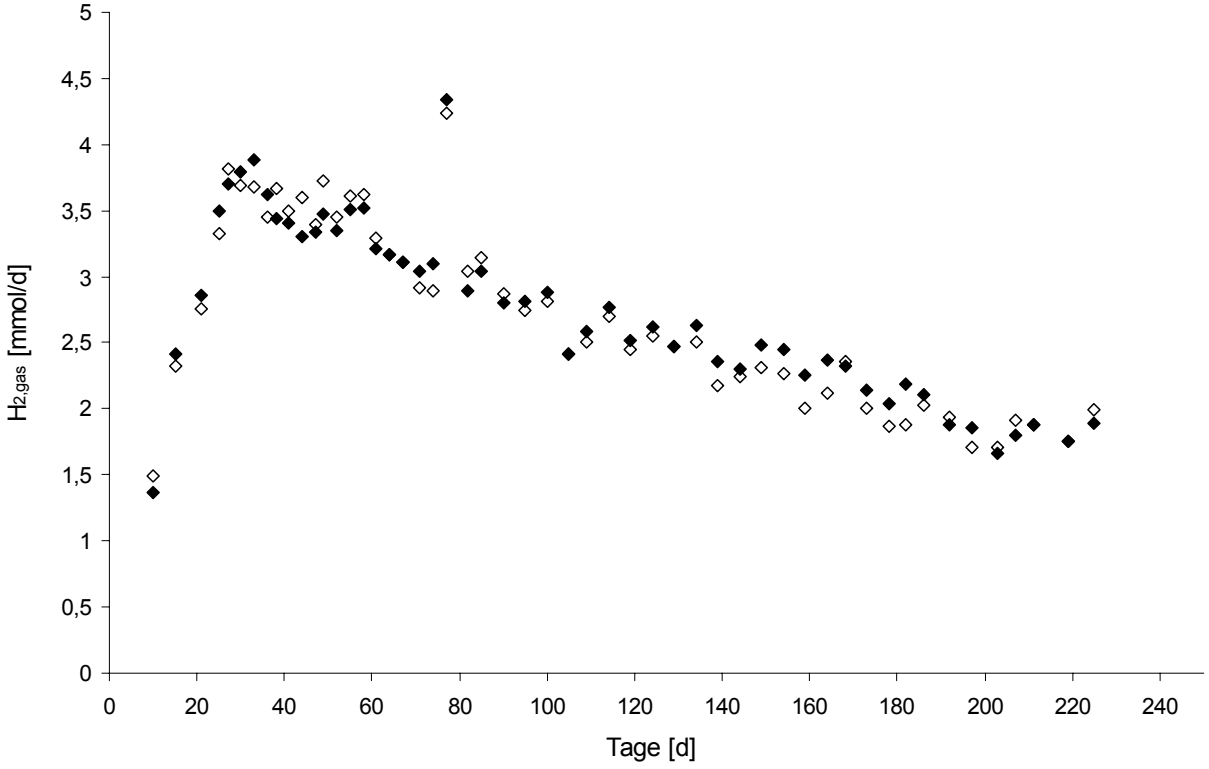


Abb. 5.19 Mittlere, in Gasfangflaschen bestimmte H_2-Mengen ($H_{2,gas}$) in Säulen mit Splittereisen, 0,5 g/l HCO_3^-, Säule E: abiotisch (◇), Säule F: inokuliert (◆).

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Säulen D und D_2 konnte auch für die mit 0,5 g/l HCO_3^- beschickten Säulen E und F in der Anfangsphase eine schnelle Steigerung der $H_{2,gas}$-Werte festgestellt werden (Abb. 5.19). Diese erreichten ein kurzzeitiges Maximum und zeigten im weiteren Versuchsverlauf eine lineare Abnahme. Ein quantitativer Rückschluss

auf die Größe des jeweiligen Einflusses von Eisenmasse und HCO_3^--Konzentration auf die $H_{2,gas}$-Werte ist durch einen Vergleich mit den in den Säulen D und D_2 produzierten H_2-Mengen nicht möglich, da sowohl Eisenmasse als auch HCO_3^--Konzentration variiert wurden und die Erfassung der produzierten Gasvolumina integral für die gesamten Säulensysteme erfolgte.

Trotzdem kann durch eine Grenzfallbetrachtung zumindest eine qualitative Abschätzung erfolgen. Unter der Annahme, dass für die Säulen E und F eine doppelt so mächtige Eisenschüttung zu einer doppelt so hohen H_2-Entwicklung führen würde und der Berücksichtigung der gelösten H_2-Konzentration ergeben sich für diese Säulen maximale $H_{2,gas}$-Werte von ≈ 9 mmol/d H_2. Da diese Annahme die maximal mögliche H_2-Entwicklung zugrunde legt, kann aus einem Vergleich mit den Höchstwerten der Säule D_2 (≈ 14 mmol/d H_2) auf einen signifikanten Einfluss der HCO_3^--Konzentration auf das Ausmaß der Korrosion geschlossen werden. Anders ausgedrückt kann mit der Halbierung der eingesetzten Eisenmasse in den Säulen E und F alleine das Ausmaß der Abnahme der summarischen H_2-Entwicklung nicht erklärt werden. Eine Hochrechnung der $H_{2,gas}$-Werte der Säulen E und F auf die Bedingungen der Säule D_2 durch Vervierfachung (doppelte Eisenmasse und HCO_3^--Konzentration) der maximalen Rate zeigt, dass der so geschätzte Wert von 18 mmol/d H_2 in Säule D_2 nicht erreicht wurde. Hierfür kann sowohl eine mit zunehmendem Fließweg abnehmende H_2-Entwicklung, als auch eine nicht direkt-proportionale Abhängigkeit der H_2-Entwicklung von der HCO_3^--Konzentration verantwortlich sein. Der jeweilige Anteil der beiden Mechanismen kann auf der Grundlage der in dieser Arbeit durchgeführten Versuche nicht quantifiziert werden.

Auch nach Beimpfung der Säule F mit der dechlorierenden Mischkultur wurden bis zum Versuchsende keine signifikanten Unterschiede der $H_{2,gas}$-Werte beobachtet. In Verbindung mit den Ergebnissen der $H_{2,wässrig}$-Werte kann festgehalten werden, dass eine möglicherweise vorhandene mikrobiologische Aktivität in Säule F die Gesamtmenge an produziertem H_2 nicht in einem messbaren Ausmaß verringerte.

5.2.1.2 PCE-Reduktion

Für die Säulen E und F konnte das für die Sorte Splittereisen typische Verhalten eines starken Abfallens der PCE-Entfernung in der Anfangsphase, bedingt durch Adsorptionsvorgänge, beobachtet werden (Abb. 5.20). Im mittleren Versuchszeitraum ergaben sich nur geringfügige Änderungen der PCE-Reduktion, bis sich gegen Ende des Versuches auch für die Säulen E und F eine beginnende Passivierung des Einlaufbereiches abzeichnete. In Übereinstimmung mit den Beobachtungen für die Säulen C und D trat bei den Säulen E und F diese Verringerung der PCE-Reduktionsgeschwindigkeit im Vergleich zu den für die Profile der wässrigen H_2-Konzentration festgestellten Abnahmen zeitlich versetzt auf.

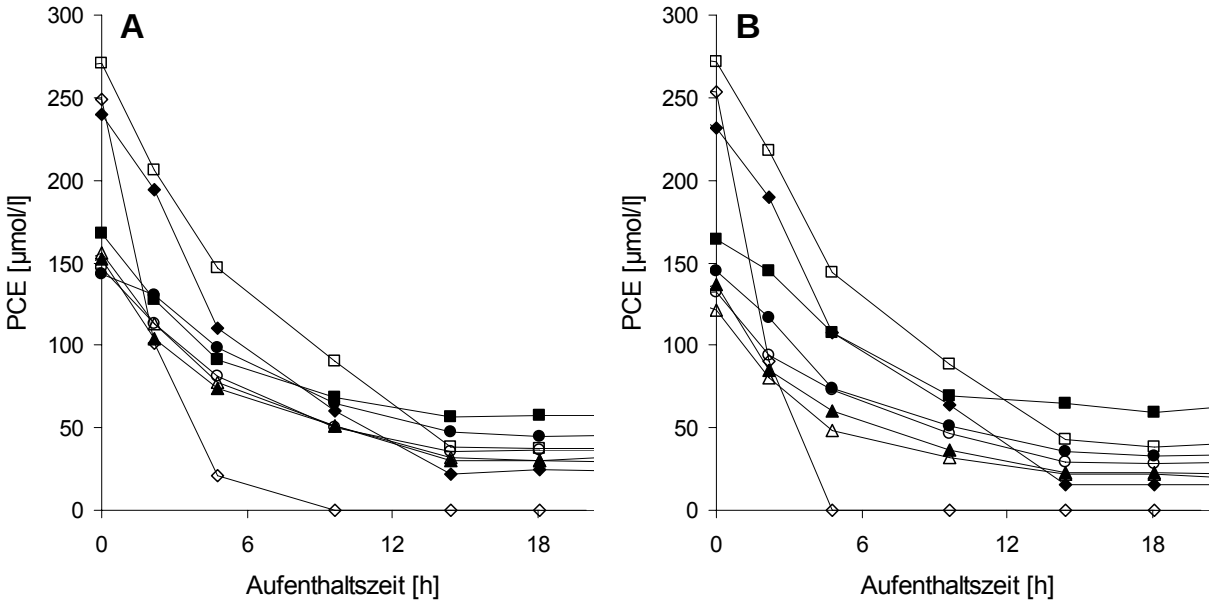


Abb. 5.20 PCE-Konzentrationsprofile in Säulen mit Splittereisen, 0,5 g/l HCO_3^-, Säule E: abiotisch (Teilabb. A), Säule F: inokuliert (Teilabb. B); (◇) Tag 3; (◆) 17; (□) 23; (■) 26; (△) 30; (▲) 72; (○) 162; (●) 239.

In Abildung 5.21 werden die Änderungen der PCE-Konzentrationsprofile, die sich durch das Beimpfen von Säule F ergaben einer genaueren Betrachtung unterzogen. Um den festgestellten mikrobiologischen Einfluss auf den PCE-Abbau zu veranschaulichen wurden

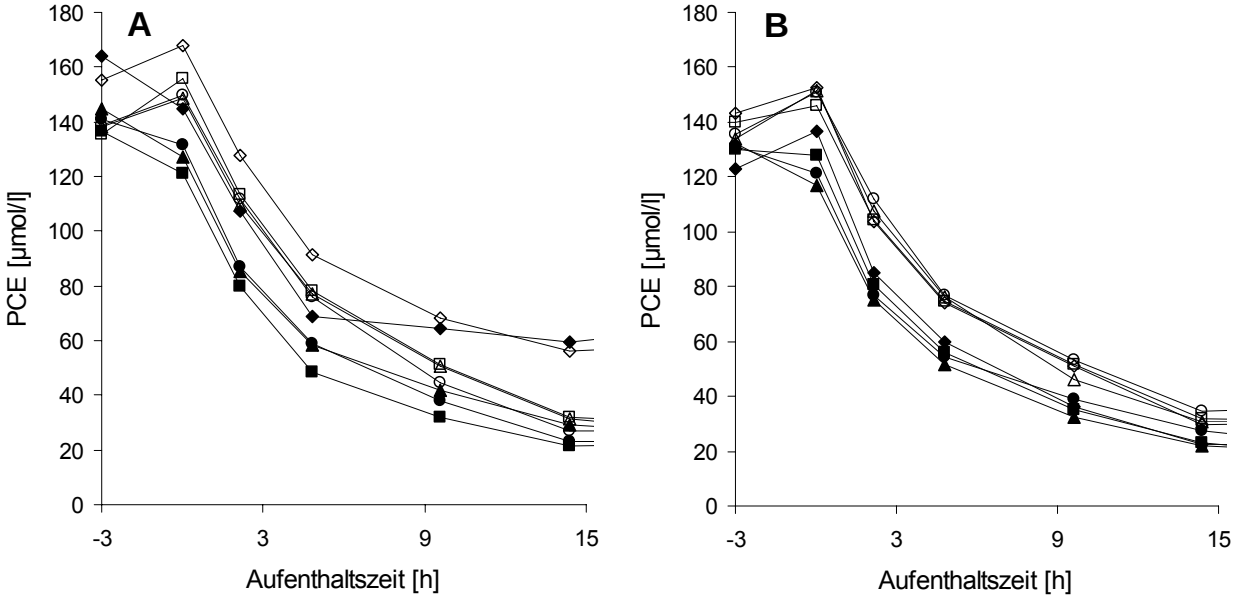


Abb. 5.21 PCE-Konzentrationsprofile in Säulen mit Splittereisen, 0,5 g/l HCO_3^-, Profile nach der ersten (Tag 28) (Teilabb. A) und zweiten (Tag 75) (Teilabb. B) Inokulation von Säule F; (◇/◆) (Säule E / Säule F) Tag 26 (A), Tag 72 (B); (□/■) 30, 78; (△/▲) 37, 86; (○/●) 44, 100.

zusätzlich die Zulaufkonzentrationen in die Abbildung mit aufgenommen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde für diese Werte eine fiktive Aufenthaltszeit von -3 h angenommen.

Nach der ersten Inokulation konnte, im Unterschied zu Säule E, für Säule F eine Abnahme der PCE-Konzentration zwischen dem Zulauf und dem ersten Probenahmeport in der Säule beobachtet werden. Darin ist ein Indiz für einen mikrobiologischen Abbau vor der Eisenschüttung im Bereich des Glaskugelbettes zu sehen. Als Elektronendonator kann dabei H_2 aus der anaeroben Eisenkorrosion Verwendung gefunden haben, da die Profile von $H_{2,wässrig}$ auf eine Rückdiffusion desselben hinwiesen. Nimmt man eine identische PCE-Zulaufkonzentration für beide Säulen an, so kann aus den am ersten Port gemessenen Konzentrationen abgeschätzt werden, das maximal ≈20 µmol/l PCE in Säule F durch mikrobiologische Prozesse umgesetzt wurden bevor die Lösung die eigentliche Eisenschüttung erreichte. Die hierfür bei vollständiger Umsetzung benötigte H_2-Menge von ≈ 80 µmol/d macht deutlich, dass sich vor dem Hintergrund der insgesamt produzierten H_2-Mengen dieses niedrige Niveau mikrobiologischer Aktivität nicht in messbaren Differenzen beim Vergleich der Säulen E und F niederschlagen kann. Mit zunehmender Versuchsdauer wurde ein Nachlassen der mikrobiologischen Aktivität verzeichnet, so dass Säule F an Tag 75 erneut beimpft wurde. Grundsätzlich wurde daraufhin eine vergleichbare Entwicklung beobachtet. Ebenso nahmen wiederum die zunächst beobachteten Unterschiede mit dem Fortschreiten der Versuchsdauer ab und waren nach 4 Monaten nicht mehr nachweisbar. Anhand der Profile der PCE-Reduktion allein kann keine eindeutige Aussage hinsichtlich des mikrobiologischen Einflusses in der Eisenschüttung getroffen werden, dies soll vielmehr anhand der beobachteten Zwischenprodukte erörtert werden (vgl. 5.2.1.3).

Abschliessend wird in der folgenden Abbildung 5.22 die zeitliche Entwicklung der Abbauraten erster Ordnung $k_{obs,PCE}$ der Säulen E und F für den gesamten Versuchszeitraum dargestellt. Die Berechnung der $k_{obs,PCE}$-Werte erfolgte dabei nur mittels der Messwerte in der Eisenschüttung, die in der Kiesschüttung gemessenen Konzentrationen wurden nicht berücksichtigt. Zur Bewertung des Einflusses der HCO_3^--Konzentration wurden zusätzlich die $k_{obs,PCE}$-Werte der Säulen C und D (Millipore bzw. 1 g/l HCO_3^-) in die Abbildung mit aufgenommen. Um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten wurden diese ebenfalls auf Basis einer ähnlichen Aufenthaltszeit für einen auf die erste Säulenhälfte begrenzten Bereich neu berechnet.

Abbildung 5.22 verdeutlicht die schon beschriebene schnelle Abnahme der PCE-Entfernung zu Versuchsbeginn, die primär durch ein Nachlassen der Adsorptionsvorgänge verursacht wurde. Im weiteren Verlauf war für Säule F eine geringe Steigerung der PCE-Abbaurate nach der ersten Inokulation zu beobachten. Mit zunehmender Versuchsdauer glichen sich

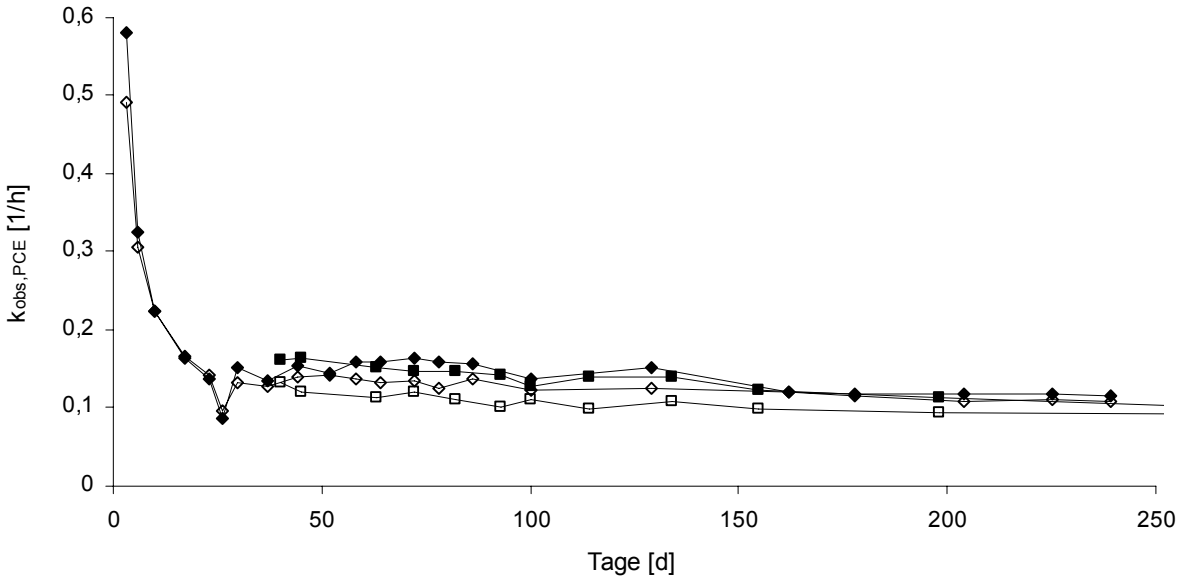


Abb. 5.22 Abbauratenkonstanten 1. Ordnung $k_{obs,PCE}$ für den PCE-Abbau in Säulenversuchen mit Splittereisen und Millipore (□, Säule C), 1 g/l HCO_3^- (■, Säule D), 0,5 g/l HCO_3^-, (◇, Säule E: abiotisch; ◆, Säule F: inokuliert).

die $k_{obs,PCE}$-Werte der Säulen E und F allerdings wieder an. Die PCE-Abbauraten der mit 0,5 g/l HCO_3^- beschickten Säule E lagen zwischen den für Säule C (Millipore) und Säule D (1 g/l HCO_3^-) bestimmten Werten und bestätigen somit den für HCO_3^- angenommenen Einfluss auf die $k_{obs,PCE}$-Werte. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Batchversuche ist der ratensteigernde Effekt z.B. im Vergleich zu dem Einfluss auf die H_2-Entwicklung als gering einzustufen. Der anhand der letzten PCE-Konzentrationsprofile zu vermutende Beginn der Passivierung im Einlaufbereich spiegelt sich nicht in den $k_{obs,PCE}$-Werten wieder.

5.2.1.3 Zwischen- und Endprodukte, Stoffbilanzen, pH-, Fe_{tot}- und DIC-Verläufe

Zwischenprodukte

Bis zur Inokulation war die Entwicklung der Profile der TCE-Konzentrationen der Säulen E und F identisch und mit der in den Säulen C und D beobachteten vergleichbar (Abb. 31 im Anhang A.II). Die absoluten Konzentrationen lagen aufgrund der erhöhten PCE-Zulaufkonzentration allerdings höher. Unter Berücksichtigung der Entwicklung der Geschwindigkeit der PCE-Reduktion deuten auch die Profile der Säulen E und F auf eine Steigerung der TCE-Reduktion hin. Nach der ersten Beimpfung von Säule F an Tag 28 wurden deutliche Unterschiede in den TCE-Konzentrationsprofilen der beiden Säulen festgestellt (Abb. 32 im Anhang A.II). Die Profile der abiotischen Säule E setzten die bis dahin gezeigte Entwicklung fort und stimmten mit den Beobachtungen für Säule D überein. Für Säule F wurden hingegen zwei Tage nach der ersten Inokulation stark erhöhte TCE-Konzentrationen bestimmt. Die am ersten Probenahmeport in der Schüttung gemessenen Spitzenwerte nahmen dann im weiteren Versuchsverlauf ab, um nach der

zweiten Inokulation wiederum stark anzusteigen. Grundsätzlich können die erhöhten TCE-Konzentrationen in Säule F auf eine mikrobiologische Aktivität hindeuten, die jeweils nach der Inokulation am ausgeprägtesten war und mit der Zeit nachließ. Der PCE-Abbau, der in der Glaskugelschicht vor der Eisenschüttung von Säule F nach der Inokulation vermutet wurde, spiegelte sich nicht in entsprechend erhöhten TCE-Konzentrationen an der Grenzschicht Glaskugeln/Eisen wider. Neben der prinzipiellen Möglichkeit, dass die für die PCE-Konzentrationen beobachteten Unterschiede nicht primär auf einen mikrobiologischen Abbau zurückzuführen sind, ist denkbar dass sich der TCE-Abbau schneller vollzog als die TCE-Bildung. Bei maximal umgesetzten 20 µmol/l PCE stellen die niedrigen TCE-Konzentrationen in Säule F am Anfang der Eisenschüttung nicht zwingend ein Ausschlusskriterium für eine vorwiegend mikrobiologische Umsetzung von PCE im Bereich vor der Grenzschicht dar.

Auch für die Profile der c-DCE-Konzentrationen in den Säulen E und F wurde bis zur Beimpfung eine parallele Entwicklung festgestellt (Abb. 33 im Anhang A.II). Nur während der ersten beiden Messungen konnte eine Abnahme von c-DCE in der reaktiven Zone beobachtet werden. Neben einer c-DCE-Reduktion kommen für die nachgewiesene Abnahme vor allem zu diesem frühen Versuchszeitpunkt auch Adsorptionsvorgänge als Ursache in Frage. Ab Versuchstag 10 konnte ein potenziell stattfindender Abbau von c-DCE die Neubildung desselben in keinem Bereich der reaktiven Schüttung mehr als ausgleichen. Grundsätzlich korrespondierte die festgestellte Profilform der c-DCE-Konzentrationen mit der Bildung von c-DCE aus Dichlorethin, welches durch die Reduktion von PCE entstand. Die zeitliche Entwicklung der Profile der c-DCE-Konzentration ließ sich qualitativ zwischen die für Säule C_2 (Millipore) und Säule D_2 (1 g/l HCO_3^-) einordnen.

Nach dem Beimpfen der Säule F ergaben sich auch für die Verläufe der c-DCE-Konzentration Differenzen, die allerdings nicht so deutlich wie für TCE ausfielen (Abb. 34 im Anhang A.II). In der abiotisch betriebenen Säule E wurde eine kontinuierliche, weitere Abnahme der maximalen c-DCE-Konzentration sowie ein mit der Zeit immer weiter in die Säule verlagertes erstmaliges Auftreten von c-DCE festgestellt. Für Säule F wurden gering erhöhte c-DCE-Konzentrationen an der Grenzfläche Glaskugeln/Eisenschüttung gefunden, die auf eine PCE- oder TCE-Reduktion vor der eigentlichen reaktiven Zone hinweisen. Im Unterschied zu einem durch Vitamin B_{12} katalysiertem PCE-Abbau mittels Fe(0) ist ein entsprechender Mechanismus für TCE unwahrscheinlich [KIM & CARRAWAY; 2001]. Unter Annahme eines rein sequentiellen Charakters der mikrobiologischen Dechlorierung deuten die erhöhten c-DCE-Konzentrationen dementsprechend auf eine zeitlich begrenzte mikrobiologische Aktivität in Säule F hin. Die erneute Beimpfung führte nur kurzfristig an Tag 78 zu einem erneuten Auftreten von c-DCE, welches danach auch in Säule F bis zum Versuchsende nicht mehr detektiert wurde.

Endprodukte

In dem betrachteten Versuchszeitraum konnten in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der anderen Parameter auch für die Profile der wässrigen Ethan- und Ethenkonzentrationen keine signifikanten Unterschiede zwischen den Säulen E und F beobachtet werden (Abb. 35 und 36 im Anhang A.II). Hinsichtlich ihres Entwicklungsstadiums lassen sich die Profilformen zwischen den für Säule D_2 bzw. D beobachteten Verläufen einordnen. Die Ethankonzentrationen im Einlaufbereich sowie die maximalen Ethenkonzentrationen am ersten Probenahmeport in der Schüttung sanken während der letzten 80 Tage des Versuches und spiegeln die nachlassende Reaktivität in diesem Bereich wider. Die zeitliche Entwicklung der Ethenprofile deutete auf eine auch nach der langen Versuchsdauer steigende Abbaurate in der zweiten Hälfte der reaktiven Zone hin. Das Verhältnis von gebildetem Ethan und Ethen glich dem für die mit 1 g/l HCO_3^- beschickten Säulen D und D_2 nachgewiesenen und steht im Kontrast zu den Ergebnissen der mit Millipore betriebenen Säulen C und C_2. Dementsprechend hatte eine Konzentration von 0,5 g/l HCO_3^- einen vergleichbaren Effekt auf die Endproduktverteilung der PCE-Reduktion wie die doppelt so hohe Konzentration in Säule D.

Stoffbilanzen

Auch die C_2-Bilanzen der Säulen E und F lieferten einen Verlauf der im Hinblick auf die zeitliche Abfolge zwischen die Bilanzen der Säulen D_2 bzw. D einzuordnen ist (Abb 37 im Anhang A.II). Charakteristisch waren im Unterschied zu den für die Säulen C und D erzielten Beobachtungen die bereits zu Beginn der reaktiven Zonen sinkenden Bilanzsummen, welche auf die zu diesem Zeitpunkt noch signifikante PCE-Reduktion zurückzuführen sind. Am Ende der reaktiven Zone wurde, wie auch in den langfristigen vertikalen Säulenversuchen, ca. 60 % des umgesetzten PCEs als Ethan und Ethen wiedergefunden. Für die Säulen E und F wurde möglichst zeitnah mit der wässrigen LCKW-Bestimmung eine Messung der in der Gasphase der Gasfangflaschen enthaltenen Anteile von PCE, Zwischen- und Endprodukten durchgeführt. Während PCE, TCE und c-DCE in Analogie zu den Ergebnissen der vertikalen Säulenversuche nur in Spuren nachgewiesen werden konnten, enthielt die in Gasfangflaschen aufgefangene Gasphase signifikante Mengen an Ethan und in geringerem Umfang Ethen. Bei beiden Säulen wurden kontinuierlich etwa 35 % des abgebauten PCE in der ausgetragenen Gasphase als Ethen und Ethan wiedergefunden. Berücksichtigt man diesen Anteil, ergeben sich relativ vollständige C_2-Bilanzen für den PCE-Abbau (Abb. 38 im Anhang A.II).

Wie bereits für Splittereisen beobachtet, wurden auch für diese Versuche in der Anfangsphase aufgrund von Adsorptionsvorgängen große Unterbefunde in der Chlorbilanz festgestellt. Bereits bei der Messung an Tag 23 lieferten die Chlorbilanzen wesentlich vollständigere Ergebnisse. Mit Inokulation der Säule F wurden an der Grenzfläche

Glaskugeln/Eisenschüttung erhöhte Chloridkonzentrationen in einer Grössenordnunng bis maximal 40 µmol/l Cl^- bestimmt. Der Unterschied im Chloridprofil der Säulen E und F nahm mit zunehmender Versuchszeit ab, bis sich wieder vergleichbare Verläufe ergaben. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Parameter wurden am letzten Messtag vergleichsweise niedrigere Chloridkonzentrationen an der ersten Probenahmestelle in der Eisenzone nachgewiesen, die auf das beginnende Nachlassen der PCE-Reduktion hindeuten. Im Versuchszeitraum wurden im Bereich der Kiesschüttung nur minimale Änderungen der Chloridkonzentration beobachtet, so dass sich dieser Bereich auch aus diesem Blickwinkel hinsichtlich eines Schadstoffabbaus als inaktiv charakterisieren lässt. Es kann festgehalten werden, dass die Ähnlichkeit von Chloridprofilen und Chlorbilanzen der Säulen E und F ebenfalls auf einen nur zeitlich begrenzt auftretenden mikrobiologischen Abbau von PCE hindeutet.

pH-, Fe_{tot}- und DIC-Verläufe

Die maximalen pH-Werte lagen in der ersten Versuchshälfte aufgrund der insgesamt niedrigeren Gesamtkorrosion und trotz der geringeren Pufferkapazität in den Säulen E und F an den vergleichbaren Punkten etwas niedriger als in Säule D. Der Verlauf entsprach qualitativ dem in allen mit einer HCO_3^--Lösung beschickten Säulensystemen festgestellten. Auch für den pH-Wert wurde während des gesamten Versuchszeitraumes keine signifikante Veränderung im Bereich der Kiesschüttung beobachtet. Die Profile der letzten beiden Messungen weisen aufgrund des geringeren pH-Anstiegs im Einlaufbereich der reaktiven Schüttung in Übereinstimmung mit der zeitlichen Entwicklung anderer Parameter auf die dort einsetzende Passivierung hin. Die Abnahme der PCE-Reduktion und die Verlangsamung des pH-Anstiegs korrespondierten in den Säulen E und F enger als dies für Säule D beobachtet wurde. Dieser Unterschied kann mit dem absolut betrachtet größeren Ausmaß der H_2-Entwickung in Säule D, welche die pH-Änderung neben dem Puffersystem maßgeblich bestimmt, und deren relativ betrachtet stärkeren Abnahme erklärt werden. Die PCE-Reduktion wurde hingegen zunächst durch die beginnende Passivierung weniger beeinflusst.

Im Unterschied zu den Resultaten der Säule D_2 wurde für die Säulen E und F in der Anfangsphase in Übereinstimmung mit der Entwicklung der gesamten Korrosion ein Ansteigen der Fe_{tot}-Konzentrationen beobachtet. Die absoluten Werte lagen allerdings unter den für Säule D_2 bestimmten, bedingt durch die niedrigere Gesamtkorrosion und dementsprechende Unterschiede im pH-Wert. Mit zunehmender Versuchsdauer konnte dann sowohl eine Abnahme der maximalen Fe_{tot}-Konzentrationen sowie eine Verschiebung der Profile in Fließrichtung festgestellt werden, so dass die qualitative Entwicklung mit der der Säulen D und D_2 übereinstimmte. Im Kontrast zu den bisher dargestellten Parametern

konnte für die Fe_{tot}-Konzentation in der Kiesschüttung kontinuierlich eine weitere, geringe Abnahme beobachtet werden. Da in diesem Bereich kein weiteres gelöstes Eisen produziert wurde, weisen die Verläufe darauf hin, dass in der Fe(0)-Schüttung kein vollständiges Gleichgewicht herrschte und die Präzipitatbildung zum Teil einer kinetischen Limitierung unterlag. Im Übrigen kann auch für die Säulen E und F festgehalten werden, dass der weitaus größte Teil der entstandenen Fe^{2+}-Ionen in der reaktiven Zone als $Fe(OH)_2$ bzw. $FeCO_3$ festgelegt wurde, da die gemessenen Fe_{tot}-Konzentrationen durchgängig um Größenordnungen unter den aus der Gesamtkorrosion (≈5 mmol/d) abschätzbaren lagen.

Ebenso wie für Säule D_2 beobachtet wiesen die Δ DIC-Profile der Säulen E und F in der frühen Versuchsphase im ersten Teil der reaktiven Schüttung den stärksten Anstieg auf. Mit zunehmender Versuchsdauer sank die DIC-Entfernung in diesem Abschnitt und verlagerte sich zur Mitte der reaktiven Schüttung. Das Nachlassen der Gesamtkorrosion äußerte sich somit, wie in Säule D, ebenfalls in einer geringeren Bildung carbonatischer Mineralphasen im zunehmend passivierten Einlaufbereich. Die summarische DIC-Entfernung lag über den gesamten Versuchszeitraum in einem im Rahmen der Messgenauigkeit als konstant zu bezeichnenden Bereich. Die absolut entfernte DIC-Konzentration in den mit 0,5 g/l HCO_3^- beschickten Säulen E und F lag im Durchschnitt bei 1,7 mmol/l und damit etwas über der Hälfte des in Säule D_2 (1 g/l HCO_3^-) über eine vergleichbare Länge der reaktiven Schüttung insgesamt entfernten DICs. Berücksichtigt man die unterschiedliche Gesamtkorrosion in den Säulen E und F einerseits sowie D bzw. D_2 andererseits so wird deutlich, dass die gebildeten Deckschichten sich in ihren jeweiligen Anteilen an $FeCO_3$ und $Fe(OH)_2$ bzw. Fe_3O_4 unterschieden.

Zusammenfassend lässt sich für den Vergleich zwischen Säule E und F festhalten, dass ein mikrobiologisch bedingter Abbau von PCE nur in einem begrenztem Zeitraum nachgewiesen werden konnte. Dieser äusserte sich vor allem in mikrobiologischer Aktivität vor der eigentlichen reaktiven Zone. Der Anteil des mikrobiologischen Abbaus war im Vergleich zu den abiotischen Reaktionen von untergeordneter Bedeutung und führte zu leicht veränderten Profilen der Zwischenprodukte sowie Chloridkonzentrationen. Als primäre Ursache für den Umstand, dass weder eine nachhaltige Etablierung noch ein signifikanter Beitrag zum Abbau beobachtet werden konnte, sind die ungünstigen Wachstumsbedingungen anzusehen.

Hinsichtlich des Einflusses der HCO_3^--Konzentration wurden im wesentlichen die sich aus den Batchergebnissen ergebenden Erwartungen bestätigt. In beiden Versuchsystemen beeinflusste die HCO_3^--Konzentration die beobachteten PCE-Reduktionsraten bei Verwendung von Splittereisen nur in geringem Ausmaß. Ein deutlicher Effekt wurde hingegen bei der H_2-Entwicklung und damit auch Gesamtkorrosion nachgewiesen. In Batchsystemen konnte zwar insgesamt kein signifikanter Einfluss auf die H_2-Entwicklung bei

Verdopplung der HCO_3^--Startkonzentration von 0,5 auf 1 g/l HCO_3^- beobachtet werden, die Steigerung der H_2-Entwicklung wurde aber mit zunehmender eingesetzter Eisenmasse deutlicher. Die in Säulensystemen nachgewiesene eindeutige Zunahme der H_2-Entwicklung bei Verdopplung der HCO_3^--Konzentration kann mit der wesentlich höheren Oberflächenkonzentration sowie der kontinuierlichen Zufuhr von HCO_3^- begründet werden. Eine Abschätzung der Gesamtkorrosion zeigte aber auch, dass diese nicht direkt proportional mit der HCO_3^--Konzentration anstieg. Vor dem Hintergrund dieses Ergebnisses kann eine Interpolation von Gesamtkorrosionsraten für andere HCO_3^--Konzentrationen nur als grobe Abschätzung angesehen werden.

5.2.2 Optimierung des mikrobiologischen Abbaus von PCE in Fe(0)-Säulen

Die Ergebnisse der inokulierten Säule F wiesen auf einen geringen, zeitlich begrenzten mikrobiologischen Anteil am PCE-Abbau hin. Daher wurden weitere Säulenversuche mit für Mikroorganismen verbesserten Randbedingungen durchgeführt. Die Konfiguration der Säulen G und H entsprach der der Säulen E und F. Erstere wurden allerdings mit einem mikrobiologischen Nährmedium beschickt, welches neben anderen Bestandteilen auch 0,5 g/l HCO_3^- enthielt. Die Schüttung der Säulen K und L bestand aus einer Eisen/Kiesmischung und enthielt 20 Gewichtsprozent Eisen. Diese Konfiguration sollte durch den antizipierten langsameren Anstieg des pH-Wertes zu einer weiteren Optimierung der Wachstumsbedingungen beitragen. Weiterhin bot sie die Möglichkeit auch in Säulensystemen den Einfluss von verfügbarer Eisenmasse bzw. spezifischer Oberfläche grundlegend zu untersuchen.

5.2.2.1 H_2-Entwicklung

Im Unterschied zu der sonst angewendeten Betriebsweise der Säulenversuche wurden die in diesem Abschnitt behandelten Säulen während der ersten 50 Versuchstage bei Bedarf leicht geschüttelt, um das Ausgasen der sich in den Schüttungen sammelnden Gasphase zu forcieren. Diese Vorgehensweise war vermutlich der Hauptgrund für die in diesem Zeitabschnitt im Vergleich zur Säule E niedrigeren $H_{2,wässrig}$-Konzentrationen in Säule G (Abb. 5.23). Nachdem Säule H an Tag 29 erstmals beimpft wurde war im Unterschied zu Säule G an der Grenzfläche Kiesbett/Eisenschüttung kein gelöster Wasserstoff mehr nachweisbar. Mit der zweiten Inokulation an Tag 43 sowie nach Beendigung des Schüttelns wurden deutlich verringerte $H_{2,wässrig}$-Konzentrationen in Säule H nachgewiesen. Im weiteren Versuchsverlauf glichen sich die $H_{2,wässrig}$-Profilformen der Säulen G und H wieder an.

Auch für die Säulen K und L wurde eine sukzessive Steigerung der $H_{2,wässrig}$-Konzentrationen über die erste Versuchshälfte und die Schüttungslänge beobachtet (Abb. 5.24). Mit der ersten Inokulation sanken in Säule L die $H_{2wässrig}$-Werte sowohl an der Grenzfläche Kiesbett/Eisenkiesmischung als auch in der reaktiven Schüttung. Bis einschließlich Tag 130

waren die $H_{2,wässrig}$-Konzentrationen der Säule K im Vergleich zur Säule L im Anfangsbereich der reaktiven Schüttung erhöht. In Summe war also in diesem Zeitraum für Säule L ein signifikanter Einfluss der Mikrobiologie auf das Niveau des gelösten Wasserstoffs nachweisbar. Dieser Einfluss wurde auch am Verlauf der t_{50,H_2} Werte deutlich (Abb. 43.A.II).

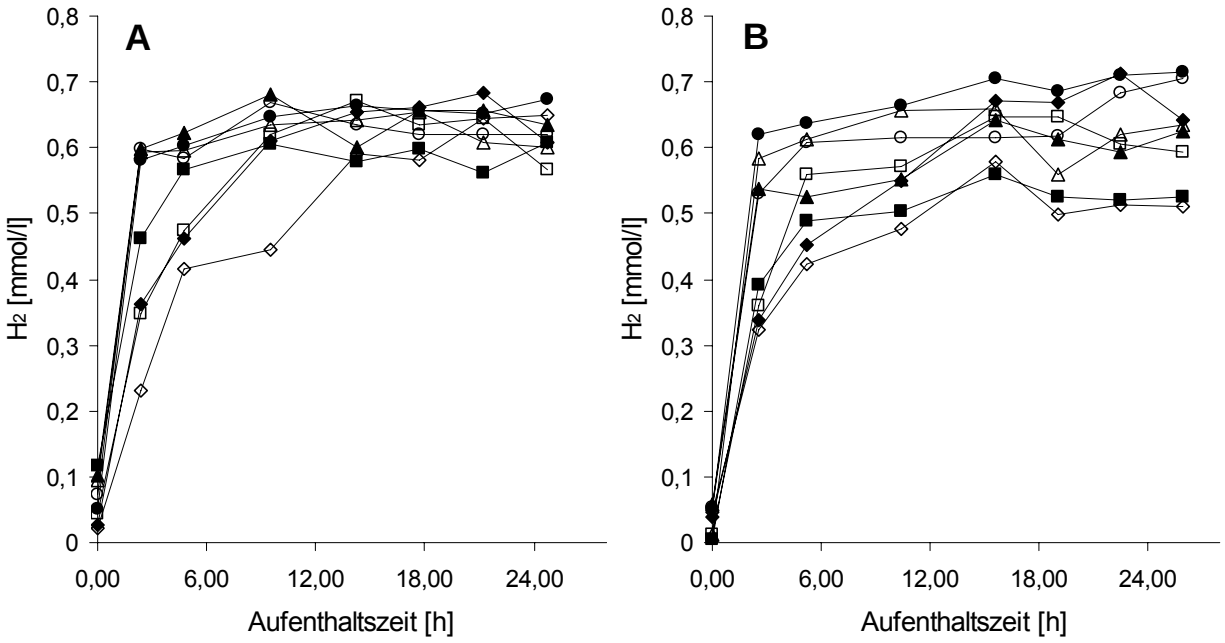


Abb. 5.23 Wässrige H_2-Konzentrationen als Profil in Säulen mit Splittereisen, Nährmedium, Säule G: abiotisch (Teilabb. A), Säule H: inokuliert (Teilabb. B); (◇) Tag 10; (◆) 24; (□) 38; (■) 66; (△) 80; (▲) 130; (○) 157; (●) 178.

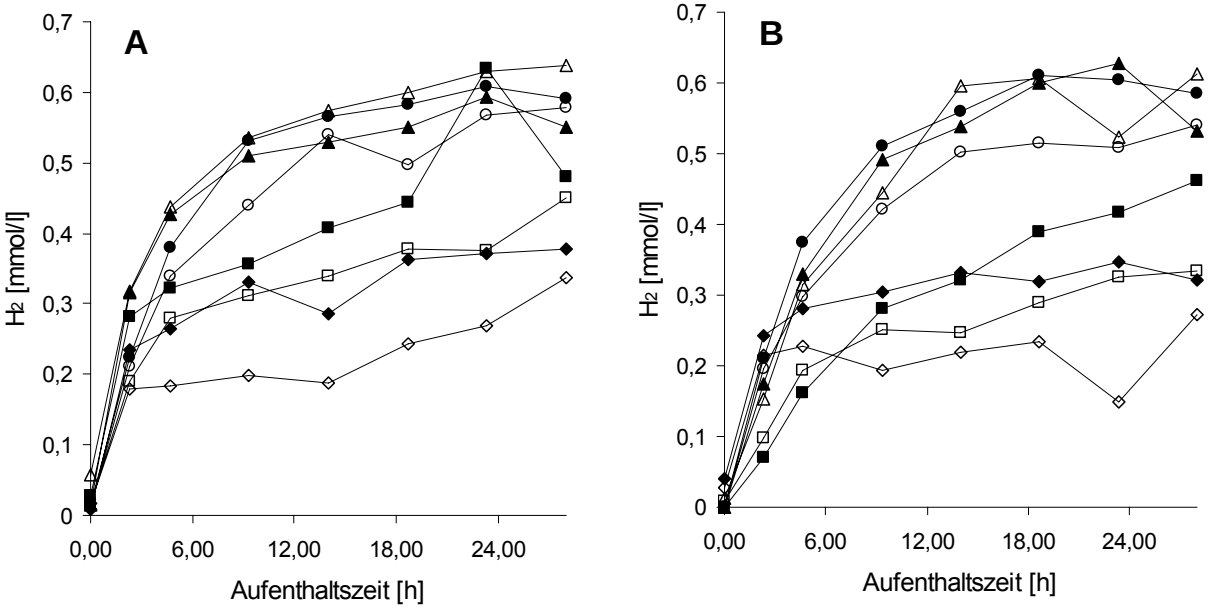


Abb. 5.24. Wässrige H_2-Konzentrationen als Profil in Säulen mit Splittereisen/Kiesmischung, Nährmedium, Säule K: abiotisch (Teilabb. A), Säule L: inokuliert (Teilabb. B); (◇) Tag 10; (◆) 24; (□) 38; (■) 66; (△) 80; (▲) 130; (○) 157; (●) 178.

Der Einsatz von nur gut einem Fünftel der Eisenmasse in den Säulen K und L äusserte sich in Form flacher verlaufender Profile der wässrigen H_2-Konzentrationen und einem mit der Zeit langsamerem Ansteigen derselben. Mit zunehmender Versuchsdauer verringerten sich die Unterschiede der abiotischen Säulen G und K zusehends. Berücksichtigt man, dass sich in der für den Vergleich relevanten ersten Säulenhälfte nur ca. 10 % der Eisenmasse befanden, liefert dieses Ergebnis ein erstes Indiz dafür, dass auch unter den Betriebsbedingungen von Säulensystemen bei Anwesenheit von C(IV)-Spezies nicht von einer direkt proportionalen Abhängigkeit zwischen verfügbarer Oberfläche und Gesamtkorrosion ausgegangen werden kann. Weder die Erhöhung der Vitamin B_{12}-Konzentration an Tag 81 noch die sonstigen im Vergleich zur Säule E eingesetzten Medienbestandteile führten zu messbaren Unterschieden bezüglich der wässrigen H_2-Konzentration in Säule G.

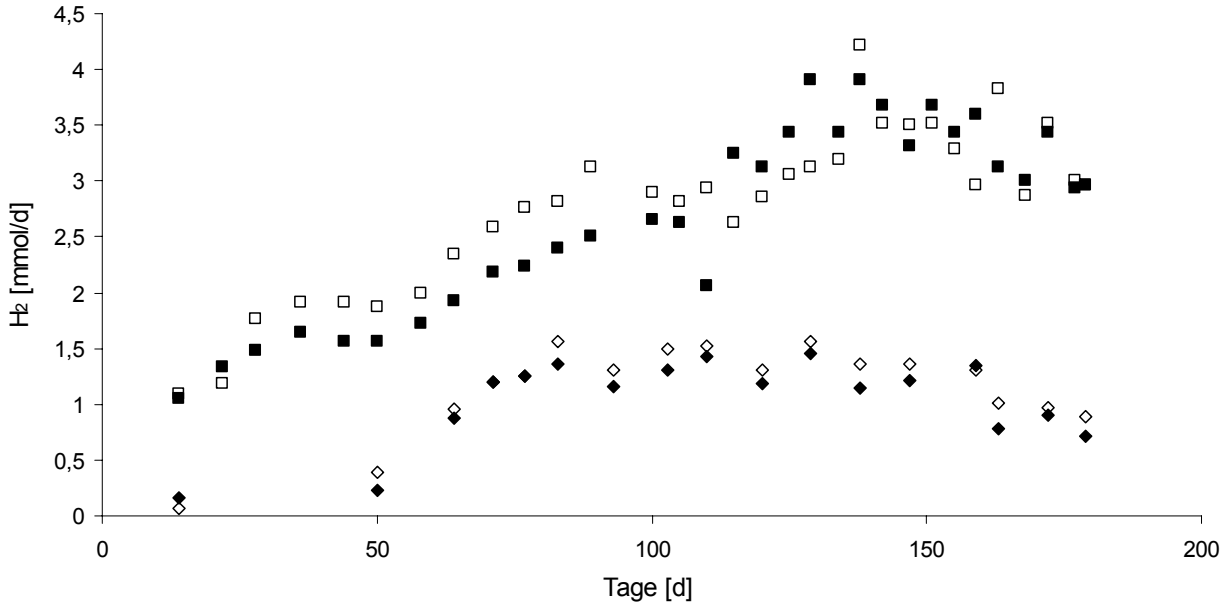


Abb. 5.25 Mittlere, in Gasfangflaschen bestimmte H_2-Mengen ($H_{2,gas}$) in Säulen mit Splittereisen (□ G, ■ H) sowie Splittereisen/Kiesmischung (B) (◇ K, ◆ L), und Nährmedium, Säulen G, K: abiotisch, Säulen H, L: inokuliert.

Vor allem zu Beginn des Versuchszeitraumes konnten deutliche Unterschiede in der gasförmigen H_2-Entwicklung zwischen den Säulen mit einer reinen Eisenzone (Säulen G und H) sowie den Säulen mit einer Mischschüttung (Säulen K und L) beobachtet werden (Abb. 5.25). Während die $H_{2,gas}$-Werte der Säulen K und L nach einer zwischenzeitlich starken Zunahme ihre maximalen Werte bereits nach 80 Tagen erreichten, steigerten sich die in den Säulen G und H produzierten gasförmigen H_2-Mengen kontinuierlich bis Tag 130. Im Vergleich zu allen bisher vorgestellten $H_{2,gas}$-Verläufen war für die in diesem Abschnitt beschriebenen Säulen eine erheblich verzögerte Zunahme zu beobachten. Grundsätzlich

kommen als Ursache zum einen eine durch die Vorbehandlungsschritte veränderte Eisencharakteristik und zum anderen eine Beeinflussung durch Bestandteile des Mediums in Frage (vgl. Kap. 3). Das in diesen Säulenversuchen eingesetzte Eisen entstammte zwar derselben Quelle, aber einer anderen Charge. Größere chargenabhängige Variationen zumindest hinsichtlich der Abbaucharakteristik von Schadstoffen können durchaus auftreten [TRATNYEK, persönliche Mitteilung]. Ein maßgeblicher Einfluss von Vitamin B_{12} ist hingegen unwahrscheinlich, da sich die Verzehnfachung der Konzentration an Tag 81 nicht nachhaltig auswirkte.

Für die Säulen K und L konnte nach Inokulation der letzteren im gesamtem darauf folgenden Versuchsverlauf eine Verringerung der $H_{2,gas}$-Werte für die biotische Säule nachgewiesen werden. Im Durchschnitt aller Messungen ab Tag 50 lag die Differenz bei 140 µmol/d H_2. Bei einer vollständigen mikrobiologischen Reduktion des zugeführten PCEs zu c-DCE ergibt sich rein rechnerisch ein H_2-Bedarf von durchschnittlich 250 µmol/d H_2. Obwohl diese Werte gut übereinstimmen, kann aufgrund der im Vergleich zur Gesamtkorrosion geringen Größenordnung sowie vor dem Hintergrund der Messungenauigkeiten und den prinzipiell in den Säulenversuchen beobachteten Schwankungen die Ähnlichkeit nur als Indiz für eine substantielle mikrobiologische H_2-Verwertung angesehen werden.

Ein direkter Vergleich der in den abiotischen Säulen G und K produzierten maximalen gesamten H_2-Menge ($H_{2,wässrig}$ + $H_{2,gas}$) ist nicht möglich, da in den Säulen mit der Eisen/Kiesmischung eine in etwa doppelte Aufenthaltszeit in der eigentlichen reaktiven Zone vorlag und die gasförmig erzeugten H_2-Mengen nur summarisch für die gesamten Säulen erfasst wurden. Anhand einer Abschätzung ist dennoch eine Beurteilung des Einflusses der verfügbaren reaktiven Oberfläche auf die Gesamtkorrosion möglich. Geht man von einer linearen H_2-Entwicklung in Säule K aus, so ergibt sich aus den experimentellen Daten eine maximale H_2-Entwicklungsrate von 2,8 µmol H_2/d*g Fe(0) für die gesamte Säule K, oder mit Berücksichtigung obiger Annahme entsprechend auch für die erste Säulenhälfte. Demgegenüber steht eine maximale H_2-Enwicklungsrate von 1 µmol H_2/d*g Fe(0) in Säule G. Berücksichtigt man, dass die Annahme einer über das Säulenprofil linearen H_2-Entwicklung mit Sicherheit zu konservativ ist und wahrscheinlich eine deutliche Unterschätzung darstellt, so ist offensichtlich, dass in den Säulen mit der Eisen/Kiesmischung eine auf die vorhandene reaktive Oberfläche bezogen erhöhte H_2-Entwicklung vorlag. Dieses Ergebnis entspricht den Abhängigkeiten die in Batchversuchen gefunden wurden und zeigt, dass auch für Säulenversuche zumindest für die H_2-Entwicklung keine direkt proportionale Abhängigkeit von der reaktiven Oberfläche angenommen werden kann.

5.2.2.2 PCE-Reduktion

Bei der Beurteilung der PCE-Reduktion ist zu beachten, dass an Versuchstag 80 die Vitamin B_{12}-Konzentration von 5 auf 50 µg/l erhöht wurde und sich infolgedessen signifikante Änderungen im PCE-Abbauverhalten sowie bei Bildung und Abbau der Zwischenprodukte ergaben. Daher erfolgt die Darstellung und Diskussion der Ergebnisse zur PCE-Reduktion separat für die Zeiträume vor bzw. nach Änderung der Vitamin B_{12}-Konzentration.

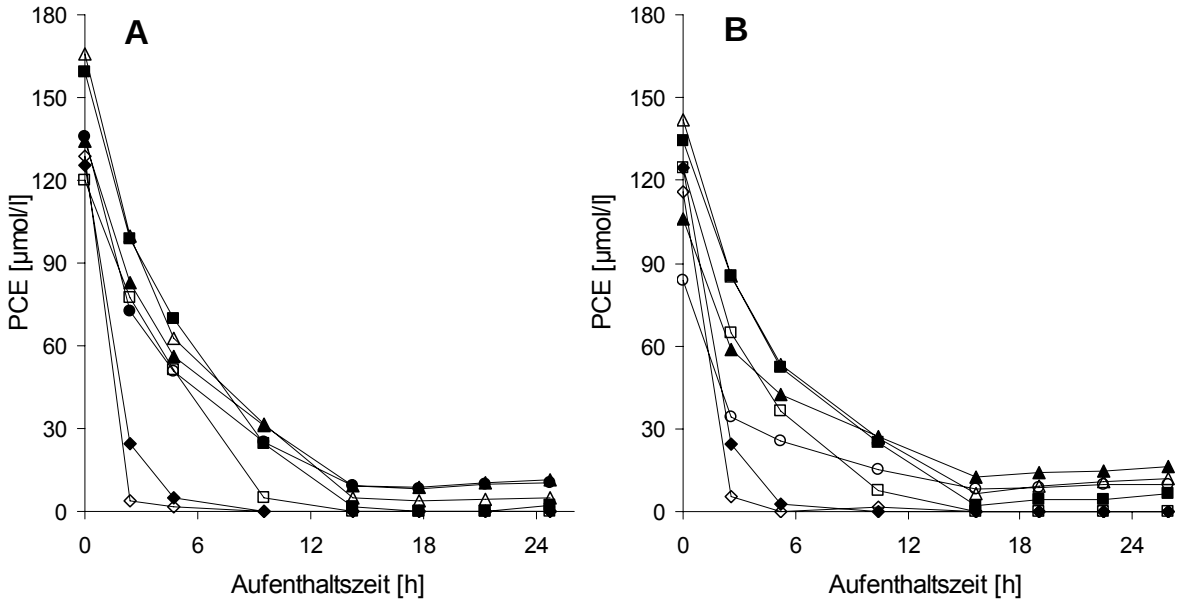


Abb. 5.26 PCE-Konzentrationsprofile in Säulen mit Splittereisen, Nährmedium, Säule G: abiotisch (Teilabb. A), Säule H: inokuliert (Teilabb. B); (◇) Tag 3; (◆) 8; (□) 22 ; (■) 36; (△) 50; (▲) 64; (○) 78.

Die in der ersten Versuchsphase für Säule G gemessenen PCE-, TCE- und c-DCE-Profile sowie deren zeitliche Entwicklung entsprachen qualitativ denen, die für Säule E aufgenommen wurden. Die erniedrigten PCE-Konzentrationen an der Grenzfläche Kiesbett/Eisenschüttung im Einlaufbereich von Säule H deuteten im Einklang mit erhöhten Chloridwerten auf eine zunehmende mikrobiologische Aktivität nach der zweiten Inokulation hin (Abb. 5.26). Im Vergleich zu den Ergebnissen der Säule F war diese im betrachteten Zeitraum allenfalls gering gesteigert, wie auch die TCE- (Abb. 44 im Anhang A.II) und c-DCE-Messungen belegten (Abb. 45 im Anhang A.II). Eine signifikante Erhöhung der TCE- bzw. c-DCE-Konzentration wurde für Säule G nicht festgestellt. Für die erste Versuchsphase bis Tag 80 kann festhalten werden, dass Medienbestandteile und vor allem Vitamin B_{12} in der niedrigen Konzentration von 5 µg/l in den Säulen mit einer reinen Eisenschüttung einen nur untergeordneten Einfluss auf den Schadstoffabbau hatten.

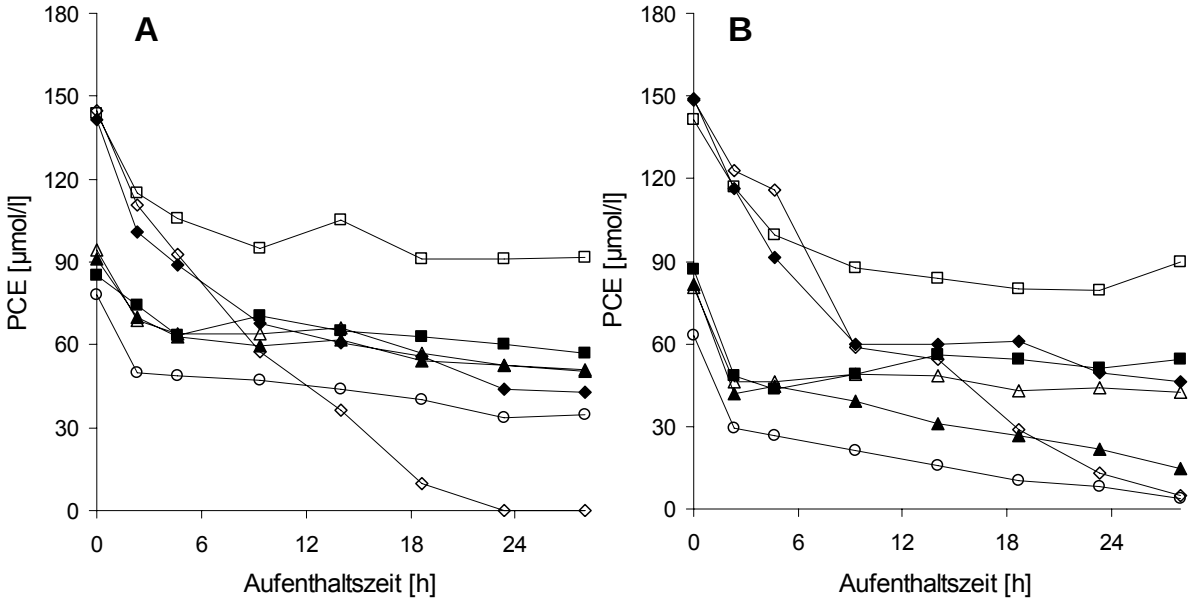


Abb. 5.27 PCE-Konzentrationsprofile in Säulen mit Splittereisen/Kiesmischung, Nährmedium, Säule K: abiotisch (Teilabb. A), Säule L: inokuliert (Teilabb. B); (◇) Tag 3; (◆) 8; (□) 22 ; (■) 36; (△) 41; (▲) 50; (○) 64.

Für die Säulen mit der Mischschüttung wurden insgesamt niedrigere Stoffumsätze beobachtet (Abb. 5.27). In der abiotischen Säule K konnte bis zum Ende des betrachteten Versuchszeitraumes keine signifikante Veränderung der PCE-Reduktion nachgewiesen werden, die PCE-Reduktion blieb im wesentlichen auf den Einlaufbereich beschränkt. Die in diesem Zeitraum beobachtete Steigerung der H_2-Entwicklung schlug sich also nicht in einem verbesserten Abbauverhalten nieder. Für Säule L wurde bereits nach dem ersten Animpfen ein stärkeres Absinken der PCE-Konzentration im ersten Teil der reaktiven Schüttung festgestellt. Anschließend zeigte sich eine mikrobiologische Aktivität auch in Form einer niedrigeren PCE-Konzentration an der Grenzfläche Kiesbett/Eisenkiesmischung. Überproportional hohe TCE-Konzentrationen für die Säulen K und L (Abb. 46 im Anhang A.II) können auf einen größeren Beitrag einer durch Vitamin B_{12} katalysierten, biogenen PCE-Reduktion hindeuten.

Die zeitliche Entwicklung von TCE- und c-DCE-Profilen (Abb. 47 im Anhang A.II) der Säule L nach Inokulation bestätigte eine sowohl an der Grenzfläche Kiesbett/Eisenkiesmischung als auch in der reaktiven Schüttung zunehmende mikrobiologische Abbauaktivität. Der im Vergleich zur Säule H deutlichere mikrobiologische Effekt kann zum einen auf die günstigeren, niedrigeren pH-Werte, zum anderen aufgrund des geringen abiotischen Abbaus auf eine bessere Verfügbarkeit des Elektronenakzeptors PCE zurückgeführt werden. Denkbar ist weiterhin, dass die Möglichkeit auch den Kies zu besiedeln einen Wachstumsvorteil bot. In beiden inokulierten Säulen war, wie die $H_{2,wässrig}$-Werte zeigen, eine ausreichende Verfügbarkeit des Elektronendonators H_2 gegeben.

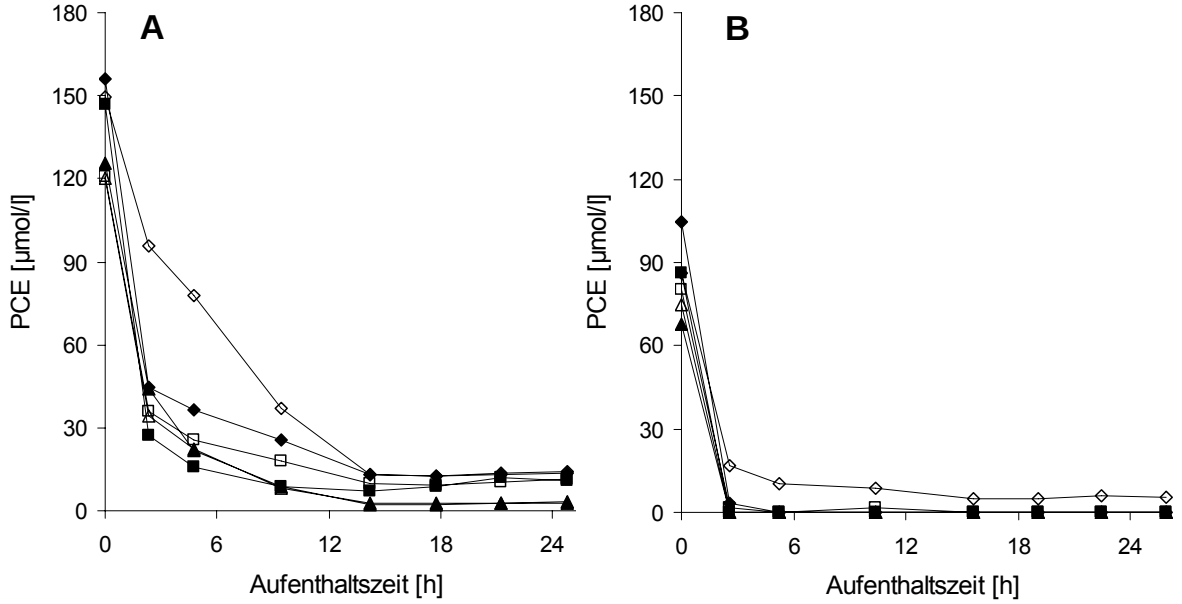


Abb. 5.28 PCE-Konzentrationsprofile in Säulen mit Splittereisen, Nährmedium, Säule G: abiotisch (Teilabb. A), Säule H: inokuliert (Teilabb. B); (◇) Tag 92; (◆) 113; (□) 128; (■) 155; (△) 169; (▲) 176.

Im Anfangsbereich der reaktiven Zone der abiotischen Säule G wurde nach Erhöhung der Vitamin B_{12}-Konzentration an Tag 81 eine sukzessive Steigerung des PCE-Abbaus festgestellt (Abb. 5.28, A). Das Ausmaß der Veränderung und deren Geschwindigkeit, die atypischen Profilformen, erhöhte TCE-Konzentrationen (Abb. 48 im Anhang A.II) und ein Vergleich mit den Ergebnissen der Säule E lassen darauf schliessen, dass die Vitamin B_{12} katalysierte PCE-Reduktion maßgeblich für die Ratensteigerung verantwortlich war. Auffällig ist, dass die $H_{2,gas}$-Werte im Zeitraum nach Erhöhung der Vitamin B_{12}-Konzentration eine zeitlang stagnierten. Dies kann darauf hindeuten, dass der Elektronenfluss durch Vitamin B_{12} im Sinne einer Konkurrenz zum Teil von der H_2-Entwicklung in die PCE-Reduktion umverteilt wurde.

In Säule H setzte sich die schon zuvor beobachtete Steigerung des PCE-Abbaus fort, so dass PCE schließlich in den ersten Zentimetern der reaktiven Zone komplett reduziert wurde (Abb. 5.28, B). Ein Vergleich der PCE-Profile von Säule G und H zeigt, dass mikrobiologische Aktivität wesentlich zum PCE-Abbau beitrug. Die kontinuierliche Abnahme der an der Grenzfläche Kiesbett/Eisenschüttung gemessenen PCE-Konzentrationen sowie die zeitliche Entwicklung der TCE- (Abb. 48 im Anhang A.II) und c-DCE-Profile (Abb. 49 im Anhang A.II) impliziert einen auch in diesem Versuchszeitraum weiter ansteigenden mikrobiologischen Beitrag.

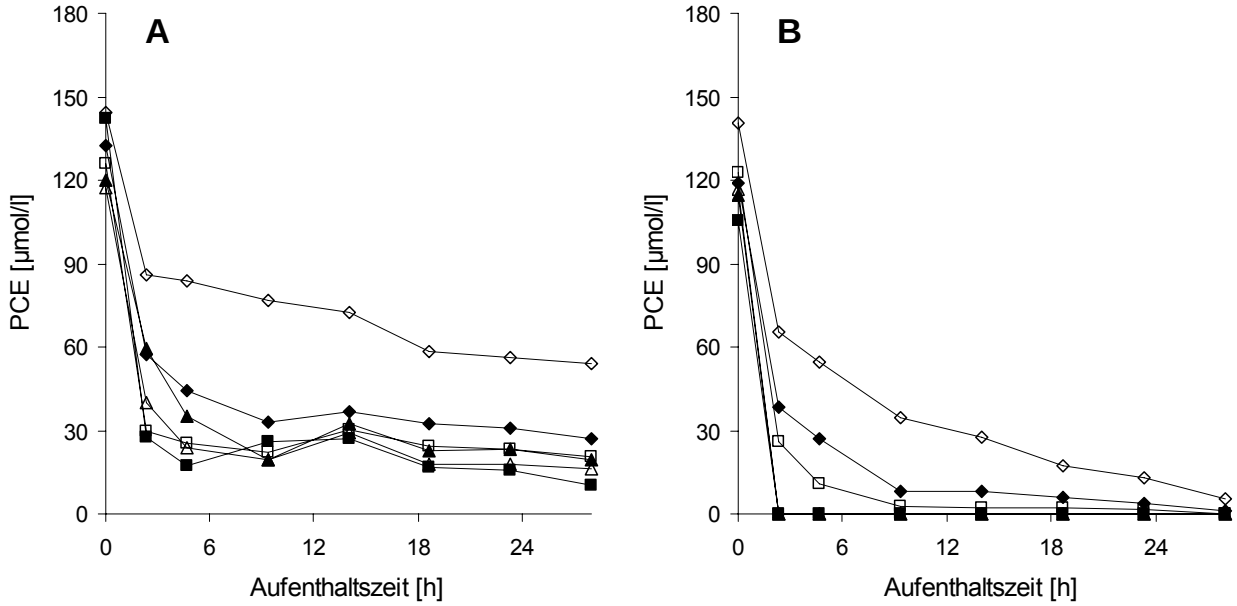


Abb. 5.29 PCE-Konzentrationsprofile in Säulen mit Splittereisen/Kiesmischung, Nährmedium, Säule K: abiotisch (Teilabb. A), Säule L: inokuliert (Teilabb. B); (◇) Tag 92; (◆) 113; (□) 128; (■) 155; (△) 169; (▲) 176.

In Säule K konnte nach Erhöhung der Vitamin B_{12}-Konzentration ebenfalls eine kontinuierliche Steigerung des PCE-Abbaus vor allem im Anfangsbereich der reaktiven Zone nachgewiesen werden (Abb. 5.29, A). Die zunehmende Bedeutung einer biogenen PCE-Reduktion wurde durch erhöhte TCE-Konzentrationen belegt. Die Abbaugeschwindigkeit am Ende dieser Entwicklung war trotz der wesentlich geringeren verfügbaren Eisenoberfläche mit der von Säule G vergleichbar. Im Unterschied zu den Beobachtungen in Säule G führte der Stopp der Vitaminzufuhr (Tag 159) zu einer Verringerung der PCE-Reduktion in Säule K. Dies kann mit einem größeren Anteil der biogenen Reduktion am PCE-Abbau in Säule K in Verbindung gebracht werden, so dass bei Beendigung der Vitaminzufuhr und beginnender Desorption sowie dem Austrag von Vitamin B_{12} dementsprechend ein deutlicherer Effekt aufträte.

Für Säule L wurde in der zweiten Versuchshälfte ebenfalls eine schrittweise Steigerung der PCE-Reduktion nachgewiesen (Abb. 5.29, B). Im Vergleich zu Säule K wurden dabei höhere Abbauraten erzielt, zudem deuten die Profilverläufe einen schnelleren PCE-Abbau auch in hinteren Bereichen der reaktiven Zone an. Weiterhin lässt die Entwicklung in Säule L auf einen zunehmenden mikrobiologischen Anteil am PCE-Abbau schließen. Diese Vermutung wird durch die zeitliche Entwicklung der TCE- (Abb. 50 im Anhang A.II) und c-DCE-Profile (Abb. 51 im Anhang A.II) unterstützt.

Es ist anzunehmen, dass der c-DCE-Abbau auf rein abiotischem Weg erfolgte. Dies bot die Gelegenheit den Abbau von c-DCE in Säule H und L zu vergleichen. Für die letzten drei Messtage wurden für jeweils vergleichbare Aufenthaltszeiten $k_{obs,c\text{-}DCE}$-Werte durch Anpassung eines Modells erster Ordnung berechnet. Der Mittelwert für Säule H lag bei 0,24 1/h, der für Säule L bei 0,15 1/h. Auch ohne Normierung auf die theoretisch verfügbare reaktive Eisenoberfläche, die in Säule L nur 1/5 des Wertes von Säule H betrug, weisen die Werte darauf hin, dass für den c-DCE-Abbau eine direkt proportionale Abhängigkeit der Abbaugeschwindigkeit von der verfügbaren reaktiven Oberfläche nicht gegeben war.

Die Berechnung der in der folgenden Abbildung 5.30 dargestellten $k_{obs,PCE}$-Werte für die Säulen G und H bzw. K und L gestaltete sich schwierig, da der Einfluss von Vitamin B_{12} zu großen Abweichungen von der üblichen Form eines Abbaus erster Ordnung führte. In den Säulen mit Eisen/Kiesmischung wurde zudem am Versuchsanfang ein übermäßig langsamer Abbau im hinteren Säulenbereich beobachtet. Ein zusätzliches Problem trat mit den hohen Abbauraten in den beimpften Säulen in der zweiten Versuchshälfte auf. Trotz dieser Einschränkungen vermögen die $k_{obs,PCE}$-Werte einen groben Überblick über die zeitliche Entwicklung des PCE-Abbaus zu geben.

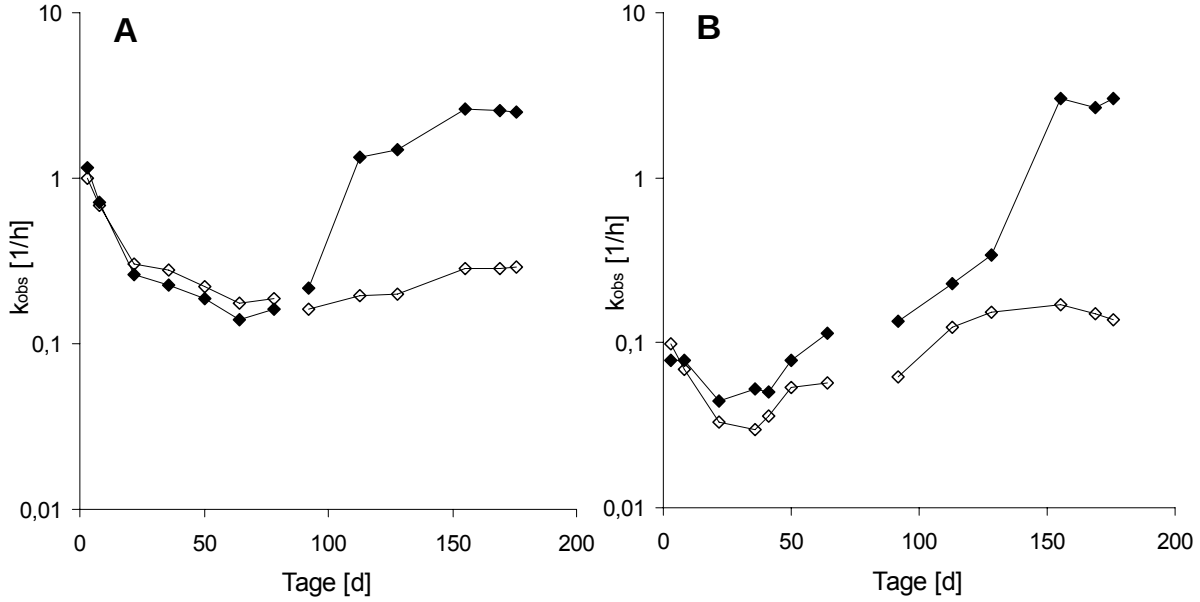


Abb. 5.30 Abbauratenkonstanten 1. Ordnung $k_{obs,PCE}$ für den PCE-Abbau in Säulenversuchen mit Medium, variierenden Vitamin B_{12}-Konzentrationen und Splittereisen (A) sowie Eisen/Kiesmischung (B) (◇, Säule G, K: abiotisch; ◆, Säule H, L: inokuliert).

Die zweifache Inokulation von Säule H führte bis Tag 78 zu keinen signifikanten Unterschieden. Im Vergleich zu den für Säule E berechneten $k_{obs,PCE}$-Werten waren die der Säulen G und H leicht erhöht. Ein Einflussfaktor kann die Vitamin B_{12}-Zufuhr gewesen sein,

allerdings zeigt Abb. 5.30 (A), dass eine zehnfach erhöhte Vitamin B_{12}-Konzentration in Säule G nur zu geringen Ratensteigerungen führte. Andere Ursachen können prinzipiell in der unterschiedlichen Vorbehandlung des Eisens sowie den im Medium zusätzlich vorhandenen Substanzen liegen. Zudem ist anzumerken, dass das eingesetzte Eisen aus einer anderen Produktionscharge stammte.

Die Erhöhung der Vitamin B_{12}-Konzentration führte in Säule K zu einer vergleichsweise größeren Steigerung von $k_{obs,PCE}$, da die PCE-Umsätze in dieser Säule niedriger lagen als in Säule G. Mit zunehmender Versuchsdauer setzten sich die $k_{obs,PCE}$-Werte der beimpften Säulen immer deutlicher von denen der abiotischen Säulen ab. Am Versuchsende lag zumindest eine Größenordnung zwischen den jeweiligen Varianten. Anhand Abb. 5.30 ist auch nachzuvollziehen, dass der mikrobiologische Einfluss in der Säule mit einer Eisen/Kiesmischung eher auftrat. Aufgrund der zuvor angeführten Probleme bei der Berechnung der $k_{obs,PCE}$-Werte ist zu berücksichtigen, dass diese nur eine grobe Abschätzung der tatsächlichen Abbauleistung liefern. Zudem traten vor allem in den Säulen mit einer Eisen/Kiesmischung als reaktiver Zone erhöhte Konzentrationen von Abbauzwischenprodukten auf, die bei einer umfassenden Bewertung der Abbauleistung berücksichtigt werden sollten.

Es lässt sich festhalten, dass der Einsatz von Nährmedium im Vergleich zur Verwendung der HCO_3^--Lösung zu einem deutlich erhöhtem mikrobiologischem Beitrag zum Schadstoffabbau führte. Dieser konnte in beiden beimpften Säulen anhand verbesserter PCE- und TCE-Reduktion sowie vermehrter c-DCE-Bildung nachgewiesen werden. Eine Abschätzung mittels der c-DCE-Konzentrationen ergab einen mikrobiologischen Anteil von mindestens 40 % bzw. 75 % am PCE-Abbau in Säule H bzw. L. Im Unterschied zu Säule F etablierte sich das Inokulum in den Säulen H bzw. K dauerhaft und nahm im Versuchsverlauf an Aktivität zu. Während sich die Besiedlung in der reinen Eisenschüttung bevorzugt auf einen Bereich vor der eigentlichen reaktiven Zone konzentrierte, zeigte sich für die Eisen/Kiesmischung eine Zunahme mikrobiologischer Aktivität auch innerhalb der eigentlichen Behandlungszone. Unter anderem kann hierfür der geringere Anstieg des pH-Wertes sowie eine geringere H_2-Verfügbarkeit vor der reaktiven Zone verantwortlich sein. Durch die Überlagerung der abiotischen PCE-Reduktion mit der biogenen Reduktion durch Vitamin B_{12} kann anhand eines Vergleiches der Ergebnisse der abiotischen Säulen G und K nicht eindeutig bestimmt werden, ob die bei der Eisen/Kiesmischung festgestellte überproportionale H_2-Entwicklung ihre Entsprechung in relativ betrachtet erhöhten PCE-Abbauraten fand. Ein Vergleich von $k_{obs,c\text{-}DCE}$-Werten zeigte allerdings ein entsprechendes Muster bezüglich dieses Schadstoffes.

5.2.3 Charakterisierung von Langzeitverhalten und mikrobiologischem Einfluss beim konkurrierenden Abbau von PCE und Nitrat

Die Säulen M und N entsprachen in Konfiguration und Betriebsweise den Säulen E und F, wurden jedoch zusätzlich mit 50 mg/l NO_3^- beschickt. Nach 59 Versuchstagen wurde Säule N mit einer denitrifizierenden Mischkultur beimpft. Die Säulen dienten primär der Beschreibung der Konkurrenz von H_2-Entwicklung, PCE- und Nitratreduktion. Desweiteren sollte die in Batchversuchen beobachtete Abnahme der Reaktivität näher untersucht werden.

5.2.3.1 H_2-Entwicklung

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Batchversuche konnte auch in Säulenversuchen mit Splittereisen bei Anwesenheit von Nitrat zunächst eine Entwicklung von Wasserstoff beobachtet werden (vgl. Abb. 5.31).

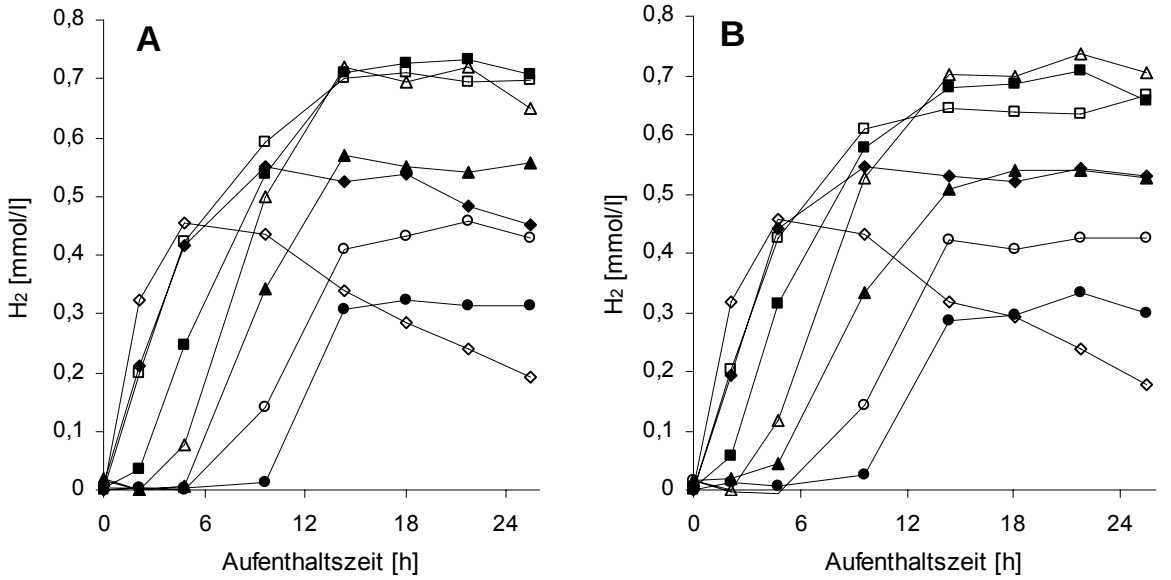


Abb. 5.31 Wässrige H_2-Konzentrationen ($H_{2,wässrig}$) in Säulen mit Splittereisen, 0,5 g/l HCO_3^-, 50 mg/l NO_3^-; Säule M: abiotisch (Teilabb. A) und Säule N: inokuliert (Teilabb. B); (◇) Tag 9; (◆) 14; (□) 36; (■) 80; (△) 113; (▲) 128; (○) 155; (●) 189.

Der Anstieg der wässrigen H_2-Konzentration erreichte allerdings nie das Ausmaß, welches in vergleichbaren Säulensystemen ohne Nitrat nachgewiesen wurde. Die Entwicklung der $H_{2,wässrig}$-Profile wies auf eine zunehmende Passivierung des Einlaufbereichs hin. Diese war schon für die ersten Messungen zu beobachten und hatte sich am Versuchsende auf 2/3 der reaktiven Zone ausgedehnt. Dieser Prozess wurde zu Versuchsbeginn von einer zonierten Steigerung der $H_{2,wässrig}$-Werte überlagert, die in dieser Form in den Säulen E und F, vermutlich aufgrund der höheren H_2-Entwicklung, nicht nachgewiesen wurde. Der Anstieg

deutet auf eine örtlich begrenzte, fortschreitende Reaktivitätszunahme durch Auflösung initialer Deckschichten hin.

Im letzten Drittel des Versuchszeitraumes wurde die H_2-Sättigungskonzentration selbst am Ende der reaktiven Schüttung nicht mehr erreicht. In guter Übereinstimmung wurden zu diesem Zeitpunkt nur noch marginale Mengen an H_2 in den Gasfangflaschen bestimmt (vgl. Abb. 5.31).

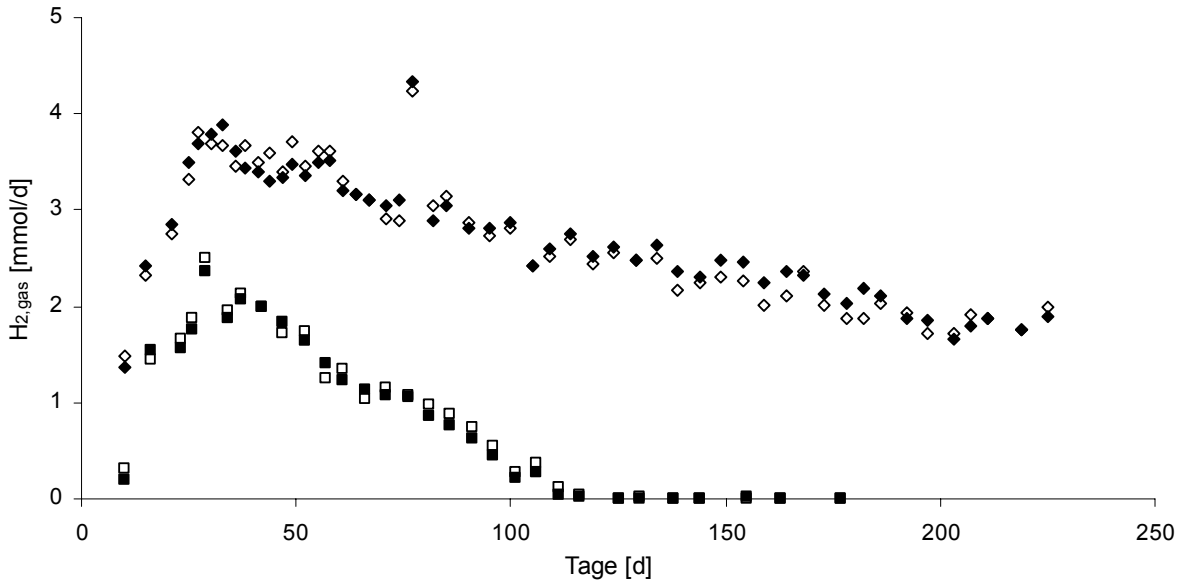


Abb. 5.31 Mittlere, in Gasfangflaschen bestimmte H_2-Mengen ($H_{2,gas}$) in Säulen mit Splittereisen, 0,5 g/l HCO_3^-, Säule E: abiotisch (◇) Säule F: inokuliert (◆); und zusätzlich 50 mg/l NO_3^-, Säule M: abiotisch (□), Säule N: inokuliert (■).

Im Unterschied zu den Ergebnissen der vertikalen Säulenversuche belegte die enge Korrelation der $H_{2,wässrig}$- und $H_{2,gas}$-Werte die Eignung der horizontalen Säulensysteme mittels der kontinuierlichen Entgasung die Betriebsbedingungen in reaktiven Wänden abzubilden. Der Vergleich der $H_{2,gas}$-Werte der Säulen E und F bzw. M und N bestätigte die in Batchversuchen beobachtete Konkurrenz von Nitratreduktion und H_2-Entwicklung. Die Zunahme der $H_{2,gas}$-Werte in der Anfangsphase des Betriebs für alle dargestellten Säulen deutete auf die bereits erwähnte Reaktivitätssteigerung hin. Das flachere Ansteigen der $H_{2,gas}$-Werte der Säulen M und N in der Anfangsphase des Versuchs sowie die sich daran anschließende stärkere Abnahme bestätigte die bei Anwesenheit von Nitrat schneller voranschreitende Passivierung. Die Beimpfung von Säule N mit der denitrifizierenden Mischkultur führte weder bei $H_{2,wässrig}$- noch $H_{2,gas}$-Werten zu signifikanten Unterschieden und lässt eine nur eingeschränkte mikrobiologische Aktivität vermuten.

5.2.3.2 Reduktion von PCE und Nitrat

In den folgenden Abbildungen 5.32 und 5.33 werden die Profile der Nitrat- und PCE-Konzentrationen der Säulen M und N dargestellt. Die Reduktion von PCE wurde in der Anfangsphase des Versuchs durch die simultan stattfindende Nitratreduktion vergleichsweise gering inhibiert. Dieses Ergebnis bestätigt die in Batchversuchen

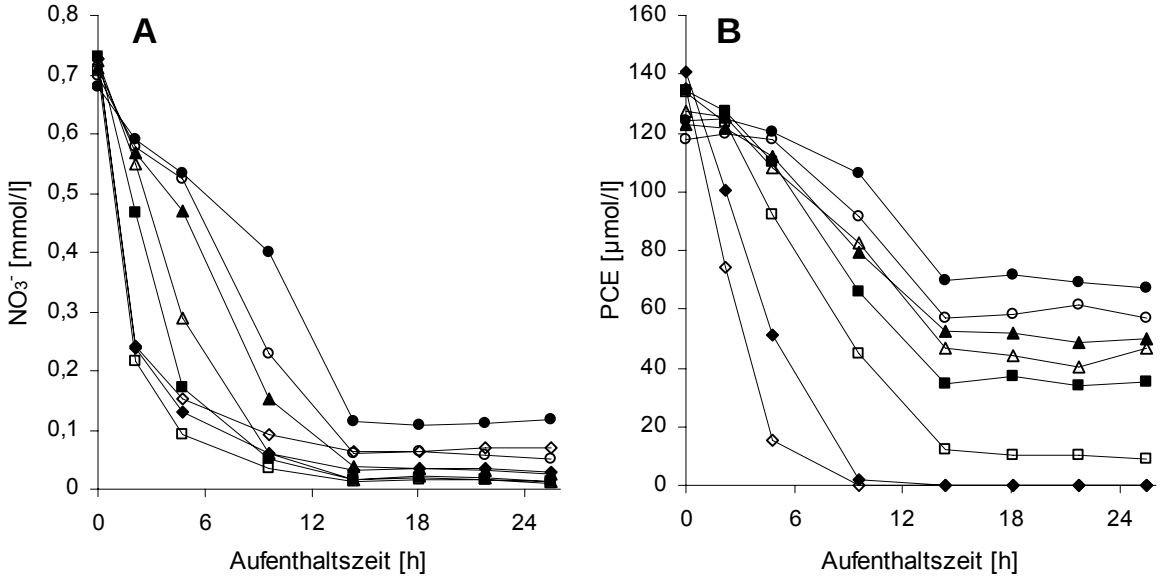


Abb. 5.32 Nitrat- (Teilabb. A) und PCE-Reduktion (Teilabb. B) in Säule M mit Splittereisen, 0,5 g/l HCO_3^-, 50 mg/l NO_3^-; abiotisch; (◇) Tag 9; (◆) 14; (□) 36; (■) 80; (△) 113; (▲) 128; (○) 155; (●) 189.

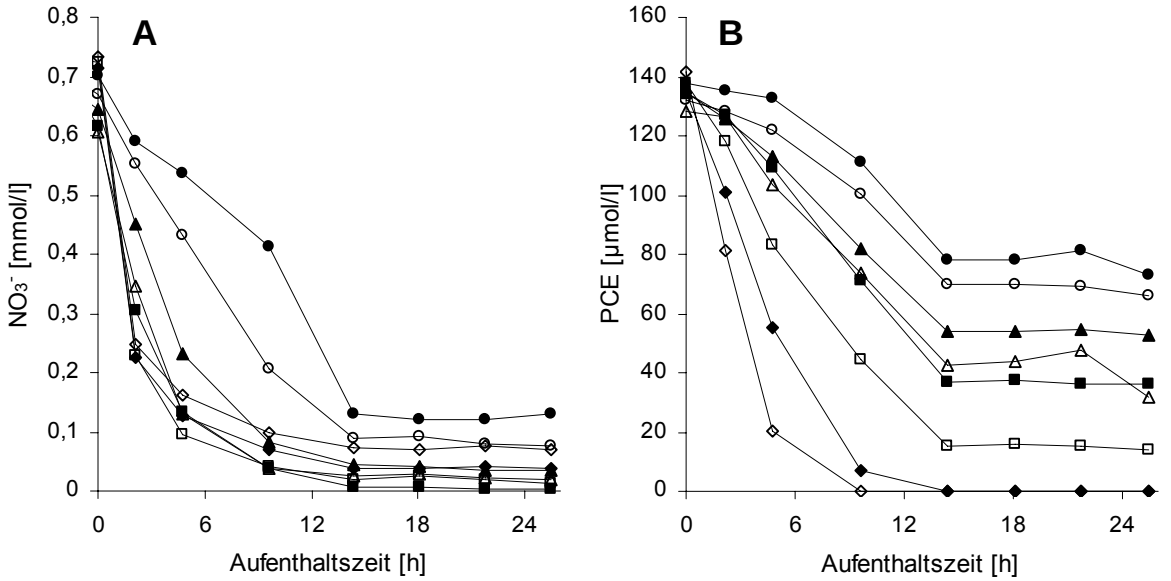


Abb. 5.33 Nitrat- (Teilabb. A) und PCE-Reduktion (Teilabb. B) in Säule N mit Splittereisen, 0,5 g/l HCO_3^-, 50 mg/l NO_3^-; inokuliert; (◇) Tag 9; (◆) 14; (□) 36; (■) 80; (△) 113; (▲) 128; (○) 155; (●) 189.

nachgewiesene signifikante Konkurrenz bei niedrigen Eisenmassen sowie die Abnahme derselben mit steigender verfügbarer reaktiver Oberfläche. Die zunächst geringere Konkurrenz in Säulenversuchen ist auf die durch das größere Verhältnis von reaktiver Oberfläche zu wässriger Phase bzw. Schadstoffmenge gegebene höhere Verfügbarkeit an reaktiven Stellen zurückzuführen. Die ersten Chloridmessungen und Chlorbilanzen belegten allerdings, dass ein nicht unerheblicher Teil der PCE-Entfernung zu Beginn auf Adsorptionsprozesse zurückging (Abb. 56 im Anhang A.II). Auch RITTER et al. [2003] beobachteten eine vorwiegend adsorptionsbedingte TCE-Entfernung in Anwesenheit von Nitrat für ein mit Millipore beschicktes Säulensystem. Im Unterschied zu den Ergebnissen von RITTER et al. [2003] belegten die Chlorbilanzen, dass die PCE-Entfernung nach spätestens einem Monat nahezu ausschließlich auf dessen Reduktion beruhte.

Mit fortschreitender Versuchsdauer wurde die PCE-Reduktion vermehrt inhibiert. Die deutlichsten Änderungen ergaben sich für den Einlaufbereich, allerdings sanken die Abbauraten ebenfalls im aktiven Bereich der Schüttung. Auch die Entwicklung der Profile von Zwischen- (TCE, Abb. 52 im Anhang A.II; c-DCE, Abb. 53 im Anhang A.II) und Endprodukten (Ethen und Ethan, Abb. 54 und 55 im Anhang A.II) bestätigte eine zunehmende Passivierung. Die im Vergleich zu Säule E verminderte Reaktivität äußerte sich zudem in relativ betrachtet höheren Konzentrationen an Zwischenprodukten sowie einem vergleichsweise hohen Anteil an Ethen als Endprodukt der Reduktionsreaktionen.

Über den gesamten Versuchszeitraum wurden für Säule M komplette N-Bilanzen (> 90 %) erzielt und somit bestätigte sich die abiotische Reduktion von Nitrat zu Ammonium (Abb. 57 im Anhang A.II). Die Entwicklung der Profile der Nitratkonzentrationen zeigte ebenfalls eine, im Vergleich zur PCE-Reduktion verzögerte, zunehmende Passivierung der reaktiven Zone. Analog zur Entwicklung der $H_{2,wässrig}$-Werte in Säule D, und im Unterschied zur PCE-Reduktion, war im Versuchszeitraum keine vollständige Inaktivierung des Einlaufbereiches hinsichtlich der Nitratreduktion zu beobachten. Inwiefern bei Anwesenheit von Nitrat eine Grundkorrosion erhalten bleibt oder eine vollständige Passivierung eintritt könnten Untersuchungen über einen längeren Versuchszeitraum klären.

Die schneller voranschreitende Passivierung ist auf die Bildung von Fe^{2+}/Fe^{3+}-Deckschichten mit hohem Oxidationsgrad und schlechten elektronenleitenden Eigenschaften zurückzuführen [RITTER 2000; SCHLICKER et al. 2000]. Die in den Säulen M und N im Vergleich zu den Säulen E und F beobachtete geringere DIC-Entfernung (Abb. 58 im Anhang A.II) belegte, dass die Bildung carbonatischer Deckschichten nicht primär für das Ausmaß des Reaktivitätsverlustes verantwortlich war. In ihrer Gesamtheit betrachtet lieferten die Ergebnisse keinen Hinweis auf eine Stabilisierung anfänglich vorhandener, passivierender Deckschichten durch Nitrat, wie von RITTER et al. [2003] beobachtet.

Die Inokulation von Säule N führte sowohl zu einem zeitweise erhöhtem Nitratabbau (vgl. Abb. 5.33, A), als auch erniedrigten Ammonium-Konzentrationen und demzufolge unvollständigen N-Bilanzen (Abb. 57 im Anhang A.II), mutmaßlich aufgrund der mikrobiologischen Bildung von N_2. Analog zu der Entwicklung in Säule F gelang es aber auch der denitrifizierenden Mischkultur nicht sich dauerhaft zu etablieren. Selbst unter optimierten Wachstumsbedingungen ist aufgrund der im Säulenbetrieb nachgewiesenen stark nachlassenden und schließlich gänzlich fehlenden H_2-Entwicklung nicht von einem nachhaltigen Einfluss hydrogenotropher Mikroorganismen auszugehen. Kombinierte Systeme zur *in situ* Sanierung von Nitratschadensfällen, wie von TILL et al. [1998] vorgeschlagen, bieten vermutlich keine signifikanten Vorteile und sind, wie auch rein abiotische Applikationen, aufgrund zu erwartender kurzer Standzeiten nicht praxisfähig.

SCHLICKER et al. [2000] berechneten für einen Säulenversuch mit vergleichbaren Nitratkonzentrationen und Fließgeschwindigkeiten sowie deionisiertem Wasser als flüssiger Phase eine Migrationsrate der Nitratpassivierungsfront von 0,77 cm/d. Eine analoge Auswertung der Ergebnisse von Säule M ergab hingegen einen Wert von 0,056 cm/d. Vor dem Hintergrund der in Systemen mit Nitrat gebildeten Eisenoxide ist die deutlich langsamere Passivierung auf den deckschichtangreifenden Effekt von HCO_3^- zurückzuführen. Eine verallgemeinernde Berechnung von Migrationsraten bzw. Standzeiten ist bei Anwesenheit von HCO_3^- dementsprechend nicht angebracht. Ebenso muss eine lineare Beziehung zwischen dem Umsatz von Kontaminanten und einem Reaktivitätsverlust, wie von SCHLICKER et al. [2000] postuliert, zumindest für realitätsnahe geochemische Randbedingungen in Frage gestellt werden. Auf Basis des derzeitigen Wissensstandes ist eine modellhafte, extrapolationsfähige Beschreibung der Ausbreitung von Passivierungsfronten in reaktiven Systemen mit Fe(0), Nitrat und C(IV)-Spezies nicht umzusetzen. Vielmehr gelten die schon für die Passivierung durch HCO_3^- dargestellten Erläuterungen auch für Systeme mit Nitrat, in denen zusätzlich der passivierende Einfluss von Nitrat berücksichtigt werden müsste.

Bei der Beurteilung der in Abb. 5.34. gezeigten $k_{obs,PCE}$- bzw. $k_{obs,Nitrat}$-Werte ist zu berücksichtigen, dass die Schadstoffprofile der Säulen M und N durch den Einfluss der Passivierung nur unzureichend mit einem Abbau erster Ordnung beschrieben werden konnten. Wie Abb. 5.34 zu entnehmen ist, stiegen die $k_{obs,Nitrat}$-Werte zu Versuchsbeginn leicht an und folgten somit der Entwicklung der $H_{2,gas}$-Werte. Diese Korrelation kann, ebenso wie die anschließend beobachtete synchrone Abnahme von $k_{obs,Nitrat}$ und $H_{2,wässrig}$, als weiteres Indiz für eine Beteiligung von H_{ads} am Nitratabbau bewertet werden. Die $k_{obs,PCE}$ der Säulen M und N lagen zu Versuchsbeginn etwas höher als in den Vergleichssäulen ohne Nitrat, was zumindest zum Teil durch die höhere PCE-Einlaufkonzentration in letzteren in

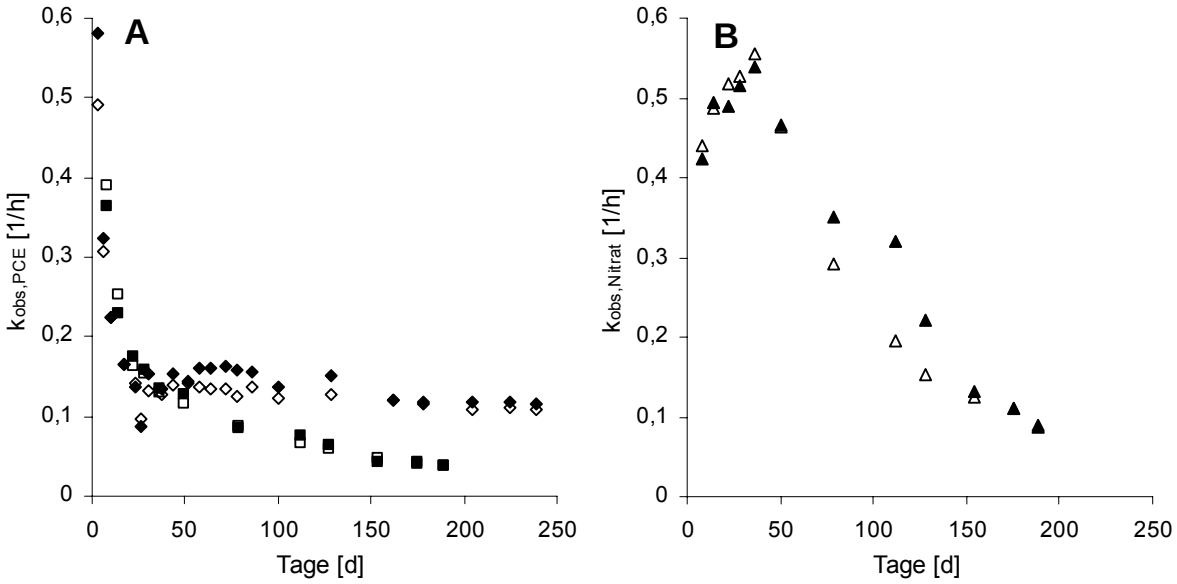


Abb. 5.34 $k_{obs,PCE}$ für Säulen E (◇); F (◆); M (□); und N (■) (Teilabb. A); $k_{obs,Nitrat}$ für Säulen M (△) und N (▲) (Teilabb. B).

Verbindung mit Adsorptionsvorgängen verursacht wurde. Ab Versuchstag 50 konnte, selbst bei Verwendung des einfachen Abbaumodells erster Ordnung, eine zunehmende, relative Verschlechterung der PCE-Reduktion nachgewiesen werden. Die $k_{obs,Nitrat}$ lagen im gesamten Versuchszeitraum über den $k_{obs,PCE}$, nahmen im gleichen Zeitraum aber deutlicher ab. Mit fortschreitender Versuchszeit und damit Abnahme reaktiver Stellen entsprachen die in Säulenversuchen festgestellten Abbaumuster zusehends den in Batchversuchen erzielten Ergebnissen. Bei starker Passivierung im Einlaufbereich wurde Nitrat bevorzugt abgebaut und weder eine H_2-Entwicklung noch eine PCE-Reduktion festgestellt. SCHLICKER et al. [2000] beobachteten gleich große Migrationsraten für Nitrat und TCE. Ein Vergleich der Abbauprofile von Nitrat und PCE in Säule M (z.B. Tag 80 und 113, vgl. Abb. 5.32) weist hingegen auf eine stärkere Beeinträchtigung der PCE-Reduktion hin. Dies kann auf eine größere Beteiligung von H_{ads} an der Reduktion von TCE hindeuten [WANG & FARRELL 2003]. Die bei der Nitratreduktion gebildeten Deckschichten würden dementsprechend tendenziell stärker für den Abbau von PCE geeignete reaktive Stellen denn solche an denen H_2 entwickelt wird passivieren. Vor dem Hintergrund der erzielten Ergebnisse ist der Einsatz von Nitrat als reaktivem Tracer um den Passivierungszustand zu charakterisieren, wie von PARBS et al. [2003] vorgeschlagen, als kritisch anzusehen. Von einer eindeutig positiven Korrelation ist nur in vollständig passivierten Systemen auszugehen. Ein signifikanter Nitratabbau lässt hingegen nicht zwingend auf eine noch in ausreichendem Maße vorliegende Reaktivität bezüglich der PCE-Reduktion schließen. Zudem ist es vor dem Hintergrund der noch nicht grundsätzlich geklärten Reaktionsmechanismen nicht angemessen eine für einen spezifischen Schadstoff festgestellte Korrelation auf andere Schadstoffe auszuweiten.

5.2.4 Zentrale Ergebnisse der horizontalen Säulenversuche

Im Folgenden werden die zentralen Erkenntnisse, die sich aus den Ergebnissen der horizontal beschickten Säulenversuche ableiten lassen, zusammenfassend dargestellt.

- Die Variation der HCO_3^--Konzentration belegte, in Verbindung mit den Ergebnissen der vertikalen Säulenversuche, den nicht direkt proportionalen Einfluss auf die H_2-Bildung, die Gesamtkorrosion und das Ausmaß der Präzipitatbildung (vgl. auch Abschnitt 5.3). Eine Berechnung von Korrosionsraten für andere HCO_3^--Konzentrationen oder reale Grundwässer ist auf der Grundlage der derzeitigen Datenbasis nicht angezeigt. Der LCKW-Abbau wurde für die untersuchte Eisensorte in geringem Ausmaß beeinflusst.
- Der Einsatz von Eisen/Kiesmischungen wies auf einen nicht direkt proportionalen Zusammenhang von verfügbarer reaktiver Oberfläche und H_2-Entwicklung hin (vgl. auch Abschnitt 5.3). Für PCE kann eine analoge Beziehung, aufgrund des Einsatzes von Vitamin B_{12} in den Säulensystemen, nicht mit Sicherheit belegt werden. Die Ergebnisse des c-DCE-Abbaus deuten allerdings auf einen derartigen Zusammenhang hin. Daher könnten Schüttungen mit geringen Eisenanteilen eine kostengünstige Alternative zu den reinen Eisenschüttungen darstellen.
- Unter ungünstigen Randbedingungen konnte nur ein zeitlich begrenzter Schadstoffabbau durch eine dechlorierende sowie eine denitrifizierende Mischkultur nachgewiesen werden. Mit Einsatz eines Nährmediums ließ sich der mikrobiologische LCKW-Abbau, vor allem in Eisen/Kiesmischungen, erheblich steigern. Eine günstige Beeinflussung der Hydraulik in reaktiven Systemen durch H_2-Nutzung sowie eine Beeinträchtigung durch Biomassenproduktion sind für die untersuchten Mikroorganismengruppen unwahrscheinlich.
- Der Abbau von Nitrat führte zur vergleichsweise schnellen Ausbildung einer passivierten Zone. Daher stellen hohe Nitratkonzentrationen für die Sanierung von LCKW-Kontaminationen einen zu berücksichtigenden Faktor dar. Mit zunehmender Versuchsdauer unterdrückte die Nitratreduktion die H_2-Entwicklung und die PCE-Reduktion und dominierte die Korrosionsprozesse. Trotz hoher Korrosionseffizienz ist eine Anwendung von Fe(0) zur Sanierung von Nitratschadensfällen auch aufgrund der Bildung von Ammonium nicht sinnvoll.
- Mit den horizontal beschickten Säulen und der separaten Erfassung der entstehenden Gasphasen konnte eine Methodik entwickelt werden, die es ermöglichte das Verhalten reaktiver Systeme, vor allem vor dem Hintergrund einer signifikanten H_2-Entwicklung, praxisnah zu beschreiben. Eine zonierte Gaserfassung kann darüber hinaus weitergehende Erkenntnisse für die Beurteilung der Langzeitstabilität reaktiver Systeme mit Fe(0) liefern.

5.3 Elektronenbilanzen, Korrosionseffizienz und Deckschichtbildung

In den folgenden Abbildungen sind für ausgewählte Messungen die in den Säulen jeweils in die H_2-Entwicklung bzw. den Schadstoffabbau geflossenen Elektronenäquivalente dargestellt. Falls größere Mengen an Zwischenprodukten am Säulenauslauf vorlagen, wurde dies entsprechend berücksichtigt.

Abb. 5.35 verdeutlicht den maßgeblichen Einfluss von HCO_3^- auf die insgesamt übertragenen Elektronen bzw. die Gesamtkorrosion. Ebenfalls wird das Ausmaß der Passivierung in den Säulen B und D, sowie im Unterschied dazu eine sogar leicht ansteigende Gesamtkorrosion in den Säulen A und C ersichtlich. Unabhängig von der Gesamtkorrosion flossen in den Säulen C und D vergleichbare Mengen an Elektronen in die PCE-Reduktion. In Säule B hingegen wurde im Vergleich zu Säule A zwischenzeitlich mehr PCE umgesetzt. Hinsichtlich des Einflusses von HCO_3^- bestanden somit signifikante Unterschiede zwischen den beiden Eisensorten, die wie bereits erwähnt auf unterschiedliche Eigenschaften der anfangs vorhandenen Deckschichten zurückzuführen sind.

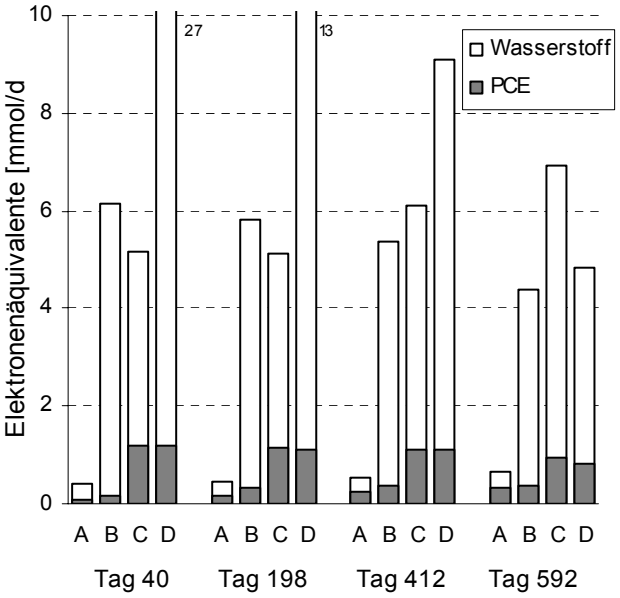


Abb. 5.35 Elektronenbilanzen der Säulen A-D, Tag 40: Säule A_2-D_2.

Abb. 5.35 macht deutlich, dass es sich bei der H_2-Entwicklung nicht um einen zeitlich begrenzten Prozess handelte, sondern dass dieser über den gesamten Versuchszeitraum den Hauptanteil zur Gesamtkorrosion beitrug. Zur Analyse der Elektronenbilanzen muss angemerkt werden, dass konzeptionsbedingt der Anteil der in den Schadstoffabbau geflossenen Elektronen, im Gegensatz zu dem der die H_2-Entwicklung widerspiegelt, keine maximalen Werte darstellt. So wurde PCE in der Regel innerhalb der reaktiven Schüttung komplett abgebaut und theoretisch hätten dementsprechend mehr Elektronen übertragen werden können. Weiterhin würden sich bei höheren Einlaufkonzentrationen größere Mengen an übertragenen Elektronenäquivalenten ergeben. Schließlich erfassen die PCE-Werte nicht die zeitliche Entwicklung der Abbauprofile bzw. den Fortschritt der Passivierung.

Definiert man den Anteil der zum Schadstoffabbau verwendeten Elektronenäquivalente an der Gesamtmenge aller freigesetzten Elektronenäquivalente als Korrosionseffizienz, so lassen sich diesbezüglich deutliche Unterschiede zwischen den Säulen A-D feststellen. Die

mit Abstand höchsten Korrosionseffizienzen wurden in Säule A gefunden. Sie betrugen am Versuchsende 50 % (Abb. 59 im Anhang A.II). Für die anderen Säulen lag die Korrosionseffizienz in einem Bereich von 10–20 %, mit jeweils unterschiedlichen Trends in der zeitlichen Entwicklung. Der Einsatz von HCO_3^- führte bei beiden Eisensorten, in ausgeprägterer Form für Kugeleisen, trotz der Steigerung des Schadstoffabbaus zu einer drastischen Verschlechterung der Korrosionseffizienz. Die im Versuchsverlauf in den Säulen B und D beobachtete Zunahme des Anteils an Elektronen die in den Schadstoffabbau flossen stellt nur eine Zwischenbilanz dar. Bei einem weiteren Säulenbetrieb wäre die Ausdehnung der Passivierungsfront bis zum Ende der reaktiven Zone zu erwarten, mit entsprechenden Auswirkungen auf Elektronenbilanz und Korrosionseffizienz. Aus Sicht der praktischen Anwendung sind diese Ergebnisse von Bedeutung, da niedrige Korrosionseffizienzen über die Präzipitatbildung auf kurze umsatzbasierte Standzeiten schließen lassen.

In der folgenden Abbildung werden die Elektronenbilanzen der horizontalen Säulenversuche zusammenfassend für ausgewählte Versuchstage dargestellt.

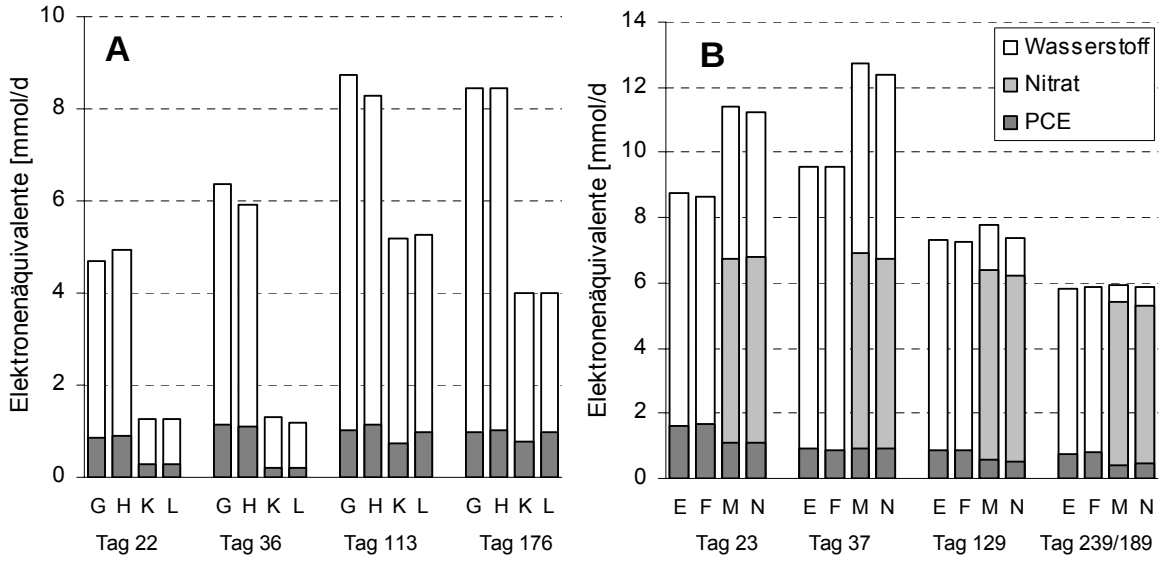


Abb. 5.36 Elektronenbilanzen der Säulen zur Optimierung des mikrobiologischen PCE-Abbaus (G-H), (Teilabb. A); sowie zur Untersuchung des Einflusses von HCO_3^- (E, F) und Nitrat (M, N) (Teilabb. B).

Die in den Säulen G bis L beobachtete anfänglich niedrige Gesamtkorrosion sowie die untypische nur langsame Steigerung über einen Zeitraum von zumindest 100 Tagen kann auf die summarische Wirkung verschiedener Einflussfaktoren, wie z.B. eine veränderte Vorbehandlung des eingesetzten Eisens und die kurzzeitige Beschickung der Säulen mit Kaliumdihydrogenphosphat zurückgeführt werden. Die maximale Gesamtkorrosion der Säulen G und H war hingegen mit der der Säulen E und F vergleichbar. Bei in etwa gleich

großen Anteilen von auf PCE übertragenen Elektronenäquivalenten wurden in Säulen mit einer Eisen/Kiesmischung (K, L) bei geringerer H_2-Entwicklung wesentlich höhere Korrosionseffizienzen erzielt (vgl. auch Abb. 60 im Anhang A.II). Ein Vergleich der Gesamtkorrosion der Säulen G-L zeigt die nicht direkt proportionale Abhängigkeit von der eingesetzten Eisenmasse. Eine signifikante Verringerung der entwickelten H_2-Mengen wurde in keiner der beimpften Säulen trotz der teilweise nachgewiesenen hohen mikrobiologischen Aktivität beobachtet.

Ein Vergleich der Bilanzen der in Abb. 5.36, B dargestellten Säulen für die Tage 23 bzw. 37 zeigt den auch für Splittereisen beobachteten initialen Anstieg der Gesamtkorrosion sowie die adsorptionsbedingte Überschätzung der PCE-Reduktion. Das Größenverhältnis der maximalen Gesamtkorrosion in den Säulen C, D, E und F verdeutlicht die schon diskutierte nichtlineare Abhängigkeit von Eisenmasse und HCO_3^--Konzentration. Im Unterschied zu den Ergebnissen der Batchversuche wurde in Säulen mit Nitrat (M und N) zwar eine geringere H_2-Entwicklung nachgewiesen, die Gesamtsumme übertragener Elektronen war allerdings zunächst höher als in den Vergleichssäulen E und F. Neben den unterschiedlichen Versuchsbedingungen, speziell dem Verhältnis von reaktiver Oberfläche zu wässriger Lösung bzw. Schadstofffracht, kann die Erhöhung zum Teil durch die weitergehende Oxidation von zunächst gebildeten Fe^{2+}/Fe^{3+}-Mischoxiden (z.B. Magnetit) durch Nitrat bedingt worden sein. Mit zunehmender Versuchsdauer ist der bevorzugte Abzug von Elektronenäquivalenten aus der H_2-Produktion und der PCE-Reduktion zugunsten eines nahezu unveränderten Nitratabbaus erkennbar. Die schon zu Beginn deutlich höhere Korrosionseffizienz stieg somit mit zunehmender Versuchdauer weiter an, am Versuchsende wurden 85 % der freigesetzten Elektronenäquivalente auf PCE und Nitrat übertragen (Abb. 61 im Anhang A.II). Ein Vergleich der zeitlichen Entwicklung der Säulen E und F bzw. M und N verdeutlicht die schnellere Passivierung der letzteren.

Anhand der H_2-Entwicklung sowie der PCE- und Nitratreduktion kann eine Abschätzung der über den jeweiligen Versuchszeitraum gebildeten Präzipitatmengen erfolgen (vgl. Tabelle 2). Erhöhte Konzentrationen an gelöstem Eisen wurden nur in den Säulen A und C beobachtet und entsprechend bei der Bilanzierung berücksichtigt. Für die Veränderung der Porosität wurde die Auflösung von Fe(0) einbezogen, die gebildeten Sideritmengen basieren auf DIC-Messungen. Die Ergebnisse der jeweiligen beimpften Säulen werden nicht dargestellt, da keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden konnten. Für die mit Millipore betriebenen Säulen wurden $Fe(OH)_2$ oder Fe_3O_4, deren Bildung unter vergleichbaren Versuchsbedingungen nachgewiesen wurde [ODZIEMKOWSKI et al. 1998; RITTER et al. 2002], als Präzipitate angenommen. Bei Anwesenheit von HCO_3^- bzw. CO_3^{2-} wurde Siderit als

Tabelle 2: Präzipitatbildung in Säulenversuchen

	A	B	C	D	E	M
Summe e^- [mol]	0,29	4,09	4,63	9,46	1,86	1,71
$FeCO_3$ [ml]	---	27,15	---	62,47	12,18	7,49
$Fe(OH)_2$ [ml] [a]	3,83	29,39	60,61	68,41	13,50	15,75
Fe_3O_4 [ml] [a]	1,61	12,36	25,49	28,77	5,68	6,62
Summe Präzipitate [ml] [b]	3,83	56,54	60,61	130,88	25,68	23,24
	1,61	39,51	25,49	91,24	17,86	14,11
Endporosität [b]	39,3	38	47,2	44,9	47,7	50,5
	39,4	38,8	48,9	46,7	48,4	51,3
Porositätsverlust [%] [b]	0,33	4,78	4,14	8,97	3,28	2,79
	0,06	2,77	0,71	5,17	1,88	1,25

[a] Die Volumenberechnung erfolgte unter der Annahme der exklusiven Bildung von $Fe(OH)_2$ oder Fe_3O_4.

[b] Die erste Zeile basiert auf $Fe(OH)_2$-Bildung, die zweite auf Fe_3O_4-Bildung.

primäre carbonatische Festphase verwendet, von dessen Bildung ebenfalls in der Literatur berichtet wird [GU et al. 1999; MACKENZIE et al. 1999; WILKIN et al. 2002]. Alternativ können Anteile auch als „Green rust“ (geschichtete Fe^{2+}/Fe^{3+}-(hydr)oxide gemischter Zusammensetzung) festgelegt worden sein. Eine dominante Bildung dieser Phase, wie von VIKESLAND et al. [2003] propagiert, ist für die hier diskutierten Versuche aufgrund von Massenbilanzen aber auszuschließen. Zudem konnte eine zeitlich fortschreitende grau-weißliche Präzipitatfront beobachtet werden die auf eine Bildung von Siderit hinweist. Neben $Fe(OH)_2$ und Fe_3O_4 wurden in anderen Untersuchungen weitere Fe^{2+}/Fe^{3+}-Misch(hydr)oxide oder auch Fe^{3+}-Oxide beobachtet [z.B. POWELL et al. 1995; PHILLIPS et al. 2000; MAYER et al. 2001] die hinsichtlich der Porositätsverminderung, wie eigene Berechnungen zeigten, allerdings zu nur gering unterschiedlichen Ergebnissen führten.

In der mit Millipore beschickten Säule A ergab sich ein äußerst geringer Porositätsverlust durch Präzipitatbildung. In Verbindung mit der sich durch geochemische Gleichgewichts-berechnungen ergebenden Dominanz von Magnetit erklärt sich so die gute Langzeitstabilität dieses Systems. Die Steigerung von $k_{obs,PCE}$ deutet auf eine Umwandlung der anfänglich vorhandenen, den Schadstoffabbau stark einschränkenden Deckschichten, z.B. durch Autoreduktion von Fe_2O_3, hin. Dieser Prozess verlief allerdings wesentlich langsamer als von RITTER et al. [2002] beobachtet. Die für Säule C berechneten Präzipitatmengen entsprechen Porositätsverlusten die um eine Größenordnung höher liegen als in Säule A. Dennoch nahm die Gesamtkorrosion im Versuchsverlauf leicht zu und die $k_{obs,PCE}$-Werte stabilisierten sich nach anfänglichem leichtem Rückgang. Die potenzielle Abnahme der durchschnittlichen Aufenthaltszeit durch Verringerung des Porenvolumens hatte somit einen untergeordneten

Effekt und die gebildeten Deckschichten ebenfalls keine signifikant inhibierende Wirkung, auch wenn die $H_{2,wässrig}$-Werte im Einlaufbereich gegen Versuchsende leicht sanken (vgl. Abschnitt 5.1.1). In Säule B wurden vergleichbare Mengen an Präzipitaten gebildet wie in Säule C, die bei geringerer Porosität leicht erhöhte Verluste ergaben. Der maßgebliche Einfluss der Präzipitate auf die Entwicklung der H_2-Produktion und den Schadstoffabbau ist aber in ihren passivierenden Eigenschaften und nicht ihrer absoluten Menge zu sehen. So korrespondierten auch die für die $H_{2,wässrig}$- bzw. $k_{obs,PCE}$-Werte beobachteten Entwicklungen mit der über die Versuchsdauer nachgewiesenen Verlagerung der DIC-Entfernung vom Einlaufbereich in die reaktive Zone. Der zeitliche Verlauf der DIC-Profile und der H_2-Entwicklung lassen darauf schließen, dass über den gesamten Versuchszeitraum ein relativ konstantes Verhältnis (ca. 50 % bezogen auf den Anteil an Fe) von carbonatischen und nicht-carbonatischen Präzipitaten vorlag.

Für Säule D wurde die höchste Gesamtkorrosion und dementsprechend Präzipitatbildung festgestellt. Im Unterschied zu Säule B nahm diese im Versuchszeitraum drastisch ab (vgl. Abbildung 5.35). Vor allem zu Versuchsbeginn schlug sich die hohe Gesamtkorrosion in der bevorzugten Bildung von nicht-carbonatischen Präzipitaten nieder, die im Vergleich zu den Ergebnissen von Säule C zu keiner signifikanten Abnahme der $k_{obs,PCE}$-Werte führten sondern primär mit einer Verminderung der H_2-Entwicklung einhergingen. Mit zunehmender Versuchsdauer nahm vor allem die Bildung nicht-carbonatischer Deckschichten ab, so dass am Versuchsende der Großteil des gelösten Eisens zur DIC-Entfernung beitrug. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Säule B wurde auch für Säule D ein zeitlicher Zusammenhang des Fortschreitens der Passivierungsfronten von $H_{2,wässrig}$- und $k_{obs,PCE}$-Werten sowie DIC-Profilen nachgewiesen. Dass trotz der in Säule D gebildeten größeren absoluten Mengen an carbonatischen Deckschichtanteilen eine im Vergleich zu Säule B zwischenzeitlich langsamere und gegen Versuchsende ähnliche zeitliche Entwicklung der Abnahme der $k_{obs,PCE}$-Werte beobachtet wurde, deutet darauf hin, dass eisentypische Charakteristika wie die spezifische Oberfläche ebenfalls einen Einfluss auf das Passivierungsverhalten hatten. Das Ausmaß der Porenvolumenabnahme steht hingegen in keinem auf einen bedeutsamen Einfluss hinweisenden Verhältnis zur Entwicklung der Passivierung, speziell unter Berücksichtigung der in Säule D mit der Zeit stark abnehmenden Präzipitatbildung. Ein Vergleich der in Säule E gebildeten Präzipitate mit den für einen vergleichbaren Zeitraum in Säule D berechneten Mengen (30 ml $FeCO_3$, 38 ml $Fe(OH)_2$ in 240 Tagen) zeigt, dass absolut betrachtet weniger HCO_3^- festgelegt wurde, allerdings nicht in Form einer direkt proportionalen Abhängigkeit. So war der relative Anteil carbonatischer Deckschichtanteile in Säule E höher. In Übereinstimmung mit einer Passivierung durch carbonatische Deckschichtanteile war in Säule D zu diesem Zeitpunkt ein größerer Reaktivitätsverlust feststellbar als in Säule E. Anhand der ähnlichen Präzipitatmengen in den

Säulen E und M wird deutlich, dass der signifikante Reaktivitätsverlust in Säulen mit Nitrat primär auf die Art der gebildeten Deckschichten und nicht deren Menge zurückzuführen ist. RITTER [2000] und RITTER et al. [2003] belegten für mit Millipore und Nitrat beschickte Säulen die Stabilität bzw. Bildung von oxidischen Deckschichten (γ–Fe_2O_3, Maghemit; α–Fe_2O_3, Hämatit; α–FeOOH, Goethit) mit schlechten elektronenleitenden Eigenschaften. Die Modellierung von Daten aus Batchversuchen mit Nitrat mittels eines geochemischen Gleichgewichtsmodells bestätigte einen entsprechenden Prozess. Eine Berechnung des Präzipitatvolumens mit Fe_2O_3 führte nicht zu wesentlich anderen Ergebnissen. Die vergleichsweise geringere DIC-Entfernung stimmt mit der Bildung von Fe_2O_3 und dem unter diesen Bedingungen kleinerem Prädominanzbereich von Siderit überein.

Für die Beurteilung der Präzipitatbildung und deren Einfluss auf die Leistungscharakteristik sind einige Faktoren zu berücksichtigen. Die berechneten Porositätsverluste stellen die Untergrenze dar die durch die Präzipitatbildung auftrat. So hätten Verluste bei der H_2-Erfassung Minderbefunde zur Folge. Weiterhin kann die Berechnung der Präzipitatvolumina anhand der Dichte der reinen Mineralphasen aufgrund einer geringeren Lagerungsdichte der Präzipitate deren Volumen unterschätzen. Diese Einschränkungen haben allerdings keine wesentliche Auswirkung auf die Ergebnisse des Vergleichs der Säulen untereinander. Die räumliche Inhomogenität der Verteilung der Präzipitate in den Säulen B und D impliziert vor allem zu Versuchsbeginn höhere Porositätsverluste im Anfangsbereich der reaktiven Schüttung. Im Hinblick auf eine absolute Abnahme des Porenvolumens ist die Bildung und der Einschluss von Gasblasen zu berücksichtigen. Wie die Ergebnisse zeigten, kann sowohl eine starke Abnahme der H_2-Entwicklung (Säule D) als auch relative Konstanz derselben auftreten (Säule B), die sich dementsprechend unterschiedlich auswirken kann.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass für die unterschiedlichen Versuchsbedingungen eine große Bandbreite an Gesamtkorrosionsraten festgestellt wurde. Der Einsatz von HCO_3^- wirkte sich vor allem auf den Anteil der zur H_2-Entwicklung verwendeten Elektronenäquivalente aus, ohne eine direkt proportionale Abhängigkeit von der HCO_3^--Konzentration erkennen zu lassen, und führte dementsprechend zu einer Verschlechterung der Korrosionseffizienz. Diese lag für Systeme die grundwassertypische Bedingungen widerspiegelten im Bereich von 10–20 % für die PCE-Reduktion, wohingegen Nitrat mit einer deutlich höheren Effizienz reduziert wurde. Porositätsverluste hatten einen nur untergeordneten Einfluss auf die Leistungsfähigkeit der untersuchten Säulensysteme. Auch der reine Materialverlust an elementarem Eisen (maximal 4 % Fe(0) in Säule D) hatte wahrscheinlich keinen Anteil am Reaktivitätsverlust. Vielmehr stimmen die beobachteten zeitlichen Muster des Schadstoffabbaus mit der Entwicklung carbonatischer Deckschichtanteile überein.

6 Geochemische Modellierung

Für eine weitergehende Analyse der Versuchsergebnisse wurde das frei erhältliche Modellprogramm PHREEQC-2 [PARKHURST 1995] in der Version 2.4 eingesetzt. Auf der Basis thermodynamischer Daten können damit unter Berücksichtigung verschiedener Prozesse wie Redoxreaktionen und Präzipitatbildung Gleichgewichtszustände in Lösungen berechnet werden. Dies ermöglicht z.B. qualitative Aussagen über die bei einer gegebenen Grundwasserbeschaffenheit zu erwartenden Mineralphasen bei Passage durch einen Fe(0)-Reaktor [GAVASKAR et al. 2002]. Eine Einschränkung der Anwendbarkeit ist durch die Annahme von Gleichgewichtszuständen gegeben, so dass kinetische Effekte und metastabile Ungleichgewichte prinzipiell nicht modelliert werden können.

In dieser Arbeit wurden Gleichgewichtszustände für die schrittweise Auflösung bzw. Korrosion inkrementeller Eisenmengen modelliert. Dieser Vorgehensweise liegt die Annahme zugrunde, dass die Eisenkorrosion im Vergleich zu anderen beteiligten Prozessen langsam abläuft. Grundsätzlich unterstützen z.B. die Verläufe der H_2-Entwickung diese Annahme. Alle relevanten homogenen Reaktionen besitzen vergleichsweise schnelle Reaktionskinetiken und sollten im Gleichgewicht vorliegen, wohingegen dies für die Ausfällung mineralischer Phasen nicht uneingeschränkt gilt. Ebenso verdeutlicht die Kinetik der PCE-Reduktion, dass diese ebenfalls schrittweise berücksichtigt werden muss.

Um die angesprochenen Berechnungen durchführen zu können, wurde die mit PHREEQC-2 ausgelieferte thermodynamische Datenbank mit den Gleichgewichtsreaktionen und -konstanten des Eisenkorrosionssystems (Fe(0), $Fe(OH)_2$, Fe_2O_3, Fe_3O_4 etc.) und der chlorierten Ethene erweitert. Methan wurde aus dem Datensatz entfernt, da ansonsten beim Vorhandensein von C(IV)-Spezies unplausible Ergebnisse errechnet werden. Sämtliche Berechnungen wurden für Standardbedingungen durchgeführt.

Der Fortschritt der Korrosionsreaktionen in Fe(0)-Systemen und die Bildung von Mineralphasen wurde vereinzelt bereits modelliert [MORRISON et al. 2002]. Ablaufwerte von Säulensystemen für Parameter wie den pH-Wert und Ionenkonzentrationen können dann theoretisch herangezogen werden um Rückschlüsse auf den Fortschritt der Korrosion zu ziehen und z.B. Bilanzen für den Verbrauch an Fe(0) oder die Ausfällung von Präzipitaten aufzustellen [MORRISON et al. 2001]. Dieses Konzept wurde auch eingesetzt um die Entwicklung der chemischen Parameter und die Plausibilität von Bildungspfaden von Fe-Mineralphasen in Abhängigkeit spezifischer Grundwasserzusammensetzungen zu überprüfen [YABUSAKI et al. 2001; WILKIN et al. 2002].

Im Unterschied zu den bisherigen Modellierungsansätzen ermöglicht die Erfassung der H_2-Entwicklung bei den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen nicht nur eine punktuelle Bewertung der korrosionschemischen Parameter, sondern die schrittweise Modellierung der Entwicklung über den gesamten Versuchszeitraum. Die Berechnungen basieren dabei auf dem Umstand dass H_2-Entwicklung und PCE-Abbau das Ausmaß der Eisenkorrosion widerspiegeln. Somit können für jede Messung definierte Mengen an elementarem Eisen als Eingabeparameter im Modell verwendet werden und der entsprechende Gleichgewichtszustand berechnet und mit den experimentellen Daten verglichen werden.

6.1 Modellierung des Milliporesystems

Auf Basis der H_2-Messdaten wurden mit dem Modell für die jeweiligen Messtage unter der Annahme einer Gleichgewichtseinstellung $Fe(0)/Fe_3O_4$ die korrespondierenden pH-Werte errechnet. In Ansätzen mit PCE wurden die entsprechenden Umsätze ebenfalls als Eingabeparameter verwendet. Abbildung 6.1 zeigt die Gegenüberstellung von modellierten und gemessenen pH-Werten für die Ansätze mit den jeweils höchsten Eisenmengen der Versuchsserien mit dem Milliporsystem.

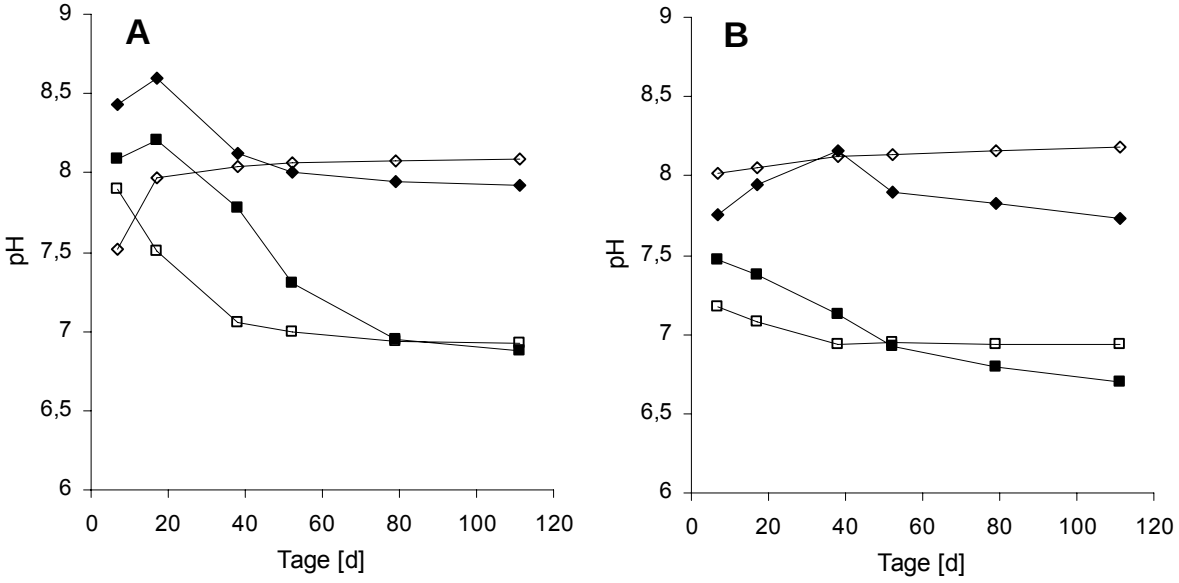


Abb. 6.1 Gemessene (volle Symbole) und modellierte (leere Symbole; Gleichgewicht $Fe(0)/Fe_3O_4$) pH-Werte in Batchansätzen mit Millip., 120 g Kugeleisen (Teilabb. A) und 41,28 g Splittereisen (Teilabb. B); ohne PCE (◆/◇), mit PCE (■/□).

Für den Vergleich wurden die Versuche mit den größten Eisenmassen gewählt, da in diesen die höchsten absoluten Korrosionsraten auftraten und somit die deutlichsten Trends zu erwarten waren. Die Zunahme der gemessenen pH-Werte zu Versuchsbeginn ist möglicherweise auf den Einfluss der zu Anfang vorhandenen Deckschichten, die sich im Versuchsverlauf umbildeten, zurückzuführen (vgl. Abb. 6.1). Weiterhin kann die Ausfällung

von $Fe(OH)_2$ in diesem Zeitraum für die höheren gemessenen pH-Werte verantwortlich sein. Die dann folgende Annäherung würde dementsprechend auf eine Umwandlung von $Fe(OH)_2$ zu Fe_3O_4 hindeuten. Im späteren Versuchszeitraum war eine gute Übereinstimmung der modellierten mit den gemessenen pH-Werten zu beobachten. Allerdings lagen die gemessenen pH-Werte speziell beim Splittereisen sogar noch unter den modellierten. Da auch bei den vergleichbaren Säulenversuchen mit dem Milliporesystem eine ähnliche Beobachtung gemacht wurde liegt die Vermutung nahe, dass eine hinreichend genaue pH-Messung in den anaeroben, ungepufferten Systemen zumindest problematisch ist. Etwaige Unterbefunde bei der H_2-Messung würden hingegen zu höheren modellierten pH-Werten führen und erklären die Diskrepanz nicht. Der Einfluss von PCE, der sich in den deutlich niedrigeren pH-Werten äußerte, wird vom Modell gut beschrieben. Dies galt qualitativ auch für die im Gleichgewicht höheren Fe_{tot}-Konzentrationen bei Anwesenheit von PCE (Daten nicht gezeigt).

Für die Säulenversuche mit dem Milliporesystem wurden die Daten der letzten Messung des Versuchszeitraumes zur exemplarischen Modellierung der zeitlichen Entwicklung von pH-Wert und Fe_{tot}-Konzentration verwendet (Abb. 6.2).

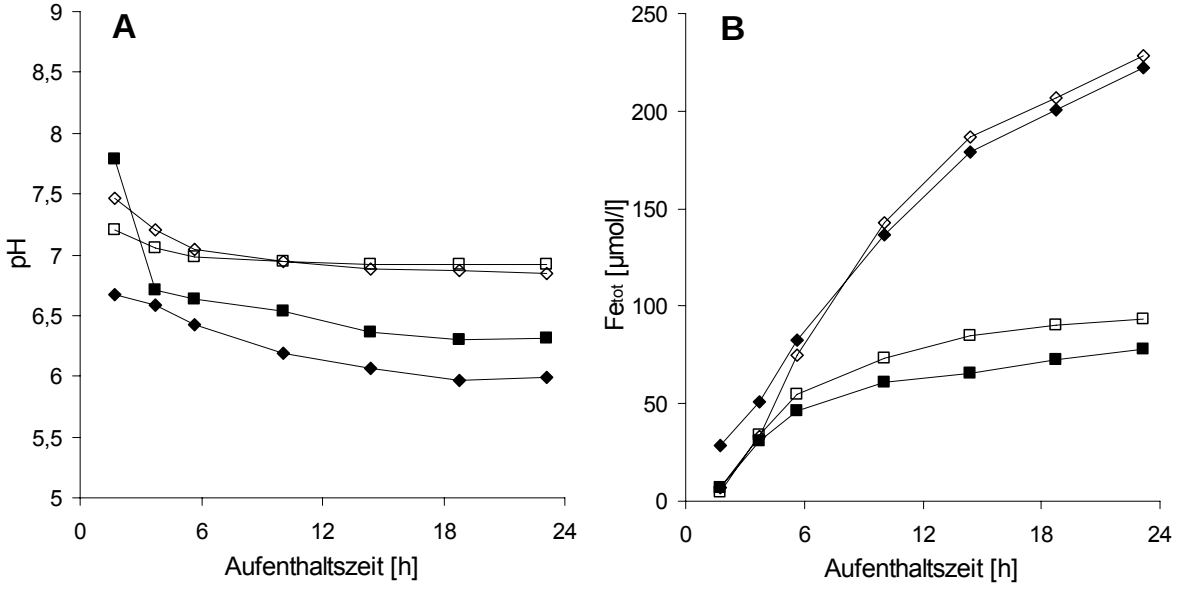


Abb. 6.2 Gemessene (volle Symbole) und modellierte (leere Symbole, Gleichgewicht $Fe(0)/Fe_3O_4$) pH-Werte (Teilabb. A) und Fe_{tot}-Konzentrationen (Teilabb. B) in Säulenversuchen mit Milipore und Kugeleisen (■/□) und Splittereisen (◆/◇).

Die gemessenen pH-Werte lagen für beide Eisensorten bis auf den Anfangszeitraum während der gesamten Versuchsdauer systematisch unter den modellierten (vgl. Abb. 25 im Anhang A.II), zeigten aber die berechnete Tendenz mit zunehmender Aufenthaltszeit zu fallen (Abb. 6.2, Teilabb. A). Demgegenüber wurde für die berechneten Fe_{tot}-

Konzentrationen eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen gefunden (Abb 6.2, Teilabb. B). Letzterer Befund deutet darauf hin, dass sich die Systeme weitestgehend im Gleichgewicht befanden und die Korrosion des elementaren Eisens tatsächlich die weitaus langsamste Teilreaktion darstellte. Zusammenfassend lässt sich für die Systeme mit Millipore festhalten, dass die zeitliche Entwicklung der gemessenen Parameter im Zusammenhang mit den Modellierungsergebnissen auf die Bildung einer überwiegend aus Magnetit bestehenden Deckschicht hindeutet.

6.2 Modellierung des Carbonatpuffersystems

Analog zur bereits beschriebenen Vorgehensweise können auch Gleichgewichtsberechnungen für die Versuche mit Carbonatpuffersystem durchgeführt werden. Die mit verschiedenen Annahmen durchgeführten Berechnungen können dann mit gemessenen Werten verglichen werden. Für die Modellierung wurde zunächst die Einstellung eines Gleichgewichtes mit Siderit ($FeCO_3$) angenommen. In einem zweiten Schritt wurden die Lösungen ins Gleichgewicht mit jeweils einer weiteren Mineralphase gesetzt. Die Entwicklung des pH-Wertes für diese Varianten ist für HCO_3^- Konzentrationen von 1 bzw 0,25 g/l in der folgenden Abbildung 6.3 dargestellt.

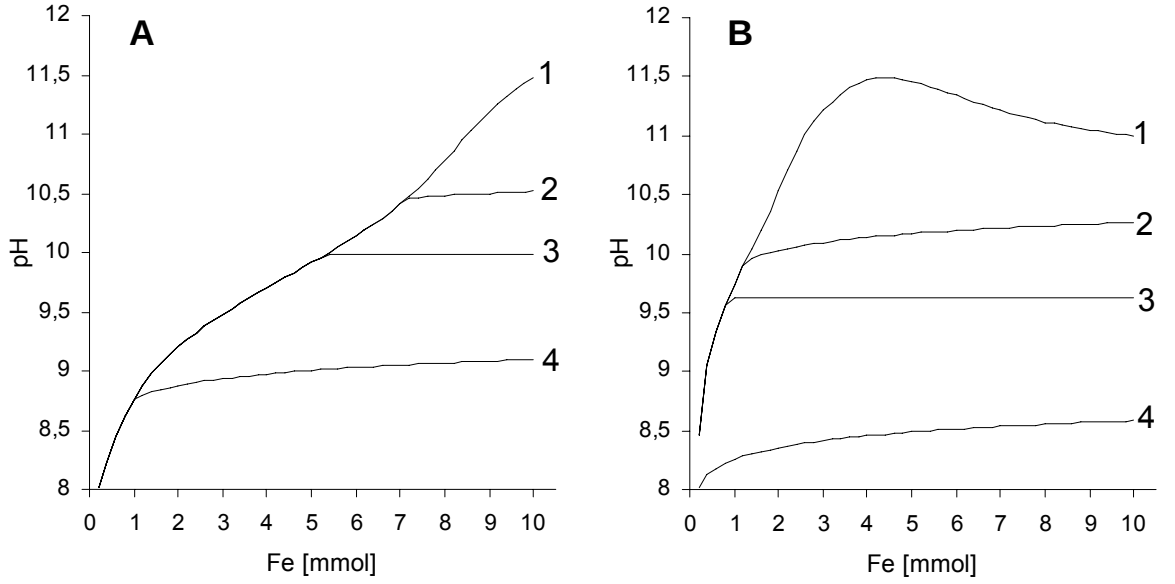


Abb. 6.3 Modellierte pH-Werte in Systemen mit 1 g/l (Teilabb. A) und 0,25 g/l HCO_3^- (Teilabb. B) nach schrittweiser Auflösung von Fe(0) sowie Gleichgewichtseinstellung mit $FeCO_3$ (1) und zusätzlich FeOOH (Goethit) (2); $Fe(OH)_2$ (3); Fe_3O_4 (4).

Unabhängig vom DIC liefert die alleinige Gleichgewichtseinstellung mit Siderit die jeweils höchsten Verläufe des pH-Wertes. Werden andere Fe-Mineralphasen berücksichtigt, zeigt sich, dass die Magnetitbildung den Anstieg des pH-Wertes stark begrenzt. Schwächere

Effekte liefert die Annahme eines Gleichgewichtes zu $Fe(OH)_2$ und Goethit. In dem System mit 1 g/l HCO_3^- bleibt Siderit, auf das Fortschreiten der Korrosion bezogen, länger die den pH-Wert bestimmende Phase, wohingegen bei niedrigem DIC die Ausfällung anderer Mineralphasen schnell den pH-Wert dominiert.

In der folgenden Abbildung 6.4 wurden die gemessenen pH-Werte der Batchversuchsserien mit HCO_3^- zusammen mit den modellierten Werten für ein $FeCO_3/Fe_3O_4$ bzw. $FeCO_3/Fe(OH)_2$ System aufgetragen. Die Mengen an korrodiertem Eisen wurden aus den H_2- und LCKW-Messungen errechnet. Aufgrund von Messungenauigkeiten und Adsorptionseffekten sowie anfangs erhöhten Fe_{tot}-Messwerten, die auf eine noch nicht erfolgte Gleichgewichtseinstellung hindeuten, wurden Daten aus der Anfangsphase der Versuche bei der Darstellung nicht berücksichtigt.

Bis auf einen Fall (5,12 g Splittereisen, 1 g/l HCO_3^-) war für alle Ansätze deutlich zu erkennen, dass die pH-Werte schon nach kurzer Versuchsdauer für die mögliche Einstellung eines Gleichgewichts mit Magnetit zu hoch lagen, so dass in diesen Batchversuchen von einer grundsätzlich anderen Entwicklung als in den Milliporesystemen ausgegangen werden kann. Die modellierten pH-Werte des $FeCO_3/Fe(OH)_2$ Systems wurden anfangs von der Sideritausfällung dominiert. Für beide Eisensorten war die Tendenz zu erkennen, dass in diesem Anfangsstadium der Versuche mit abnehmender DIC-Konzentration eine größere Differenz zwischen modelliertem und gemessenem pH-Wert auftrat. Höhere DIC-Konzentrationen begünstigten somit offenbar ein Ausmaß an Sideritausfällungen welches näher an dem bei einer Gleichgewichtseinstellung zu erwartendem lag. Allerdings zeigten die generell niedrigeren gemessenen pH-Werte, dass auch andere Fe-Mineralphasen schon zu diesem frühen Zeitpunkt gebildet wurden, da die Konzentrationen des gelösten Eisens zumindest annähernd auf eine Gleichgewichtseinstellung hindeuteten.

Ein Vergleich der beiden Eisensorten zeigte, dass bei gleichem Korrosionsfortschritt die pH-Werte in den Ansätzen mit Splittereisen höher lagen sowie eine Zunahme dieses Effektes mit abnehmender DIC-Anfangskonzentration. Da die H_2-Entwicklung in den Ansätzen mit Splittereisen schneller ablief kann dies auf eine Bevorzugung der Sideritausfällung bei höheren Korrosionsraten hindeuten. Diese Vermutung wird unterstützt durch den Umstand, dass, unabhängig von der Eisensorte, Ansätze mit größeren eingesetzten Eisenmassen bei gleichem Korrosionsfortschritt höhere pH-Werte aufwiesen. Mit Erreichen des Versuchsendes näherten sich die gemessenen pH-Werte den für das $FeCO_3/Fe(OH)_2$ System modellierten pH-Werten an. Für Ansätze mit Kugeleisen wurde mit abnehmender DIC-Anfangskonzentration eine zunehmend bessere Übereinstimmung gefunden. Bei Ansätzen mit Splittereisen lagen hingegen die pH-Werte der Serie mit

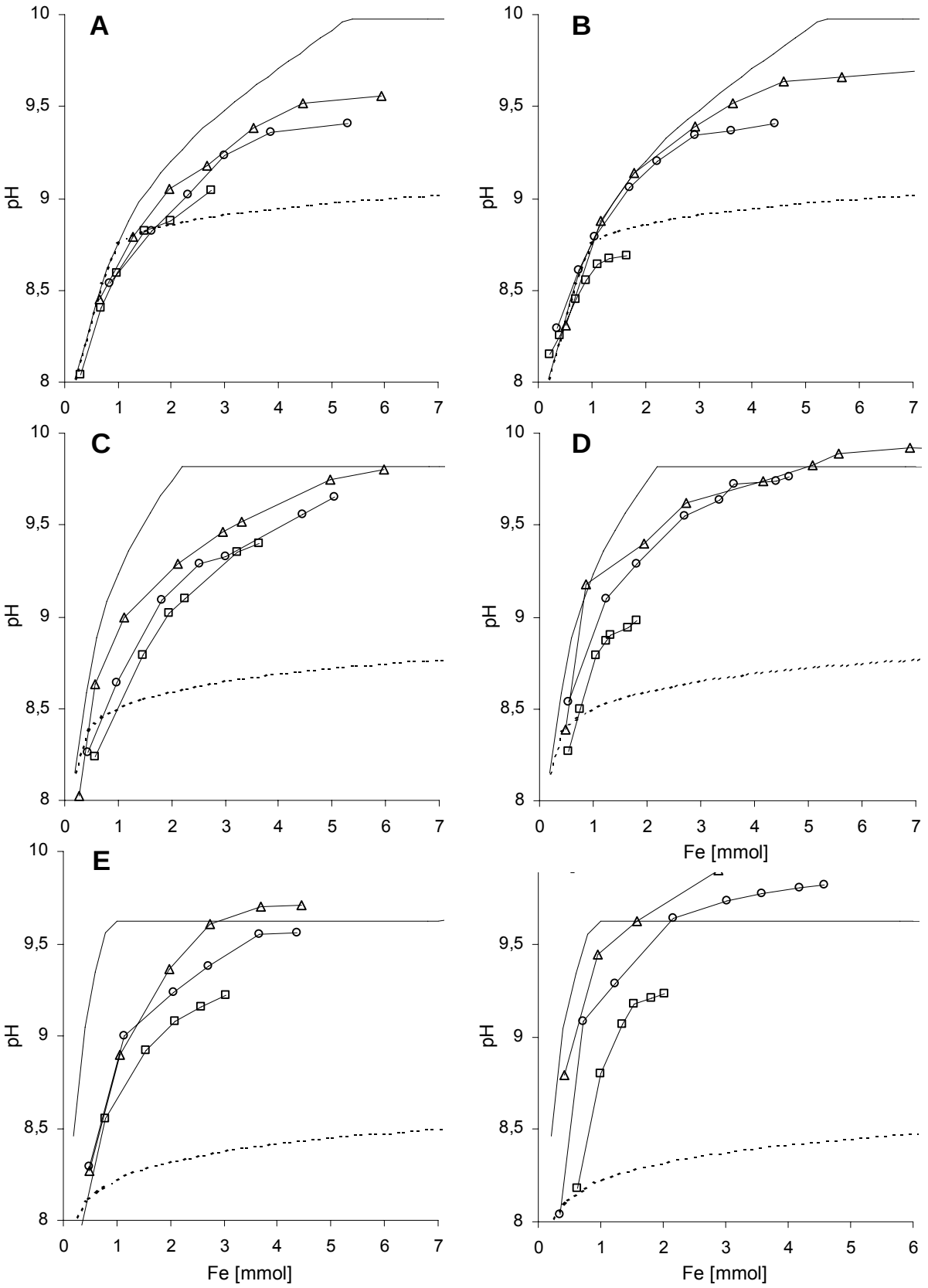


Abb. 6.4 Modellierte (—— $FeCO_3/Fe(OH)_2$; - - $FeCO_3/Fe_3O_4$) und gemessene pH-Werte in Batchversuchen mit Kugeleisen (K) (A: 1g/l ; C: 0,5g/l; E: 0,25g/l HCO_3^-) und Splittereisen (S) (B: 1g/l ; D: 0,5g/l; F: 0,25g/l HCO_3^-); □ 10g K / 5,12g S; ○ 60g K / 20,64g S; △ 120g K / 41,28g S.

0,25 g/l HCO_3^- deutlich über den modellierten. Dazu muss angemerkt werden, dass für die Modellierung eine niedrige Gleichgewichtskonstante (11,68; EBERT mdl. Auskunft) für die Ausfällung von $Fe(OH)_2$ verwendet wurde und in der Literatur verschiedentlich höhere Werte dokumentiert wurden [LIANG et al. 2000; MAYER et al. 2001; GAVASKAR et al. 2002]. Eine höhere Gleichgewichtskonstante führt zu einem größeren Bereich der Dominanz von Siderit und entsprechend höheren pH-Werten im Gleichgewicht, so dass auch die hohen pH-Verläufe in Abb 6.4, Teilabb. D, E, F nicht zwangsläufig einer Gleichgewichtseinstelllung mit $Fe(OH)_2$ widersprechen.

Der Umstand, dass die gemessenen pH-Werte systematisch unter denen lagen, die mit der Annahme einer Gleichgewichtseinstellung zu Siderit modelliert wurden, war Anlass weitere Berechnungen durchzuführen. Dazu wurde in zwei Varianten das Ausfallen von zum einen $Fe(OH)_2$ oder zum anderen Fe_3O_4 dahingehend modelliert, dass die berechneten und gemessenen pH-Werte übereinstimmten. In der folgenden Abbildung 6.5 werden die Ergebnisse der Modellierung und Messungen jeweils für die Ansätze mit den höchsten und niedrigsten Eisenmengen und DIC-Konzentrationen für beide Eisensorten dargestellt. Die Abbildung beinhaltet die gebildeten Mengen Siderit für die modellierten Varianten einer Gleichgewichtseinstellung mit Siderit und Siderit/Magnetit. Weiterhin werden die Sideritmengen abgebildet, die sich durch die an den gemessenen pH-Wert angepasste Modellierung ergaben. Diesen werden die aus den DIC-Messungen experimentell bestimmten und durch Differenzbildung errechneten Sideritausfällungen gegenübergestellt.

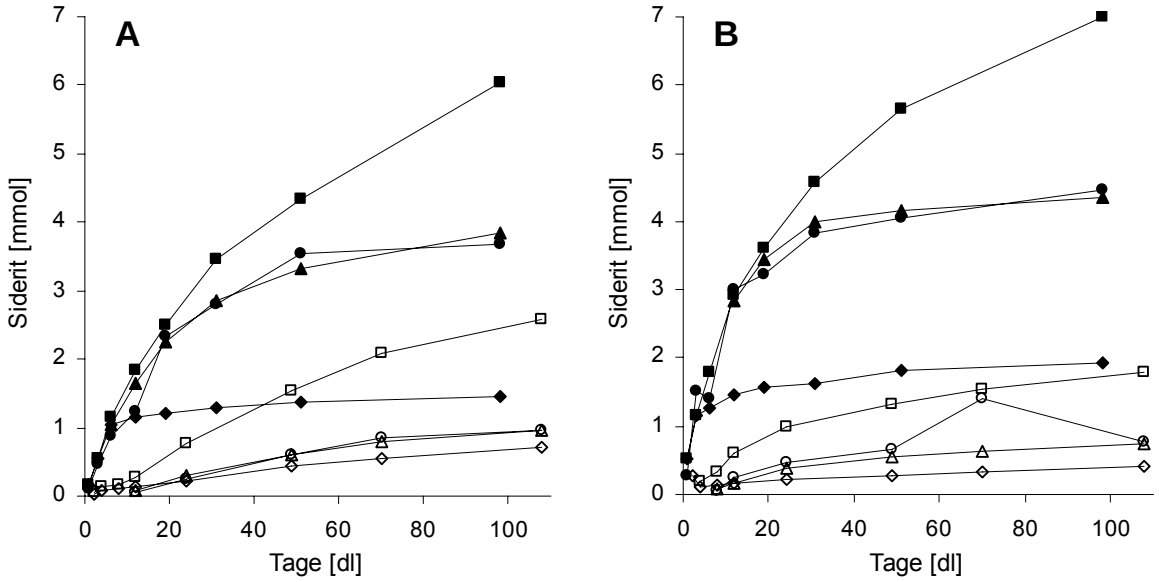


Abb. 6.5 Modellierte (■/□ GG.: $FeCO_3$; ◆/◇ GG.: $FeCO_3/Fe_3O_4$; ▲/△ pH-Optimierung); und aus DIC Messungen berechnete Sideritbildung (●/○) in Ansätzen mit Kugeleisen (Teilabb. A) und Splittereisen (Teilabb. B). Volle Symbole 1g/l HCO_3^- und 120g (A); 41,28 g (B); leere Symbole 0,25 g/l HCO_3^- und 10g (A); 5,12 g (B).

Deutlich erkennbar sind die Unterschiede für die gebildeten Sideritmengen bei Annahme einer Gleichgewichtseinstellung zu Siderit alleine bzw. Siderit und Magnetit. Diese sind für Ansätze mit höheren Eisenmengen und damit größerer Korrosion sowie höheren DIC-Konzentrationen ausgeprägter. Weiterhin ist zu beobachten, dass die aus den DIC-Messungen berechneten Mengen an ausgefallenem Siderit in den Ansätzen mit hohen Eisen- und DIC-Konzentrationen näher an den durch Gleichgewichtseinstellung mit $FeCO_3$ allein modellierten Mengen liegen als an den Werten, die sich bei Annahme eines Gleichgewichtes $FeCO_3/Fe_3O_4$ ergeben. Genau umgekehrt verhält es sich bei den Ansätzen mit niedrigen Eisen- und DIC-Konzentrationen.

Durch die Verwendung der verschiedenen Randbedingungen für die Modellierung ergab sich eine große Bandbreite an potenziell gebildeten Sideritmengen. Vor diesem Hintergrund stimmten die auf Basis von DIC-Messungen errechneten und die durch Anpassung der Modellierung an den gemessenen pH-Wert ermittelten Werte, mit Ausnahme von offensichtlichen Messfehlern bei der DIC-Bestimmung, erstaunlich gut überein.

Dies wurde bestätigt durch die Modellierung der Ergebnisse der Batchversuche zur Untersuchung des Einflusses der HCO_3^--Konzentration (Abb. 22 im Anhang A.I). Es zeigte sich weiterhin, dass unabhängig von der Eisensorte höhere Eisengehalte in vergleichbaren Zeiträumen zu größeren Sideritausfällungen führten. Die Rate der Sideritbildung nahm dabei durchgehend mit zunehmendem Versuchsverlauf ab. Bei identischen Eisenmassen nahm die Sideritbildung mit sinkenden DIC-Konzentrationen ab. In Ansätzen mit Splittereisen blieb der Einfluss der Eisengehalte auf die Sideritbildung mit abnehmenden DIC-Konzentrationen relativ betrachtet unverändert. In Ansätzen mit Kugeleisen wurde der Einfluss der Eisenmasse mit abnehmenden DIC-Anfangskonzentrationen geringer. Da die gebildeten Sideritmengen über der Versuchsdauer aufgetragen wurden, können keine Rückschlüsse gezogen werden, ob unabhängig von Eisengehalt und DIC-Konzentration hinsichtlich des Korrosionsfortschritts vergleichbare Zustände zu übereinstimmenden Gleichgewichts-verteilungen führten. Daher erfolgte eine weitergehende Analyse der Ergebnisse auf Basis der errechneten, durch Korrosion umgesetzten Mengen an Fe(0), so dass die Daten in unterschiedlichen Ansätzen bei gleichem Korrosionsfortschritt verglichen werden konnten.

In Abb. 6.6 sind dementsprechend die durch Anpassung an den gemessenen pH-Wert und die durch die Berechung der DIC-Differenzen erhaltenen Sideritmengen für die Ansätze mit den höchsten Eisengehalten und verschiedene DIC-Anfangskonzentrationen aufgetragen. Es wird ersichtlich, dass bei gleichem Korrosionsfortschritt bei höheren DIC-Konzentrationen mehr Siderit ausfiel. Prinzipiell wurden auch in Ansätzen mit weniger Eisen äquivalente Ergebnisse erzielt. Dieses Verhalten lässt sich mit einer Konkurrenz um durch Korrosion entstandene Fe^{2+}-Ionen bezüglich der Sideritausfällung einerseits und der Bildung weiterer

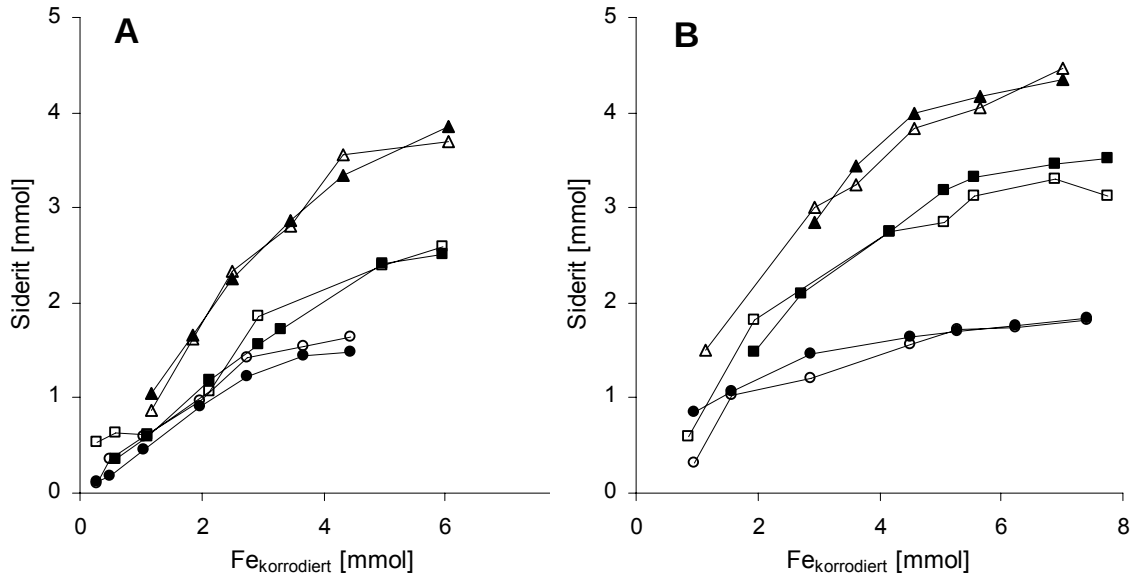


Abb. 6.6 Modellierte (volle Symbole) und aus DIC-Werten berechnete (leere Symbole) Sideritausfällungen in Batchversuchen mit 120 g Kugeleisen (Teilabb. A) und 41,28g Splittereisen (Teilabb. B); (▲1 g/l ; ■ 0,5 g/l; ● 0,25 g/l HCO_3^-).

Fe-Mineralphasen andererseits erklären. Höhere DIC-Konzentrationen förderten die Sideritausfällung im Vergleich zur Bildung anderer Präzipitate. Da in den Systemen mit höheren DIC-Konzentrationen derselbe Korrosionsfortschritt zu einem früheren Zeitpunkt erreicht wurde sind grundsätzlich auch kinetische Effekte bei den Ausfällungsprozessen als Einflussgrösse denkbar. Abb 6.6 impliziert weiterhin, dass bei gleichem Korrosionsfortschritt in den bis auf die DIC-Konzentration identischen Ansätzen Deckschichten unterschiedlicher Zusammensetzung vorlagen. Dieser Zustand lässt sich mit einer „klassischen“ Modellierung, die nur auf Gleichgewichtszuständen basiert, nicht abbilden. Die direkte Übertragung der Ergebnisse auf Säulenversuche würde bedeuten, dass bei hohen DIC-Einlaufkonzentrationen im vorderen Säulenabschnitt mit Siderit-dominierten Deckschichten zu rechnen ist und mit Abnahme der DIC-Konzentration vermehrt Anteile anderer Fe-Mineralphasen auftreten.

Ein entsprechender Vergleich hinsichtlich des Einflusses der eingesetzten Eisenmassen auf das Ausmaß der Sideritausfällung ergab komplexere Zusammenhänge (vgl. Abb. 6.7). Dargestellt sind sowohl die modellierten Sideritmengen als auch die sich ergebenden Mengen anderer Fe-Mineralphasen, jeweils umgerechnet auf ihren molaren Fe-Anteil. Die mit zunehmender Eisenmasse ansteigende Gesamtkorrosion und/oder die verfügbare spezifische Oberfläche hatten demzufolge einen mit der DIC-Konzentration variierenden Einfluss.

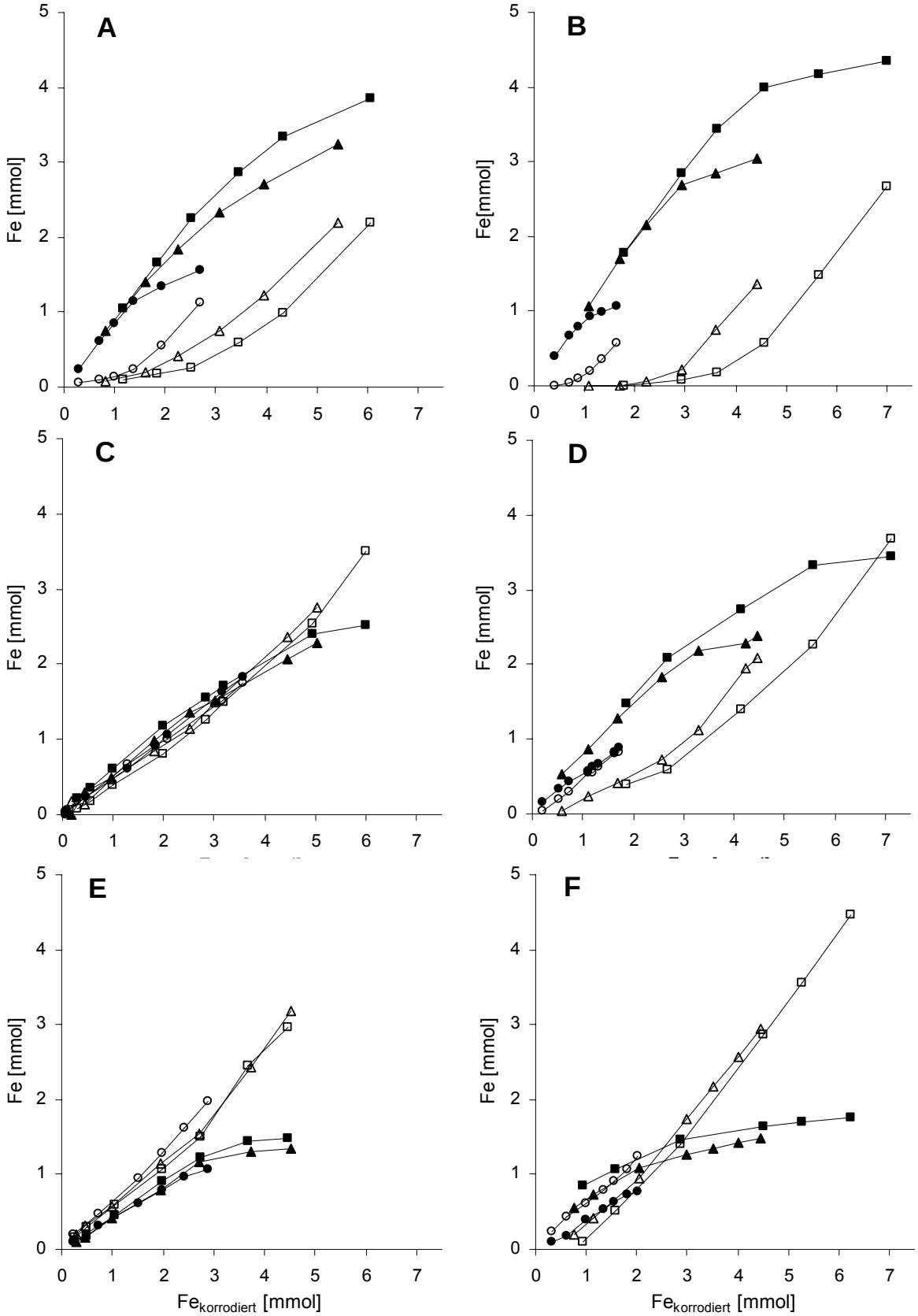


Abb. 6.7 Modellierte Bildung von Siderit (volle Symbole) und anderen Fe-Mineralphasen (leere Symbole) in Batchversuchen mit Kugeleisen (K) (A: 1g/l; C: 0,5g/l; E: 0,25g/l HCO_3^-) und Splittereisen (S) (B: 1g/l ; D: 0,5g/l; F: 0,25g/l HCO_3^-); ● 10g K / 5,12g S; ▲ 60g K / 20,64g S; ■ 120g K / 41,28g S.

Für beide Eisensorten konnte in den Versuchen mit 1 g/l HCO_3^- (Abb. 6.7, Teilabb. A, B) beobachtet werden, dass zu Versuchsbeginn bei gleichem Korrosionsfortschritt ähnliche Mengen an Siderit gebildet wurden. Im weiteren Versuchsverlauf wurde dann bei größeren Eisengehalten und vergleichbarem Korrosionsfortschritt eine höhere Sideritbildung ermittelt. Dementsprechend setzte die Bildung anderer Fe-Mineralphasen, bezogen auf den Korrosionsfortschritt, bei geringeren Eisengehalten eher ein. Ein möglicher Mechanismus ist denkbar in Form einer Deckschichtbildung, die mit zunehmender Sideritbildung vermehrt die Diffusion von Fe^{2+} in die Lösung behindert, so dass eine Ausfällung (hydr)oxidischer Fe-Mineralphasen am Porengrund bevorzugt wird. In Ansätzen mit wenig Eisen bzw. geringerer spezifischer Oberfläche ist anzunehmen, dass eine solche Blockade eher auftritt. Die Bildung anderer Fe-Mineralphasen in Ansätzen mit geringerer DIC Konzentration (Teilabb. C, E, F) schon zu Versuchsbeginn, also bei Abwesenheit signifikanter Ausfällungen, spricht allerdings gegen eine größere Bedeutung eines solchen Mechanismus in diesen Ansätzen. Zudem ist nicht abzuschätzen, in welchem Ausmaß durch das Schütteln der Ansätze die Bildung stabiler Deckschichten behindert wurde

Ein anderer möglicher Mechanismus basiert auf einer Konkurrenz um Fe^{2+}. Der gleiche Korrosionsfortschritt wurde in Ansätzen mit wenig Eisen später erreicht. Sollte die Bildung der anderen Fe-Mineralphasen augrund einer Konkurrenz bei höheren HCO_3^--Konzentrationen benachteiligt sein, würde dies das Muster des früheren Auftretens dieser Phasen in Ansätzen mit geringeren Eisengehalten erklären. Auch die bei niedrigeren DIC-Konzentrationen beobachtete Unabhängigkeit der Menge der gebildeten Phasen von der vorhandenen Eisenmenge widerspricht diesem Mechanismus nicht, da hier die Korrosion insgesamt langsamer ablief. Für die in Teilabbildung C, E und F der Abbildung 6.7 dargestellten Ergebnisse deutet die angesprochene Unabhängigkeit vom Eisengehalt darauf hin, dass die Verteilung der gebildeten Phasen von der begrenzten DIC-Verfügbarkeit gesteuert wurde. Auch ein Vergleich der Ergebnisse der Ansätze mit 0,5 g/l HCO_3^- (Abb. 6.7, Teilabb. C, D) spricht für den beschriebenen Konkurrenzeffekt. Während in den Ansätzen mit Kugeleisen bei niedrigeren Korrosionsraten die Eisenmasse keinen Einfluss auf die Verteilung der gebildeten Phasen hatte und von Beginn an nicht-carbonatische Fe-Mineralphasen auftraten, lieferten die Ansätze mit Splittereisen, bei entsprechend höheren Korrosionsraten, Ergebnisse die eher denen der Ansätze mit 1 g/l HCO_3^- ähneln.

Aus Abb. 6.7 ist zu entnehmen, dass in Abhängigkeit von der DIC-Konzentration und dem Eisengehalt bei gleichem Korrosionsfortschritt teilweise unterschiedliche Verhältnisse an Siderit und weiteren Fe-Mineralphasen und dementsprechend Deckschichten variierender Zusammensetzung vorlagen (Teilabb. A, B, D). Für andere Versuchsbedingungen (Teilabb. C, E, F) hingegen ergaben sich nur geringe Unterschiede hinsichtlich der Verteilung der

gebildeten Minerale. Für alle Versuchsserien wurde mit zunehmendem Korrosionsfortschritt eine Änderung der Anteile an gebildetem Siderit bzw. anderen Fe-Mineralien festgestellt. Da zudem die Korrosionsgeschwindigkeit generell nicht linear mit dem Eisengehalt bzw. der spezifischen Oberfläche korrelierte, und somit auch z.B. nicht angenommen werden kann, dass die Passivierung der Oberfläche durch Deckschichtbildung einem linearen Zusammenhang folgt, lassen sich die beobachteten Zusammenhänge nur qualitativ beschreiben.

Zwei Mineralphasen deren Bildung unter den Bedingungen der Versuche nicht unwahrscheinlich ist, sind $Fe(OH)_2$ sowie Fe_3O_4. Beide wurden unter vergleichbaren Bedingungen bereits nachgewiesen [$Fe(OH)_2$: ODZIEMKOWSKI et al. 1998; ROH et al. 2000; Fe_3O_4: MORRISON et al. 2002, WILKIN 2002]. Bis auf wenige Ausnahmen sagt die Gleichgewichtsmodellierung eine Untersättigung hinsichtlich $Fe(OH)_2$ voraus, so dass ein Ausfallen aus gleichgewichtsthermodynamischer Sicht nicht möglich ist. An den Orten der Korrosion können lokal aber höhere Fe^{2+}-Konzentrationen vorliegen als messtechnisch in den Untersuchungen durch Messung in der Lösung erfasst wurden, so dass dort die Bildung von $Fe(OH)_2$ möglich wird. Die Vorgehensweise den Sättigungsindex von $Fe(OH)_2$ entsprechend an die gemessenen pH-Werte anzupassen ist also nicht von vorneherein abzulehnen. Für die Bildung von Fe_3O_4 ist bekannt, dass diese einer kinetischen Limitierung unterliegt. Daher erscheint die Annahme des Vorliegens von Übersättigungzuständen hinsichtlich Fe_3O_4 in den Batchansätzen plausibel.

Diese für die Modellierung notwendigerweise angenommenen Grenzfälle unterliegen einigen Einschränkungen. So ist z.B. mit der Bildung von Mischphasen zu rechnen, die zwar keinen Einfluss auf die ermittelten Anteile bezüglich des Eisengehaltes der gebildeten Mineralphasen haben, aber hinsichtlich der passivierenden Eigenschaften von Deckschichten zu anderen Interpretationen führen könnten. Weiterhin können auch andere Mineralphasen gebildet werden, wie z.B. „Carbonat Green Rust“. Eine qualitative Bestätigung der Modellierungsergebnisse hinsichtlich der dominanten Mineralphasen wäre, mit entsprechendem Aufwand, durch den Einsatz von neuen Verfahren wie der In-Situ Raman-Spektroskopie (RITTER et al. 2002) denkbar.

Die Auswertung der Säulenversuche mit Carbonatpuffersystem ist nicht in einer analogen Weise möglich, da aus den integral erfassten H_2-Mengen keine Mengen an korrodiertem Fe(0) für das Profil errechnet werden können. Es ist außerdem möglich, dass die wässrigen Konzentrationen aufgrund einer Limitierung durch die Lösungsgeschwindigkeit von H_2 sowie der Ausbildung heterogener Strömungsbedingungen und „Gastaschen“ zu niedrig lagen bzw. auch bei Nichterreichen der Sättigungskonzentration schon gasförmiger H_2 in den Säulen vorlag. Selbst wenn die wässrigen H_2-Konzentrationen das Ausmaß der Korrosion von Fe(0)

genau reflektieren würden, kann den Probenahmeports ab Erreichen der Sättigungskonzentration keine eindeutige H_2-Menge mehr zugeordnet werden. Es besteht jedoch die Möglichkeit, für die Säulen als Ganzes einen Vergleich durchzuführen, wie er in Tabelle 3 exemplarisch für die letzten Messungen der Säulen mit Carbonatpuffersystem (D, D_2, B, B_2) dargestellt ist.

Tabelle 3: Gemessene und modellierte pH-Werte der mit HCO_3^- beschickten Säulen

	$D2_{Tag\ 50}$	$D1_{Tag\ 581}$	$B2_{Tag\ 50}$	$B1_{Tag\ 581}$
$Fe(0)_{korr}$ [mmol/d]	14	3	4	3
△ DIC [mmol/d]	4	1,5	1,6	1,3
pH_{GG}	9,95	9,27	9,52	9,20
$pH_{gemes.}$	9,92	9,29	9,48	9,23

Die $Fe(0)_{korr}$ Werte wurden aus der Summe der gasförmigen und wässrigen H_2-Mengen sowie den LCKW-Messungen errechnet, die △ DIC-Werte aus den Differenzen der Zu- und Ablaufkonzentrationen. Da im Ablauf kein gelöstes Eisen gefunden wurde kann an diesem Punkt ein Gleichgewichtszustand angenommen werden. Die so modellierten pH_{GG} stimmen relativ gut mit den gemessenen pH-Werten überein. Daraus kann gefolgert werden, dass sich die Betrachtungen hinsichtlich der möglichen gebildeten Mineralphasen in den Batchversuchen auf die Säulenversuche übertragen lassen. So müsste z.B. bei einer nicht kinetisch limitierten Bildung von Magnetit der gemessene pH-Wert, auch im Profil, wesentlich niedriger liegen. Entsprechend müsste für die jeweiligen Endmessungen ($D1_{Tag581}$, $B1_{Tag581}$) aus gleichgewichtsthermodynamischer Sicht bei Annahme einer $Fe(OH)_2$-Bildung wesentlich mehr DIC entfernt werden. Für beide Eisensorten kann auf Basis der vorliegenden Daten vor allem für die Anfangsphase der Säulenversuche nicht mit Sicherheit bestimmt werden, wie sich die gebildeten Mineralien räumlich verteilen. Mit zunehmender Versuchsdauer ist aber aufgrund der im Bereich des Säulenanfangs nachlassenden Korrosion, verminderten DIC-Entfernung, und der verringerten PCE-Reduktion von einer Verlagerung der Ausfällungen sowohl von carbonatischen als auch nicht-carbonatischen Fe-Mineralien in den hinteren Säulenbereich auszugehen.

7. Schlussfolgerungen und Ausblick

7.1 H_2-Entwicklung

Obwohl die Entwicklung von Wasserstoff durch die anaerobe Korrosion auch im Kontext des Einsatzes von Fe(0) in reaktiven Wänden seit längerer Zeit bekannt ist [REARDON 1995; GU et al. 1999], wird diesem Umstand erst in jüngster Vergangenheit vermehrt Aufmerksamkeit gewidmet [KAMOLOPORWIJIT et al. 2003; VIKESLAND et al. 2003], ohne dass die in dieser Arbeit durchgeführten systematischen Untersuchungen bisher ihre Entsprechung in der Literatur gefunden hätten.

Vor allem für praxisnahe Bedingungen, speziell grundwassertypische HCO_3^--Konzentrationen, wurde eine signifikante und dauerhafte H_2-Entwicklung nachgewiesen. Die Bandbreite der in Säulenversuchen beobachteten Raten reichte von 0,02 (Säule A) bis 2,5 mmol H_2/kg*d Fe(0) (Säule D). Die durchschnittliche für Säule C (Splittereisen; Millipore) bestimmte Rate von 0,5 mmol H_2/kg*d Fe(0) impliziert, dass die Sättigungskonzentration von Wasserstoff im Durchschnitt nach 4 h Aufenthaltszeit bzw. weniger als 10 cm Fließstrecke erreicht wurde. Aufgrund der Größenordnung der H_2-Entwicklung ergeben sich eine Reihe von Konsequenzen sowohl für Laboruntersuchungen als auch Feldanwendungen. So ist auch über längere Zeiträume mit der Bildung von H_2-Gasblasen in der reaktiven Schüttung zu rechnen, die potenziell zur Verringerung der verfügbaren reaktiven Oberfläche, Blockade ganzer Bereiche und Ausbildung von bevorzugten Fließwegen führen. Tracerversuche können so ohne Verwendung zusätzlicher Messparameter zu Fehlinterpretationen führen. Ebenso ist der Einfluss substantieller Gasphasen auf den Schadstoffabbau bisher nicht ausreichend berücksichtigt worden. Speziell die üblicherweise eingesetzten vertikalen Säulensysteme bilden nicht die Bedingungen in einer reaktiven Wand ab, da Entgasungsprozesse in Fließrichtung ablaufen. Die in dieser Arbeit entwickelte horizontale Betriebsweise mit kontinuierlicher Entgasung bietet eine geeignete Alternative um die beteiligten Prozesse zu charakterisieren.

Elektronenbilanzen auf Basis der H_2-Messungen zeigten, dass die anaerobe Korrosion den dominierenden Korrosionsprozess und somit auch die wesentliche Ursache für die Bildung von Präzipitaten darstellte. Im Verhältnis zur PCE-Reduktion wurde zwar eine frühere und stärkere Abnahme der H_2-Produktion beobachtet, die zeitliche Differenz war allerdings nicht so groß, dass ein signifikantes Zeitfenster für eine noch befriedigende PCE-Reduktion bei Abwesenheit jeglicher H_2-Entwicklung zu erwarten wäre. Eine noch engere zeitliche Korrelation ist für Schadstoffe zu erwarten, bei deren Reduktion H_{ads} einen wesentlichen Beitrag zur Reduktion liefert (z.B. TCE [WANG & FARRELL 2003], N-Nitrosodimethylamin [ODZIEMKOWSKI et al. 2000], 2,4-Dinitrotoluol [OH et al. 2002]), so dass grundsätzlich während eines Großteils der nutzbaren Lebensdauer von reaktiven Systemen mit einer nicht vernachlässigbaren H_2-Produktion gerechnet werden muss.

Die in Batch- und Säulenversuchen durchgängig beobachtete nicht direkt proportionale Abhängigkeit der H_2-Entwicklung von Eisenmasse und HCO_3^--Konzentration führt zu einer komplexen Situation bezüglich der Voraussage des Korrosionsverhaltens reaktiver Systeme mit Fe(0).

7.2 HCO_3^--Einfluss

Für beide Eisensorten wurde in Batchsystemen ein signifikanter Einfluss schon geringer HCO_3^--Konzentrationen auf die Gesamtkorrosion festgestellt. Aufgrund der anfänglich in Versuchen mit Kugeleisen vorhandenen passivierenden Deckschichten wirkte sich HCO_3^- durch den Angriff derselben sowohl auf die H_2-Entwickung als auch die PCE-Reduktion aus, wohingegen in Batchsystemen mit Splittereisen vor allem die H_2-Produktion gesteigert wurde [BOKERMANN et al. 2000]. Je nach Versuchsbedingungen stellte die HCO_3^--Konzentration und/oder die verfügbare reaktive Oberfläche den ratenlimitierenden Faktor dar. Eine direkt proportionale Abhängigkeit der Korrosionsraten von der HCO_3^--Konzentration konnte nicht beobachtet werden. Vergleichbare qualitative Ergebnisse wurden in Säulenversuchen mit verschiedenen HCO_3^--Konzentrationen erzielt. Auch die eisensortenspezifischen Unterschiede konnten bestätigt werden. Zwischen- und Endproduktverteilungen der PCE-Reduktion wurden durch HCO_3^- beeinflusst. So verschob sich mit steigendem HCO_3^--Gehalt das Verhältnis Ethan/Ethen hin zum vollständig reduzierten Ethan, und die Konzentrationen der Zwischenprodukte sanken. Der prinzipiell auch in Batchversuchen nachgewiesene Reaktivitätsverlust durch die Bildung carbonatischer Deckschichtanteile konnte in langfristigen Säulenversuchen bestätigt und dessen zeitliche Entwicklung näher charakterisiert werden. Die Ausbreitung passivierter Bereiche in der reaktiven Zone, vor allem hinsichtlich der PCE-Reduktion, korrespondierte mit der zeitlichen Veränderung der DIC-Profile. Vor dem Hintergrund der einerseits stark unterschiedlichen Gesamtkorrosion in den Säulen B und D bzw. der Gesamtsumme der gebildeten Präzipitate und des andererseits ähnlichen Passivierungsfortschritts erscheint eine Korrelation desselben mit der entfernten DIC-Menge denkbar. Diese könnte allerdings nur durch umfangreiche weitere Versuche abgesichert werden. Durch die Präsenz von HCO_3^- wurde eine wesentliche Verschlechterung berechneter Korrosionseffizienzen verursacht, die aufgrund der auf den Schadstoffumsatz bezogenen erheblich gesteigerten Präzipitatbildung zu deutlich verkürzten umsatzbasierten Standzeiten führt. Während im kurzzeitigen Betrieb durchaus positive Effekte von HCO_3^- auf die Leistungsfähigkeit der Säulensysteme nachgewiesen wurden, kann die im langfristigen Betrieb zunehmende Passivierung ein ernsthaftes Problem für Feldanwendungen darstellen. Für eine potenzielle Anwendung reaktiver Systeme mit Fe(0) zur Nitratreduktion ist der Angriff oxidischer Deckschichten durch HCO_3^- auch langfristig als günstig einzuschätzen, da die Migrationsrate der Passivierungsfront verringert wird.

7.3 PCE–Reduktion

In Batch- und Säulenversuchen mit Kugeleisen wurde eine vergleichsweise enge Korrelation von H_2-Entwicklung und PCE-Abbauraten beobachtet, die auf den umfassend inhibierenden Charakter der anfänglich vorhandenen Deckschichten zurückzuführen ist. Für Versuchssysteme mit Splittereisen wurde hingegen eine überwiegende Unabhängigkeit der Prozesse nachgewiesen, so dass im Rahmen der Randbedingungen der Versuche dieser Arbeit festgehalten werden kann, dass H_{ads} als Reduktionsmittel keinen bedeutsamen Anteil an der PCE-Reduktion hatte. Wie bereits beschrieben [BOKERMANN & STEIOF 2001] führte die Normierung von in Batchsystemen bestimmten Abbauraten auf die spezifische Oberfläche zu einer Vergrößerung der Unterschiede zwischen den beiden Eisensorten. Während für Splittereisen die in Batch- und Säulenversuchen bestimmten spezifischen Abbauratenkonstanten gut übereinstimmten ($k_{sa,Batch}$: $1{,}2 \bullet 10^{-4}$ l/h·m^2; $k_{sa,Säulen}$: $3{,}4 \bullet 10^{-5}$ – $1{,}1 \bullet 10^{-4}$ l/h·m^2) machte sich für Kugeleisen der kontinuierliche deckschichtauflösende Einfluss von HCO_3^- in Säulenversuchen in Form höherer maximaler Abbauratenkonstanten bemerkbar ($k_{sa,Batch}$: $3{,}4 \bullet 10^{-4}$ l/h·m^2; $k_{sa,Säulen}$: $3 \bullet 10^{-4}$ – $1{,}6 \bullet 10^{-3}$ l/h·m^2). Auch absolute maximale Abbauraten waren in Säulensystemen mit Kugeleisen höher, hinsichtlich eines praktischen Einsatzes erwies sich allerdings Splittereisen aufgrund der besseren Passivierungscharakteristik als potenziell geeigneter.

Ein signifikanter Reaktivitätsverlust wurde nur in Systemen mit HCO_3^- beobachtet. Die sich mit der Zeit in Säulensystemen ausbreitenden Passivierungsfronten führten zu Abbauprofilen, die zunehmend schlechter mit den üblichen kinetischen Modellen beschrieben werden konnten. In grober Näherung kann die Zunahme der Halbwertszeiten durch eine lineare Entwicklung abgebildet werden. Die resultierenden Geradengleichungen die die Migrationsrate beschreiben sind allerdings nicht auf andere Randbedingungen übertragbar. In Batchversuchen konnte sowohl eine nicht lineare Abhängigkeit der Abbauraten von der verfügbaren reaktiven Oberfläche nachgewiesen werden (Kugeleisen), als auch eine weitestgehend lineare, dem üblicherweise angenommenen Modell entsprechende Beziehung (Splittereisen). Die Ergebnisse der Versuche mit einer Eisen/Kiesmischung deuten an, dass auch in Säulensystemen qualitativ ähnliche Abweichungen auftreten können. So beobachteten KENNEKE & MCCUTCHEON [2003] ebenfalls einen nahezu gleichschnellen Abbau in einer reinen Eisenschüttung verglichen mit einem als Vorbehandlungszone gedachten Eisen/Kiesgemisch (10 Gewichtsprozent), ohne dieses Ergebnis näher zu kommentieren. Weitere systematische Untersuchungen sollten durchgeführt werden, um grundlegende Einflussfaktoren auf dieses mit den bisherigen mechanistischen Vorstellungen nicht in Einklang zu bringende Phänomen zu identifizieren. Die in dieser Arbeit erzielten Resultate lassen es möglich erscheinen, dass der Einsatz von Eisen/Kiesmischungen verschiedene Vorteile mit sich bringt. Neben geringeren Materialkosten kann auch die H_2-Entwicklung eingeschränkt werden. Bei gleichzeitig

verbesserten Korrosionseffizienzen ergeben sich - auf den Stoffumsatz bezogen - längere Standzeiten. Eine potenziell mögliche Deckschichtbildung auf den nicht reaktiven Kiesanteilen der Schüttung würde den Passivierungsprozess verlangsamen und zu einer weiteren Verlängerung der Betriebszeit führen. Wie diese Arbeit zeigte, erfolgte eine mikrobiologische Besiedlung einer solchen Mischschüttung vergleichsweise schnell und führte unter günstigen Randbedingungen zu einer weiter verbesserten Leistungscharakteristik, die der einer reinen Eisenschüttung nicht nachstand.

7.4 Nitratreduktion

Auch für die Reduktion von Nitrat wurde eine nicht direkt proportionale Abhängigkeit der Abbauraten von der verfügbaren Oberfläche nachgewiesen. Die relative Reaktivität der beiden Eisensorten war mit der der PCE-Reduktion identisch. Massenbilanzen in Batch- und Säulenversuchen zeigten einen nahezu ausschließlichen Umsatz zu Ammonium in abiotischen Systemen. Trotz hoher Korrosionseffizienzen macht letzterer Umstand den Einsatz von Fe(0) zur *in situ* Behandlung von Nitratkontaminationen unattraktiv. In Batchversuchen wurde die H_2-Entwicklung während der Nitratreduktion stark vermindert (Splittereisen) oder vollständig unterdrückt (Kugeleisen), wobei Elektronenbilanzen, im Unterschied zu Ergebnissen von FARRELL et al. [2000], auf eine Gesamtkorrosion zumindest gleichen Ausmaßes hinwiesen. Dieses und weitere Indizien lassen vermuten, dass H_{ads} eine zentrale Rolle als Reduktionsmittel beim Nitratabbau einnimmt. Die von ALOWITZ & SCHERER [2002] postulierte primäre Abhängigkeit der Abbaugeschwindigkeit vom pH-Wert ist demzufolge eher als eine Folge der Beteiligung von H_{ads} zu sehen. Die von diesen Autoren verwendeten organischen Puffersysteme haben einen nicht zwingend mit ihrem pH-Pufferbereich korrelierenden Einfluss auf die Gesamtkorrosion, wie in eigenen Versuchen für TRIS, PIPES, und HEPES nachgewiesen wurde (Daten nicht gezeigt). Dementsprechende Zusammenhänge sind in den Daten von ALOWITZ & SCHERER erkennbar. Auch die von ihnen beobachteten mit den in dieser Arbeit erzielten Ergebnissen vergleichbaren Resultate zum Einfluss der verfügbaren Oberfläche deuten auf einen dementsprechenden Mechanismus hin. Während des Langzeitbetriebs von Säulensystemen wurde eine stark passivierende Wirkung von Nitrat beobachtet, die zu einer vollständigen Inhibierung der H_2-Entwicklung führte, sich auf Nitrat- und PCE-Reduktion auswirkte und auf die Bildung andersartiger Deckschichten mit einem höheren Anteil an Eisenoxiden schliessen lässt. Im Vergleich zu einem mit Millipore beschickten System [SCHLICKER et al. 2000] wurde die Geschwindigkeit der Passivierung durch HCO_3^- signifikant verringert.

7.5 Eisensorte

Der Einfluss der verwendeten Eisensorte machte sich in einer Reihe von Ergebnissen bemerkbar, z.B. beim Adsorptionsverhalten von PCE oder der Inhibition der H_2-Produktion durch Nitrat. Ein signifikanter Unterschied bestand in dem Ausmaß des passivierenden

Charakters der anfänglich auf dem Eisen vorhandenen Deckschichten. Während auf dem Splittereisen keine den Schadstoffabbau signifikant hemmenden Deckschichten vorlagen, zeigten Versuche mit Kugeleisen die Existenz stark passivierender Deckschichten auf. Dementsprechend wurde das Abbau- und Korrosionsverhalten in Batch- und Säulenversuchen in unterschiedlichem Ausmaß durch HCO_3^- beeinflusst. Beim Splittereisen wurde vor allem die H_2-Entwicklung gesteigert, während Kugeleisen einen Anstieg von PCE-Abbauraten und anaerober Korrosion aufwies. Die nach dem BET-Verfahren bestimmte spezifische Oberfläche korrelierte nicht mit den beobachteten Abbauraten. So wurde in Säulenversuchen die bei weitem, selbst absolut betrachtet, schnellste PCE-Reduktion für Kugeleisen nachgewiesen. Bei gleichzeitig wesentlich geringerer H_2-Entwicklung liegt die Vermutung nahe, dass spezifisch für die PCE-Reduktion geeignete reaktive Stellen auf dem Kugeleisen in größerer Anzahl vorlagen bzw. freigelegt wurden. Im weiteren Betrieb wurden diese allerdings, trotz im Vergleich zu Säulenversuchen mit Splittereisen niedrigerer Gesamtkorrosion und geringeren entfernten DIC-Mengen, bevorzugt passiviert. Dieser Umstand ist möglicherweise mit der geringeren spezifischen Oberfläche bzw. einer glatteren Oberflächenstruktur in Verbindung zu bringen. Letzterer Unterschied kann auch für die beim Kugeleisen beobachtete vollständige Passivierung verantwortlich sein, wohingegen beim Splittereisen ein Mindestmaß an Korrosion erhalten blieb. In Säulenversuchen mit Kugeleisen wurde, im Unterschied zu Untersuchungen von RITTER et al. [2002], ein lang anhaltender Einfluss der anfänglich vorhandenen Deckschichten nachgewiesen. Im Rahmen von Batchversuchen oder kurzzeitigen Säulenversuchen kann dieser Effekt nicht adäquat beschrieben werden. Obwohl grundsätzlich eine Vorbehandlung des Eisens und die Entfernung solcher Deckschichten möglich ist und für Laboruntersuchungen durchgeführt wurde, erscheint ein solches Vorgehen für die bei Feldanwendungen benötigten großen Mengen wenig praktikabel.

7.6 Mikrobiologischer Einfluss

Nachdem bereits Batchversuche grundsätzlich belegten, dass die Kombination von Fe(0) mit mikrobiologischen Inokula zu erhöhten Schadstoffumsatzraten führen kann [BOKERMANN & STEIOF 2001], wurde ein vergleichbarer Einfluss auch in Säulenversuchen beobachtet. Unter ungünstigen Randbedingungen wurde ein zeitlich begrenzter, auch in seinem Ausmaß geringer mikrobiologisch bedingter Beitrag zur PCE- und Nitratreduktion nachgewiesen. Durch den Einsatz eines mikrobiologischen Nährmediums als flüssiger Phase konnte hingegen die dauerhafte Etablierung einer dechlorierenden Mischkultur und deren Wachstum erreicht werden. Während sich in Systemen mit einer reinen Eisenschüttung die mikrobiologische Aktivität auf den Bereich vor der eigentlichen reaktiven Zone konzentrierte, wurde beim Einsatz einer Eisen/Kiesmischung eine zunehmende Besiedlung auch des reaktiven Bereiches festgestellt. In diesem System wurde der Hauptanteil des

Schadstoffabbaus durch mikrobiologische Aktivität erzielt. Durch die mikrobiologische Nutzung von Reduktionsäquivalenten aus der H_2-Produktion können sich bei entsprechender Auslegung der reaktiven Systeme signifikant gesteigerte Korrosionseffizienzen ergeben. Vorteil eines kombinierten Systems wären verringerte Materialkosten bei einer zumindest gleichlangen Standzeit.

Selbst bei einem rein mikrobiologischem Umsatz von LCKW ist aufgrund der Größe der H_2-Entwicklung nicht mit einer signifikanten Verminderung der entstehenden Gasphase und somit potenziell günstigen Beeinflussung der hydraulischen Bedingungen durch Mikroorganismen zu rechnen. Eine Abschätzung der unter obiger Annahme für die gesamte Versuchsdauer theoretisch maximal produzierten Biomasse für Säule D ergibt ca. 30 ml [nach WILKIN et al. 2002] und zeigt, dass im Verhältnis zur Präzipitatproduktion eine Blockade durch das Wachstum von Mikroorganismen auch in einem extremen Szenario kaum eine Rolle spielen dürfte. Ein mikrobiologischer Einfluss auf den LCKW-Abbau ist unter Feldbedingungen nur zu erwarten, falls am Standort cometabolisch oder respiratorisch dechlorierende Mikroorganismenpopulationen vorhanden und in ihrem Metabolismus durch die Verfügbarkeit eines Elektronendonors begrenzt sind. Ein deutlicher Beitrag zum Schadstoffumsatz ist vor allem im fortgeschrittenen Passivierungsstadium denkbar, falls wie beispielsweise in Säule D noch H_2 produziert wird, die abiotische PCE-Reduktion aber bereits weitestgehend gehemmt ist. Für andere Schadstoffe wie z.B. Sulfat besteht grundsätzlich ein größeres Potenzial hinsichtlich mikrobiologischer Einflüsse, da auch für den Umsatz von höheren Konzentrationen der Elektronendonator H_2 in prinzipiell ausreichender Menge verfügbar ist. Ein positiver Effekt mikrobieller Aktivität auf die Bildung passivierender Deckschichten bzw. die Verlangsamung dieses Prozesses konnte in dieser Arbeit aufgrund der zu kurzen Versuchsdauer weder nachgewiesen noch widerlegt werden. Neben dem eher nachteiligen Effekt einer beschleunigten Korrosion ist ein Angriff der passivierenden Deckschichten z.B. durch extrazelluläre Enzyme durchaus denkbar [CORD-RUWISCH 2000; GREGORY et al. 2000].

In Grundwässern mit Nitrat ist eine theoretisch mögliche mikrobiologische Denitrifikation in zweifacher Hinsicht als wünschenswert einzuschätzen. Zum einen würde sie zu einer Verringerung des produzierten Ammoniums führen, zum anderen ist eine Verlangsamung der Passivierungsprozesse wahrscheinlich. Da allerdings durch die Nitratreduktion auch die H_2-Entwicklung verringert wird und die Leistungsfähigkeit vergleichsweise schnell nachlässt, ist ein rein abiotisches oder auch kombiniertes System höchstens für *ex situ* Applikationen mit entsprechend kurzen Austauschintervallen einsetzbar.

7.7 Versuchsmethodik

Batchversuche erwiesen sich zur Charakterisierung der Prozesse in reaktiven Systemen mit Fe(0) als nur eingeschränkt geeignet. Faktoren wie die initialen Deckschichteigenschaften der verwendeten Eisensorten oder die Adsorption von Schadstoffen ohne Abbau können zu erheblichen Fehlinterpretationen der Ergebnisse führen. Weitere wesentliche Vorgänge wie z.B. die H_2-Gasblasenbildung können nicht untersucht werden. Andere Fragestellungen, so die Charakterisierung der Abhängigkeiten zwischen reaktiver Oberfläche, HCO_3^--Konzentration, Schadstoffabbau und H_2-Entwicklung wurden erfolgreich bearbeitet. [BOKERMANN et al. 2000]. Speziell die Langzeitperformance reaktiver Systeme ist mittels Batchversuchen allerdings nicht beschreibbar. Batch- und Säulenversuche lieferten teilweise widersprüchliche Ergebnisse hinsichtlich des Passivierungs- und Abbauverhaltens. Ein Vergleich der maximalen $k_{obs,PCE}$-Werte der Säulen B und D zeigt, dass Kugeleisen auch absolut betrachtet eine wesentlich schnellere PCE-Reduktion ermöglichte. Eine Normierung der Raten auf die eingesetzte Eisenmasse oder theoretisch verfügbare Oberfläche führt zu noch extremeren Unterschieden. Dieses Ergebnis steht im Kontrast zu den Resultaten der Batchversuche, in denen die auf die eingesetzte Eisenmasse bezogenen Abbauraten mit Splittereisen höher lagen. Der maßgebliche Einfluss ist in dem von der Eisensorte abhängigen unterschiedlichen Effekt von HCO_3^- zu sehen. So lagen die $k_{obs,PCE}$-Werte in Säulensystemen mit Millipore für Splittereisen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Batchversuche absolut höher. Obwohl auch in Batchsystemen mit Kugeleisen ein deutlicherer Einfluss von HCO_3^- auf die PCE-Reduktion nachgewiesen wurde, lag dieser nicht in der Größenordnung die für die Säulenversuche festgestellt wurde. Dieser Unterschied ist durch die andersartige Versuchsführung bedingt, die sich für Batchsysteme in der einmaligen Zugabe einer begrenzten Menge an HCO_3^- äußert, wohingegen in Säulensystemen eine kontinuierliche Zuführung erfolgt.

Auch die üblicherweise angewandten kurzzeitigen Säulenversuche können erhebliche Fehleinschätzungen zur Folge haben. So wurde in Säule B eine große Dynamik der $k_{obs,PCE}$-Werte beobachtet, die durch kurzzeitige Versuche nicht erfasst wird. Dies traf auch auf die langfristige Steigerung des Schadstoffabbaus in Säule A und die große zeitliche Variabilität der Gesamtkorrosion in Säule D zu. Von dem Ansatz höhere Fließgeschwindigkeiten zur Simulation eines langfristigen Betriebs in kurzen Versuchszeiträumen einzusetzen [z.B. KAMOLPORNWIJIT et al. 2003; KLAUSEN et al. 2003] muss vor dem Hintergrund der Ergebnisse dieser Arbeit abgeraten werden. Weiterhin können die Auswirkungen der zum Teil erheblichen H_2-Produktion in vertikal betriebenen Säulensystemen nur unzureichend beschrieben werden. Dies betrifft vor allem die Beeinflussung der hydraulischen Bedingungen sowie des Schadstoffabbaus durch Gasphasenbildung. Wie die Ergebnisse zur Gasproduktion und H_2-Entwicklung in der wässrigen Phase zeigten, geben die kontinuierlich entgasten, horizontalen Säulensysteme

die Verhältnisse in einer reaktiven Wand genauer wieder. In einem weiteren Entwicklungsschritt kann durch eine zonierte Erfassung der H_2-Entwicklung zudem zusätzlich zur Beschreibung der zeitlichen Entwicklung der Gesamtkorrosion und Präzipitatbildung eine räumliche Auflösung der Entstehung nicht-carbonatischer Deckschichten sowie eine weitergehende Beschreibung der örtlichen Varianz der Korrosionsraten erfolgen.

7.8 Langzeitstabilität, Präzipitatbildung und Passivierung

In Systemen mit Millipore wurden aufgrund der vergleichsweise niedrigeren Gesamtkorrosion, die zudem über den gesamten Versuchszeitraum relativ konstant verlief, geringe Mengen an Präzipitaten gebildet. Die vermutlich aus $Fe(OH)_2$ und vorwiegend Fe_3O_4 bestehenden Deckschichten wirkten sich auch langfristig nicht negativ auf den Schadstoffabbau aus. Durch die Präsenz von HCO_3^- wurde sowohl die zeitliche als auch räumliche Charakteristik der Präzipitatbildung signifikant, in Abhängigkeit von der Eisensorte in unterschiedlicher Form, verändert. Der Bereich der hauptsächlichen Produktion von sowohl carbonatischen als auch nicht-carbonatischen Präzipitaten verschob sich mit zunehmender Versuchsdauer vom Einlaufbereich in die reaktive Zone hinein. Dieser Prozess ging in Übereinstimmung mit einem passivierenden Charakter der gebildeten Deckschichten, insbesondere den carbonatischen Anteilen, einher mit einer Abnahme der Gesamtkorrosion und speziell der Geschwindigkeit des Schadstoffabbaus. Die Entwicklung der Passivierung ließ sich durch Kombination einer vollständig unreaktiven Zone, die sich vom Zulauf her ausbreitete, und einem Nachlassen der Reaktivität in dem noch aktiven Bereich der Schüttung beschreiben. Dementsprechend kann die Entwicklung der Präzipitatverteilung schematisch dahingehend beschrieben werden, dass zunächst der Zulaufbereich Porositätsverlusten unterliegt, die bei entsprechend passivierendem Charakter der Deckschichten allerdings einem Grenzwert entgegenstreben. Mit zunehmender Laufzeit werden dann weiter in der Schüttung liegende Bereiche mit Präzipitaten belegt, ohne dass es zu einem auch nur annähernd vollständigen Porositätsverlust käme. Im langfristigen Betrieb kommt dem Ausmaß der Präzipitatbildung und dem daran gekoppelten Porositätsverlust im Vergleich zu den Eigenschaften der Präzipitate hinsichtlich der Passivierung eine nur untergeordnete Rolle zu, wie auch VIKESLAND et al. [2003] anhand von Modellszenarien postulierten. Diese Einschätzung ist dahingehend einzuschränken, dass sie nur für Systeme mit moderaten Fließgeschwindigkeiten Gültigkeit besitzt. Bei höheren Fließgeschwindigkeiten und dementsprechend potenziell größeren Korrosionsraten kann ein zunehmender Einfluss von Porositätsverlusten, bedingt durch Präzipitat- und H_2-Bildung, auf die Leistungsfähigkeit reaktiver Systeme nicht ausgeschlossen werden.

Ein Vergleich der in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse mit der in Versuchen von KLAUSEN et al. [2003] beobachteten Entwicklung der Profilformen des Schadstoffabbaus lässt einen maßgeblichen Einfluss der Fließgeschwindigkeit auf die Passivierungscharakteristik vermuten. Da verschiedenste weitere Faktoren wie z.B. HCO_3^--Konzentration, Eisensorte oder Co-Kontaminanten zur spezifischen Ausprägung der zeitlichen Entwicklung der Passivierung beitragen, erscheint eine Extrapolation der Versuchsergebnisse auf Feldanwendungen nicht ratsam. Für die mit 1 g/l HCO_3^- beschickte Säule D mit Splittereisen kann abgeschätzt werden, dass die gesamte reaktive Zone nach spätestens 6 Jahren Betrieb bzw. 2000 ausgetauschten Porenvolumen nahezu komplett passiviert worden wäre.

Ein direkter Vergleich der berechneten jährlichen Porositätsverluste von 0,04 bis 5,5 % bzw. der gebildeten Präzipitatmengen mit den Ergebnissen anderer Studien ist aufgrund der verschiedenen Betriebsbedingungen (HCO_3^--Konzentration, Fließgeschwindigkeit, H_2-Entwicklung) und Berechnungsarten nicht angebracht. Bisherige Untersuchungen vernachlässigten die Bildung nicht-carbonatischer Präzipitate [MCMAHON et al. 1999; WILKIN et al. 2002, KÖBER et al. 2002; MORRISION 2003], quantifizierten den entfernten DIC nicht [VIKESLAND et al. 2003] oder basieren auf der von REARDON [1995] bestimmten anaeroben Korrosionsrate von 0,7 mM/kg*d Fe(0) [z.B. MAYER et al. 2001; KAMOLPORNWIJIT et al. 2003]. Wie diese Arbeit zeigt, kann letztere Annahme zu bedenklichen Über- und Unterschätzungen der tatsächlichen Gesamtkorrosion führen. Die Bestimmung der H_2-Entwicklung in Kombination mit der Messung von Fe_{tot}- und DIC-Konzentrationen liefert hingegen direkte Daten zum Ausmaß der Gesamtkorrosion, ermöglicht eine quantitative Beschreibung der zeitlichen Veränderung und kann mittels einer zonierten Gaserfassung auch eine weitergehende räumliche Differenzierung der Präzipitatbildung leisten. Die vermutete nicht direkt proportionale Beziehung zwischen verfügbarer reaktiver Oberfläche und Schadstoffabbauraten kann erklären, dass Porositätsverluste, anfänglich vor allem durch H_2-Entwicklung und mit zunehmender Betriebsdauer durch Präzipitatbildung verursacht, sich über einen längeren Betriebszeitraum nicht nachhaltig in der Leistungsfähigkeit eines reaktiven Systems niederschlagen.

7.9 Langzeitprognosen mittels reaktiver Transportmodellierung

Die grundsätzlichen geochemischen Prozesse unter Einschluss verschiedener Phänomene wie konkurrierendem Schadstoffabbau, Transportvorgängen oder Adsorptionseinflüssen wurden mit einer Reihe von Modellen erfolgreich beschrieben [vgl. TRATNYEK et al. 2003]. Alle bisherigen Ansätze stellen aber nur Momentaufnahmen der Vorgänge in einem reaktiven System dar, da Passivierungsprozesse und die zeitliche Varianz der Gesamtkorrosion nicht einfließen.

Die H_2-Entwicklung wird in Modellen zur Beschreibung des reaktiven Transports zwar zum Teil berücksichtigt - vor allem da sie ein notwendiges Produkt der anaeroben Korrosion zur Erklärung der geochemischen Entwicklung ist - die bereits beschriebenen Implikationen finden aber generell keine Berücksichtigung. So gehen z.B. MAYER et al. [2001] und YABUSAKI et al. [2001] davon aus, dass H_2 bei Erreichen der Sättigungsgrenze das modellierte System „verlässt". VIKESLAND et al. [2003] fanden zwar erhebliche Porositätsveränderungen aufgrund einer Gasphasenentwicklung, inkorporierten diese aber ebenfalls nicht in ihre modellhafte Beschreibung des Systems. Die Untersuchungen dieser Arbeit zeigen, dass für eine umfassende Beurteilung der hydraulischen Bedingungen in reaktiven Systemen die H_2-Gasphasenentwicklung in der Schüttung einen wesentlichen Faktor darstellt. Porositätsverluste durch Präzipitatbildung wurden in Modellen zwar berücksichtigt, basieren aber, wie an anderer Stelle bereits diskutiert, auf der zu allgemeinen Annahme einer konstanten anaeroben Korrosionsrate oder vernachlässigen nicht-carbonatische Anteile. Die örtliche Varianz des Ausmaßes der Präzipitatbildung wird zum Teil diskutiert, die Quantität allerdings nicht anhand experimenteller Daten verifiziert [MAYER et al. 2001; KAMOLPORNWIJIT et al. 2003; VIKESLAND et al. 2003].

Der mit zunehmender Betriebsdauer rasch an Bedeutung gewinnende Reaktivitätsverlust durch Deckschichtbildung wurde bisher von keinem der existierenden Modelle berücksichtigt. Die in dieser Arbeit beobachtete zeitliche Entwicklung der Passivierungsfronten könnte in Anlehnung an die in Abschnitt 5.1.2.2 gemachten Erläuterungen gut mit einem Modell beschrieben werden. Eine Übertragbarkeit auf andere Randbedingungen oder gar Feldinstallationen zur Prognose der Langzeitreaktivität ist auf der Grundlage der derzeitigen Datenbasis allerdings nicht ratsam, da eine ganze Reihe von Faktoren wie Eisensorte, HCO_3^--Konzentration oder Co-Kontaminanten einen nicht genau genug abzuschätzenden Einfluss auf die beteiligten Prozesse haben.

Beispielhaft soll die Komplexität der möglichen Einflüsse variierender Fließgeschwindigkeiten näher beleuchtet werden. Eine höhere Fließgeschwindigkeit führt bei Anwesenheit von HCO_3^- zu einer veränderten Gesamtkorrosion im System. Sowohl H_2-Entwicklung als auch PCE-Reduktion sind abhängig von der HCO_3^--Konzentration, wie grundsätzlich durch Batch- und Säulenversuche in dieser Arbeit gezeigt wurde. Das Ausmaß der Steigerung der Korrosion in Säulensystemen kann allerdings aus verschiedenen, bereits dargelegten Gründen nicht abgeleitet werden. Eine direkt proportionale Abhängigkeit über einen weiten Bereich, also letztlich z.B. eine Verdopplung der Gesamtkorrosion bei doppelter Fließgeschwindigkeit, lassen die in dieser Arbeit unter verschiedenen Bedingungen festgestellten nicht linearen Zusammenhänge unwahrscheinlich erscheinen. Daher ist bei einer Variation der Fließgeschwindigkeit eine Änderung des Umsatzes von Fe(0) bezogen auf das behandelte Volumen der wässrigen Phase zu erwarten. Dies bedeutet z.B. eine

Änderung der Mengen an freigesetztem H_2 pro behandeltem Volumen wässriger Phase, mit entsprechendem Einfluss auf die $H_{2,wässrig}$-Profile und das Ausmaß der Bildung gasförmigen Wasserstoffs in der Schüttung, mit weiteren Konsequenzen für die Ausgasungsvorgänge, Bildung bevorzugter Ausgasungspfade, Verringerung der Porosität durch eingeschlossene Gasblasen oder auch die Verfügbarkeit von H_{ads} als Reduktionsmittel für die Schadstoffe. Gleichzeitig wird auch ein verändertes relatives Verhältnis an freigesetzten Fe^{2+}-Ionen pro behandeltem Volumen wässriger Phase auftreten, so dass sich in Verbindung mit den ebenfalls zu erwartenden variierenden pH-Profilen andere Randbedingungen für die Deckschichtbildung sowie ein unterschiedliches Ausmaß an Präzipitatbildung ergeben. Berücksichtigt man zusätzlich die bei der Bildung von $FeCO_3$ auftretende langsame Fällungskinetik, ist davon auszugehen, dass sich die Deckschichtzusammensetzung und -menge und damit Passivierungscharakteristik über den gesamten Bereich der Schüttung vor allem in längeren Zeiträumen auch qualitativ substantiell in Abhängigkeit von der Fließgeschwindigkeit ändert.

Somit kann z.B. bei doppelter Fließgeschwindigkeit nicht einfach ein doppelt so schnelles Voranschreiten einer Passivierungsfront angenommen werden. Selbst hinsichtlich des Einflusses der Fließgeschwindigkeit auf den Schadstoffabbau bzw. des Auftretens einer insgesamt diffusionslimitierten Reaktionskinetik, ohne zusätzliche Berücksichtigung einer zeitlichen Änderung der Reaktivität oder der Zusammensetzung der wässrigen Phase, liegen uneinheitliche Ergebnisse anderer Arbeitsgruppen vor [GILLHAM & O'HANNESIN 1994; SIVAVEC & HORNEY 1995; WÜST et al. 1999; FARRELL et al. 2000], so dass zusätzliche Unsicherheiten auftreten. In der bisherigen Analyse wurde noch nicht die Rolle der möglichen Limitierung der anderen, neben dem eigentlichen Schadstoffabbau ebenfalls beteiligten unterschiedlichen Prozesse durch Massentransportvorgänge berücksichtigt, die sich je nach Fließgeschwindigkeit ändern kann. Somit ergibt sich schon bei der Änderung nur eines Parameters, in diesem Fall der Fließgeschwindigkeit, eine komplexe Situation im Hinblick auf die Anwendung eines Modells aufgrund der Unsicherheit der notwendigen Extrapolationen. Die vorangegangene Darstellung macht auch deutlich, dass die gängige Praxis kurzzeitige Säulenversuche mit erhöhten Fließgeschwindigkeiten durch Umrechnung auf behandelte Porenvolumen zur Vorhersage des Langzeitverhaltens von Feldinstallationen zu verwenden [z.B. EBERT et al. 2003] zu fehlerhaften Prognosen führen kann.

7.10 Mögliche Folgeuntersuchungen und Anwendungen

Die Ergebnisse dieser Arbeit legen nahe weitere Säulenversuche mit langer Versuchsdauer durchzuführen. Die Verwendung der horizontalen Betriebsweise in Verbindung mit dem Einsatz von Tracern und Gewichtsbestimmungen würde eine umfassende Beurteilung des Einflusses der gebildeten Gasphasen auf die hydraulischen Bedingungen gestatten. Eine zonierte Erfassung der H_2-Entwicklung kann eine unabhängige Einschätzung der zeitlichen

und räumlichen Präzipitatbildung und einen Vergleich mit konservativ ermittelten Daten ermöglichen. Weitere Abstufungen der HCO_3^--Konzentration, der Fließgeschwindigkeit sowie der Einsatz von Schüttungen mit unterschiedlichen Eisen/Kiesmischungen würden zur besseren Abschätzung der zu erwartenden Gesamtkorrosion und damit Präzipitatbildung in reaktiven Systemen beitragen. Weiterhin könnte die zeitliche Entwicklung der Passivierung genauer charakterisiert werden. Neben PCE sollten auch andere Kontaminanten wie z.B. TCE oder c-DCE eingesetzt werden, da signifikante Unterschiede vor allem im Hinblick auf die Langzeitreaktivität nicht unwahrscheinlich sind. Die Ergebnisse würden zum einen der Aufklärung zur Zeit noch nicht ausreichend bekannter grundsätzlicher Zusammenhänge, wie z.B. dem Einfluss der verfügbaren reaktiven Oberfläche in durchströmten Systemen oder der Beziehung zwischen der Zusammensetzung von Deckschichten und ihrem passivierenden Charakter hinsichtlich der anaeroben Korrosion und der Schadstoffreduktion, dienen. Zum anderen würden sie zu einer verbesserten Prognosefähigkeit bezüglich der Langzeitperformance reaktiver Systeme beitragen.

Aus den Untersuchungen dieser Arbeit ergeben sich eine Reihe von Konsequenzen für den Einsatz reaktiver Systeme mit Fe(0) zur Reinigung LCKW-kontaminierter Grundwässer. So sollten für die Auslegung von Feldinstallationen im Unterschied zur üblichen Praxis Säulenversuche langer Dauer mit Standortwasser bei vergleichbaren Randbedingungen (z.B. ähnlichen Fließgeschwindigkeiten) durchgeführt werden. Ein Reaktivitätsverlust ist vor allem bei höheren HCO_3^--Konzentrationen in, bezogen auf die Gesamtbetriebsdauer, relevanten Zeiträumen zu erwarten und sollte eingeplant werden. Mögliche Ansätze liegen in der Verwendung größerer Sicherheitsfaktoren, der Konstruktion modularer Systeme um den Austausch von passivierten Zonen zu ermöglichen, oder auch einer (dis)kontinuierlichen Regeneration der reaktiven Oberfläche durch chemische und mechanische Maßnahmen. Sollten weitere Untersuchungen die Ergebnisse dieser Arbeit bestätigen so ist in der Verwendung von Eisen/Kies-Mischschüttungen eine erfolgversprechende Variante zu sehen. Bei einer grundsätzlich im Feld vorliegenden mikrobiologischen Abbauaktivität kann Fe(0) auf Basis der Ergebnisse dieser Arbeit, speziell der auch über lange Zeiträume beobachteten H_2-Entwicklung, als indirekter Elektronendonator in verschiedenen Konfigurationen (zonierte Funnel & Gate Applikationen, mit Fe(0) gefülltes Bohrlochnetz) eingesetzt werden.

8. Zusammenfassung

Im Zentrum dieser Arbeit stand die Langzeitstabilität reaktiver Systeme mit Fe(0) zur Reinigung LCKW-kontaminierter Grundwässer. Batch- und Säulenversuche zeigten, dass auch über lange Zeiträume unter realitätsnahen Randbedingungen mit einer signifikanten H_2-Entwicklung durch die anaerobe Korrosion zu rechnen ist. Mit dem Einsatz horizontaler Säulensysteme, der kontinuierlichen Erfassung der gasförmigen H_2-Produktion und der Durchführung von Säulenversuchen langer Dauer wurde ein Versuchskonzept implementiert, dass diesem Umstand Rechnung trägt und die umfassende Beschreibung des Langzeitverhaltens reaktiver Systeme ermöglicht. In der überwiegenden Zahl der untersuchten Systeme dominierte die H_2-Entwicklung die Korrosionsprozesse. Aufgrund ihres Ausmaßes ist mit der kontinuierlichen Existenz von Gasphasen zu rechnen, die die Leistungsfähigkeit des reaktiven Systems durch die Blockade der reaktiven Oberfläche, die Bildung instationärer Zonen und die Ausprägung bevorzugter Entgasungspfade und Fließwege beeinträchtigen können.

Die HCO_3^--Konzentration hatte einen wesentlichen Einfluss auf die Gesamtkorrosion und infolgedessen auf das Ausmaß der Präzipitatbildung. Die nicht direkt proportionale Abhängigkeit von Korrosion und HCO_3^--Konzentration verhindert eine verlässliche Extrapolation für andere Randbedingungen. Ein entsprechend komplexer Zusammenhang wurde auch hinsichtlich des Einflusses der verfügbaren reaktiven Oberfläche gefunden. Der vor diesem Hintergrund untersuchte Einsatz von Eisen/Kies-Mischschüttungen kann eine bedeutsame Weiterentwicklung der Sanierungstechnologie darstellen.

Die Bildung carbonatischer Deckschichtanteile führte zu einem zunehmenden Reaktivitätsverlust, der sich in grober Näherung für die untersuchten Säulensysteme durch das lineare Fortschreiten einer Passivierungsfront beschreiben ließ. Für die untersuchten Systeme stellte diese Passivierung im Vergleich zu Gasphasenbildung, Porositätsverlusten oder mikrobiologischen Einflüssen im Hinblick auf das Langzeitverhalten das zentrale Problem dar. Unter günstigen Randbedingungen konnte die dauerhafte Etablierung von dechlorierenden Mikroorganismen und ein entsprechend signifikanter mikrobiologischer Beitrag zur Schadstoffreduktion nachgewiesen werden. Eine nachhaltige Verminderung der gebildeten H_2-Gasphasen ist jedoch unter Feldbedingungen ebenso unwahrscheinlich wie eine Blockade durch das Wachstum dechlorierender Mikroorganismen.

Eine präzise modellhafte Beschreibung des Langzeitverhaltens reaktiver Systeme mit Fe(0), vor allem der Einflüsse von Gasphasenbildung, Präzipitatbildung und daraus resultierenden Porositätsverlusten sowie der Passivierung durch Deckschichten, ist auf der Grundlage der zur Zeit vorhandenen Datenbasis nicht möglich. Für die Auslegung reaktiver Systeme kann somit zur Zeit nur die Verwendung größerer Sicherheitsfaktoren empfohlen werden.

9. Literaturverzeichnis

AGRAWAL, A. & P.G. TRATNYEK (1996); 'Reduction of Nitro Aromatic Compounds by Zero-Valent Iron Metal'; Environ. Sci. Technol.; 30; 1; 153-160.

AGRAWAL, A.; W.J. FERGGUSON; B.O. GARDNER; J.A. CHRIST; J.Z. BANDSTRRA & P.G. TRATNYEK (2002); 'Effects of Carbonate Species on the Kinetics of Dechlorination of 1,1,1-Trichloroethane by Zero-Valent Iron'; Environ. Sci. Technol.; 36; 20; 4326-4333.

ALESSI, D.S. & Z. LI (2001); 'Synergistic Effect of Cationic Surfactants on Perchloroethylene Degradation by Zero-Valent Iron'; Environ. Sci. Technol.; 35; 18; 3713-3717.

ALLEN-KING, R.M.; R.M. HALKET & D.R. BURRIS (1997); 'Reductive Transformation and Sorption of *cis*- and *trans*-1,2-Dichloroethene in a Metallic Iron-Water System'; Environ. Tox. Chem.; 16; 3; 424-429.

ALOWITZ, M.J. & M.M. SCHERER (2002); 'Kinetics of Nitrate, Nitrite and Cr(VI) Reduction by Iron Metal'; Environ. Sci. Technol.; 36; 3; 299-306.

AMONETTE, J.E.; D.J. WORKMAN; D.W. KENNEDY; J.S. FRUCHTER & Y.A. GORBY (2000); 'Dechlorination of Carbon Tetrachloride by Fe(II) Associated with Goethite'; Environ. Sci. Technol.; 34; 4606-4613.

ANDRZEJACZEK, B.J. (1984); 'Der Einfluss des Sauerstoffs auf die Kinetik der Korrosionsprozesse am Eisen in Wasser'; Korrosion; 15; 4; 239-256.

ARNOLD, W.A. & A.L. ROBERTS (1998); 'Pathways of Chlorinated Ethylene and Chlorinated Acetylene Reaction with Zn(0)'; Environ. Sci. Technol.; 32; 19; 3017-3025.

ARNOLD, W.A.; W.P. BALL & A.L. ROBERTS (1999); 'Polychlorinated Ethane Reaction with Zero-Valent Zinc: Pathways and Rate Control'; J. Contam. Hydrol.; 40; 183-200.

ARNOLD, W.A. & A.L. ROBERTS (2000); 'Pathways and Kinetics of Chlorinated Ethylene and Chlorinated Acetylene Reaction with Fe(0) Particles'; Environ. Sci. Technol.; 34; 1794-1805.

ARNOLD, W.A. & A.L. ROBRTS (2000b); 'Inter- and Intraspecies Competitive Effects in Reactions of Chlorinated Ethylenes with Zero-Valent Iron in Column Reactors'; Env. Eng. Sci.; 17; 5; 291-302.

BALKO, B.A. & P.G. TRATNYEK (1998); 'Photoeffects of the Reduction of Carbon Tetrachloride by Zero-Valent Iron'; J. Phys. Chem. B; 102; 1459-1465.

BATTELLE (2000); 'Design, Construction and Monitoring of the Permeable Reactive Barrier in Area 5 at Dover Air Force Base'; Final Report; Prepared for Tyndall Air Force Base; FL.; March 31.

BIRKE, V. (2002); 'PRBs in Germany and Austria – Overview of 10 PRB Sites and Upcoming Projects'; Summary of the RTDF PRB Action Team Meeting; Capitol Hill; Washington D.C.; Nov. 6-7; 2002.

BIRKE, V.; H. BURMEIER; P. NIEDERBACHER; M. WEGNER; M. MAIER; D. KÜHLERS; J. EGGERS; D. MAIER; J. WEINDL & M. KOCH (2004); 'Zur Abreinigungsleistung durchströmter Reinigungswände (PRB): Hinweise und Rückschlüsse für die Sanierungspraxis und weitere Entwicklung'; Altlasten Spektrum; 6; 301-318.

BLOTEVOGEL, J. (2003); 'Einfluss von Eisenmenge und Vitamin B_{12}-Konzentration auf die reduktive Dechlorierung von PCE'; Diplomarbeit an der AG Umwelthgiene; TU Berlin.

BLOWES, D.W.; R.W GILLHAM; C.J. PTACEK; R.W. PULS; T.A. BENNETT; S.F. O'HANNESIN; C.J. HANTON-FONG & J.G. BAIN (1999); 'An In Situ Permeable Reactive Barrier for the Treatment of Hexavalent Chromium and Trichloroethylene in Groundwater: Volume 1, Design and Installation'; EPA – Office of Research and Development; Washington DC; 39 S..

BOCKRIS, J. O'M.; D. DRAZIC & A.R. DESPIC (1961); 'The Electrode Kinetics of the Deposition and Dissolution of Iron'; Electrochimica Acta; 4; 325-332.

BOKERMANN, C. (1997); 'Untersuchungen zum mikrobiellen Einfluss auf die Dechlorierung von LCKW mit elementarem Eisen in reaktiven Systemen'; Diplomarbeit an der AG Umwelthygiene, TU Berlin.

BOKERMANN, C.; A. DAHMKE & M. STEIOF (2000); 'Hydrogen Evolution from Zero-Valent Iron in Batch Systems '; In:*'Chemical Oxidation and Reactive Barriers Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds'*; Wickramanayake, G.B.; A.R. Gavaskar & A.S.C. Chen, Eds.; Battelle Press: Columbus, OH, May 22-25; 433-439.

BOKERMANN, C. & M. STEIOF (2001); 'Einfluss von Mikroorganismen auf das Langzeitverhalten reaktiver Systeme mit elementarem Eisen (Fe^0) zur Reinigung LCKW-kontaminierter Grundwässer'; Arbeitsbericht zum DFG-Forschungsvorhaben Ste 765 / 1-1; 55 S..

BONIN, P.M.L.; M.S. ODZIEMKOWSKI & R.W. GILLHAM (1998); 'Influence of Chlorinated Solvents on Polarization and Corrosion Behaviour of Iron in Borate Buffer'; Corr. Sci.; 40; 8; 1391-1409.

BONIN, P.M.L.; W. JEDRAL; M.S. ODZIEMKOWSKI & R.W. GILLHAM (2000); 'Electrochemical and Raman Spectroscopic Studies of the Influence of Chlorinated Solvents on the Corrosion Behaviour of Iron in Borate Buffer and Simulated Groundwater'; Corr. Sci.; 42; 1921-1939.

BURRIS, D.R.; T.L. CAMPBELL & V.S. MANORANJAN (1995); 'Sorption of Trichloroethylene and Tetrachloroethylene in a Batch Reactive Metallic Iron-Water System'; Environ. Sci. Technol.; 29; 11; 2850-2855.

BURRIS, D.R.; R.M. ALLEN-KING; V.S. MANORANJAN; T.J. CAMPBELL; G.A. LORAINE & B. DENG (1998); 'Chlorinated Ethene Reduction by Cast Iron: Sorption and Mass Transfer'; J. Env. Eng.; Oct.; 1012-1019.

CAMPBELL, T.J.; D.R. BURRIS; A.L. ROBERTS & L.R. WELLS (1997); 'Trichloroethylene and Tetrachloroethylene Reduction in a Metallic Iron-Water-Vapor Batch System'; Environ. Tox. Chem.; 625-630.

CARR, C.S. & J.B. HUGHES (1998); 'Enrichment of High-rate PCE Dechlorination and Comparative Study of Lactate, Methanol and Hydrogen as Electron Donors to Sustain Activity'; Environ. Sci. Technol. ; 32; S. 1817-1824.

CHAPELLE, F.H.; S.K. HAACK; P. ADRIAENS; M.A. HENRY & P.M. BRADLEY (1996); 'Comparison of Eh and H_2 Measurements for Delineating Redox Processes in a Contaminated Aquifer'; Environ. Sci. Technol.; 30; 3565-3569.

CHARLET, L.; E. LIGER & P. GERASIMO (1998); 'Decontamination of TCE- and U-Rich Waters by Granular Iron: Role of Sorbed Fe(II)'; J. Env. Eng.; Jan; 25-30.

CHEN, J.-L.; S.R. AL-ABED; J.A. RYAN & Z. LI (2001); 'Effects of pH on Dechlorination of Trichloroethylene by Zero-Valent Iron'; J. Haz. Mat.; B83; 243-254.

CHENG, I.F.; R. MUFTIKIAN; Q. FERNANDO & N. KORTE (1997); 'Reduction of Nitrate to Ammonia by Zero-Valent Iron'; Chemosphere ; 35; 2689-2695.

CHEW, C.F. & T.C. ZHANG (1998); 'In-Situ Remediation of Nitrate-Contaminated Ground Water by Electrokinetics/Iron Wall Processes'; Wat. Sci. Tech.; 38; 7; 135-142.

CHEW, C.F. & T.C. ZHANG (1999); ‘Abiotic Degradation of Nitrates Using Zero-valent Iron and Electrokinetic Processes‘; Environ. Engineer. Science; 16; 389-401.

CHIU, P.C.; M. LEE; D.K. CHA; M. RADOSEVICH & E.D. RHINE (2000); ‘Characterizing a Culture that Dechlorinates TCE with Fe(0)‘; In:*‘Chemical Oxidation and Reactive Barriers Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds‘*; Wickramanayake, G.B.; A.R. Gavaskar & A.S.C. Chen, Eds.; Battelle Press: Columbus, OH, May 22-25; 425-432.

CHOE, S.; Y.-Y. CHANG; K.-Y. HWANG & J. KHIM (2000); ‘Kinetics of Reductive Denitrification by Nanoscale Zero-Valent Iron‘; Chemosphere; 41; 1307-1311.

CLARK, C.J.; P.S.C. RAO & M.D. ANNABLE (2003); ‘Degradation of Perchloroethylene in Cosolvent Solutions by Zero-Valent Iron‘; J. Haz. Mat.; B96; 65–78.

CORD-RUWISCH, R. (2000); ‘Microbially Influenced Corrosion of Steel‘; In: “Environmental Microbe-Metal Interactions“; D. R. Lovley (ed); ASM Press, Washington D.C.; 159-173.

CORNELL, R.M. & U. SCHWERTMANN (1996); ‘The Iron Oxides‘; VCH Publishers; New York.

DAHMKE, A.; H.J. LENSING; D. SCHÄFER; W. SCHÄFER & W. WÜST (1996); ‘Perspektiven der Nutzung künstlicher und natürlicher, geochemischer Barrieren bei Grundwasserkontaminationen’; Geowissenschaften 14; Heft 5; 186-195.

DANIELS, L.; N. Belay; B.S. Rajagopal & P.J. Weimer (1987); ‘Bacterial Methanogenesis and Growth from CO_2 with Elemental Iron as the Sole Source of Electrons’; Science; 237; 509-511.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG (1983); DIN 38406; Teil 5; Bestimmung des Ammonium-Stickstoffs.

DE WAARD, C. & D.E. MILLIAMS (1975); ‘Prediction of Carbonic Acid Corrosion in Natural Gas Pipelines’; First Intern. Conf. on the Internal and External Protection of Pipes; paper F1.

DE WAARD, C. & U. LOTZ (1993); ‘Prediction of CO_2 Corrosion of Carbon Steel’; Corrosion/93; NACE; Houston; paper no. 69.

DECHEMA (1997); ’Resümee und 6. Bericht des Interdisziplinären Arbeitskreises „Umweltbiotechnologie - Boden“ und des Arbeitausschusses „Bodenschutz“‘; In: Kreysa G. & J. Wiesner (Hrsg) “Möglichkeiten und Grenzen der Reinigung kontaminierter Grundwässer”; DECHEMA e.V.; Frankfurt am Main; 1-42.

DEJOURNETT, T.D. & P.J.J. ALVAREZ (2000); ‘Combined Microbial-Fe(0) Treatment System to Remove Nitrate from Contaminated Groundwater‘; Biorem. J.; 4; 2; 149-154.

DEVLIN, J.F.; J. KLAUSEN & R.P. SCHWARZENBACH (1998); ‘Kinetics of Nitroaromatic Reduction on Granular Iron in Recirculating Batch Experiments‘; Environ. Sci. Technol.; 32; 1941-1947.

DEVLIN, J.F.; R. EEDY & B.J. BUTLER (2000); ‘The Effects of Electron Donor and Granular Iron on Nitrate Transformation Rates in Sediments from a Municipal Water Supply Aquifer‘; J. Contam. Hydrol.; 46; 81-97.

DIEKERT, G. (1995); ‘Reduktive Dechlorierung als respiratorischer Prozeß in anaeroben Bakterien’; In: “Mikrobielle Eliminierung chlororganischer Verbindungen“; Schriftenreihe Biologische Abwasserreinigung 6; Kolloqium an der TU Berlin; 20.-21. November 1995; 149-158.

DOE (2002); ‘Passive Reactive Barriers‘; Innovative Technology Summary Report; DOE/EM-0623; 37 S..

DURAN, J.M.; J. VOGAN & J.R. STENING (2000); 'Reactice Barrier Performance in a Complex Contaminant and Geochemical Environment'; In:*'Chemical Oxidation and Reactive Barriers Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds'*; Wickramanayake, G.B.; A.R. Gavaskar & A.S.C. Chen, Eds.; Battelle Press: Columbus, OH, May 22-25; 401-408.

EBERT, M.; W. MÖLLER & M. WEGNER (1999); 'F+E-Vorhaben Reaktive Wand in Rheine -aktuelle Ergebnisse-'; Altlasten Spektrum; 2; 109-112.

EBERT, M.; M. WEGNER; A. PARBS; V. PLAGENTZ; D. SCHÄFER; R. KÖBER & A. DAHMKE (2003); 'Prognostizierte und tatsächliche Langzeitstabilität von Fe(0)-Reaktionswänden – Am Beispiel der Reaktionswand am Standort Rheine nach 5-jähriger Betriebszeit'; Grundwasser; 3; 157-168.

EBERT, M (2002); persönliche Mitteilung.

ELSNER, M.; R.P. SCHWARZENBACH & S. HADERLEIN (2004); 'Reactivity of Fe (II)-Bearing Minerals toward Reductive Transformation of Organic Contaminants'; Environ. Sci. Technol.; 38; 3; 799-807.

EPA (1989); 'Evaluation of Groundwater Extraction Remedies, Volume 1: Summary Report'; U.S. Environmental Protection Agency ; EPA/540/2-89/054a.

EPA (2002); 'Field Applications of In Situ Remediation Technologies: Permeable Reactive Barriers'; U.S. Environmental Protection Agency; Office of Solid Waste and Emergency Response; Januar 2002; 31 S..

EPA (2003); 'Capstone Report on the Application, Monitoring, and Performance of Permeable Reactive Barriers for Ground-Water Remediation: Volume 1 – Performance Evaluations at Two Sites'; U.S. Environmental Protection Agency ; EPA/600/R-03/045a; 156 S..

ERBS, M.; H.C. BRUUN HANSEN & C.E. OLSEN (1999); 'Reductive Dechlorination of Carbon Tetrachloride Using Fe(II) Fe(III) Hydroxide Sulfate (Green Rust)'; Environ. Sci. Technol.; 33; 2; 307-311.

FATHEPURE, B.Z.; J.P. NEGU & S.A. BOYD (1987); 'Anaerobic Bacteria that Dechlorinate Perchloroethene'; Appl. Environ.Microbiol.; 53; 11; 2671-2674.

FARRELL, J.; N. MELITAS; M. KASON & T. LI (2000); 'Electrochemical and Column Investigation of Iron-Mediated Reductive Dechlorination of Trichloroethylene and Perchloroethylene'; Environ. Sci. Technol.; 34; 2549-2565.

FARRELL, J.; M. KASON; N. MELITAS & T. LI (2000b); 'Investigation of the Long-Term-Performance of Zero-Valent-Iron for Reductive Dechlorination of Trichloroethylene'; Environ. Sci. Technol.; 34; 514-521.

FENNELL, D.E.; A.B. CARROLL; J.M. GOSSETT & S.H. ZINDER (2001); 'Assessment of Indigenous Reductive Dechlorinating Potential at a TCE-Contaminated Site Using Microcosms, Polymerase Chain Reaction Analysis, and Site Data'; Environ. Sci. Technol.; 35; 1830-1839.

FENNELLY, J.P. & A.L. ROBERTS (1998); 'Reaction of 1,1,1-Trichloroethane with Zero-Valent Metals and Bimetallic Reductants'; Environ. Sci. Technol.; 32; 13; 1980-1988.

FURUKAWA, Y.; J.-W. KIM; J. WATKINS & R.T. WILKIN (2002); 'Formation of Ferrihydrite and Associated Iron Corrosion Products in Permeable Reactive Barriers of Zero-Valent Iron'; Environ. Sci. Technol.; 36; 24; 5469-5475.

GASPAR, D.J.; A.S. LEA; M.H. ENGELHARD; D.R. BAER; R. MIEHR & P.G. TRATNYEK (2002); 'Evidence for Localization of Reaction Upon Reduction of Carbon Tetrachloride by Granular Iron'; Langmuir; 18; 7688-7693.

GAVASKAR, A.R. (1999); 'Design and Construction Techniques for Permeable Reactive Barriers'; J. Haz. Mat.; 68; 41-71.

GAVASKAR, A.; N. GUPTA; B. SASS; R. JANOSY & J. HICKS (2000); 'Design Guidance for Application of Permeable Reactive Barriers for Groundwater Remediation'; Battelle; Columbus; Ohio.

GAVASKAR, A.; B. SASS; N. GUPTA; E. DRESCHER; W.-S. YOON; J. SMINCHAK; J. HICKS & W. CONDIT (2002); 'Evaluating the Longevity and Hydraulic Performance of Permeable Reactive Barriers at Department of Defense Sites'; Battelle Final Report, 239 S..

GHANDI, S.; B.-T. OH; J.L. SCHNOOR & P.J.J. ALVAREZ (2002); 'Degradation of TCE, Cr(VI), Sulfate, and Nitrate Mixtures by Granular Iron in Flow-Through Columns under Different Microbial Conditions'; Wat. Res.; 36; 1973-1982.

GILLHAM, R.W. & S.F. O'HANNESIN (1994); 'Enhanced Degradation of Halogenated Aliphatics by Zero-valent Iron'; Ground Water; 32; 6; 958-967.

GOSSETT, J.M. (1987); 'Measurement of Henry's Law Constants for C1 and C2 Chlorinated Hydrocarbons'; Environ. Sci. Technol.; 21; 202-208.

GOTPAGAR, J.K.; E.A. GRULKE; T. TSANG & D. BHATTACHARAYYA (1997); 'Reductive Dechlorination of Trichloroethylene Using Zero-Valent Iron'; Environ. Prog.; 16; 137-143.

GOTPAGAR, J.K.; E.A. GRULKE & D. BHATTACHARAYYA (1998); 'Reductive Dechlorination of Trichloroethylene: Kinetic Models and Experimental Verification'; J. Haz. Mat.; 62; 243-264.

GREGORY, K.B.; M.G. MASON; H.D. PICKEN; L.J. WEATHERS & G.F. PARKIN (2000); 'Bioaugmentation of Fe(0) for the Remediation of Chlorinated Aliphatic Hydrocarbons'; Environ. Eng. Sci.; 17; 3; 169-181.

GU, B.; T.J. PHELPS; L. LIANG; M.J. DICKEY; Y. ROH; B.L. KINSALL; A.V. PALUMBO & G.K. JACOBS (1999); 'Biogeochemical Dynamics in Zero-Valent Iron Columns: Implications for Permeable Reactive Barriers'; Environ. Sci. Technol.; 33; 2170-2177.

HANSEN, H.C.B.; C.B. KOCH; H. NANCKE-KROGH; O.K. BORGGAARD & J. SÖRENSEN (1996); 'Abiotic Nitrate Reduction to Ammonium: Key Role of Green Rust'; Environ. Sci. Technol.; 30; 6; 2053-2056.

HARDY, J.A. & J.L. BROWN (1984); 'The Corrosion of Mild Steel by Biogenic Sulphide Films Exposed to Air'; Corrosion; 40; 650-654.

HOFSTETTER, T.B.; R.P. SCHWARZENBACH & S.B. HADERLEIN (2003); 'Reactivity of Fe(II) Species Associated with Clay Minerals'; Environ. Sci. Technol.; 37; 3; 519-528.

HOLLIGER, C. & W. SCHUMACHER (1994); 'Reductive Dehalogenation as a Respiratory Process'; Antonie van Leeuwenhoek; 66; 239-246.

HUANG, C.-P.; H.W. WANG & P.-C. CHIU (1998); 'Nitrate Reduction by Metallic Iron'; Wat. Res.; 32; 2257-2264.

HUANG, Y.H. & T.C. ZHANG (2002); 'Kinetics of Nitrate Reduction by Iron at Near Neutral pH'; J. Environ. Engineering; 604-611.

HUNG, H.-M. & M.R. HOFFMANN (1998); 'Kinetics and Mechanism of the Enhanced Reductive Degradation of CCl_4 by Elemental Iron in the Presence of Ultrasound'; Environ. Sci. Technol.; 32; 3011-3016.

HURLEN, T. & S. GUNVALDSEN (1984); 'Effects of Carbon Dioxide on Reactions at Iron Electrodes in Aqueous Salt Solutions'; J. Electroanal. Chem.; 180; 511-526.

HWANG, I. & B. BATCHELOR (2000); ‘Reductive Dechlorination of Tetrachloroethylene by Fe (II) in Cement Slurries‘; Environ. Sci. Technol.; 34; 5017-5022.

JENK, U.; J. SCHREYER & C. KLINGER (2003); ‘Fe(0)/Lignitic Coal: An Efficient and Mechanically Stable Reactive Material for Purification of Water Containing Heavy Metals, Radionuclides, and Nitroaromatics‘; Environ. Sci. Technol.; 37; 3; 644-651.

JOHNSON, T.L. & P.G. TRATNYEK (1995); ‘Dechlorination of Carbon Tetrachloride by Iron Metal: The Role of Competing Corrosion Reactions’; 209th American Chemical Society National Meeting; Anaheim; Division of Environmental Chemistry; Preprints of Papers; 35; 1; 699-701.

JOHNSON, T.M.; M.M. SCHERER & P.G. TRATNYEK (1996); ‘Kinetics of Halogenated Organic Compound Degradation by Iron Metal’; Environ. Sci. Technol.; 30; 2634-2640.

JOHNSON, T.L.; W. FISH; Y.A. GORBY & P.G. TRATNYEK (1998); ‘Degradation of Carbontetrachloride by Iron Metal: Complexation Effects on the Oxide Surface’; J. Contam. Hydol.; 29; 4; 379-398.

JONES, D.A. (1992); ‘Principles and Prevention of Corrosion’; Macmillan Publishing Company; New York.

JONES, D.A. & P.S. AMY (2000); ‘Related Electrochemical Characteristics of Microbial Metabolism and Iron Corrosion‘; Ind. Eng. Chem. Res.; 39; 575-582.

KAMOLPORNWIJIT, W.; L. LIANG; G.R. MOLINE; A.B. SULLIVAN; O.R. WEST (2001); ‘Linkage of Mineral Precipitation to the Development of Heterogeneity in Permeable Reactive Barriers: A Column Study‘; Eos Trans AGU; 82; 47; Fall. Meet. Suppl.; Abstracts.

KAMOLPORNWIJIT, W.; L. LIANG; O.R. WEST; G.R. MOLINE; A.B. SULLIVAN (2003); ‘Preferential Flow Path Development and its Influence on Long-Term PRB Performance: Column Study‘; J. Contam. Hydrol.; 66; 161-178.

KENNEKE, J.F. & S.C. MCCUTCHEON (2003); ‘ Use of Pretreatment Zones and Zero-Valent Iron for the Remediation of Chloroalkenes in an Oxic Aquifer‘; Environ. Sci. Technol.; 37; 12; 2829-2835.

KERNDORFF, H. (1997); ‘Chemische und humantoxikologische Grundlagen’; In: “Chemie und Biologie der Altlasten”; Fachgruppe der Wasserchemie in der GDCh (Hrsg.); VCH-Verlag; Weinheim.

KIELEMOES, J.; P. DE BOEVER & W. VERSTRAETE (2000); ‘Influence of Denitrification on the Corrosion of Iron and Stainless Steel Powder‘; Environ. Sci. Technol.; 34; 663-671.

KILTZ, P. (2003); ‘Entwicklung einer Analysenmethode zur Bestimmung von Wasserstoff in wässrigen Proben‘; Diplomarbeit an der AG Umwelthygiene, TU Berlin.

KIM, Y.-H & E.R. CARRAWAY (2002); ‘Reductive Dechlorination of PCE and TCE by Vitamin B_{12} and ZVMs‘; Environ. Technol.; 23; 1135-1145.

KJELDSEN, P. (2000); In: ‘Summary of the Remediation Technologies Development Forum‘; Permeable Reactive Barriers Action Team Meeting, Melbourne, Florida, Februar 16-17.

KLAUSEN, J.; S.P. TROBER; S.B. HADERLEIN & R.P. SCHWARZENBACH (1995); ‘Reduction of Substituted Nitrobenzenes by Fe(II) in Aqueous Mineral Suspensions‘; Environ. Sci. Technol.; 29; 2396-2404.

KLAUSEN, J.; J. RANKE & R. SCHWARZENBACH (2001); ‘Influence of Solution Composition and Column Aging on the Reduction of Nitroaromatic Compounds by Zero-Valent Iron‘; Chemosphere; 44; 511-517.

KLAUSEN, J.; P.J. VIKESLAND; T. KOHN; D.R. BURRIS; W.P. BALL & A.L. ROBERTS (2003); 'Longevity of Granular Iron in Groundwater Treatment Processes: Solution Composition Effects on Reduction of Organohalides and Nitroaromatic Compounds'; Environ. Sci. Technol.; 37; 1208-1218.

KÖBER, R.; O. SCHLICKER; M. EBERT & A. DAHMKE (2002); 'Degradation of Chlorinated Ethylenes by Fe^0: Inhibition Processes and Mineral Precipitation'; Env. Geol.; 41; 644-652.

KORTE, N. (2001); 'Zero-Valent Iron Permeable Reactive Barriers: A Review of Performance'; Environmental Sciences Division, Oak Ridge National Laboratory; Reportnr. ORNL/TM-2000/345; 36 S..

KOVALICK, W. (2000); 'Innovative Ground-Water Technologies: Development Status and Trends'; Advances in Innovative Ground-Water Remediation Technologies Conference; Boston; MA; 44 S..

KRAMER, A. (2001); 'Einfluss einer denitrifizierenden Mischkultur auf Nitratreduktion und Wasserstoffentwicklung in reaktiven Systemen mit elementarem Eisen'; Diplomarbeit an der AG Umwelthygiene; TU Berlin.

KUHLMANN, A (1998); 'Untersuchungen zur reduktiven Dechlorierung von Tetrachlorethen durch eine methanogene Mischkultur'; Diplomarbeit an der AG Umwelthygiene, TU Berlin.

LAMPRON, K. J.; P.C. CHIU & K. CHA (1998); 'Biological Reduction of Trichloroethene supported by Fe(0)'; Biorem. J.; 2; 175-181.

LAMPRON, K.J.; P.C. CHIU & D.K. CHA (2001); 'Reductive Dehalogenation of Chlorinated Ethenes with Elemental Iron: The Role of Microorganisms'; Wat. Res.; 35; 13; 3077-3084.

LEE, W. & B. BATCHELOR (2002); 'Abiotic Reductive Dechlorination of Chlorinated Ehylenes by Iron-Bearing Soil Minerals: 1. Pyrite and Magnetite'; Environ. Sci. Technol.; 36; 23; 5147-51554.

LEE, W. & B. BATCHELOR (2002b); 'Abiotic Reductive Dechlorination of Chlorinated Ehylenes by Iron-Bearing Soil Minerals: 2. Green Rust'; Environ. Sci. Technol.; 36; 24; 5348-5354.

LEE, W.Z.; Z. LEWANDOWSKI; P.H. NIELSEN & W.A. HAMILTON (1995); 'Role of Sulfate-Reducing Bacteria in Corrosion of Mild Steel: A Review'; Biofouling; 8; 165-194.

LI, T. & J. FARRELL (2000); 'Reductive Dechlorination of Trichloroethene and Carbon Tetrachloride Using Iron and Palladized-Iron Cathodes'; Environ. Sci. Technol.; 34; 173-179.

LI, T. & J. FARRELL (2001); 'Electrochemical Investigation of the Rate-Limiting Mechanisms for Trichloroethylene and Carbon Tetrachloride Reduction at Iron Surfaces'; Environ. Sci. Technol.; 35; 17; 3560-3565.

LIANG, L. (1996); 'A Field-Scale Test of Trichloroethylene Dechlorination using Iron Filings'; Interim Report on the X-749/X-120 Groundwater Treatment Facility; submitted to Department of Energy; Piketon OH; May 97.

LIANG, L.; N. KORTE; B. GU; R. PULS & C. REETER (2000); 'Geochemical and Microbial Reactions Affecting the Long-Term Performance of In Situ „Iron Barriers"'; Adv. in Env. Res.; 4; 273-286.

LINTER, B.R. & G.T. BURSTEIN (1999); 'Reactions of Pipeline Steels in Carbon Dioxide Solutions'; Corr. Sci.; 41; 117-139.

LORAINE, G.A. (2001); 'Effects of Alcohols, Anionic and Nonionic Surfactants on the Reduction of PCE and TCE by Zero-Valent Iron'; Wat. Res.; 35; 6; 1453-1460.

MACKAY, D.M. & J.A. CHERRY (1989); 'Groundwater Contamination: Pump-and-treat Remediation'; Environ. Sci. Technol.; 23; 6; 630-636.

MACKENZIE, P.D.; T.M. SIVAVEC & D.P. HORNEY (1997); ‘Extending Hydraulic Lifetime of Iron Walls‘; Int. Containment Technol. Conf.; St.Petersburg; Fl.; 781-787.

MACKENZIE, P.D.; D.P. HORNEY & T.M. SIVAVEC (1999); ‘Mineral Precipitation and Porosity Losses in Granular Iron Columnns‘; J. Haz. Mat; 68; S. 1-17.

MADON, R.J.; S.C. REYES & R.J. IGLESIA (1991); ’Primary and Secondary Reaction Pathways in Ruthenium-Catalyzed Hydrocarbon Synthesis’; J. Phys. Chem.; 95, 7795-7804.

MAITHREEPALA, R.A. & R.-A. DOONG (2004); ‘Synergistic Effect of Copper Ion on the Reductive Dechlorination of Carbon Tetrachloride by Surface-Bound Fe(II) Associated with Goethite‘; Environ. Sci. Technol.; 38; 1; 260-268.

MANSFELD, F. (1987); ‘Corrosion Mechanisms’; Chemical Industries 28; Marcel Dekker Inc.; New York.

MARCUS; P. & E. PROTOPOPOFF (1997); ‘Thermodynamic Predictions of the Stability of Hydrogen and Oxygen Species Electroadsorbed on Transition Metals‘; In: “Electrochemical Surface Science of Hydrogen Adsorption“; Jerklewicz, G & P. Marcus (ed.); The Electrochemical Society; Pennington, NJ; 211-224.

MATHESON, L.J. & P.G. TRATNYEK (1994); ‘Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal’; Environ. Sci. Technol.; 28; 12; 2045-2053.

MATTHEß, G. (1990); ‘Die Beschaffenheit des Grundwassers‘; Gebr. Borntraeger; Stuttgart; 498 S..

MAYER. K.U.; D.W. BLOWES & E.O. FRIND (2001); ‘Reactive Transport Modeling of an In Situ Reactive Barrier for the Treatment of Hexavalent Chromium and Trichloroethylene in Groundwater‘; Wat. Resour. Res.; 37; 12; 3091.3103.

MAYMO-GATELL, X.; Y. CHIEN; J.M. GOSSETT & S.H. ZINDER (1997); ‘Isolation of a Bacterium that Reductively Dechlorinates Tetrachloroethene to Ethene’; Science; Vol. 276; 1568-1571.

MCCARTY, P.L. (1997); ‘Breathing with Chlorinated Solvents’; Science; 276; 1521-1522.

MCMAHON, P.B., K.F. DENNEHY & M.W. SANDSTROM (1999); ‘Hydraulic and Geochemical Performance of a Permeable Reactive Barrier Containing Zero-Valent Iron, Denver Federal Center‘; Ground Water; 37; 3; 396-404.

MELITAS, N. & J. FARRELL (2002); ‘Understanding Chromate Reaction Kinetics with Corroding Iron Media Using Tafel Analysis and Electrochemical Impedance Spectroscopy‘; Environ. Sci. Technol.; 36; 24; 5476-5482.

MILBURN, R.; S. HARMS; E. LIPCZYNSKA-KOCHANY; C.RAVARY & G.SPRAH (1995); ‘Iron (Fe^0) Induced Dehalogenation of Polychlorinated Aliphatic Compounds’; 209th American Chemical Society National Meeting; Anaheim; Division of Environmental Chemistry; Preprints of Papers; 35; 1; 822-824.

MORKIN, M.; J.F. DEVLIN; J.F. BARKER & B.J. BUTLER (2000); ‘In Situ Sequential Treatment of a Mixed Contaminant Plume‘; J. Contam. Hdrol.; 45; 3-4; 283-836.

MORRISON, S.J.; D.R. METZLER & C.E. CARPENTER (2001); ‘Uranium Precipitation in a Permeable Reactive Barrier by Progressive Irreversible Dissolution of Zero-Valent Iron‘; Environ. Sci. Technol.; 35; 2; 385-390.

MORRISON, S.J.; D.R. METZLER & B.P. DWYER (2002); ‘Removal of As, Mn, Se, U, V and Zn from Groundwater by Zero-Valent Iron in a Passive Treatment Cell: Reaction Progress Modelling‘; J. Contam. Hydrol.; 56; 99-116.

MORRISON, S.J. (2003); ‘Performance Evaluation of a Permeable Reactive Barrier Using Reaction Products as Tracers‘; Environ. Sci. Technol.; 37; 10; 2302-2309.

MÜHLECK, R. (2000); ‘Entstehung von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen bei der anaeroben Eisenkorrosion‘; Diplomarbeit an der AG Umweltygiene; TU Berlin.

MURPHY, A.P. (1991); ‘Chemical Removal of Nitrate from Water‘; Nature; 350; 223-225.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL (1994); ‘Alternatives for Groundwater Cleanup’; Report of the National Acadamy of Science Committee on Groundwater Cleanup Alternatives; National Acadamy Press; Washington DC.

NOVAK, P.J.; L. DANIELS & G.F. PARKIN (1998); ‘Enhanced Dechlorination of Carbon Tetrachloride and Chloroform in the Presence of Elemental Iron and *Methanosarcina barkeri*, *Methanosarcina thermophila*, or *Methanosaeta concillii*‘; Environ. Sci. Technol.; 32; 1438-1443.

ODZIEMKOWSKI, M.S. & R.W. GILLHAM (1997); ‘Surface Redox Reactions on Commercial Grade Granular Iron (Steel) and their Influence on the Reductive Dechlorination of Solvents‘; 213th American Chemical Society National Meeting; San Francisco; Division of Environmental Chemistry; Preprints of Papers; 37; 1; 177-80.

ODZIEMKOWSKI, M.S.; T.T. SCHUMACHER; R.W. GILLHAM & E.J. REARDON (1998); ‘Mechanism of Oxide Film Formation on Iron in Simulated Groundwater Solutions: Raman Spectroscopic Studies‘; Corr. Sci.; 40; 2/3; 371-389.

ODZIEMKOWSKI, M.S.; G. LAI & R.W. GILLHAM (2000); ‘Reduction of N-Nitrosodimethylamine with Granular Iron and Nickel-Enhanced Iron. 2. Mechanistic Studies‘; Environ. Sci. Technol.; 34; 3495-3500.

OH, S.Y.; D.K. CHA & P.C. CHIU (2002); ‘Graphite-Mediated Reduction of 2,4-Dinitrotoluene with Elemental Iron‘; Environ. Sci. Technol.; 36; 10; 2178-2184.

O’HANNESIN, S.F. & R.W. GILLHAM (1998); ‘Long-Term Performance of an In Situ "Iron Wall" for Remediation of VOCs‘; Ground Water ; 36; 164-170.

O’HANNESIN, S. (2002); ‘In Situ Monitoring of the 10 Year Old PRB at CFB Borden, Ontario‘; Summary of the RTDF PRB Action Team Meeting; Capitol Hill; Washington D.C.; Nov. 6-7; 2002.

ORTH, W.S. & R.W. GILLHAM (1996); ‘Dechlorination of Trichloroethylene in Aqueous Solution Using Fe^{0}‘; Environ. Sci. Technol.; 30; 1; 66-71.

PARBS, A.; M. EBERT; R.KÖBER; V. PLAGENTZ; H. SCHAD & A. DAHMKE (2003); ‘Einsatz reaktiver Tracer zur Bewertung der Langzeitstabilität und Reaktivität von Fe(0)-Reaktionswänden‘; Grundwasser; 3; 146-156.

PARKHURST, D.L. (1995); ‘PHRREQC, a Computer Program for Speciation, Reaction Path Advective Transport, and Inverse Geochemical Calculations‘; U.S. Geol. Surv. Open File Report.

PAULY-MUNDEGAR, D. (1994); ‘Grundwasserüberwachung in kommunaler Trägerschaft’; In: “Grundwassersanierung 1994, Rechtspraxis - Bewertungsgrundlagen - Kommunale Aufgaben - Praxisbeispiele”; Berlin 23. u. 24.2.1994; IWS-Schriftenreihe; Band 19; Hans Peter Lühr (Hrsg.); Erich Schmidt Verlag.

PHILLIPS, D.H.; B. GU; D.B. WATSON; Y. ROH; L. LIANG & S.Y. LEE (2000); ‘Performance Evaluation of a Zerovalent Iron Reactive Barrier: Mineralogical Characteristics‘; Environ. Sci. Technol.; 34; 4169-4176.

PLONSKI, I.H. (1997); ‘Kinetics of Active Iron Dissolution Inhibited by Adsorbed Hydrogen‘; Int. J. Hydrogen Energy; 22; 1005-1020.

POWELL, R.M.; R.W. PULS; S.K. HIGHTOWER & D.A. SABATINI (1995); ‘Coupled Iron Corrosion and Chromate Reduction: Mechanisms for Subsurface Remediation‘; Environ. Sci. Technol.; 29; 8; 1913-1922.

PULS, R.W.; D.W. BLOWES & R.W. GILLHAM (1999); 'Long-term Performance Monitoring for a Permeable Reactive Barrier at the U.S. Coast Guard Support Center, Elizabeth City, North Carolina '; J. Haz. Mat.; 68; 109-124.

PULS, R.W.; C.J. PAUL & R.M. POWELL (1999b); 'The Application of In Situ Permeable Reactive (Zero-Valent Iron) Barrier Technology for the Remediation of Chromate-Contaminated Groundwater: A Field Test'; Appl. Geochem.; 14; 989-100.

RAHMAN, A. & A. AGRAWAL (1997); 'Reduction of Nitrate and Nitrite by Iron Metal: Implications for Ground Water Remediation'; 213th American Chemical Society National Meeting; San Francisco; Division of Environmental Chemistry; Preprints of Papers; 37; 1; 157-159.

REARDON, E.J. (1995); 'Anaerobic Corrosion of Granular Iron: Measurement and Interpretation of Hydrogen Evolution Rates'; Environ. Sci. Technol.; 29; 2936-2945.

RITTER, K. (2000); 'A Study of the Reduction of Nitrate and the Effect of Nitrate on the Reduction of Trichloroethylene (TCE) by Conolly Granular Iron'; M.Sc. Thesis; University of Waterloo; Ontario; Canada.

RITTER, K.; M.S. ODZIEMKOWSKI & R.W. GILLHAM (2002); 'An In Situ Study of the Role of Surface Films on Granular Iron in the Permeable Iron Wall Technology'; J. Contam. Hydrol.; 55; 87-111.

RITTER, K.; M.S. ODZIEMKOWSKI; R. SIMPGRAGA; R.W. GILLHAM & D.E. IRISH (2003); 'An In Situ Study of the Effect of Nitrate on the Reduction of Trichloroethylene by Granular Iron'; J. Contam. Hydrol.; 65; 121-136.

ROBERTS, A.L.; L.A. TOTTEN; W.A. ARNOLD; D.R. BURRIS & T.J. CAMPBELL (1996); 'Reductive Elimination of Chlorinated Ethylenes by Zero-Valent Metals'; Environ. Sci. Technol.; 30; 8; 2654-2659.

ROH, Y.; S.Y. LEE & M.P. ELLESS (2000); 'Characterization of Corrosion Products in Permeable Reactive Barriers'; Env. Geol.; 40; 1-2; 184-194.

ROSENTHAL, H. (2004); 'Biologische Prozesse in reaktiven Sytemen mit elementarem Eisen und Tetrachlorethen'; Dissertation; Institut für Techn. Umweltschutz; TU Berlin.

RUIZ, N.; S. SEAL & D. REINHART (2000); 'Surface Chemical Reactivity in Selected Zero-Valent Iron Samples Used in Groundwater Remediation'; J. Haz. Mat; B86; 107-117.

SALZWEDEL, J. (1994); 'Rechtliche und ökonomische Fragen der Grundwassersanierung - wasserrechtliche Rahmenbedingungen für die Festlegung der Sanierungsziele'; In: "Grundwassersanierung 1994, Rechtspraxis - Bewertungsgrundlagen - Kommunale Aufgaben - Praxisbeispiele"; Berlin 23. u. 24.2.1994; IWS-Schriftenreihe; Band 19; Hans Peter Lühr (Hrsg.); Erich Schmidt Verlag.

SATAPANAJARU, T.; P.F. SHEA; S.D. COMFORT & Y. ROH (2003); 'Green Rust and Iron Oxide Formation Influences Metolachlor Dechlorination during Zerovalent Iron Treatment'; Environ. Sci. Technol.; 37; 22; 5219-5227.

SCHÄFER, D.; R. KÖBER & A. DAHMKE (2003); 'Competing TCE and cis-DCE Degradation Kinetics by Zero-valent Iron – Experimental Results and Numerical Simulation'; J. Contam. Hydrol.; 65; 183-202.

SCHERER, M.M.; B.A. BALKO; D.A. GALLAGHER & P.G. TRATNYEK (1998); 'Correlation Analysis of Rate Constants for Dechlorination by Zero-valent Iron'; Environ. Sci. Technol.; 32; 3026-3033.

SCHERER, M.M.; B.A. BALKO & P.G. TRATNYEK (1999); 'The Role of Oxides in the Reduction Reactions at the Metal-Water Interface'; In: *Kinetics and Mechanisms of Reactions at the Mineral/Water Intefrace*; Sparks, D.L. & T. Grundl; Eds.; ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington DC; 301-321.

SCHERER, M.M.; J.C. WESTALL & P.G. TRATNYEK (2002); 'Discussion on „Electrochemical and Raman Spectroscopic Studies of the Influence of Chlorinated Solvents on the Corrosion Behaviour of Iron in Borate Buffer and Simulated Groundwater"; Corrosion Science 42 (2000) 1921-1939'; Corr. Sci.; 44; 1151-1157.

SCHLEYER, R. & H. KERNDORFF (1992); 'Die Grundwasserqualität westdeutscher Trinkwasser-ressourcen'; VCH Verlagsgesellschaft; Weinheim.

SCHLICKER, O.; M. EBERT; M. FRUTH; M. WEIDNER; W. WÜST & A. DAHMKE (2000); 'Degradation of TCE with Iron: The Role of Competing Chromate and Nitrate Reduction' ; Ground Water; 38; 403-409.

SCHMITT, G. & B. ROTHMANN (1977); 'Studies on the Corrosion Mechanism of CO_2'; Werkst. Korrosion; 28; 816-824.

SCHREIER, C.G. & M. REINHARDT (1994); 'Transformation of Chlorinated Organic Compounds by Iron and Manganese Powders in Buffered Water and in Landfill Leachate'; Chemosphere; 29; 8; 1743-1753.

SFEIR, H.A.; A. RANDALL; D. REINHART, M. CHOPRA; C. CLAUSEN & C. GEIGER (2000); 'Biotic Attenuation and Zero-Valent Iron Permeable Barrier Technology'; In:*'Chemical Oxidation and Reactive Barriers Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds'*; Wickramanayake, G.B.; A.R. Gavaskar & A.S.C. Chen, Eds.; Battelle Press: Columbus, OH, May 22-25; 323-329.

SIANTAR, D.P.; C.G. SCHREIER; C.-S. CHOU & M. REINHARDT (1996); 'Treatment of 1,2-Dibromo-3-Chloropropane and Nitrate-Contaminated Water with Zero-Valent Iron or Hydrogen/Palladium Catalysts'; Wat. Res.; 30; 2315-2322.

SIVAVEC, T.M. & D.P. HORNEY (1995); 'Reductive Dechlorination of Chlorinated Ethenes by Iron Metal'; 209th American Chemical Society National Meeting; Anaheim; Division of Environmental Chemistry; Preprints of Papers; Anaheim; California; April 2-7; 35; 1; 695-698.

SOMORJAI, G.A.; M.A. VAN HOVE & B.E. BENT (1988); 'Organic Monolayers on Transition Metal Surfaces: The Catalytically Important Sites'; J. Phys. Chem.; 92; 973-978.

STARR, R.C. & J.A. CHERRY (1994); 'In Situ Remediation of Contaminated Ground Water: The Funnel-and-Gate System'; Ground Water; 32; 3; 465-476.

SU, C. & R.W. PULS (1998); 'Temperature Effect on Reductive Dechlorination of Trichloroethene by Zero-Valent Metals'; In: *'Physical, Chemical and Thermal Technologies: Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds'*; Wickramanayake, G.B. & R.E. Hinchee (ed.); Battelle Press; Columbus; Ohio; S. 317-322.

SU, C. & R.W. PULS (1999); 'Kinetics of Trichloroethene Reduction by Zerovalent Iron and Tin: Pretreatment Effect, Apparent Activation Energy, and Intermediate Products'; Environ. Sci. Technol.; 33; 163-168.

SU, C. & R.W. PULS (2001); 'Arsenate and Arsenite Removal by Zerovalent Iron: Effects of Phosphate, Silicate, Carbonate, Borate, Sulfate, Chromate, Molybdate and Nitrate, Relative to Chloride'; Environ. Sci. Technol.; 35; 22; 4562-4568.

TRATNYEK, P.G.; T.L JOHNSON; M.M. SCHERER & G.R. EYKHOLT (1997); 'Remediating Groundwater with Zero-Valent Metals: Kinetic Considerations in Barrier Design'; Ground Water Monit. & Remed.; Fall 97; 108-114.

TRATNYEK, P.G.; M.M. SCHERER; B. DENG & S.HU (2001); 'Effects of Natural Organic Matter, Anthropogenic Surfactants, and Model Quinones on the Reduction of Contaminants by Zero-Valent Iron'; Wat. Res.; 35; 18 ; 4435-4443.

TRATNYEK, P.G.; M.M. SCHERER; T.J. JOHNSON & L.J. MATHESON (2003); 'Permeable Reactive Barriers of Iron and other Zero-Valent Metals'; In: "Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants: Envionmental and Industrial Applications"; M.A. Tarr (ed.); Marcel Dekker; New York; 371-421.

TEUTSCH, G.; P. GRATWOHL; H. SCHAD & P. WERNER (1996); 'In-Situ Reaktionswände - ein neuer Ansatz zur passiven Sanierung von Boden- und Grundwasserverunreinigungen'; Grundwasser; 1; Springer Verlag.

TILL, B.A.; L.J. WEATHERS & P.J.J. ALVAREZ (1998); 'Fe(0)-Supported Autotrophic Denitrification'; Environ. Sci. Technol.; 32; 634-639.

TOMEI, F.A. & R. MITCHELL (1986); 'Development of an Alternative Method for Studying the Role of H_2-Consuming Bacteria in the Anaerobic Oxidation of Iron'; In: "Biological Induced Corrosion"; S.C. Dexter (Ed.); 309-320.

UBA (1991); 'Umweltgutachten 1990'; Der Rat der Sachverständigen für Umweltfragen; Berlin.

UBA (2000); 'Bundesweite Übersicht zur Altlastenerfassung'; Zusammenstellung des UBA vom Dezember 2000 auf der Grundlage von Angaben aus den Bundesländern; http://www.umweltbundesamt.de/altlast/web1/deutsch/1_6.htm.

ULUDAG-DEMIRER, S. & A.R. BOWERS (2000); 'Adsorption/Reduction Reactions of Trichloroethylene by Elemental Iron in the Gas Phase: The Role of Water'; Environ. Sci. Technol.; 34; 20; 4407-4412.

VIDIC, R.D. (2001); 'Technology Evaluation Report: Permeable Reactive Barriers Case Study Review'; Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center; TE-01-01; 56 S..

VIEGELAHN, L. (2002); persönliche Mitteilung.

VIKESLAND, P.J.; J. KLAUSEN; H. ZIMMERMANN; A.L. ROBERTS & W.P. BALL (2003); 'Longevity of Granular Iron in Groundwater Treatment Processes: Changes in Solute Transport Properties Over Time'; J. Contam. Hydrol.; 64; 1-2; 3-33.

VOGAN, J.L.; R.M. FOCHT; D.K. CLARK & S.L. GRAHAM (1999); 'Performance Evaluation of a Permeable Reactive Barrier for Remediation of Dissolved Chlorinated Solvents in Groundwater'; J. Haz. Mat.; 68; 97-108.

WANG, J. & J. FARRELL (2003); 'Investigating the Role of Atomic Hydrogen on Chloroethene Reactions with Iron Using Tafel Analysis and Electrochemical Impedance Spectroscopy'; Environ. Sci. Technol.; 37; 17; 3891-3896.

WARNER, S. (2002); 'Long-Term Monitoring at the Sunnyvale PRB: Lessons Learned/Future Expectations'; Summary of the RTDF PRB Action Team Meeting; Capitol Hill; Washington D.C.; Nov. 6-7; 2002.

WEATHERS, L.J.; G.F. PARKIN & P.J.J. ALVAREZ (1997); 'Utilization of Cathodic Hydrogen as Electron Donor for Chloroform Cometabolism by a Mixed, Methanogenic Culture'; Environ. Sci. Technol.; 31; 3; 880-885.

WEBER, E.J. (1996); 'Iron Mediated Reductive Transformations: Investigation of Reaction Mechanism'; Environ. Sci. Technol.; 30; 2; 716-719.

WESTEROFF, P. & J. JAMES (2003); 'Nitrate Removal in Zero-Valent Iron Packed Columns'; Wat. Res.; 37; 1818-1830.

WILDMAN, M.J.; B.-T. OH; A.C. HAWKINS & P.J.J. ALVAREZ (2000); 'RDX Degradation in Combined ZVI-Microbial systems'; In:*'Chemical Oxidation and Reactive Barriers Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds'*; Wickramanayake, G.B.; A.R. Gavaskar & A.S.C. Chen, Eds.; Battelle Press: Columbus, OH, May 22-25; 339-346.

WILDMAN, M.J. & P.J.J. ALVAREZ (2001); 'RDX Degradation Using an Integrated Fe(0)-Microbial Treatment Approach'; Wat. Sci. Technol.; 43; 2; 25-33.

WILKIN, R.T.; R.W. PULS & G.W. SEWELL (2002); 'Long-Term Performance of Permeable Reactive Barriers Using Zero-Valent Iron: An Evaluation at Two Sites'; EPA Environmental Research Brief; 2002; 1-18.

WÜST, W.F.; A. DAHMKE & O. SCHLICKER (1996); 'Optimierung und Inhibierung der reduktiven Dechlorierung von gelösten CKW durch elementares Eisen'; Vegas-Workshop; 36-37.

WÜST, W.F.; R. KÖBER; O. SCHLICKER & A. DAHMKE (1999); 'Combined Zero- and First-Order Kinetic Model of the Degradation of TCE and cis-DCE with Commercial Iron ' Environ. Sci. Technol.; 33; 4304-4309.

YABUSAKI, S.; K. CANTRELL; B. SASS & C. STEEFEL (2001); 'Multicomponent Reactive Transport in an In Situ Zero-Valent Iron Cell'; Environ. Sci. Technol.; 35; 1493-1503.

YAGER, R.M.; S.E. BILOTTA; C.L. MANN & E.L. MADSEN (1997); 'Metabolic Adaptation and In Situ Attenuation of Chlorinated Ethenes by Naturally Occuring Microorganisms in a Fractured Dolomite Aquifer near Niagara Falls, New York'; Environ. Sci. Technol.; 31; 11; 3138-3147.

ZAWAIDEH, L.L. & T.C. ZHANG (1998); 'The Effects of pH and Addition of Organic Buffer (HEPES) on Nitrate Transformation in Fe(0)-Water Systems'; Wat. Sci. Tech.; 38; 107-115.

ZEHNDER; A.J.B. (1978); 'Ecology of Methane Formation'; Water Pollution Microbiol.; 2; 349-376.

A.I Zusätzliche Daten der Batchversuche

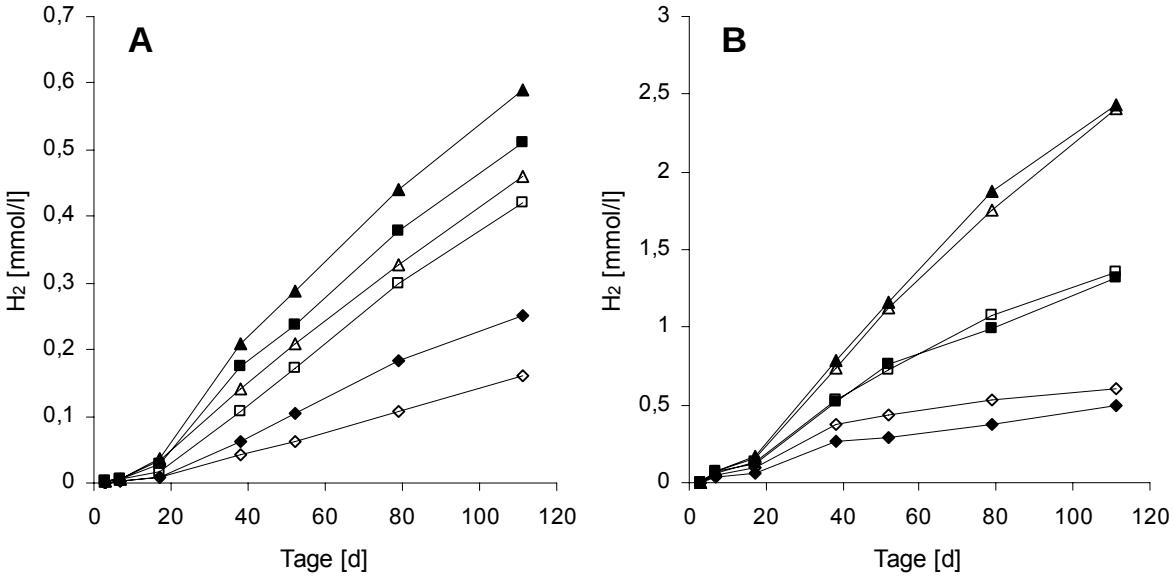


Abb. 1.A.I H_2-Entwicklung in großen Batchsystemen (1,2 l Gesamtvolumen) mit Millipore (leere Symbole), sowie zusätzlich 160 µmol/Ansatz PCE (volle Symbole) und Kugeleisen (K) (A) sowie Splittereisen (S) (B); (◇/◆) 10 g K; 5,12 g S; (□/■) 60 g K; 20,64 g S; (△/▲) 120 g K; 41,28 g S.

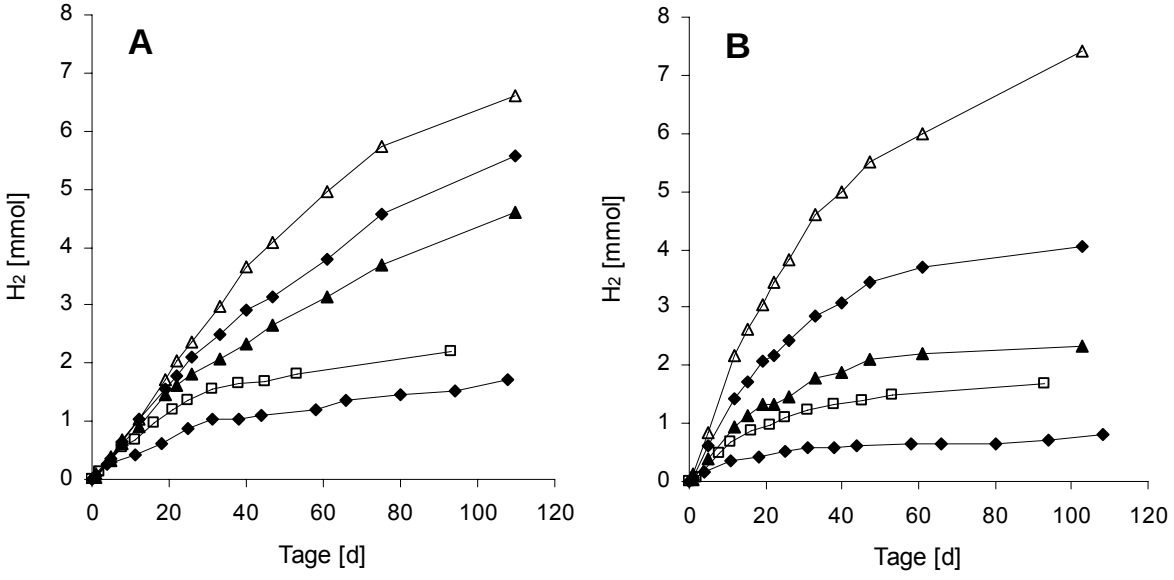


Abb. 2.A.I. H_2-Entwicklung in großen Batchsystemen (1,2 l Gesamtvolumen) mit 16,4 mM HCO_3^- und verschiedenen Mengen Kugeleisen (K) (A) sowie Splittereisen (S) (B); (◆) 5 g K; 2,58 g S ;(□) 10 g K; 5,16 g S; (▲) 30 g K; 10,32 g S; (◆) 60 g K; 20,64 g S; (△) 120 g K; 41,28 g S.

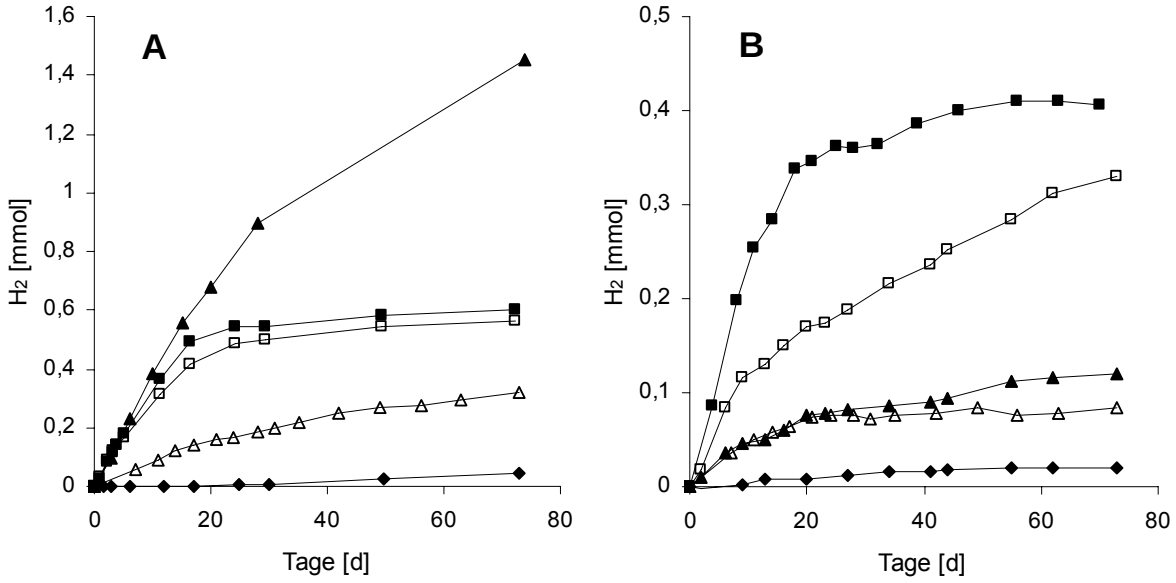


Abb. 3.A.I H_2-Entwicklung in kleinen Batchsystemen (118 ml Gesamtvolumen) mit 5 g Kugeleisen (A) und 0,5 g Splittereisen (B), sowie folgenden Bedingungen: (◆) Millipore; (△) 16,4 mM HCO_3^-; (▲) 122,9 mM HCO_3^-; (□) 8,8 mM CO_2 (Gasraum); (■) 8,8 mM CO_2 (Gasraum), 4,1 mM HCO_3^-.

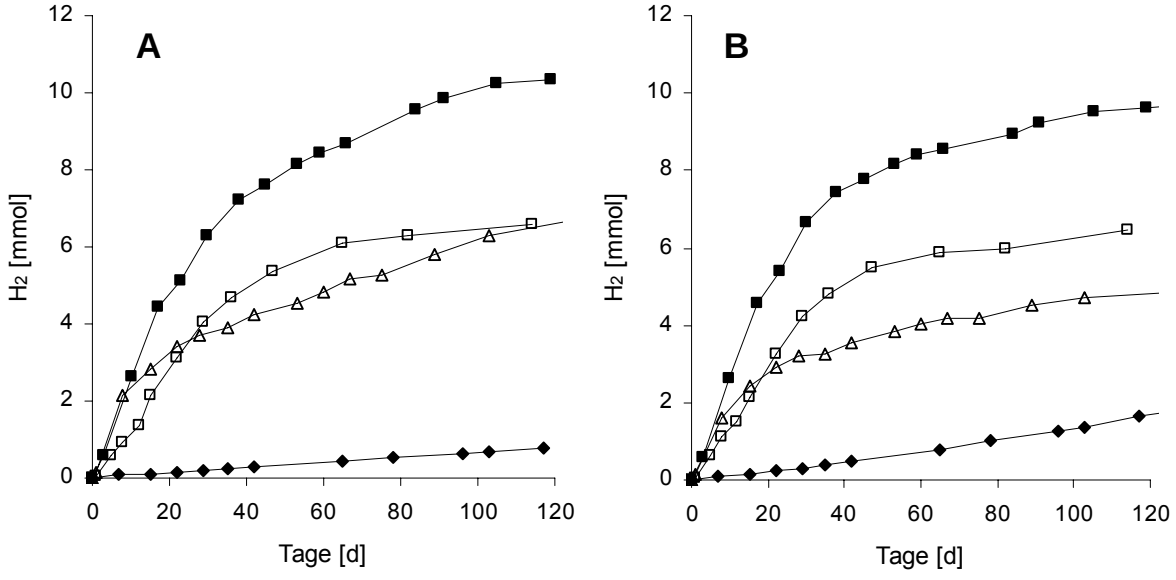


Abb. 4.A.I. H_2-Entwicklung in großen Batchsystemen (1,2 l Gesamtvolumen) mit 60 g Kugeleisen (A) und 20,64 g Splittereisen (B), sowie folgenden Bedingungen: (◆) Millipore; (△) 16,4 mM HCO_3^-; (□) 4,5 mM CO_2 (Gasraum); (■) 16,4 mM HCO_3^-, 4,5 mM CO_2 (Gasraum).

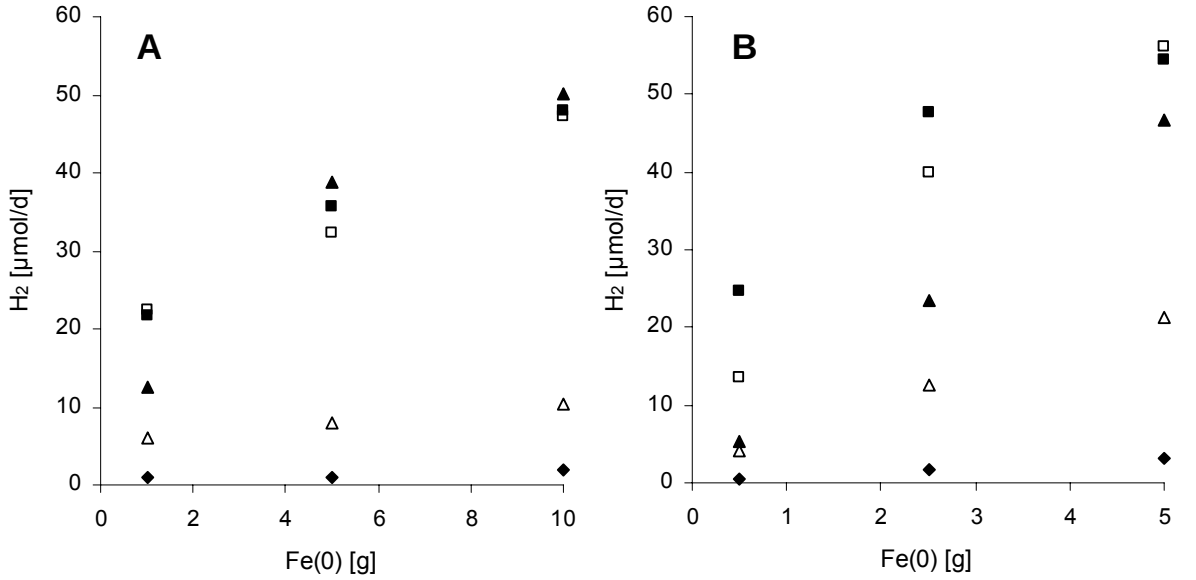


Abb. 5.A.I H_2-Entwicklungsraten (HER, Mittelwerte aus Tripletts) in kleinen Batchsystemen (118 ml Gesamtvolumen) mit verschiedenen Mengen Kugeleisen (A) und Splittereisen (B), sowie folgenden Bedingungen: (◆) Millipore; (△) 16,4 mM HCO_3^-; (▲) 122,9 mM HCO_3^-; (□) 8,8 mM CO_2 (Gasraum); (■) 8,8 mM CO_2 (Gasraum), 4,1 mM HCO_3^-.

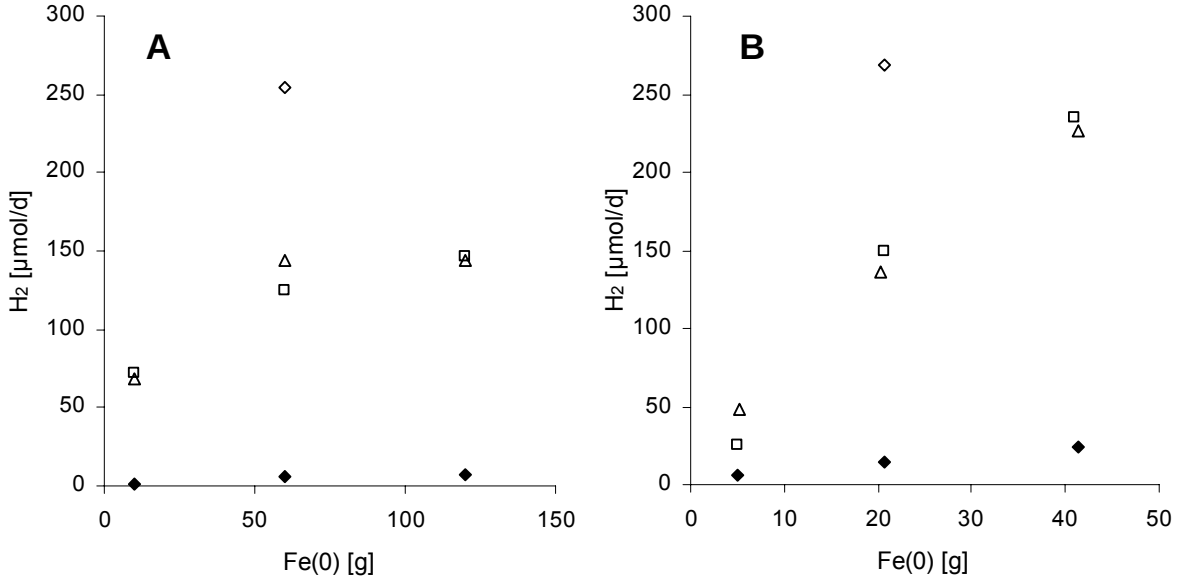


Abb. 6.A.I H_2-Entwicklungsraten (HER, Mittelwerte aus Parallelen) in großen Batchsystemen (1,2 l Gesamtvolumen) mit verschiedenen Mengen Kugeleisen (A) und Splittereisen (B), sowie folgenden Bedingungen: (◆) Millipore; (△) 16,4 mM HCO_3^-; (□) 4,5 mM CO_2 (Gasraum); (◇) 16,4 mM HCO_3^-, 4,5 mM CO_2 (Gasraum).

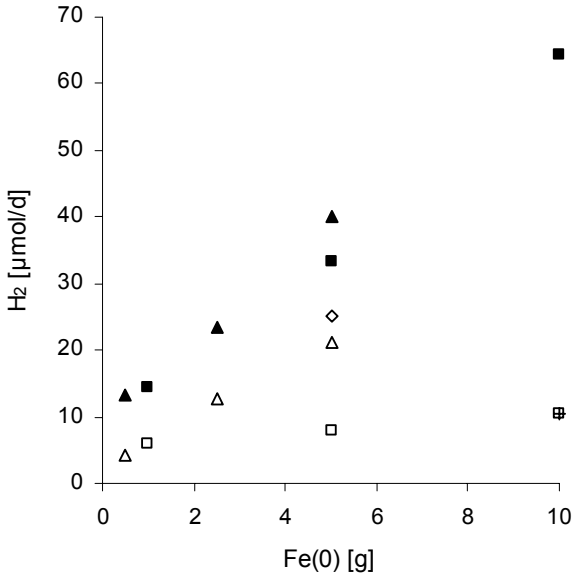


Abb. 7.A.I H_2-Entwicklungsraten (Mittelwerte aus Parallelen) in großen und kleinen Batchsystemen (BS) mit verschiedenen Mengen Kugeleisen und Splittereisen, sowie folgenden Bedingungen: (□) kleines BS, Kugeleisen, 16,4 mM HCO_3^-; (■) großes BS, Kugeleisen, 16,4 mM HCO_3^-; (+) großes BS, Kugeleisen, 1,35 mM HCO_3^-; (△) kleines BS, Splittereisen, 16,4 mM HCO_3^-; (▲) großes BS, Splittereisen, 16,4 mM HCO_3^-; (◇) großes BS, Splittereisen, 1,35 mM HCO_3^-.

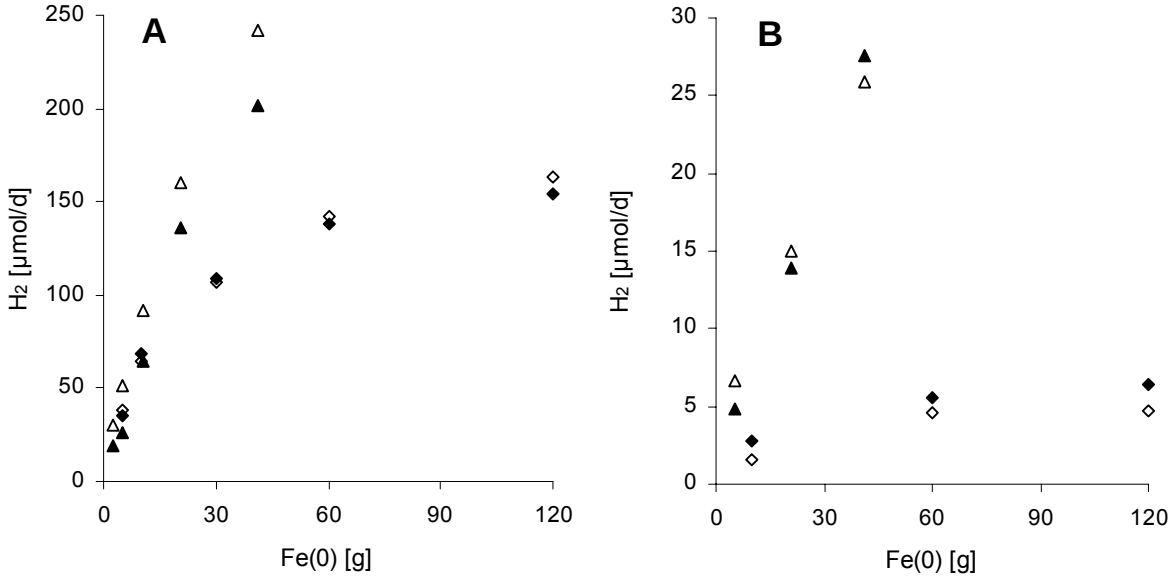


Abb. 8.A.I H_2-Entwicklungsraten (Mittelwerte aus Parallelen) in großen Batchsystemen ohne (leere Symbole) und mit PCE (volle Symbole, 160 µmol/Batch) sowie 16,4 mM HCO_3^- (A) und Millipore (B); (◇/◆) Kugeleisen, (△/▲) Splittereisen.

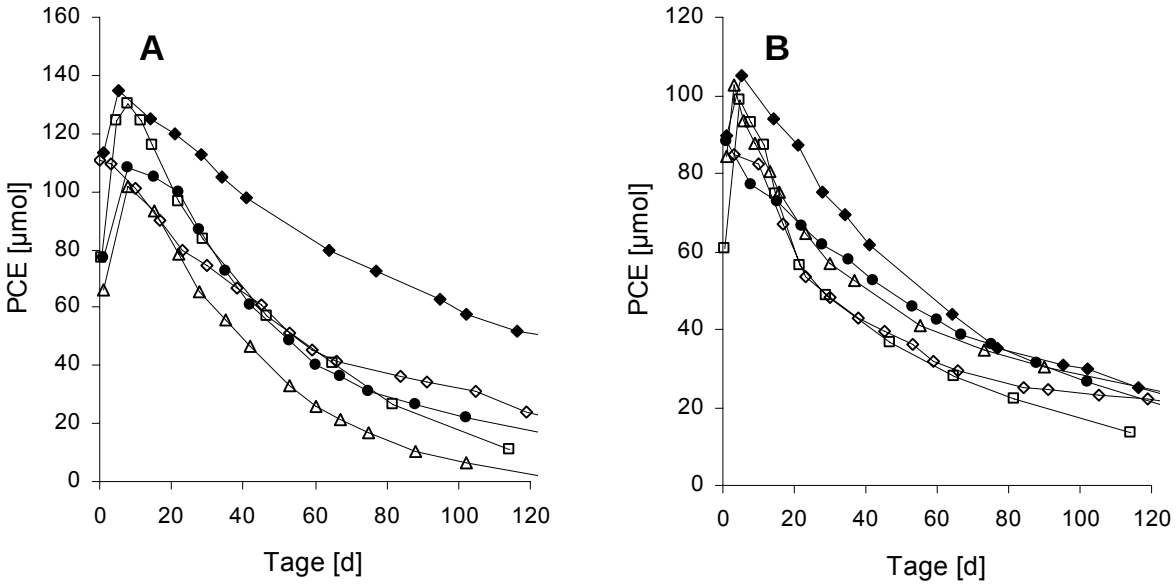


Abb. 9.A.I PCE-Abbau (160 µmol/Batch) in großen Batchsystemen (1,2 l Gesamtvolumen) mit 60 g Kugeleisen (A) und 20,64 g Splittereisen (B), sowie folgenden Bedingungen: (◆) Millipore; (△) 16,4 mM HCO_3^-; (□) 4,5 mM CO_2 (Gasraum); (◇) 16,4 mM HCO_3^-, 4,5 mM CO_2 (Gasraum); (●) 16,4 mM HCO_3^-, 0,8 mM NO_3^-.

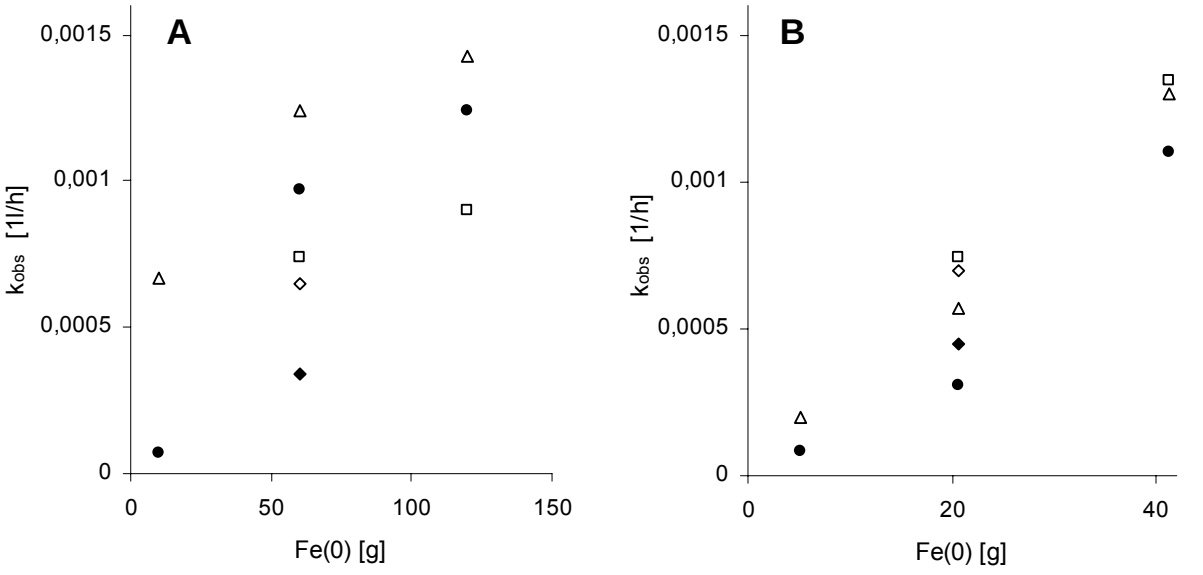


Abb.10.A.I PCE-Abbauraten k_{obs} [1/h] (Mittelwert aus Parallelen) in großen Batchsystemen (1,2 l Gesamtvolumen) mit PCE (160 µmol/Batch) und verschiedenen Mengen Kugeleisen (A) und Splittereisen (B), sowie folgenden Bedingungen: (◆) Millipore; (△) 16,4 mM HCO_3^-; (□) 4,5 mM CO_2 (Gasraum); (◇) 16,4 mM HCO_3^-, 4,5 mM CO_2 (Gasraum); (●) 16,4 mM HCO_3^- , 0,8 mM NO_3^-.

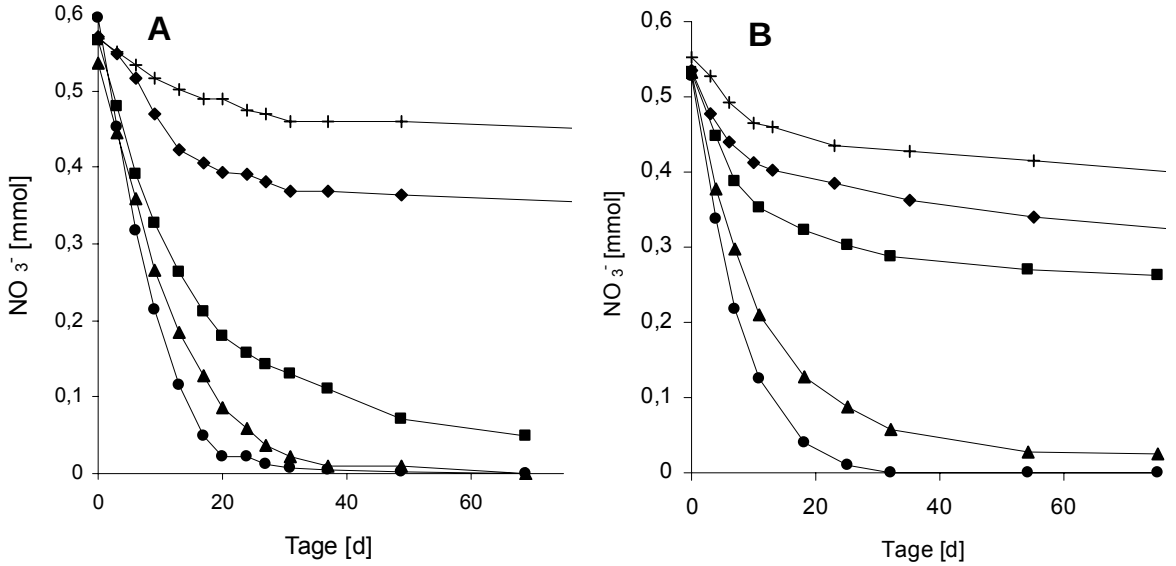


Abb. 11.A.I Nitratabbau (0,8 mM NO_3^-) in großen Batchsystemen (1,2 l Gesamtvolumen) mit 16,4 mM HCO_3^-, und verschiedenen Mengen Kugeleisen (K) (A) und Splittereisen (S) (B); (+) 5 g K; 2,58 g S; (◆) 10 g K; 5,16 g S; (■) 30 g K; 10,32 g S; (▲) 60 g K; 20,64 g S , (●) 120 g K; 41,28 g S.

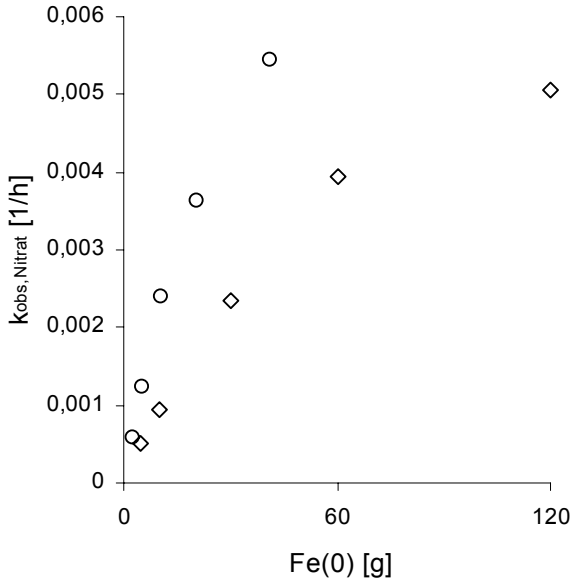


Abb.12.A.I Nitrat-Abbauraten $k_{obs,Nitrat}$ [1/h] (Mittelwert aus Parallelen) in großen Batchsystemen (1,2 l Gesamtvolumen) mit 16,4 mM HCO_3^-, 0,8 mM NO_3^- und verschiedenen Mengen Kugeleisen (◇) und Splittereisen (○).

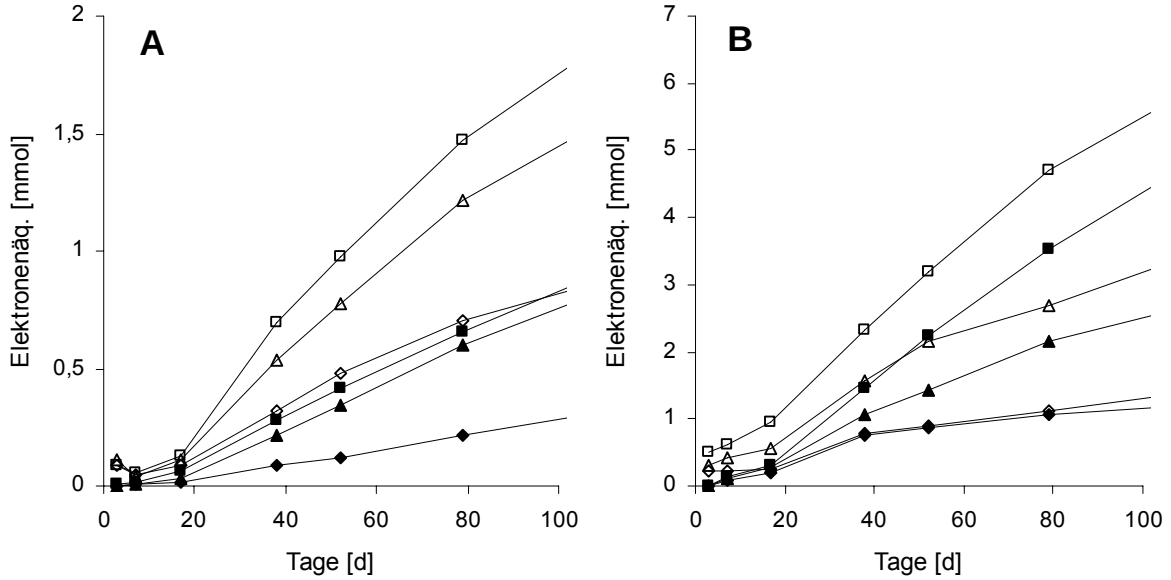


Abb.13.A.I Gesamtmenge transferierter Elektronen in Batchsystemen (1,2 l Gesamtvolumen) mit Kugeleisen (K) (A) und Splittereisen (S) (B) und Millipore; ohne (volle Symbole) und mit (leere Symbole) 160 µmol PCE/Batch; (◇/◆) 10 g K; 5,16 g S; (△/▲) 60 g K; 20,64 g S; (□/■) 120 g K; 41,28 g S.

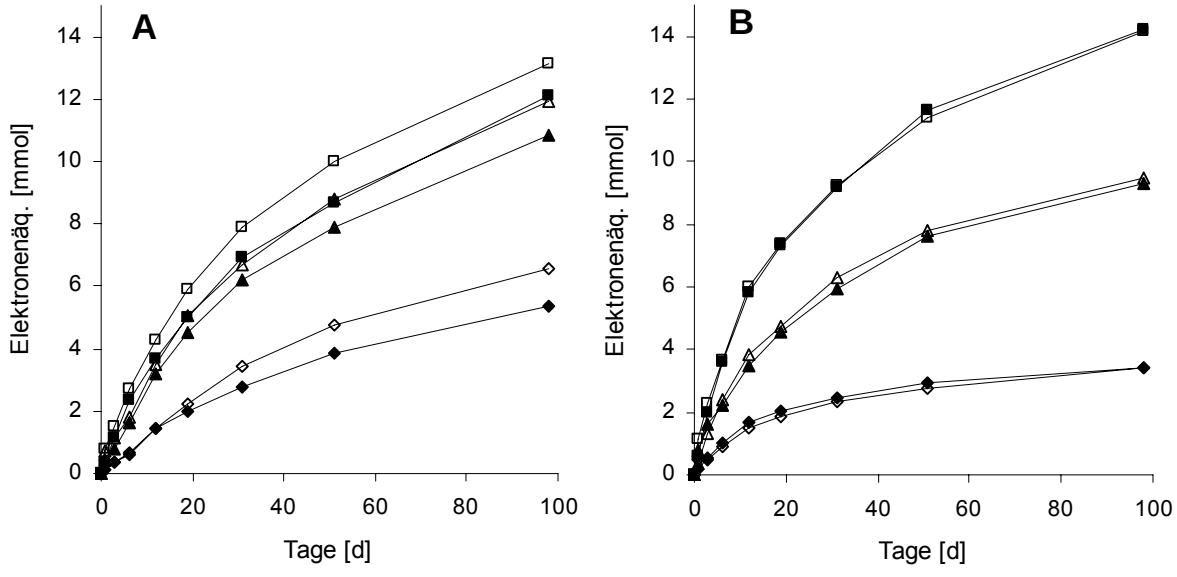


Abb.14.A.I Gesamtmenge transferierter Elektronen in Batchsystemen (1,2 l Gesamtvolumen) mit Kugeleisen (K) (A) und Splittereisen (S) (B) und 16,4 mM HCO_3^-; ohne (volle Symbole) und mit (leere Symbole) 160 µmol PCE/Batch; (◇/◆) 10 g K; 5,16 g S; (△/▲) 60 g K; 20,64 g S; (□/■) 120 g K; 41,28 g S.

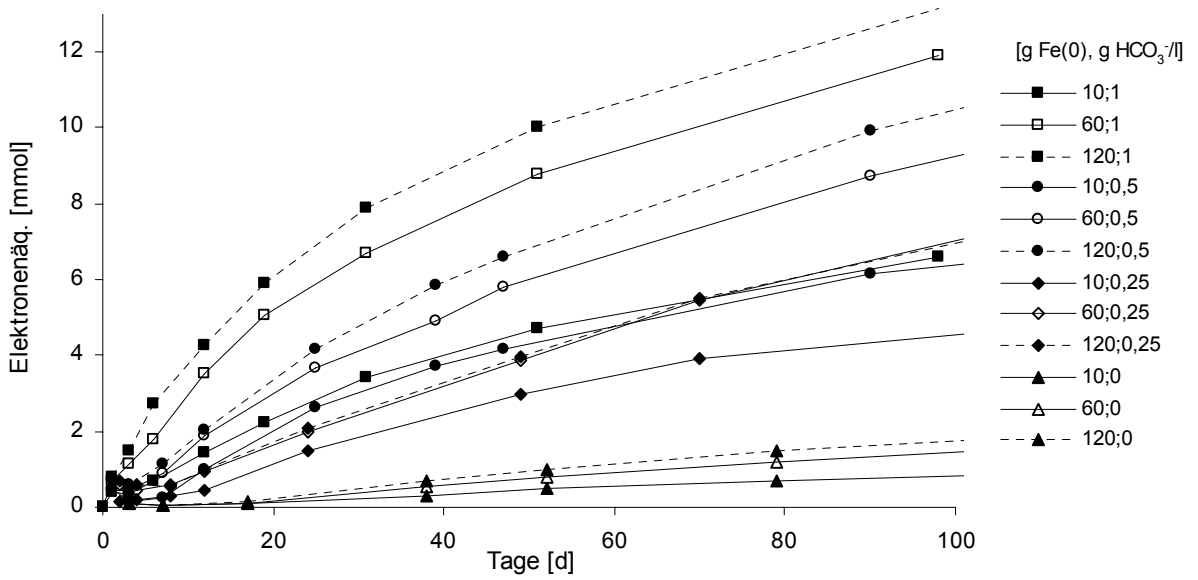


Abb. 15.A.I Gesamtmenge transferierter Elektronen in Batchsystemen (1,2 l Gesamtvolumen) mit Kugeleisen und PCE (160 µmol/Batch) für variierende Eisenmengen und HCO_3^--Konzentrationen.

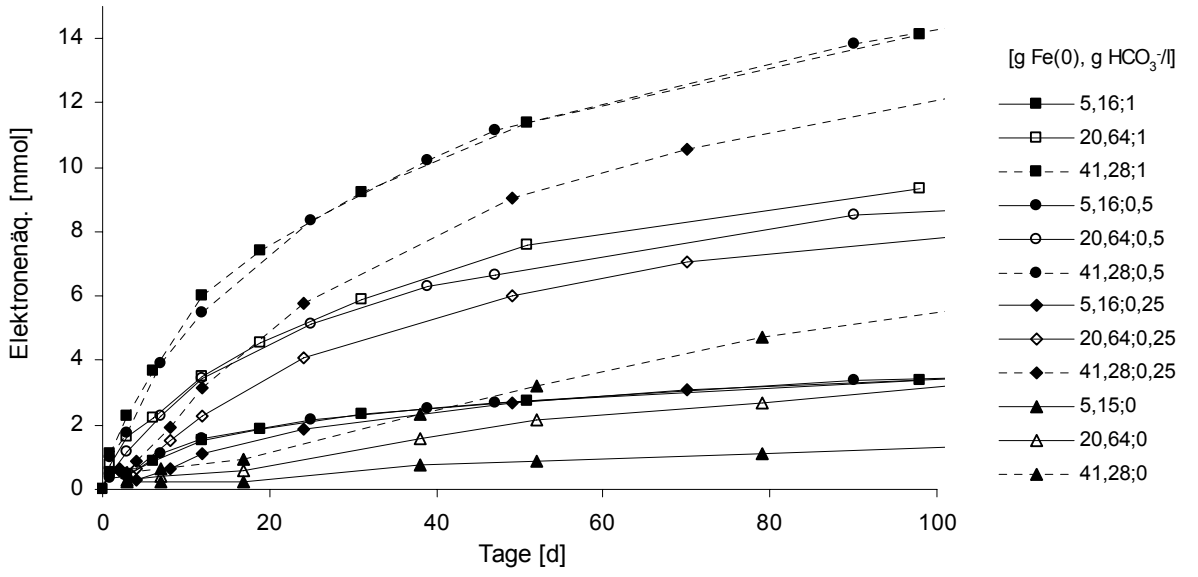


Abb. 16.A.I Gesamtmenge transferierter Elektronen in Batchsystemen (1,2 l Gesamtvolumen) mit Splittereisen und PCE (160 µmol/Batch) für variierende Eisenmengen und HCO_3^--Konzentrationen.

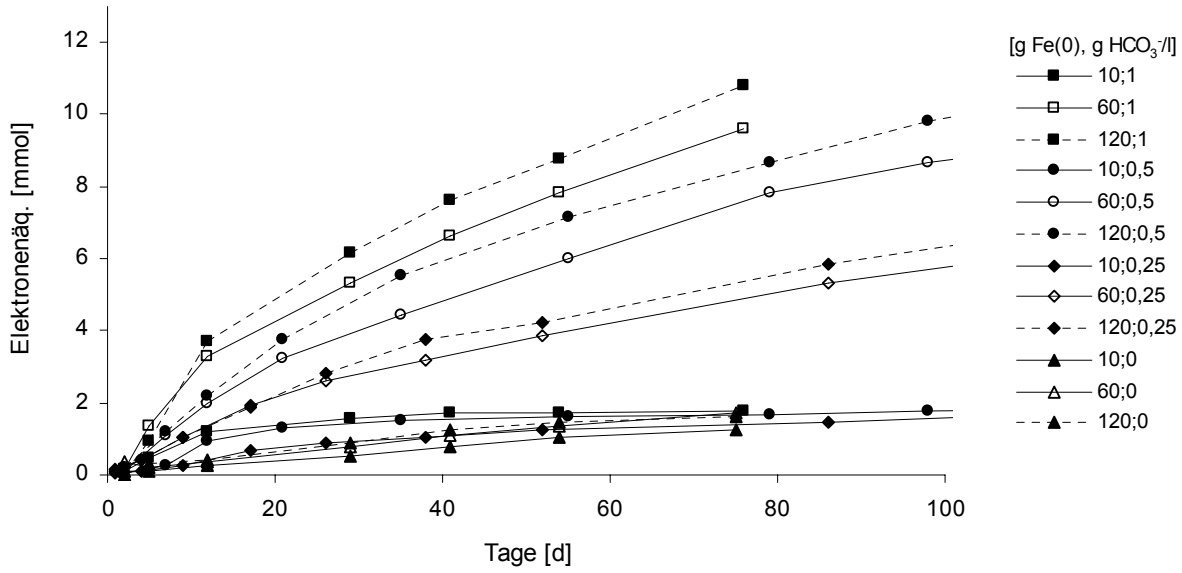


Abb. 17.A.I Gesamtenge transferierter Elektronen in Batchsystemen (1,2 l Gesamtvolumen) mit Kugeleisen und NO_3^- (0,8 mM) für variierende Eisenmengen und HCO_3^--Konzentrationen.

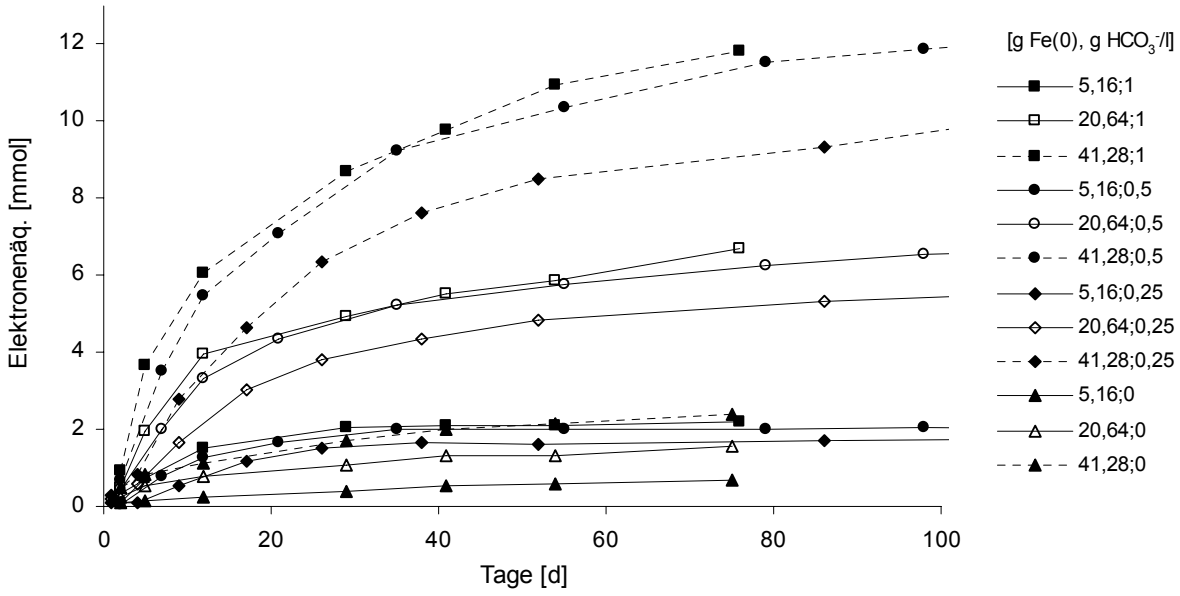


Abb. 18.A.I Gesamtmenge transferierter Elektronen in Batchsystemen (1,2 l Gesamtvolumen) mit Splittereisen und NO_3^- (0,8 mM) für variierende Eisenmengen und HCO_3^--Konzentrationen.

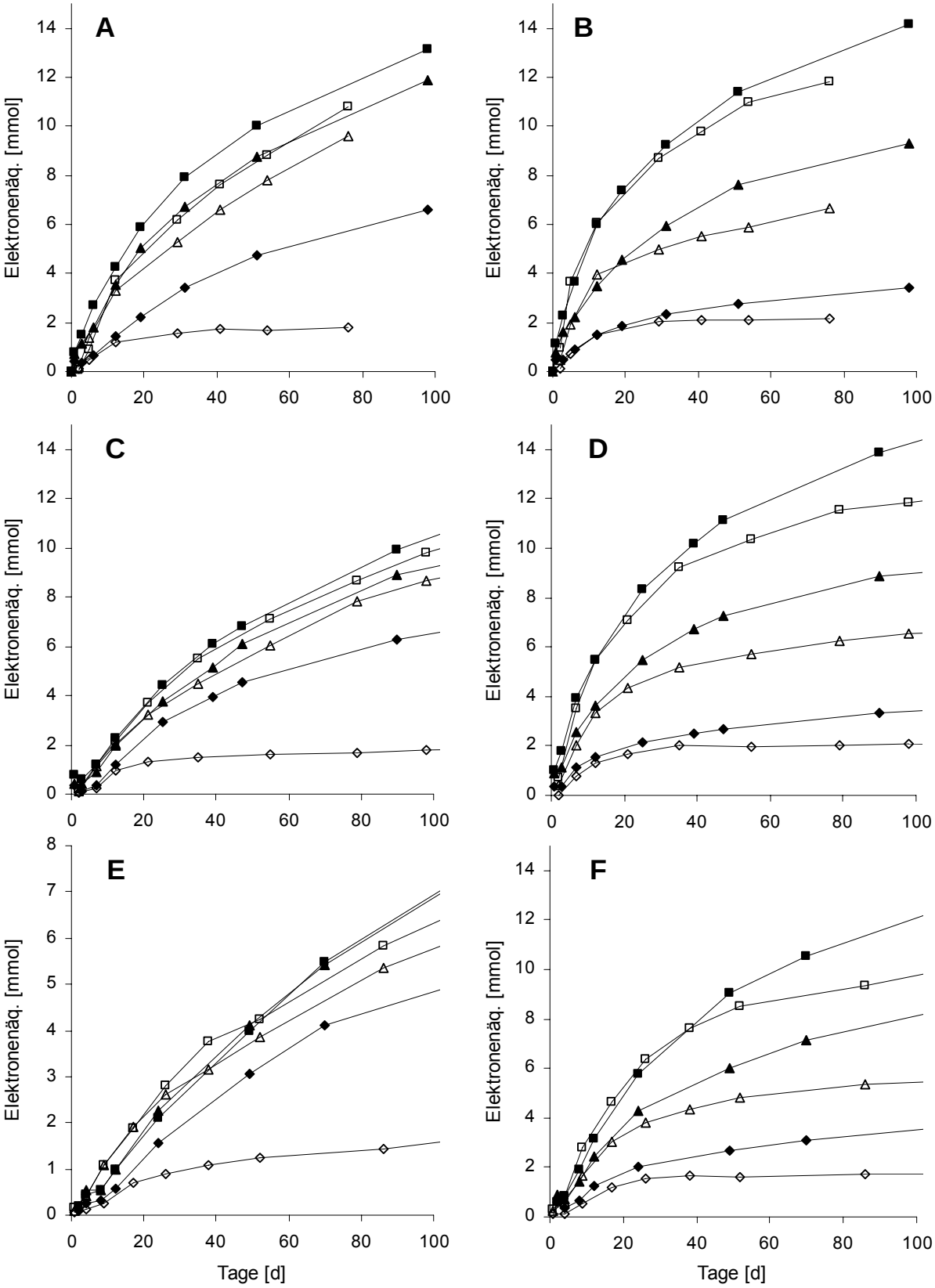


Abb. 19.A.I Gesamtmenge transferierter Elektronen in Batchsystemen (1,2 l Gesamtv.) mit Kugeleisen (K) (A: 16,4 mM HCO_3^-; C: 8,2 mM HCO_3^-; E: 4,1 mM HCO_3^-) und Splittereisen (S) (B; D; F); mit PCE (volle Symbole); mit Nitrat (leere Symbole); (◇/◆) 10 g K; 5,16 g S; (△/▲) 60 g K; 20,64 g S; (□/■) 120 g K; 41,28 g S.

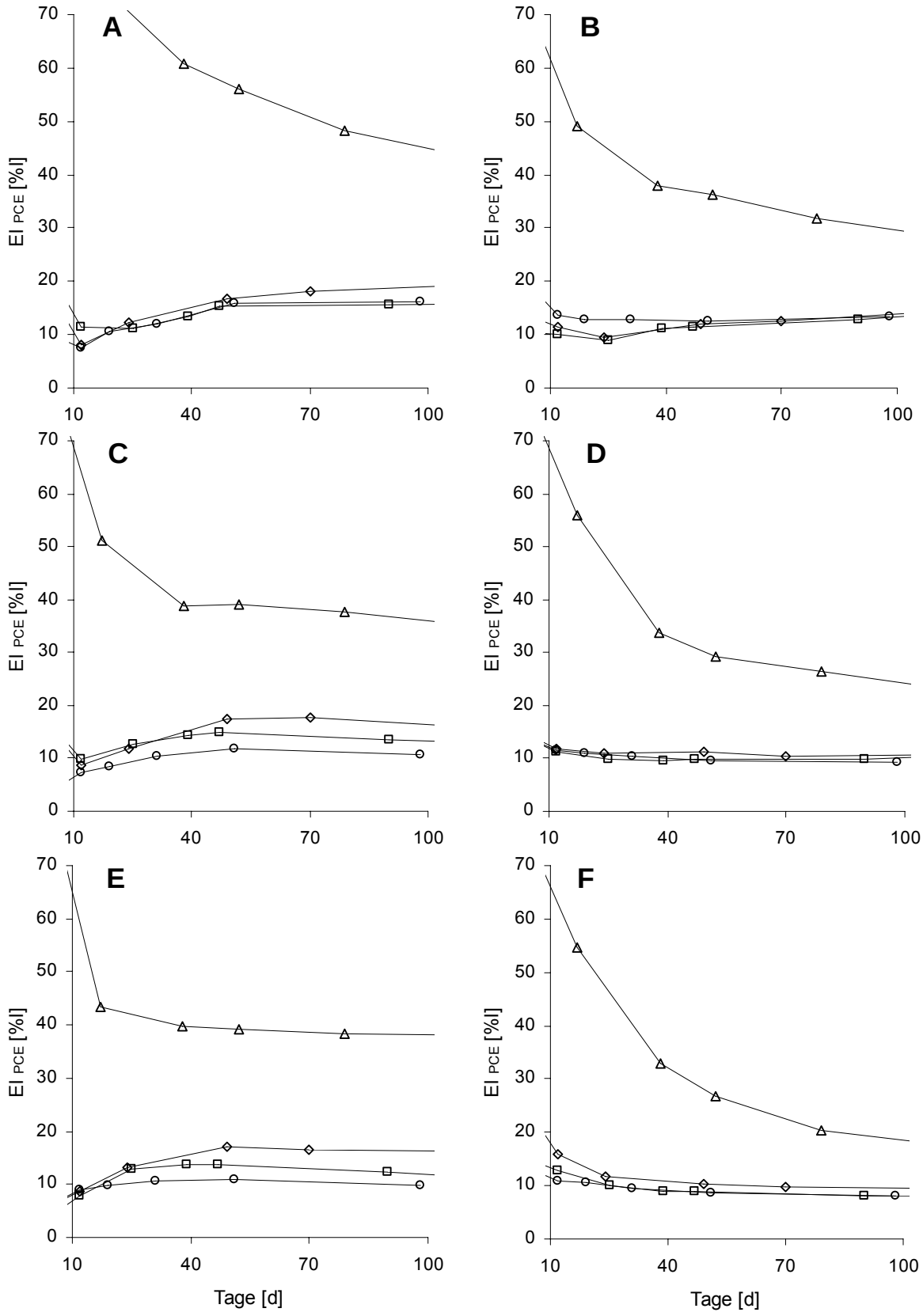


Abb. 20.A.I Relativer Anteil der in die PCE-Reduktion geflossenen Elektronen (EI_{PCE}) in Batchsystemen (1,2 l) mit PCE (160 µmol/Batch) sowie mit Kugeleisen (A: 10 g; C: 60 g; E: 120 g) und Splittereisen (B: 5,16 g; D: 20,64 g; F: 41,28 g); (△) Millipore; (◇) 4,1 mM HCO_3^-; (□) 8,2 mM HCO_3^-; (○) 16,4 mM HCO_3^-.

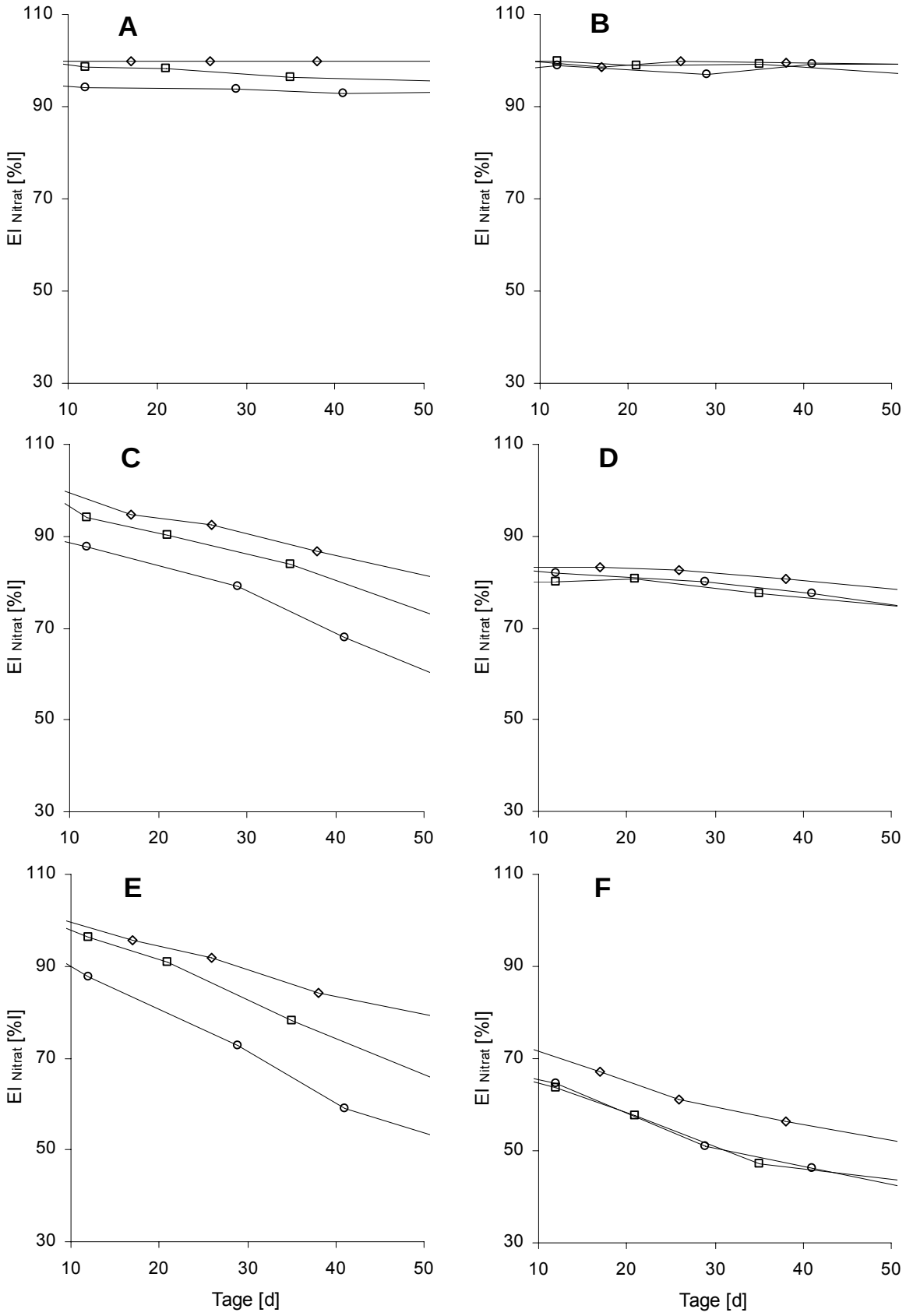


Abb. 21.A.I Relativer Anteil der in den Nitratabbau geflossenen Elektronen (El_{Nitrat}) in Batchsystemen (1,2 l) mit Nitrat (0,8 mM) sowie mit Kugeleisen (A: 10 g; C: 60 g; E: 120 g) und Splittereisen (B: 5,16 g; D: 20,64 g; F: 41,28 g); (◇) 4,1 mM HCO_3^-; (□) 8,2 mM HCO_3^-; (○) 16,4 mM HCO_3^-.

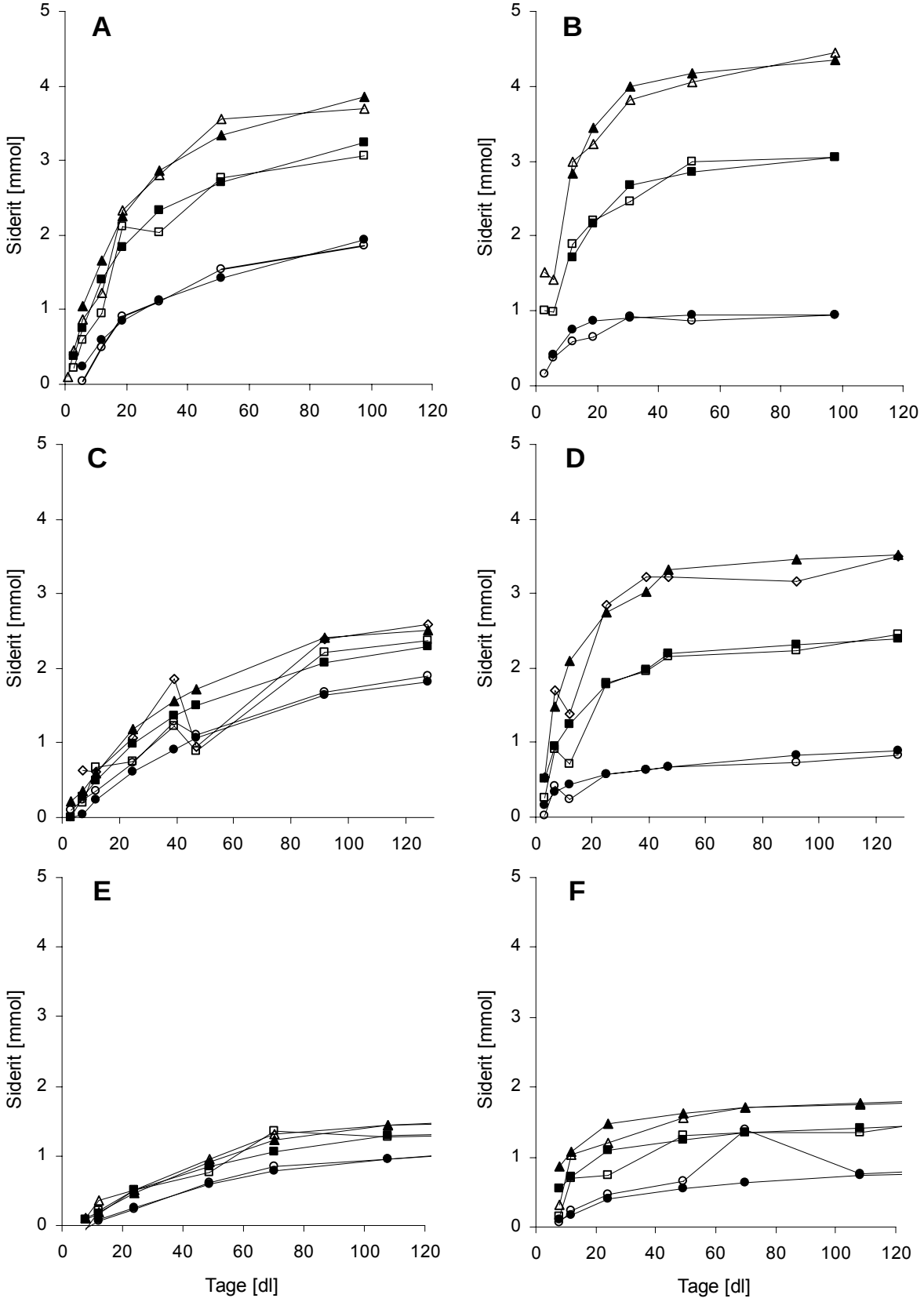


Abb. 22.A.I Modellierte (volle Symbole) und aus DIC Werten berechnete (leere Symbole) Sideritausfällungen in Batchversuchen mit Kugeleisen (K) (A: 1g/l ; C: 0,5g/l; E: 0,25g/l HCO_3^-) und Splittereisen (S) (B: 1g/l; D: 0,5g/l; F: 0,25g/l HCO_3^-); (●) 10 g K; 5,12 g S; (■) 60 g K; 20,64 g S; (▲) 120 g K; 41,28 g S.

A.II Zusätzliche Daten der Säulenversuche

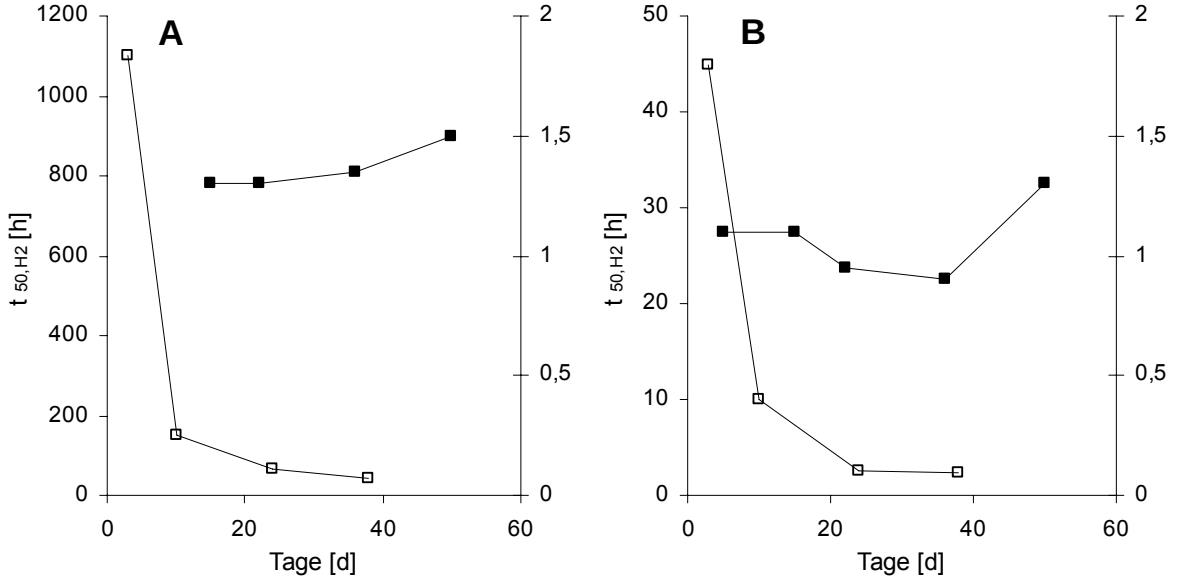


Abb. 1.A.II Zeitpunkte des Erreichens der halbmaximalen H_2-Konzentration (t_{50,H_2}) in Säulen mit Kugeleisen (A) und Splittereisen (B); sowie Millipore (□, Bezug linke Achse; Säulen A_2 und C_2) und 1 g/l HCO_3^- (■, Bezug rechte Achse; Säulen B_2 und D_2).

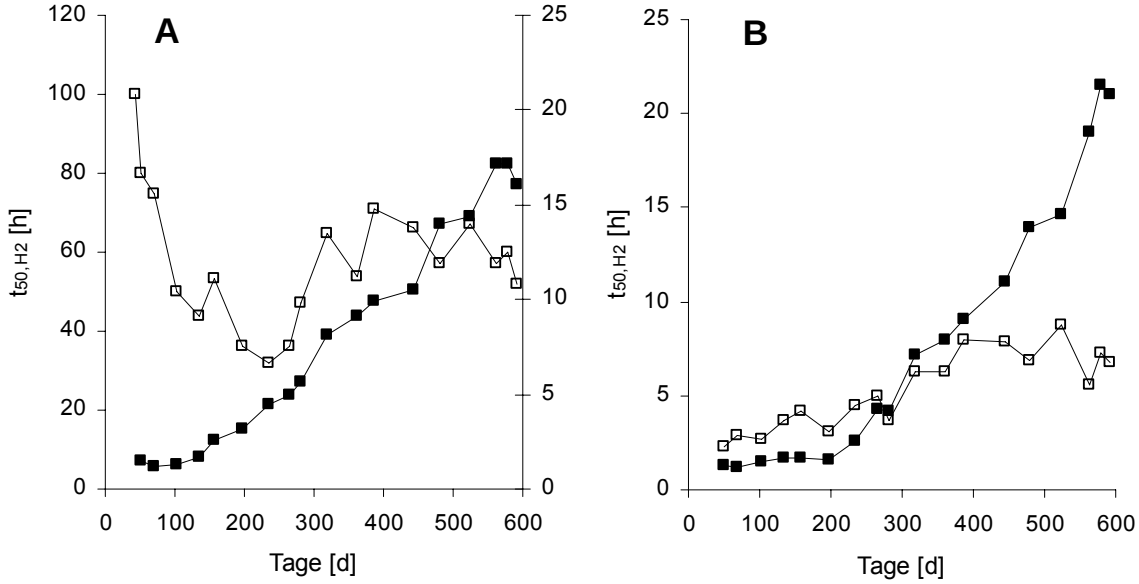


Abb. 2.A.II Zeitpunkte des Erreichens der halbmaximalen H_2-Konzentration (t_{50,H_2}) in Säulen mit Kugeleisen (A) und Splittereisen (B) sowie Millipore (□, Bezug linke Achse; Säulen A und C) und 1 g/l HCO_3^- (■, Bezug rechte Achse; Säulen B und D).

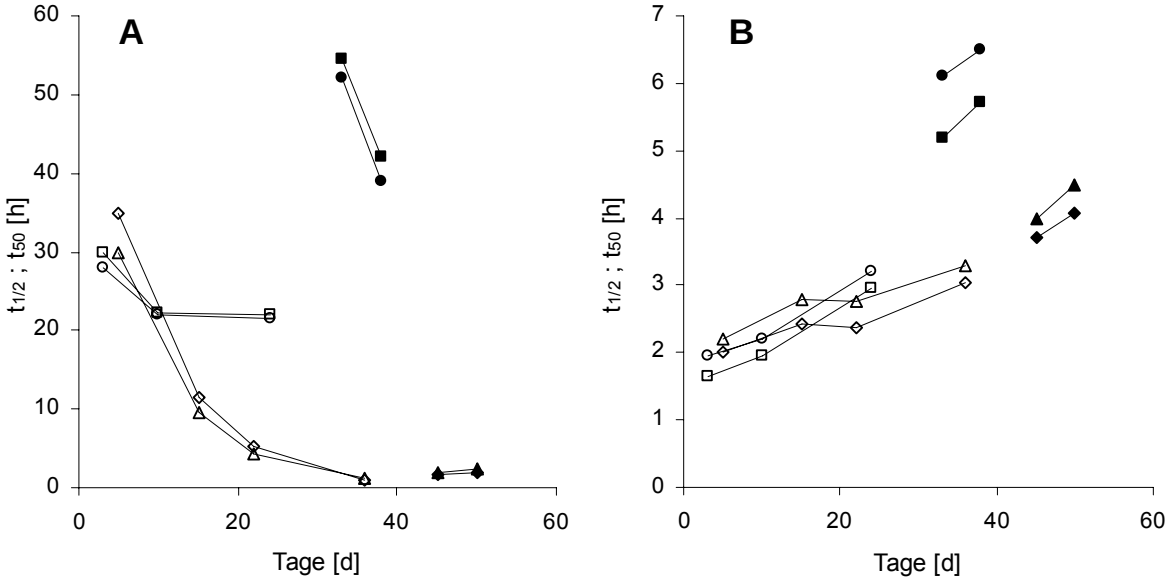


Abb. 3.A.II $t_{1/2}$ und t_{50}-Werte für den PCE-Abbau in Säulenversuchen mit Kugeleisen (A) und Millipore (Säule A_2), ($t_{1/2}$ □ / t_{50} o ; PCE_{ein}= 40 µmol/l; ■ / ● PCE_{ein}= 90 µmol/l) und 1 g/l HCO_3^- (Säule B_2), ($t_{1/2}$ ◇ / t_{50} △), (◆ / ▲); sowie Splittereisen (B) und Millipore (Säule C_2), ($t_{1/2}$ □ / t_{50} o ; PCE_{ein}= 100 µmol/l; ■ / ● PCE_{ein}= 160 µmol/l) und 1 g/l HCO_3^- (Säule D_2), ($t_{1/2}$ ◇ / t_{50} △), (◆ / ▲).

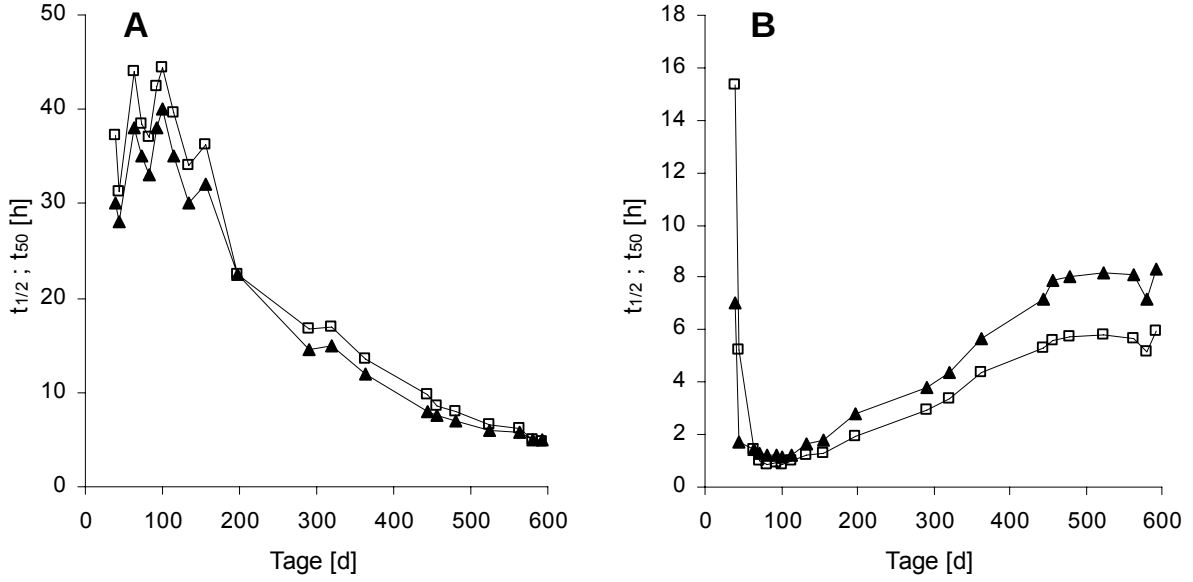


Abb. 4.A.II $t_{1/2}$ und t_{50}-Werte für den PCE-Abbau in Säulenversuchen mit Kugeleisen und Millipore (A, Säule A), (t_{50} ▲ / $t_{1/2}$ □) und 1 g/l HCO_3^- (B, Säule B), (t_{50} ▲ / $t_{1/2}$ □).

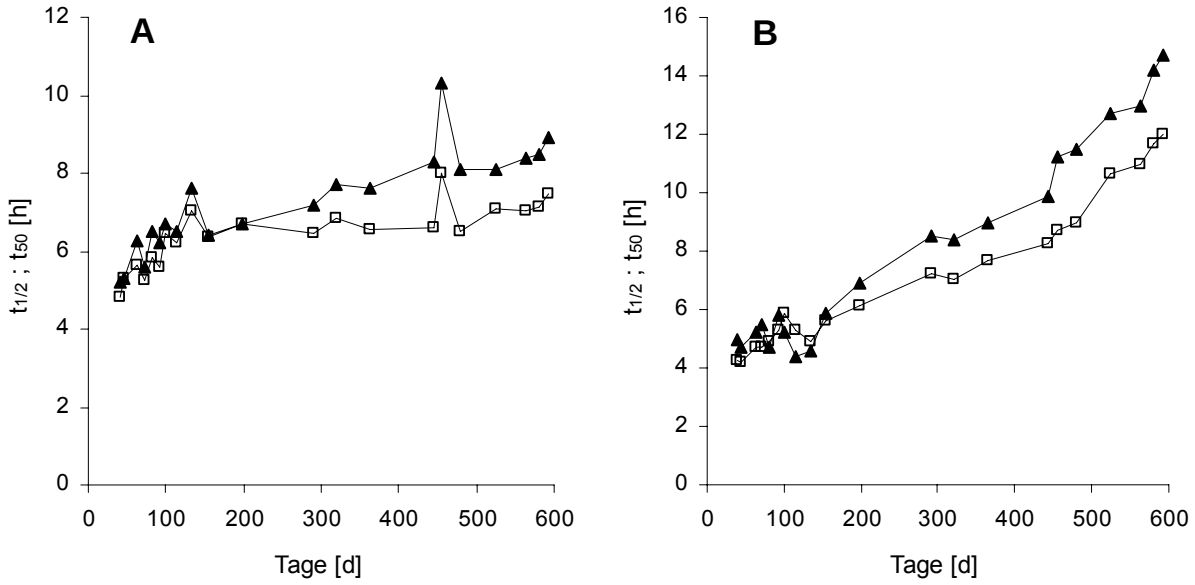


Abb. 5.A.II: $t_{1/2}$ und t_{50}-Werte für den PCE-Abbau in Säulenversuchen mit Splittereisen und Millipore (A, Säule C), (t_{50} ▲ / $t_{1/2}$ □) und 1 g/l HCO_3^- (B, Säule D), (t_{50} ▲ / $t_{1/2}$ □).

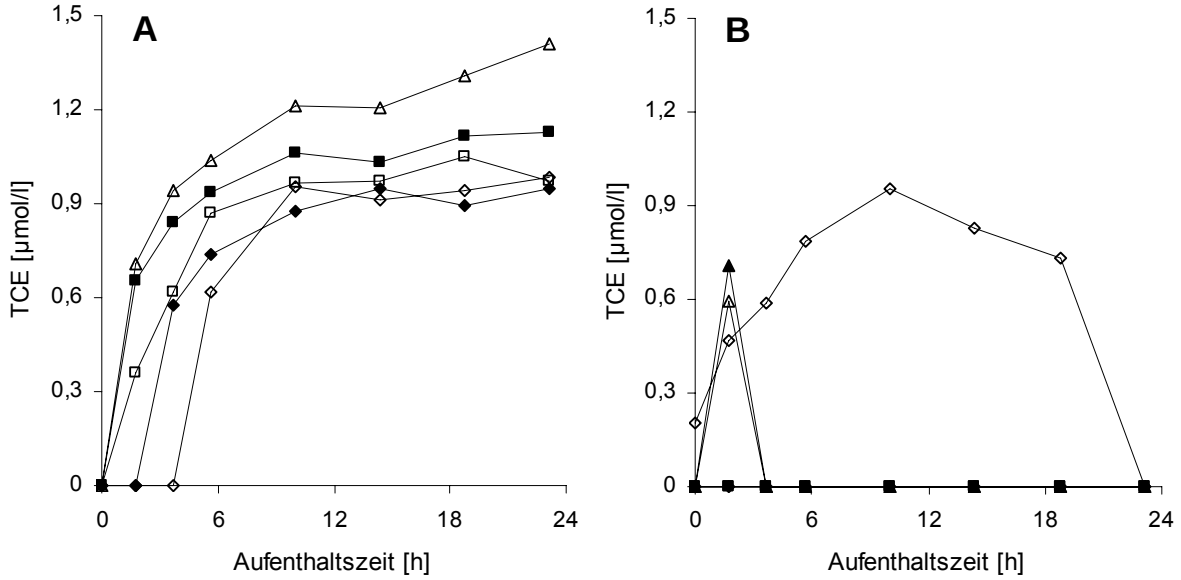


Abb. 6.A.II TCE-Konzentrationsprofile in Säulen mit Kugeleisen und Millipore (A, Säule A_2) und 1 g/l HCO_3^- (B, Säule B_2); (◇) Tag 3 (A) / Tag 5 (B); (◆) 10 / 15; (□) 24 / 22; (■) 33 / 36; (△) 38 / 45; (▲) X / 50.

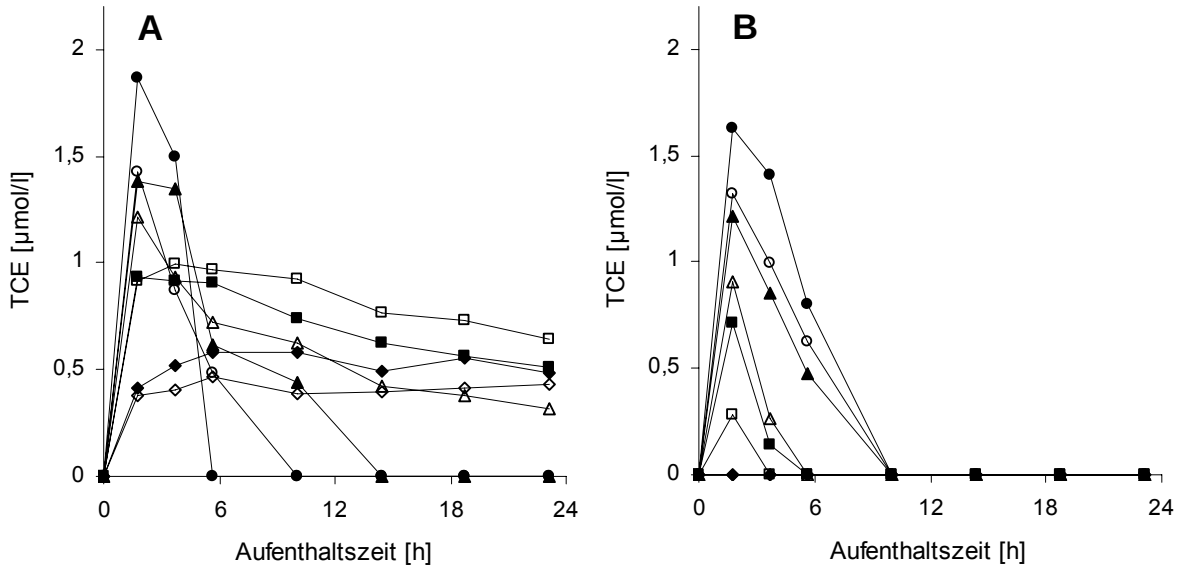


Abb. 7.A.II. TCE-Konzentrationsprofile in Säulenversuchen mit Kugeleisen und Millipore (A, Säule A) und 1 g/l HCO_3^- (B, Säule B); (◇) Tag 40; (◆) 72; (□) 155; (■) 198; (△) 320; (▲) 364; (○) 480; (●) 592.

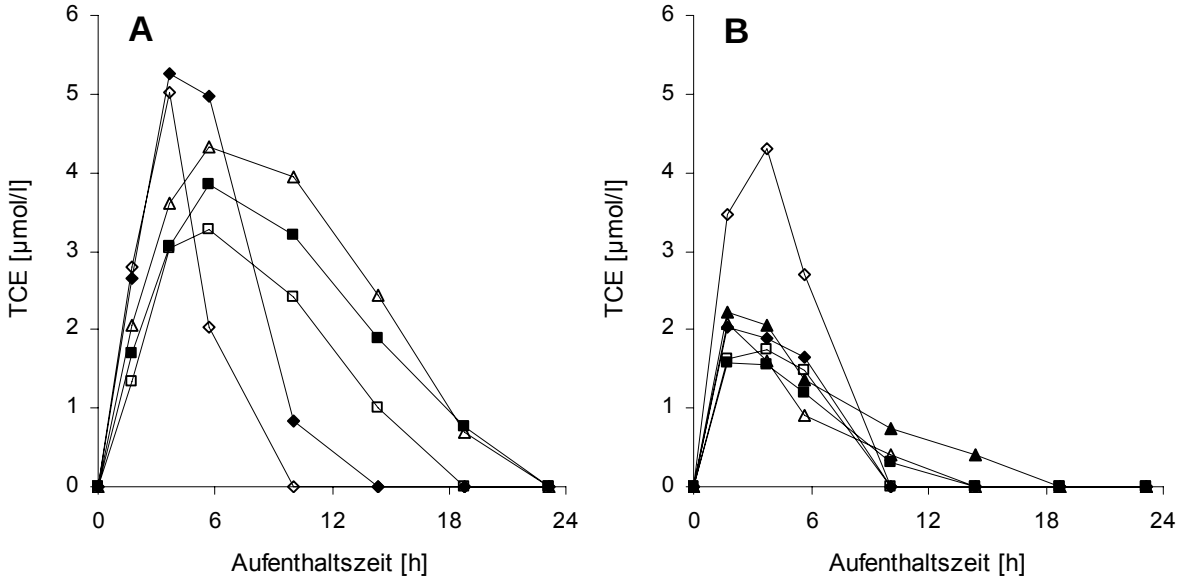


Abb. 8.A.II TCE-Konzentrationsprofile in Säulenversuchen mit Splittereisen und Millipore (A, Säule C_2) und 1 g/l HCO_3^- (B, Säule D_2); (◇) Tag 3 (A) / Tag 5 (B); (◆) 10 / 15; (□) 24 / 22; (■) 33 / 36; (△) 38 / 45; (▲) X / 50.

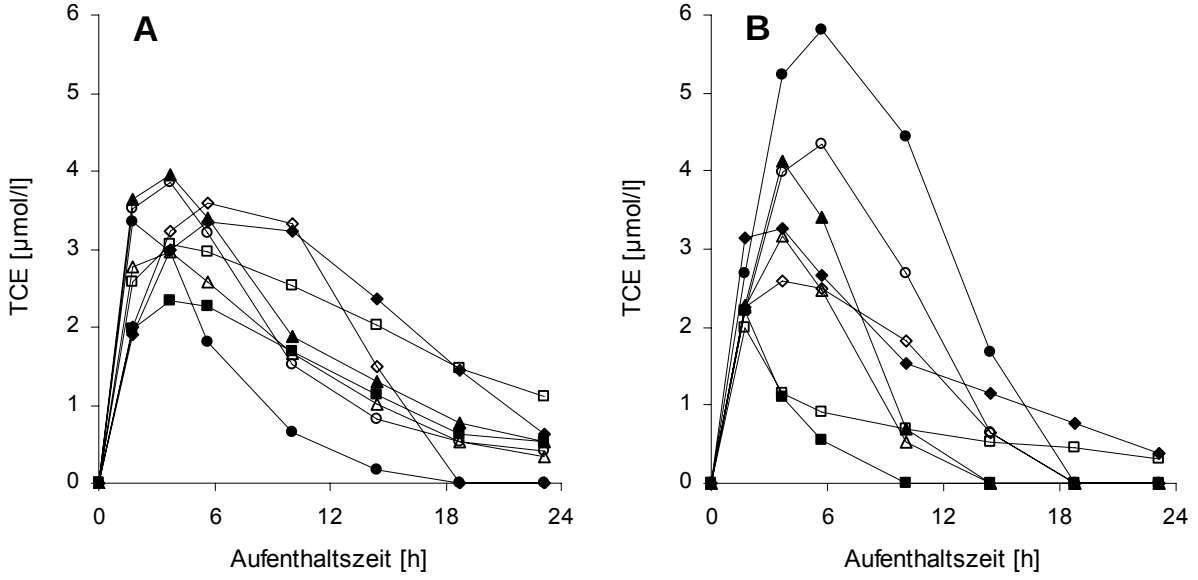


Abb. 9.A.II TCE-Konzentrationsprofile in Säulenversuchen mit Splittereisen und Millipore (A, Säule C) und 1 g/l HCO_3^- (B, Säule D); (◇) Tag 40; (◆) 72; (□) 155; (■) 198; (△) 320; (▲) 364; (○) 480; (●) 592.

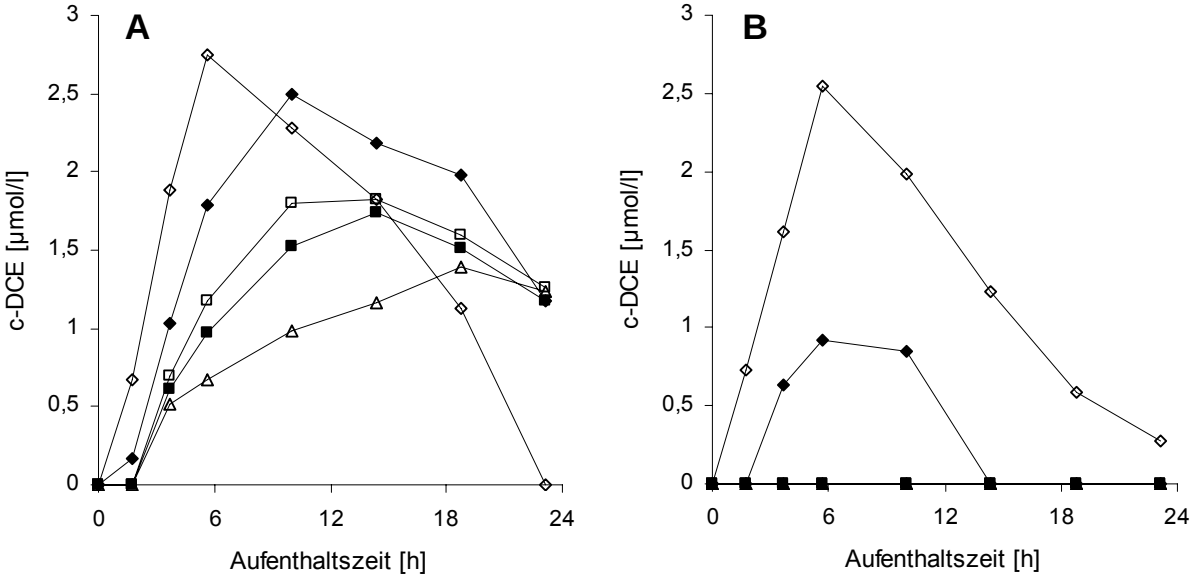


Abb. 10.A.II c-DCE-Konzentrationsprofile in Säulenversuchen mit Splittereisen und Millipore (A, Säule C_2) und 1 g/l HCO_3^- (B, Säule D_2); (◇) Tag 3 (A) / Tag 5 (B); (◆) 10 / 15; (□) 24 / 22; (■) 33 / 36; (△) 38 / 45; (▲) X / 50.

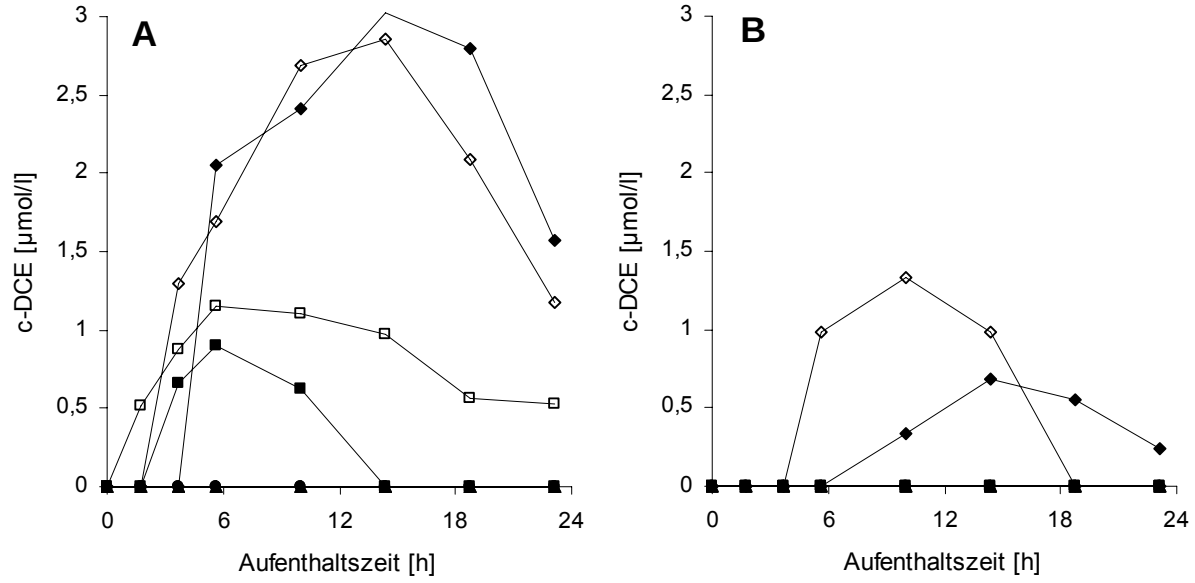


Abb. 11.A.II c-DCE-Konzentrationsprofile in Säulenversuchen mit Splittereisen und Millipore (A, Säule C) und 1 g/l HCO_3^- (B, Säule D); (◇) Tag 40; (◆) 72; (□) 155; (■) 198; (△) 320; (▲) 364; (○) 480; (●) 592.

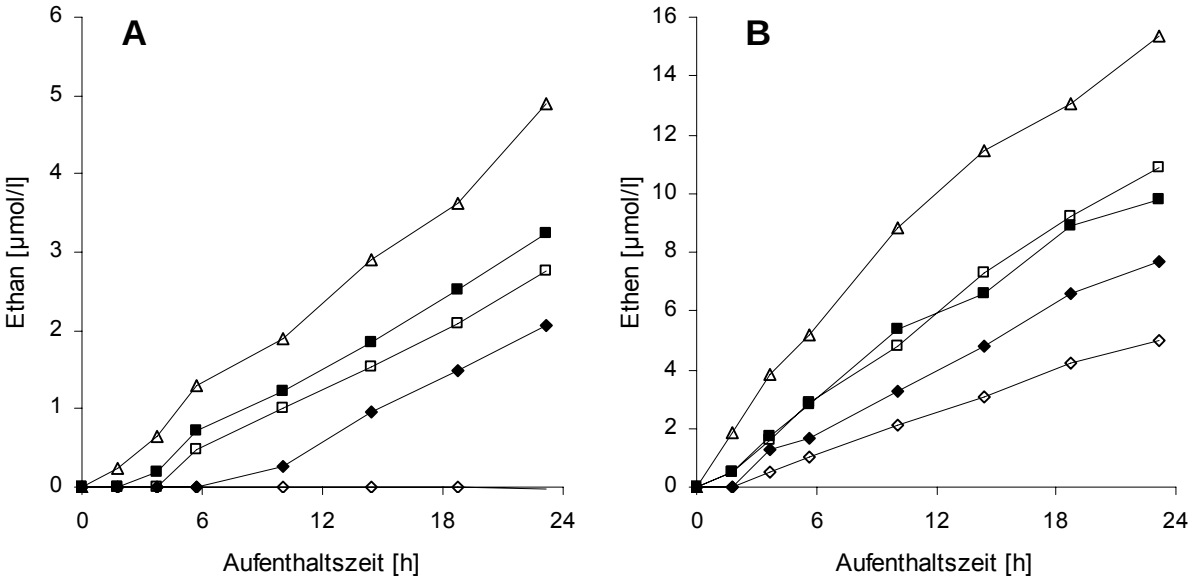


Abb. 12.A.II Ethan- (A) und Ethen- (B) Konzentrationsprofile im Säulenversuch mit Kugeleisen und Millipore (Säule A_2); (◇) Tag 3; (◆) 10; (□) 24; (■) 33; (△) 38.

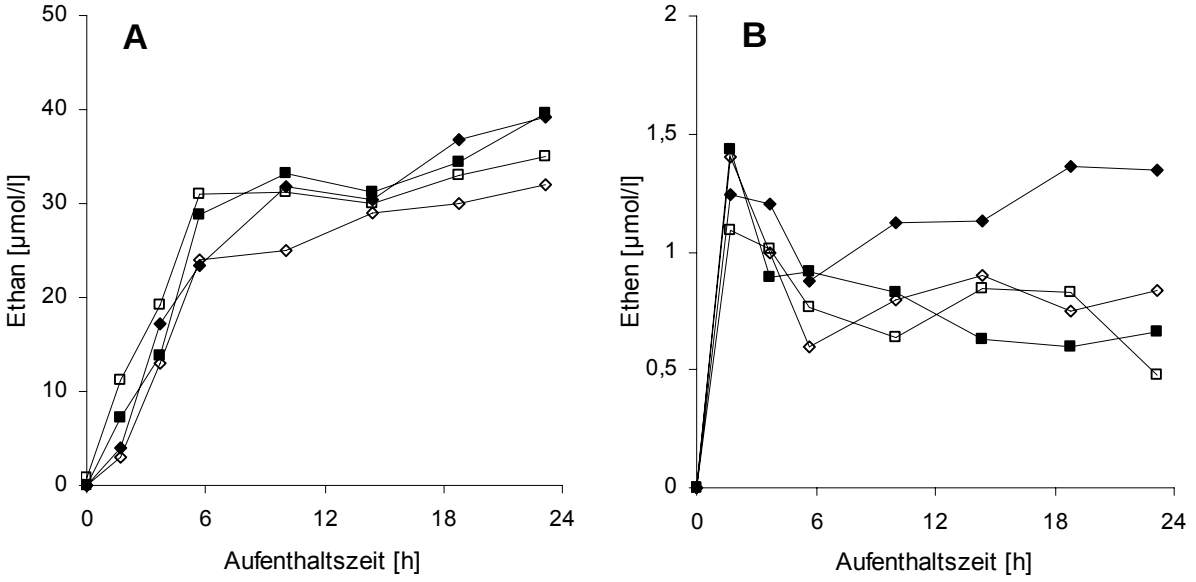


Abb. 13.A.II Ethan- (A) und Ethen- (B) Konzentrationsprofile im Säulenversuch mit Kugeleisen und Millipore (Säule A); (◇) Tag 480; (◆) 563; (□) 581; (■) 592.

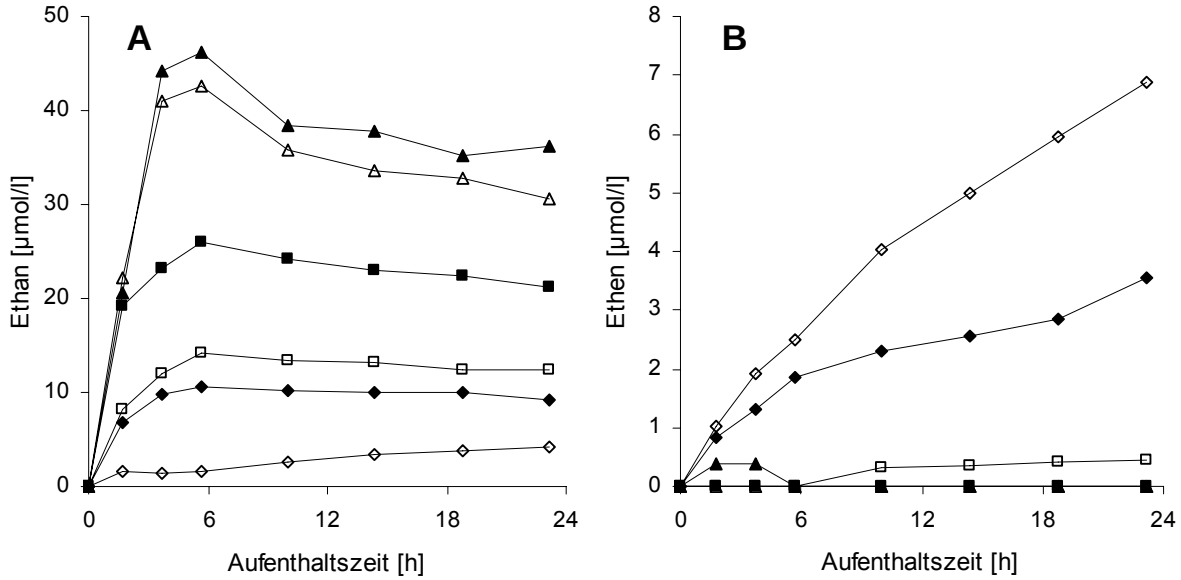


Abb. 14.A.II Ethan- (A) und Ethen- (B) Konzentrationsprofile im Säulenversuch mit Kugeleisen und 1 g/l HCO_3^- (Säule B_2); (◇) Tag 5; (◆) 15; (□) 22; (■) 36; (△) 45; (▲) 50.

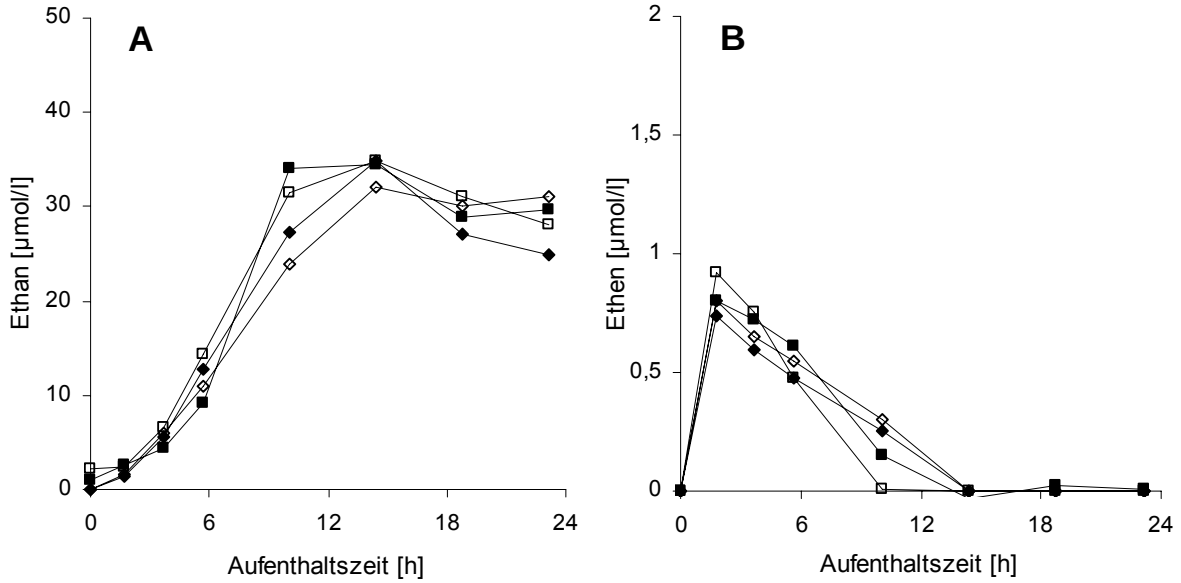


Abb. 15.A.II Ethan- (A) und Ethen- (B) Konzentrationsprofile im Säulenversuch mit Kugeleisen und 1 g/l HCO_3^- (Säule B); (◇) Tag 480; (◆) 563; (□) 581; (■) 592.

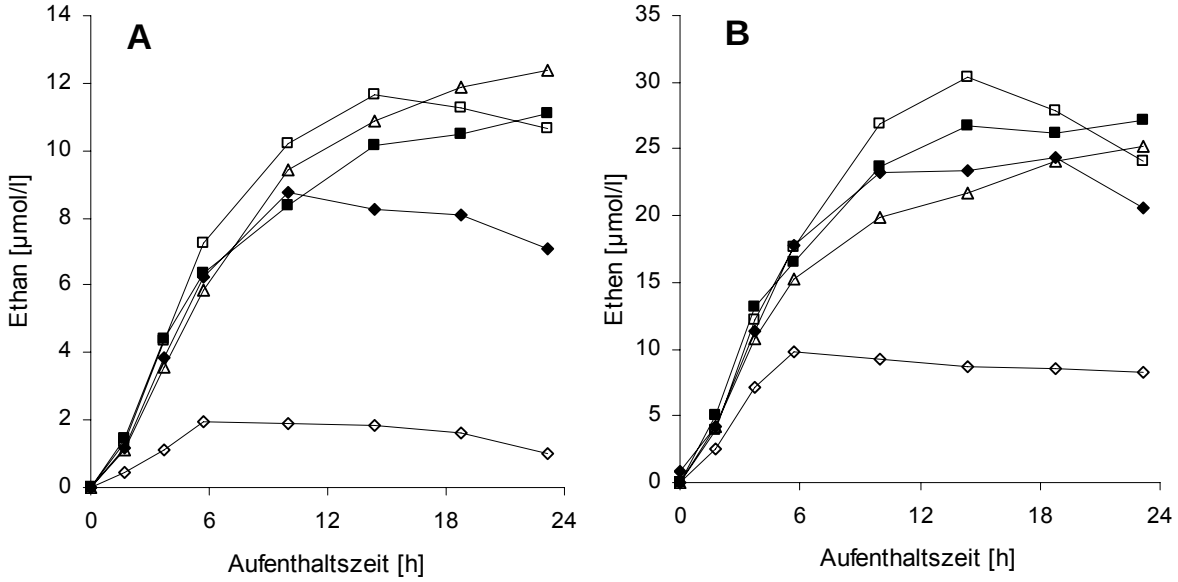


Abb. 16.A.II Ethan- (A) und Ethen- (B) Konzentrationsprofile im Säulenversuch mit Splittereisen und Millipore (Säule C_2); (◇) Tag 3; (◆) 10; (□) 24; (■) 33; (△) 38.

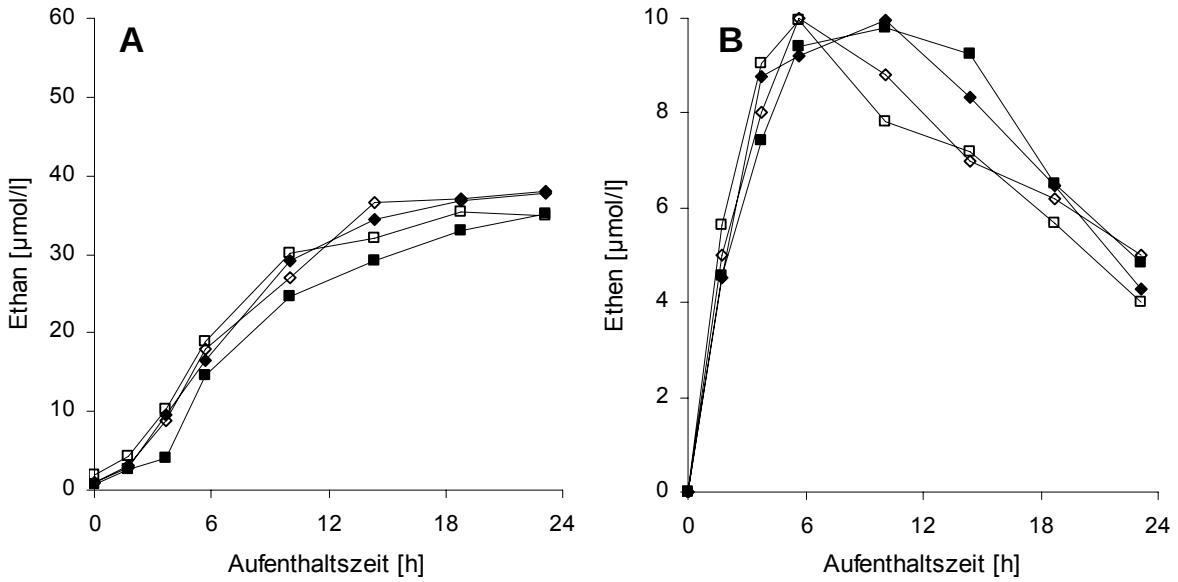


Abb. 17.A.II Ethan- (A) und Ethen- (B) Konzentrationsprofile im Säulenversuch mit Splittereisen und Millipore (Säule C); (◇) Tag 480; (◆) 563; (□) 581; (■) 592.

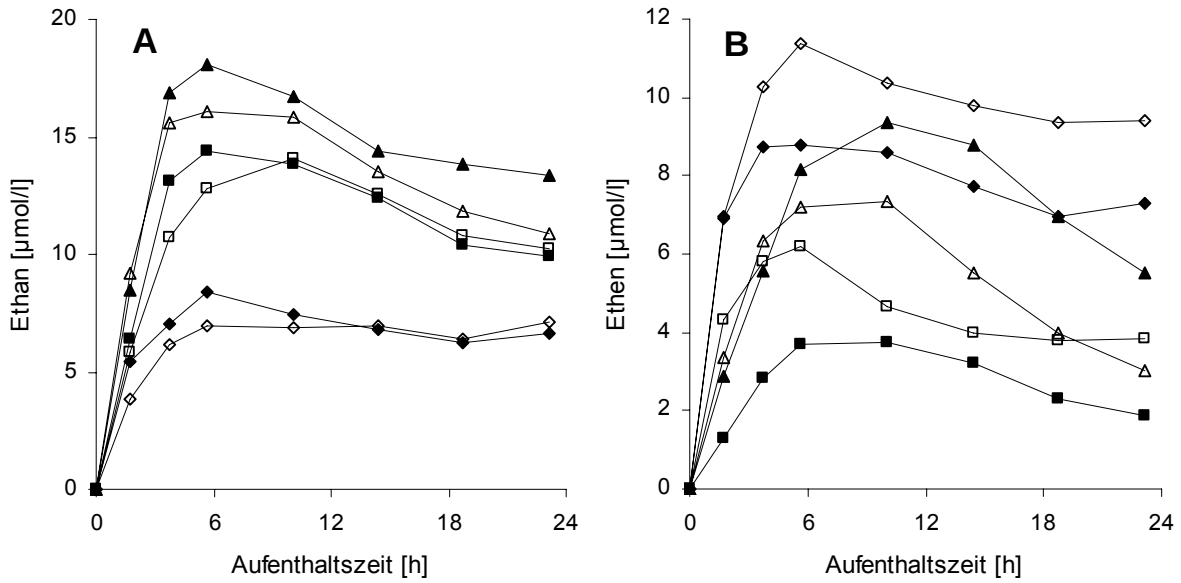


Abb. 18.A.II Ethan- (A) und Ethen- (B) Konzentrationsprofile im Säulenversuch mit Splittereisen und 1 g/l HCO_3^- (Säule D_2); (◇) Tag 5; (◆) 15; (□) 22; (■) 36; (△) 45; (▲) 50.

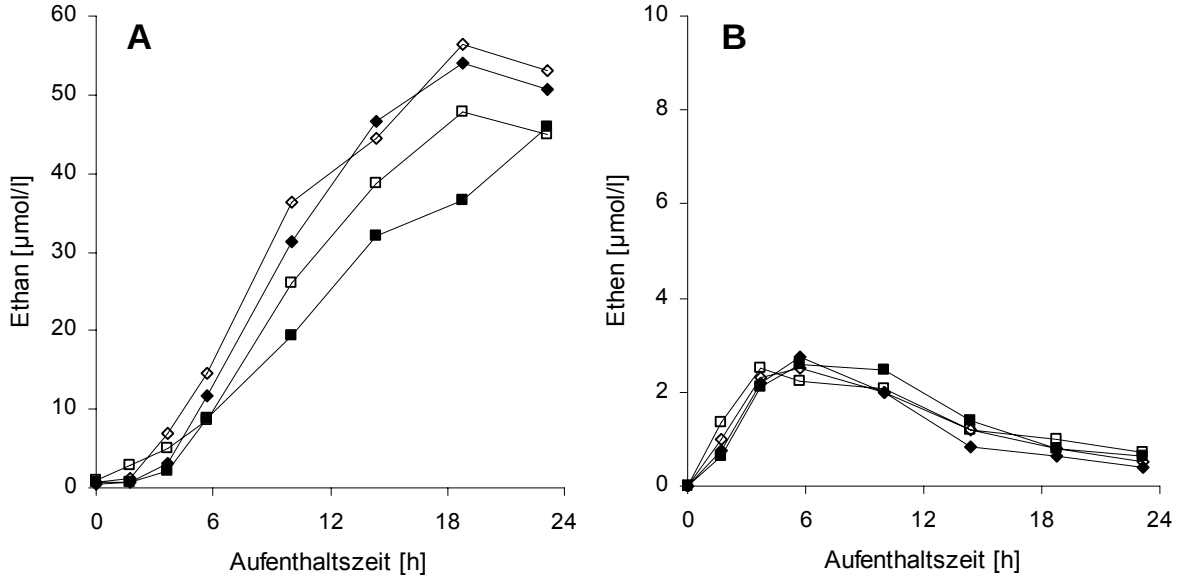


Abb. 19.A.II Ethan- (A) und Ethen- (B) Konzentrationsprofile im Säulenversuch mit Splittereisen und 1 g/l HCO_3^- (Säule D); (◇) Tag 480; (◆) 563; (□) 581; (■) 592.

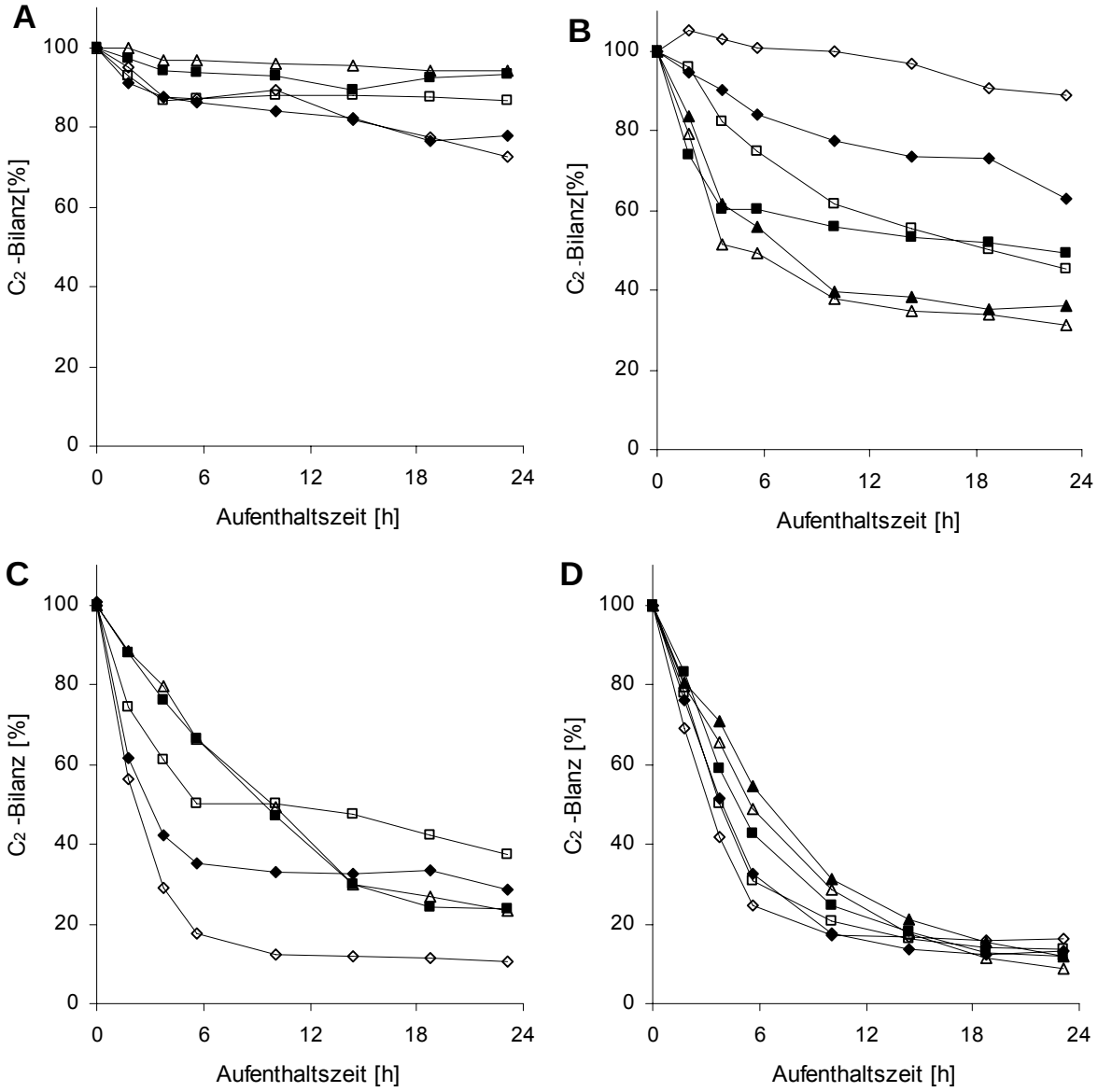


Abb. 20.A.II C_2-Bilanz für Säulen mit Kugeleisen (A: Millipore, Säule A_2; B: 1 g/l HCO_3^-, Säule B_2) und Splittereisen (C: Millipore, Säule C_2; D: 1 g/l HCO_3^-, Säule D_2); (◇) Tag 3 (A, C) / Tag 5 (B, D); (◆) 10 / 15; (□) 24 / 22; (■) 33 / 36; (△) 38 / 45; (▲) X / 50.

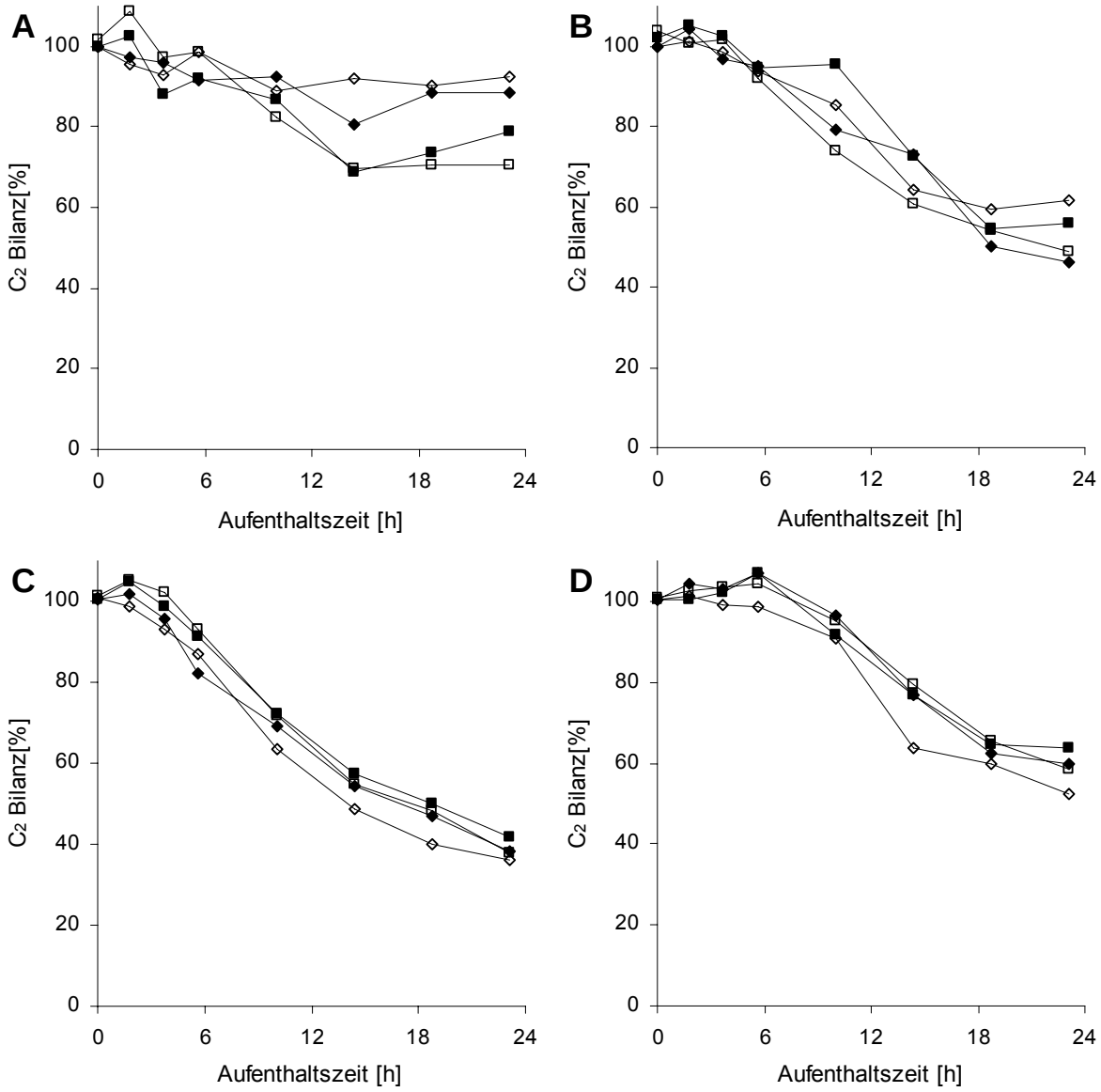


Abb. 21.A.II C_2-Bilanz für Säulen mit Kugeleisen (A: Millipore, Säule A; B: 1 g/l HCO_3^-, Säule B) und Splittereisen (C: Millipore, Säule C; D: 1 g/l HCO_3^-, Säule D); (◇) Tag 480; (◆) 563; (□) 581; (■) 592.

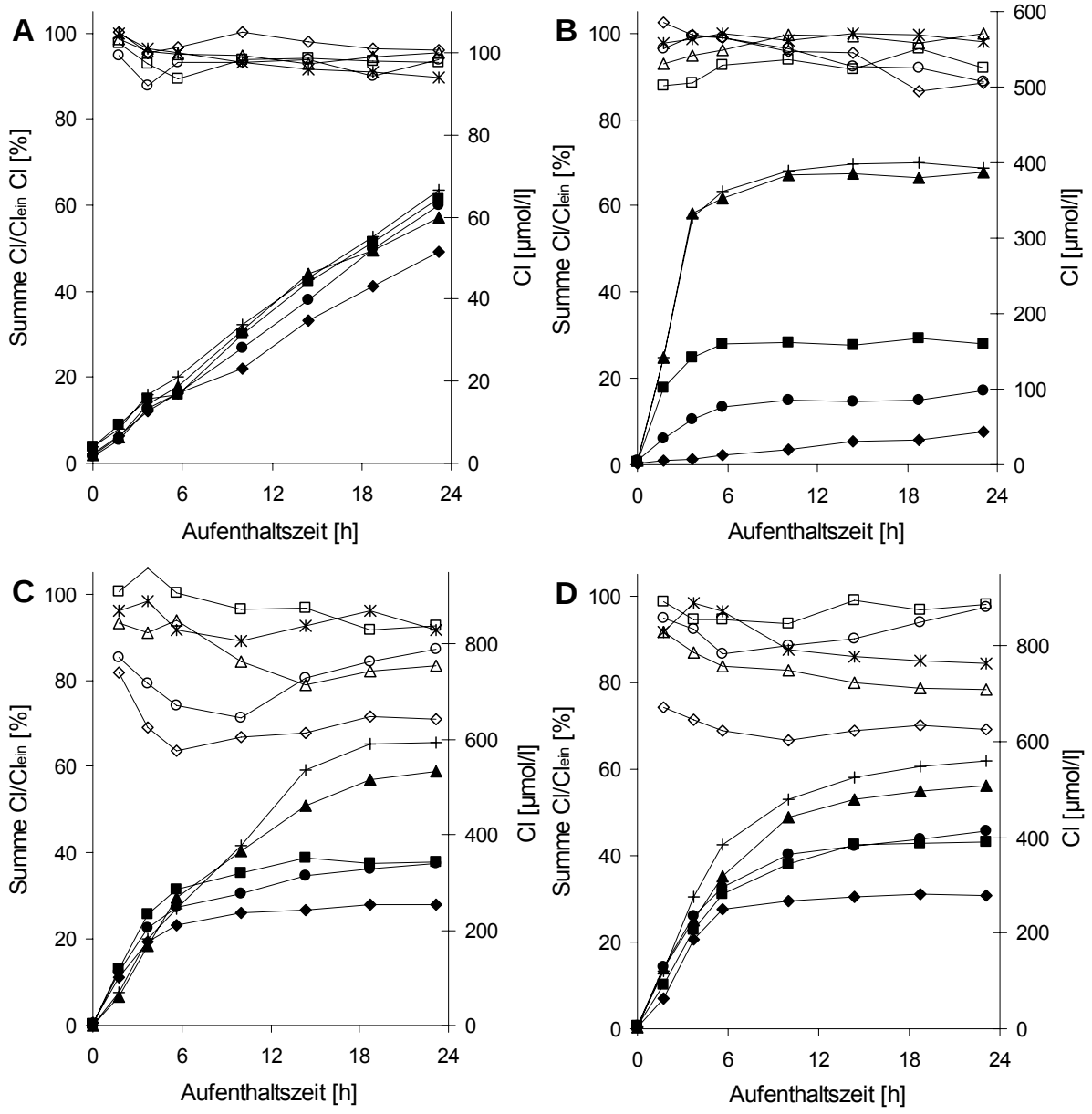


Abb. 22.A.II Chloridkonzentrationsprofile (volle Symbole, Bezug rechte Achse) und Chlorbilanzen (leere Symbole, Bezug linke Achse) der Säulenversuche A_2-D_2 (Teilabbildungen A-D). Cl_{ein} = $[PCE_{ein}]\bullet 4$; Summe Cl = $[Cl^-]$ + [PCE]•4 + [TCE]•3 + [c-DCE]•2. (◇ / ◆) Tag 3 (Säulen A_2, C_2) / Tag 5 (Säulen B_2, D_2); (○ / ●) 10 / 15; (□ / ■) 24 / 36; (△ / ▲) 33 / 45; (✳ / ＋) 38 / 50.

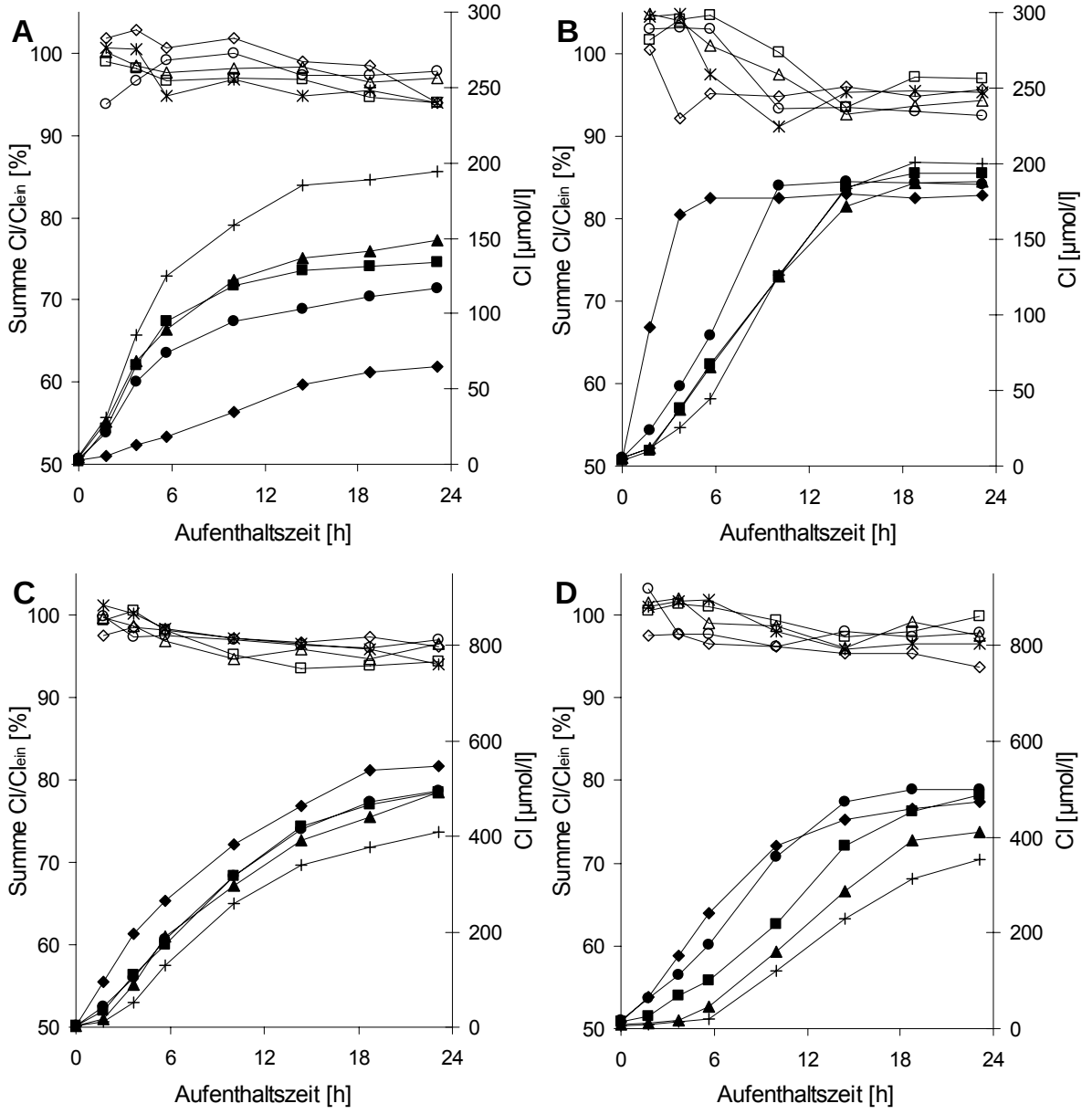


Abb. 23.A.II Chloridkonzentrationsprofile (volle Symbole, Bezug rechte Achse) und Chlorbilanzen (leere Symbole, Bezug linke Achse) der Säulenversuche A-D (Teilabbildungen A-D). Cl_{ein} = $[PCE_{ein}]\bullet 4$; Summe Cl = $[Cl^-]$ + [PCE]•4 + [TCE]•3 + [c-DCE]•2. (◇ / ◆) Tag 155; (○ / ●) 364; (□ / ■) 480; (△ / ▲) 524; (✳ / ＋) 592.

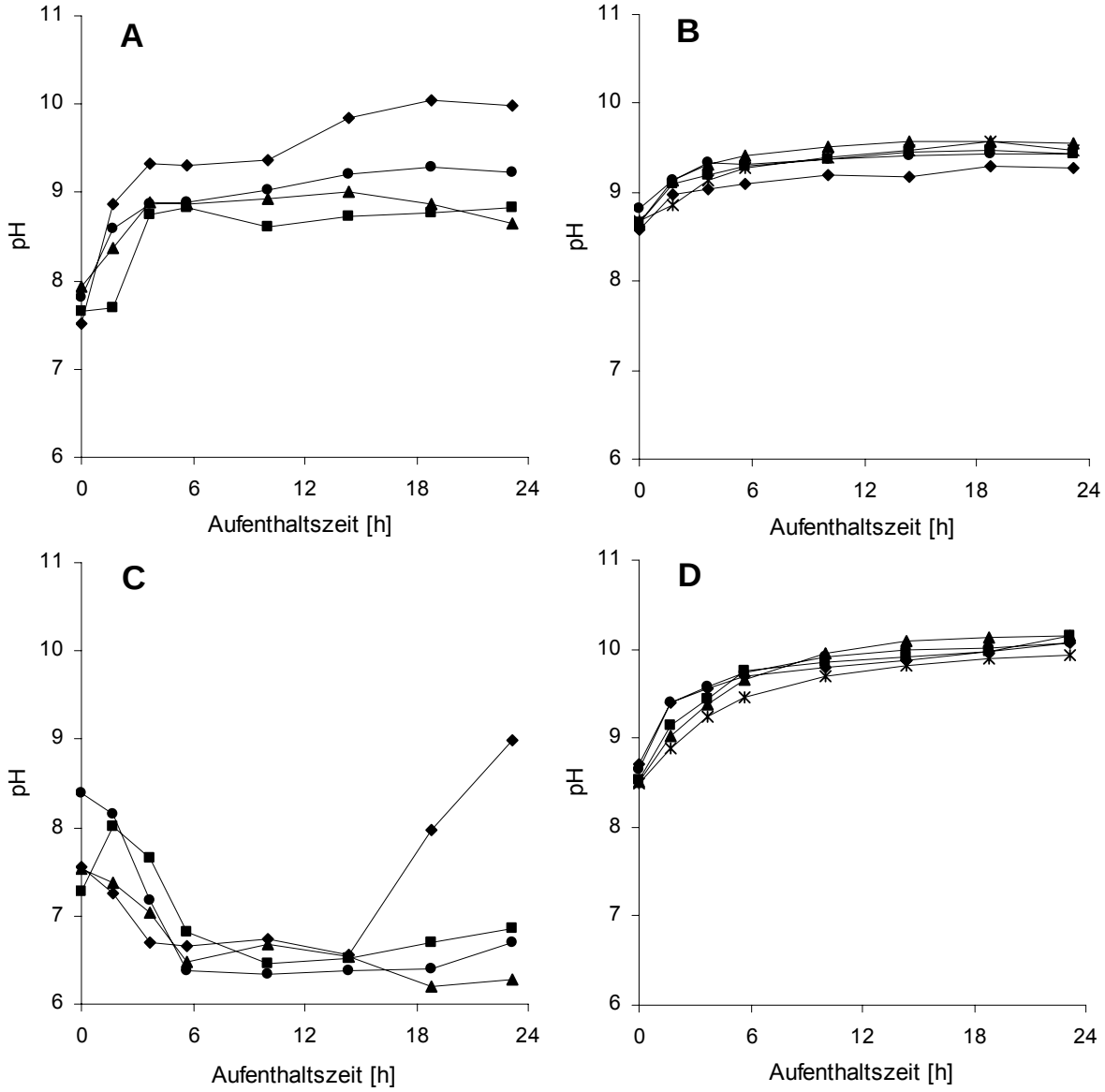


Abb. 24.A.II pH-Profile der Säulenversuche mit Kugeleisen (A: Millipore, Säule A_2; B: 1 g/l HCO_3^-, Säule B_2) und Splittereisen (C: Millipore, Säule C_2; D: 1 g/l HCO_3^-, Säule D_2); (◆) Tag 3 (A, C) / Tag 5 (B, D); (●) 10 / 15; (■) 24 / 22; (▲) 38 / 36; (✳) X / 50.

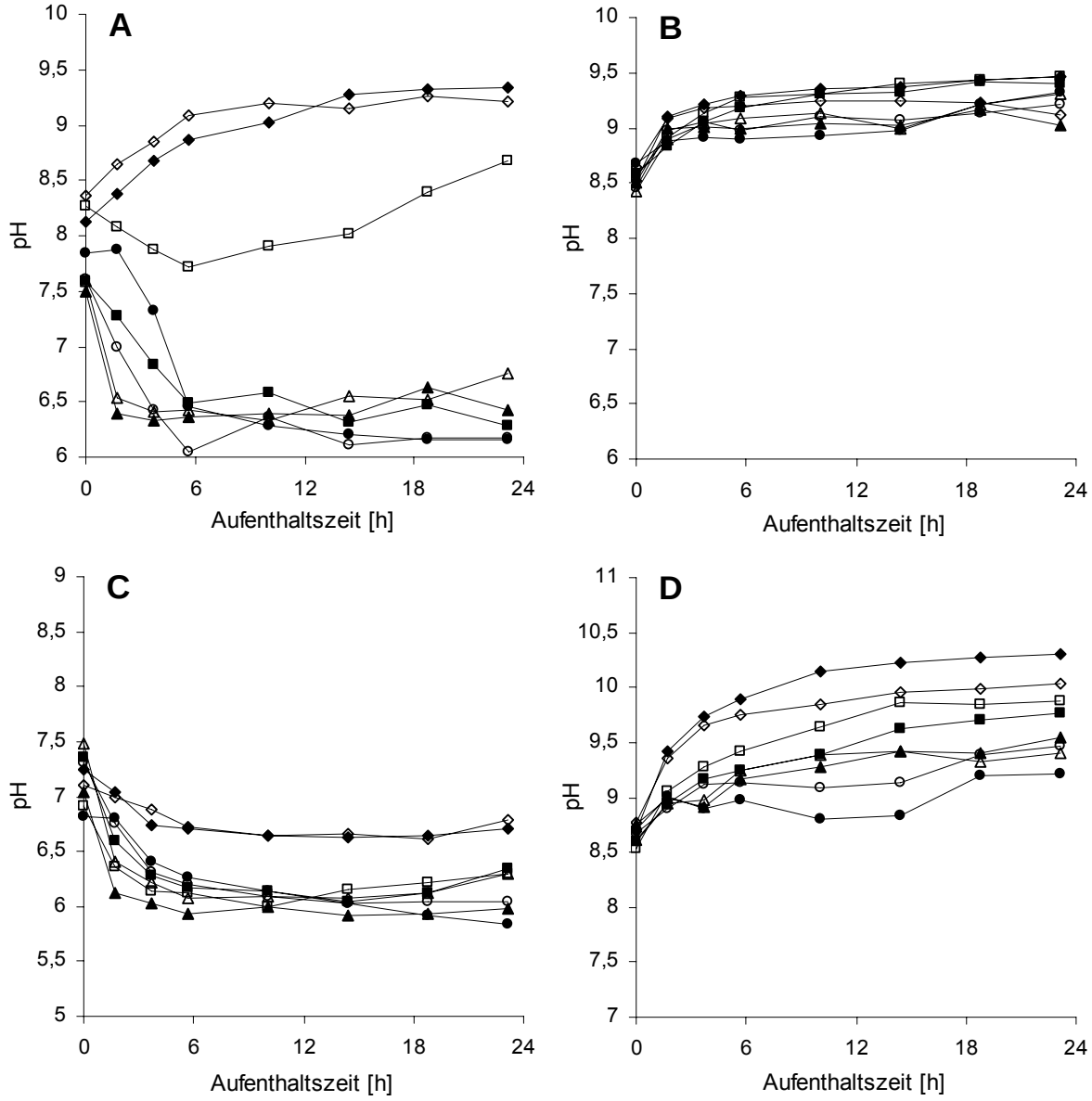


Abb. 25.A.II pH-Profile der Säulenversuche mit Kugeleisen (A: Millipore, Säule A; B: 1 g/l HCO_3^-, Säule B) und Splittereisen (C: Millipore, Säule C; D: 1 g/l HCO_3^-, Säule D); (◇) Tag 40; (◆) 82; (□) 114; (■) 155; (△) 364; (▲) 444; (○) 524; (●) 592.

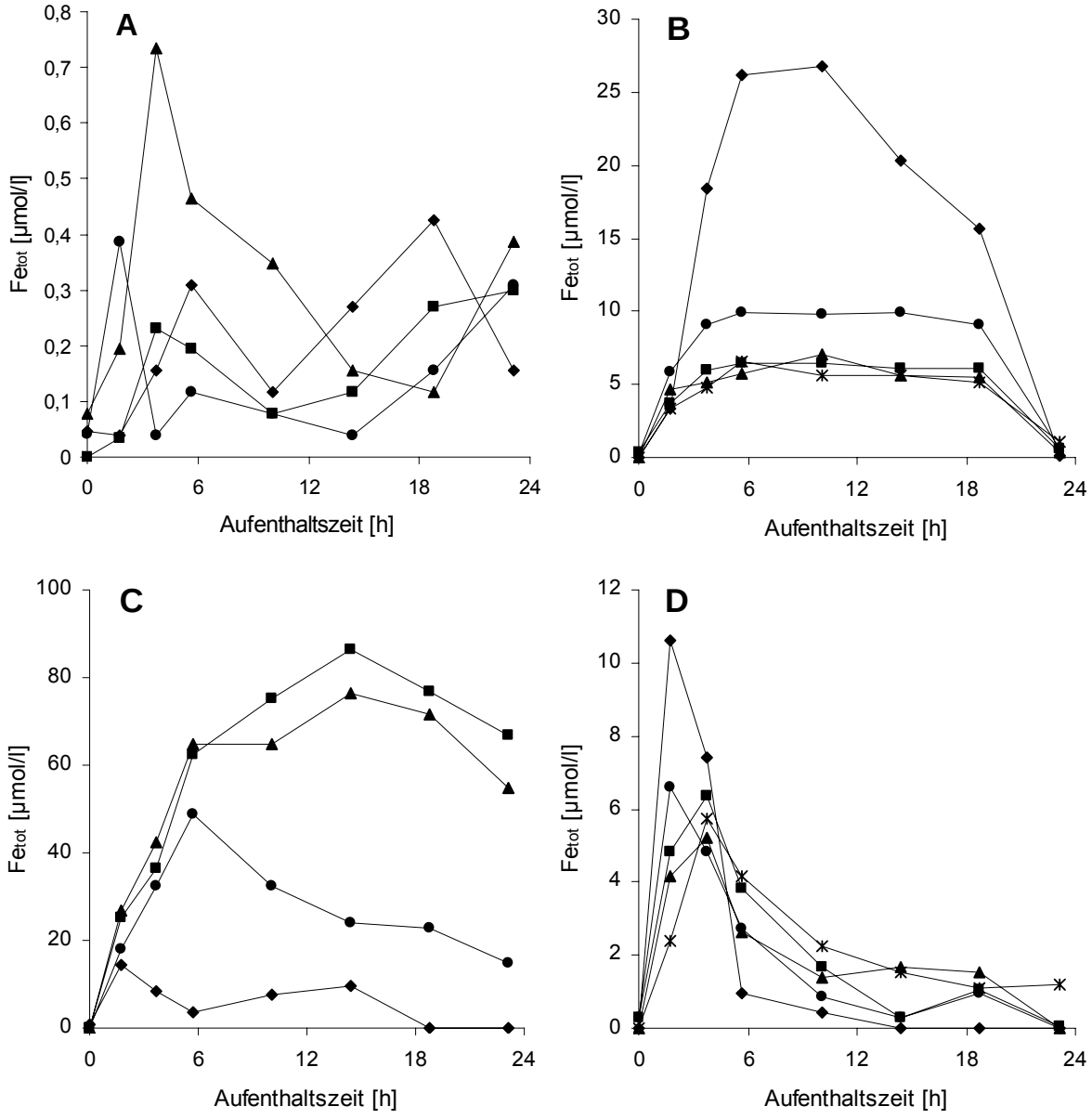


Abb. 26.A.II Fe_{tot}-Profile der Säulenversuche mit Kugeleisen (A: Millipore, Säule A_2; B: 1 g/l HCO_3^-, Säule B_2) und Splittereisen (C: Millipore, Säule C_2; D: 1 g/l HCO_3^-, Säule D_2); (◆) Tag 3 (A, C) / Tag 5 (B, D); (●) 10 / 15; (■) 24 / 22; (▲) 38 / 36; (✳) X / 50.

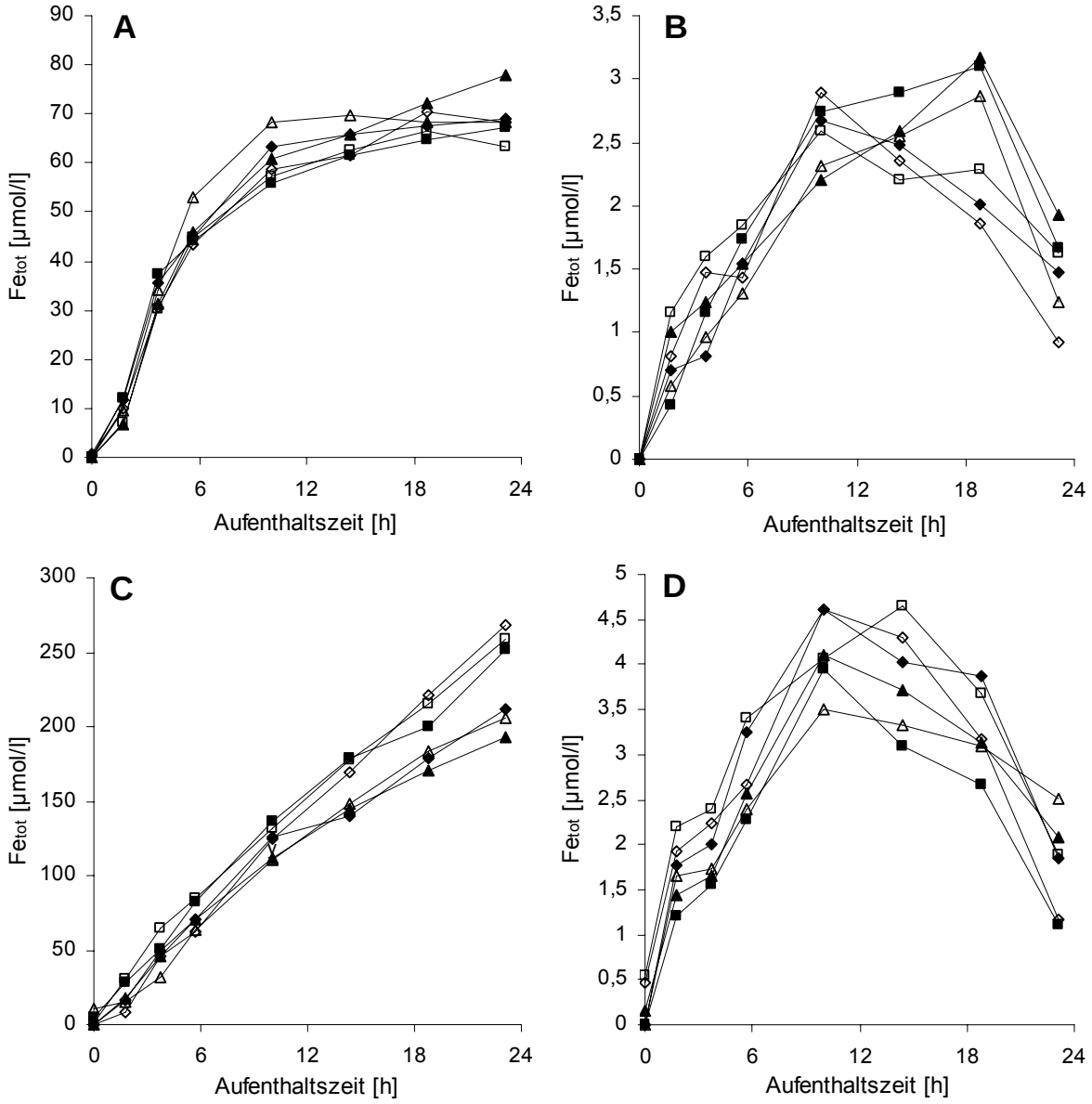


Abb. 27.A.II Fe_{tot}-Profile der Säulenversuche mit Kugeleisen (A: Millipore, Säule A; B: 1 g/l HCO_3^-, Säule B) und Splittereisen (C: Millipore, Säule C; D: 1 g/l HCO_3^-, Säule D); (◇) Tag 444; (◆) 480; (□) 524; (■) 563; (△) 581; (▲) 592.

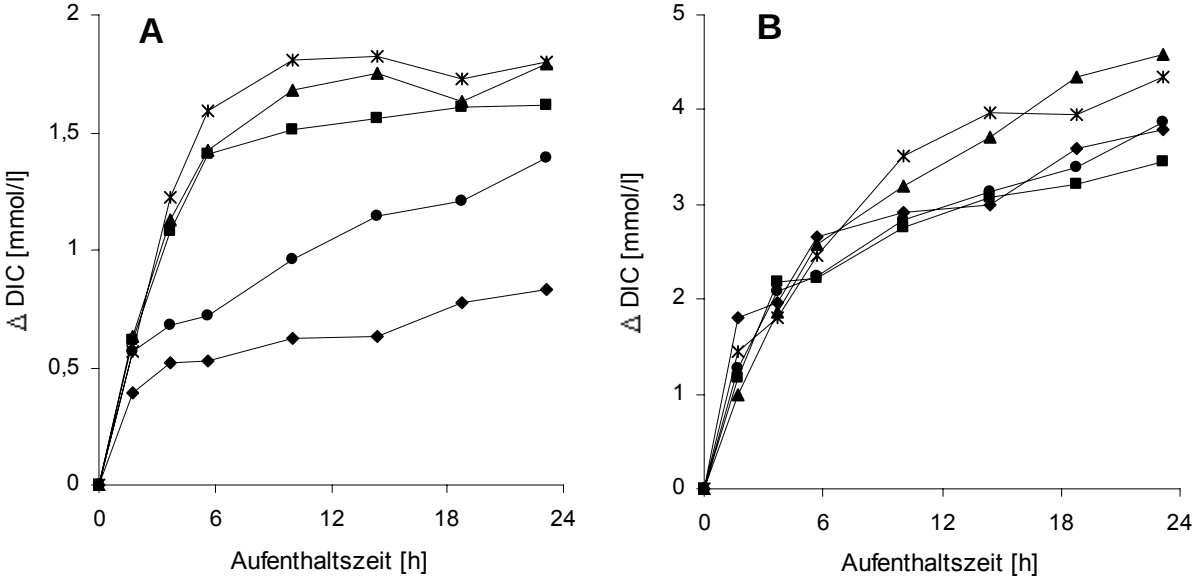


Abb. 28.A.II Δ DIC-Profile (DIC_{ein}-DIC_t) der Säulenversuche mit Kugeleisen und 1 g/l HCO_3^-, (A, Säule B_2) und Splittereisen und 1 g/l HCO_3^-, (B, Säule D_2); (◆) Tag 5; (●) 15; (■) 22; (▲) 36; (✳) 50.

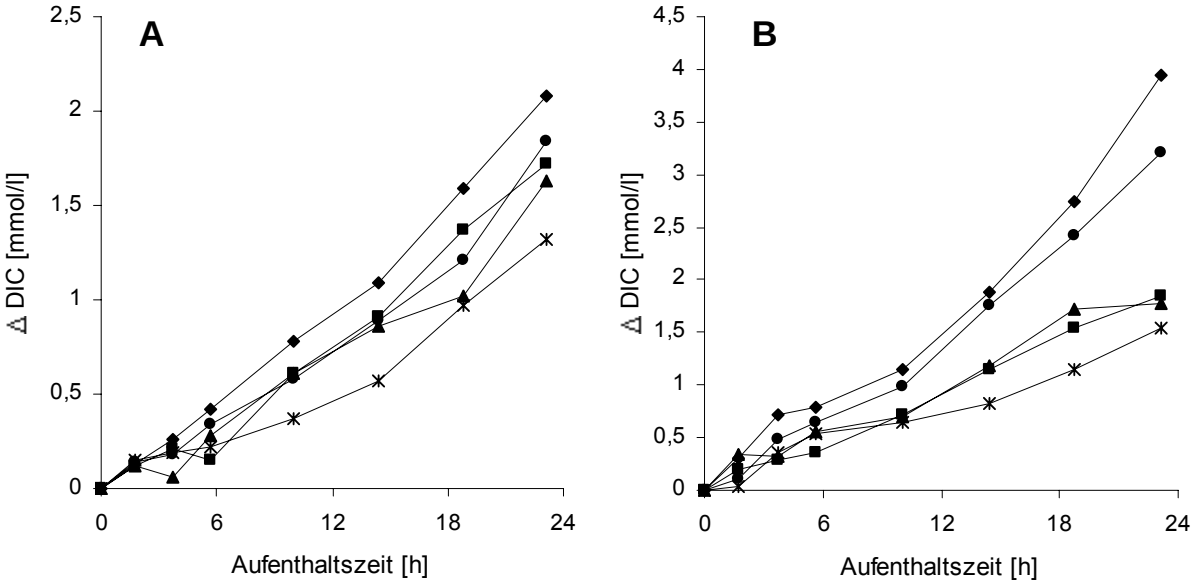


Abb. 29.A.II Δ DIC-Profile (DIC_{ein}-DIC_t) der Säulenversuche mit Kugeleisen und 1 g/l HCO_3^-, (A, Säule B) und Splittereisen und 1 g/l HCO_3^-, (B, Säule D); (◆) Tag 444; (●) 480; (■) 524; (▲) 563; (✳) 592.

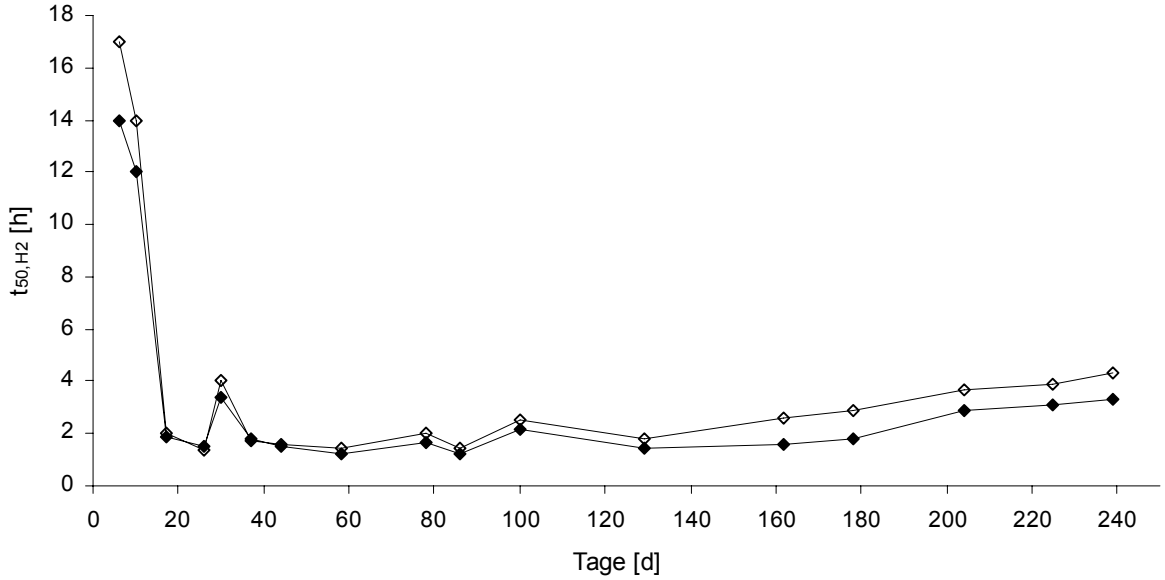


Abb. 30.A.II Zeitpunkte des Erreichens der halbmaximalen H_2-Konzentration (t_{50,H_2}) in Säulen mit Splittereisen, 0,5 g/l HCO_3^-, Säule E: abiotisch (◇), Säule F: inokuliert (◆).

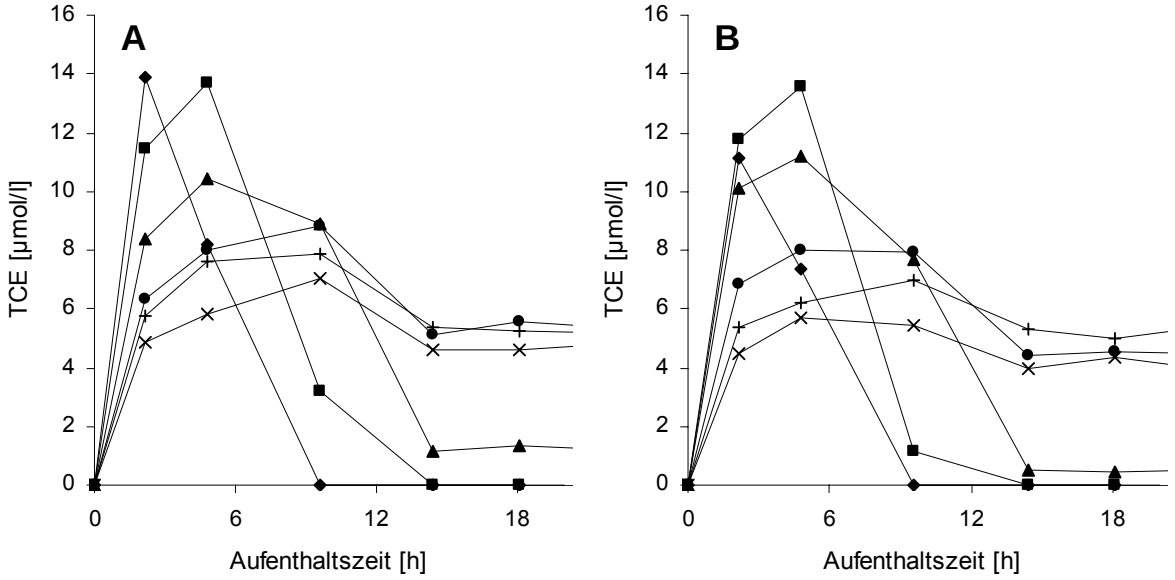


Abb. 31.A.II TCE-Konzentrationsprofile in Säulen mit Splittereisen, 0,5 g/l HCO_3^-, Säule E: abiotisch (A), Säule F: inokuliert (B); (◆) Tag 3; (■) 6; (▲) 10; (●) 17; (+) 23, (X) 26.

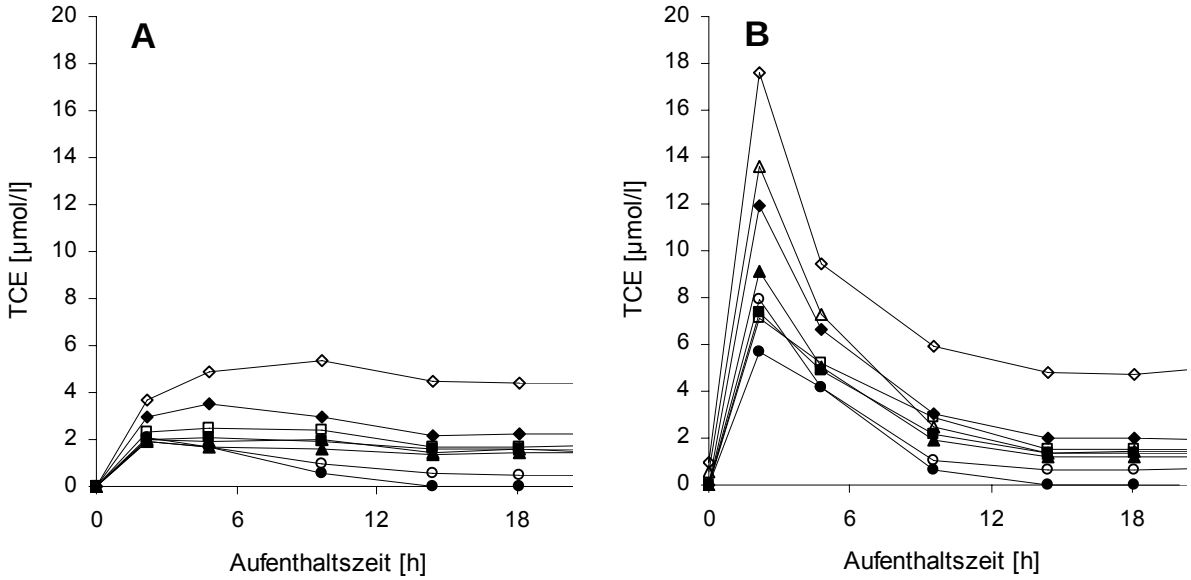


Abb. 32.A.II TCE-Konzentrationsprofile in Säulen mit Splittereisen, 0,5 g/l HCO_3^-, Säule E: abiotisch (A), Säule F: inokuliert (B); (◇) Tag 30; (◆) 44; (□) 58; (■) 72; (△) 78; (▲) 100; (○) 162; (●) 239.

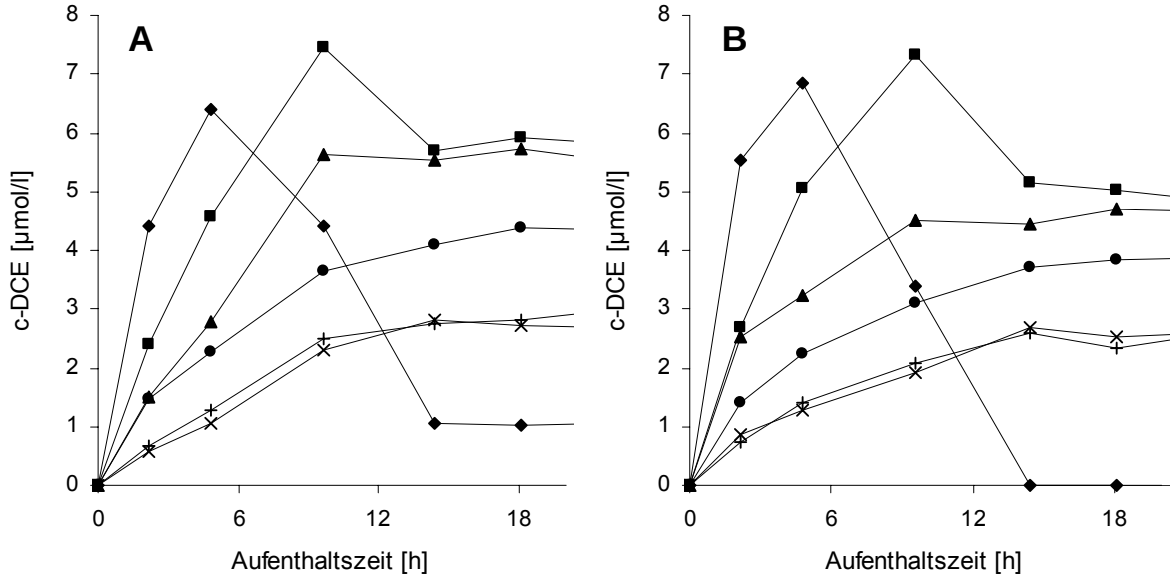


Abb. 33.A.II c-DCE-Konzentrationsprofile in Säulen mit Splittereisen, 0,5 g/l HCO_3^-, Säule E: abiotisch (A), Säule F: inokuliert (B); (◆) Tag 3; (■) 6; (▲) 10; (●) 17; (+) 23, (X) 26.

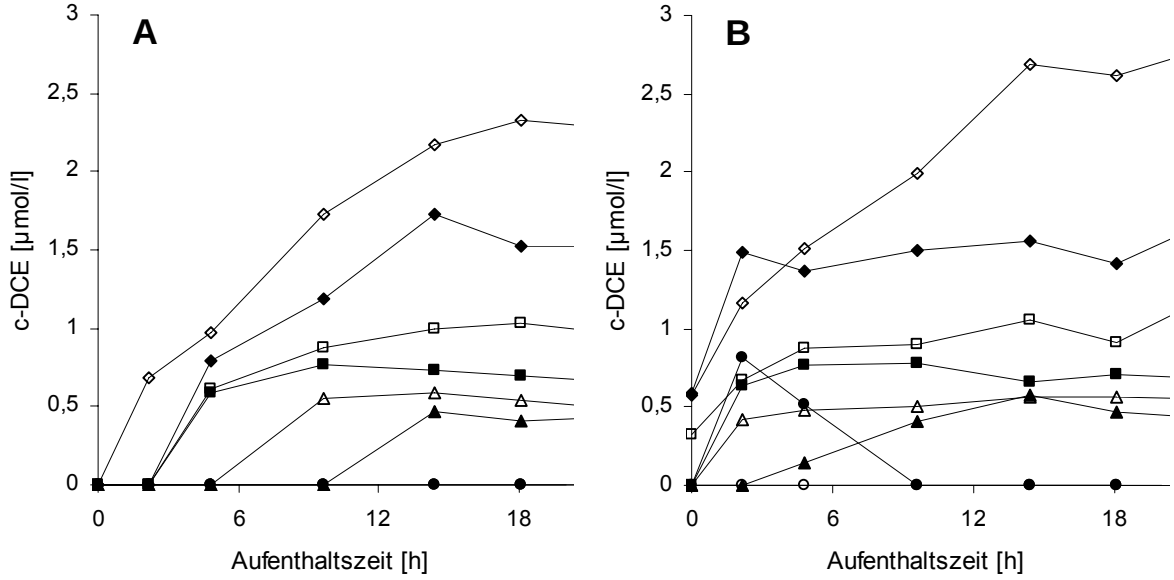


Abb. 34.A.II c-DCE-Konzentrationsprofile in Säulen mit Splittereisen, 0,5 g/l HCO_3^-, Säule E: abiotisch (A), Säule F: inokuliert (B); (◇) Tag 30; (◆) 37; (□) 44 ;(■) 52; (△) 58; (▲) 64; (○) 72; (●) 78.

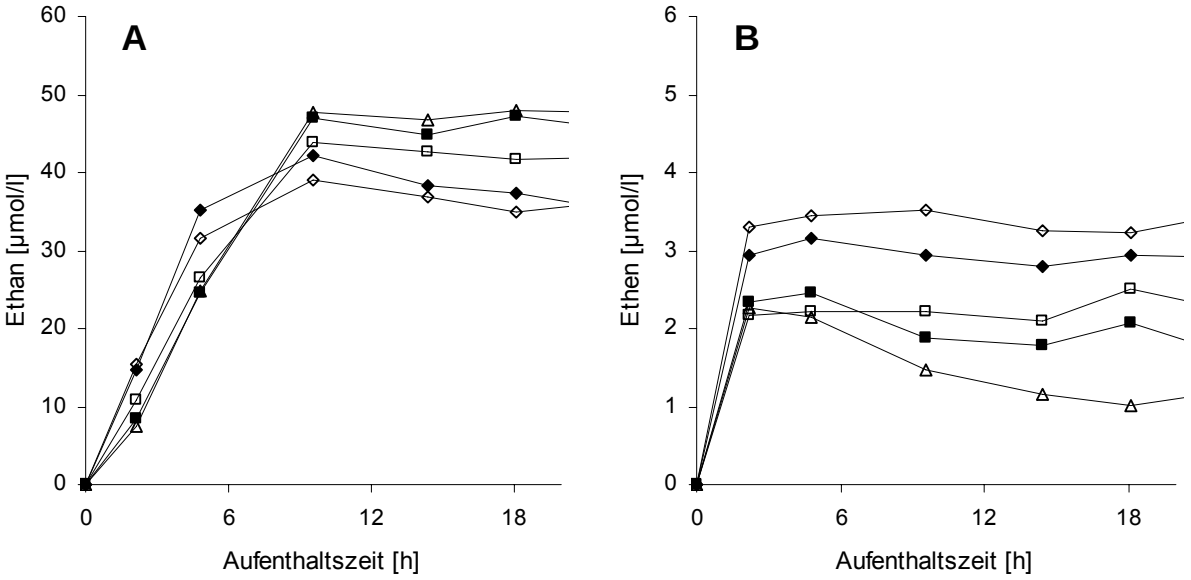


Abb. 35.A.II Ethan- (A) und Ethen- (B) Konzentrationsprofile in Säule E (abiotisch) mit Splittereisen, 0,5 g/l HCO_3^-; (◇) Tag 162; (◆) 178; (□) 204; (■) 225; (△) 239.

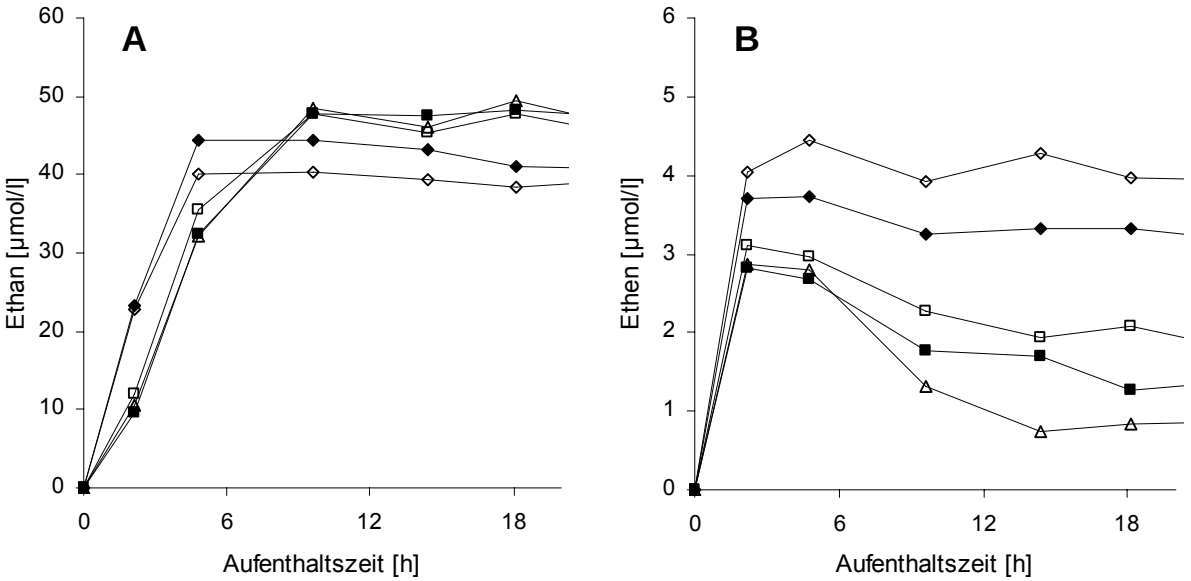


Abb. 36.A.II Ethan- (A) und Ethen- (B) Konzentrationsprofile in Säule F (inokuliert) mit Splittereisen, 0,5 g/l HCO_3^-; (◇) Tag 162; (◆) 178; (□) 204; (■) 225; (△) 239.

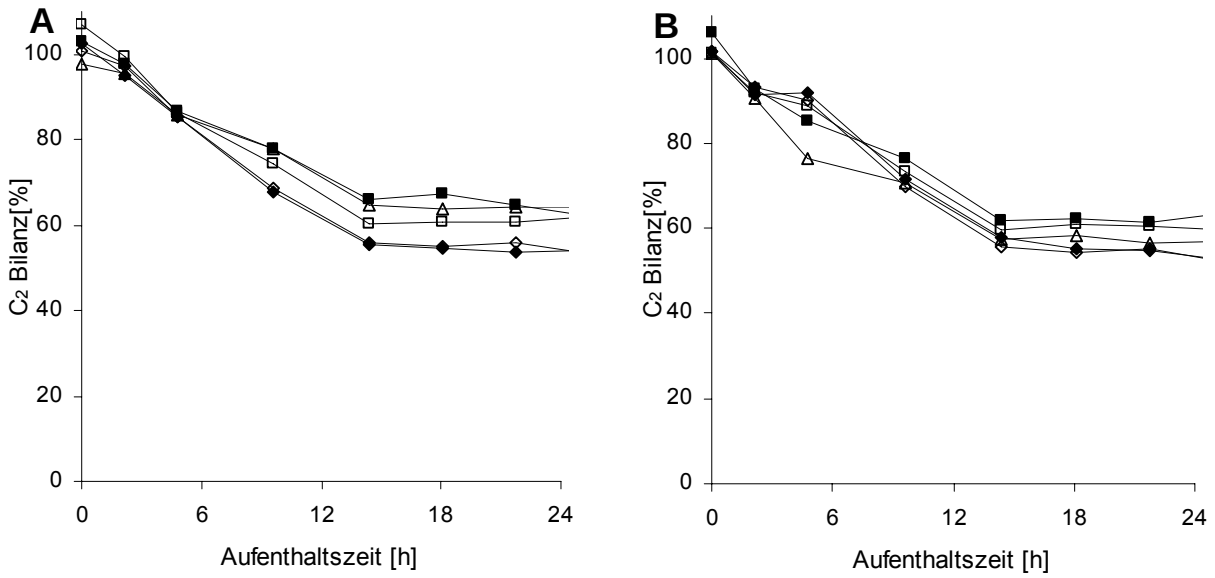


Abb. 37.A.II C_2-Bilanz (Summe aller C_2-Verbindungen in der wässrigen Phase bezogen auf die umgesetzte PCE-Menge) für Säulen mit Splittereisen, 0,5 g/l HCO_3^-; Säule E: abiotisch (A), Säule F: inokuliert (B); (◇) Tag 162; (◆) 178; (□) 204; (■) 225; (△) 239.

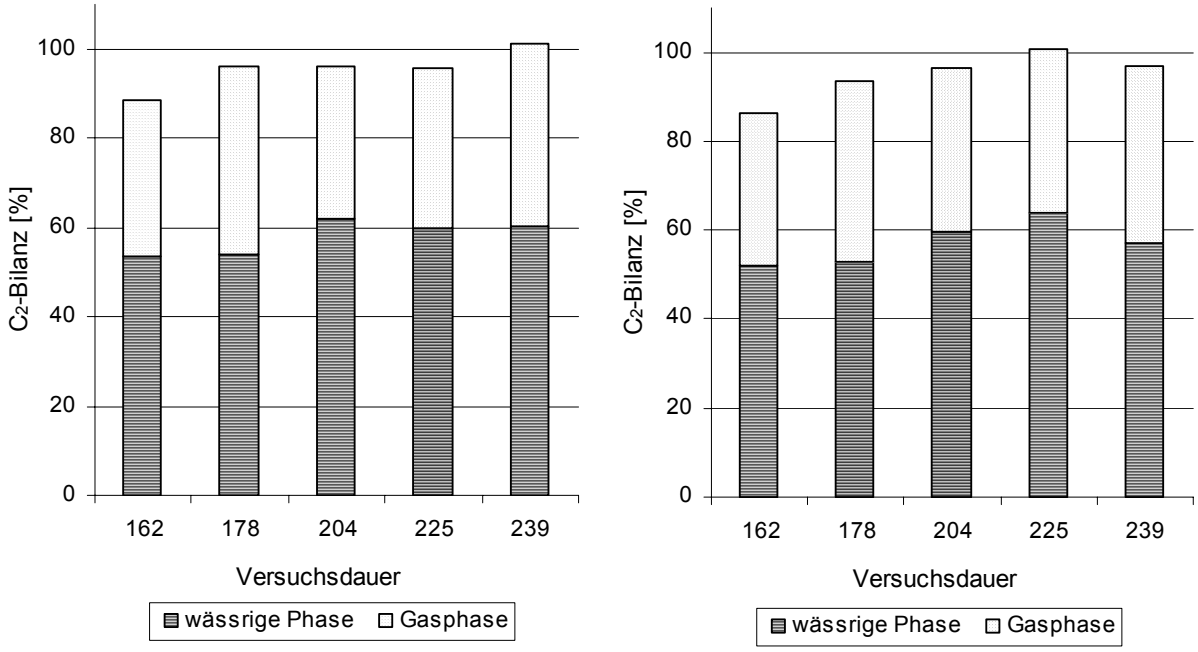


Abb. 38.A.II C_2-Bilanz (Summen aller C_2-Verbindungen in der wässrigen bzw. Gasphase bezogen auf die umgesetzte PCE-Menge) für Säulen mit Splittereisen, 0,5 g/l HCO_3^-, Säule E: abiotisch (A), Säule F: inokuliert (B).

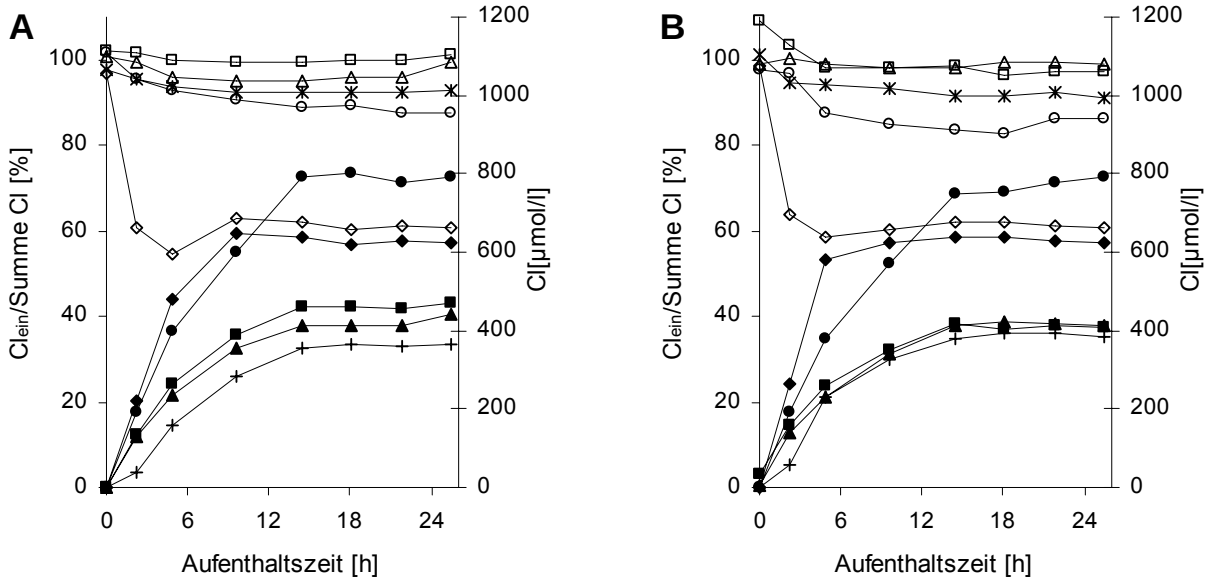


Abb. 39.A.II Chloridkonzentrationsprofile (volle Symbole, Bezug rechte Achse) und Chlorbilanzen (leere Symbole, Bezug linke Achse) für Säulen mit Splittereisen, 0,5 g/l HCO_3^-; Säule E: abiotisch (A), Säule F: inokuliert (B). Cl_{ein} = $[PCE_{ein}]$•4; Summe Cl = $[Cl^-]$ + [PCE]•4 + [TCE]•3 + [c-DCE]•2. (◇ / ◆) Tag 3; (○ / ●) 23; (□ / ■) 44; (△ / ▲) 162; (✳ / ＋) 239.

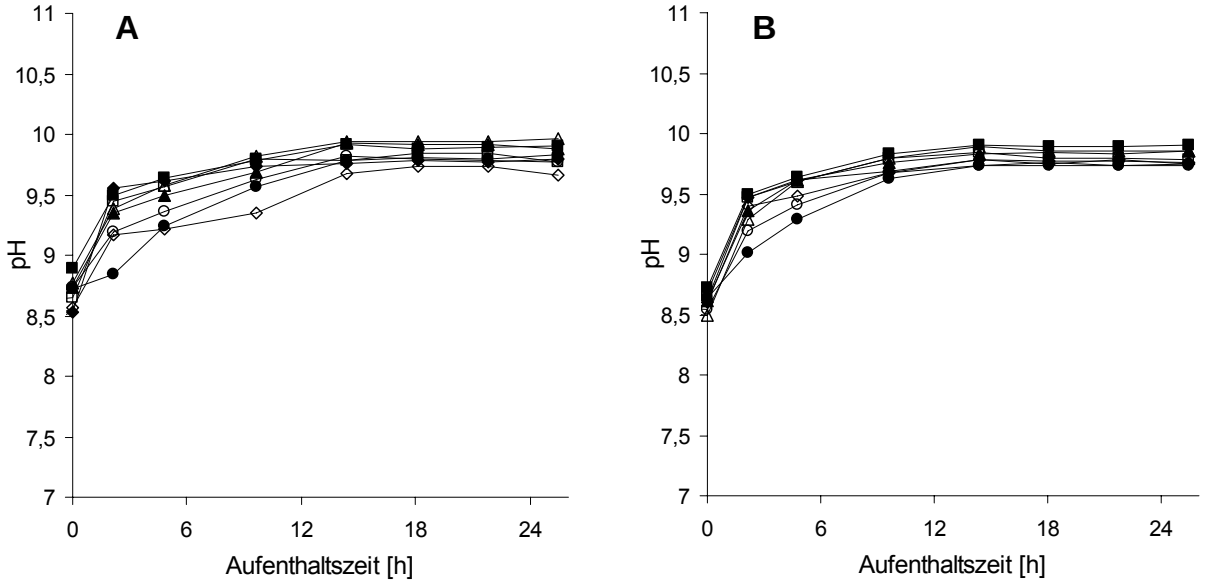


Abb. 40.A.II pH-Profile für Säulen mit Splittereisen, 0,5 g/l HCO_3^-; Säule E: abiotisch (A), Säule F: inokuliert (B); (◇) Tag 3; (◆) 17; (□) 23; (■) 44; (△) 72; (▲) 162; (○) 205; (●) 239.

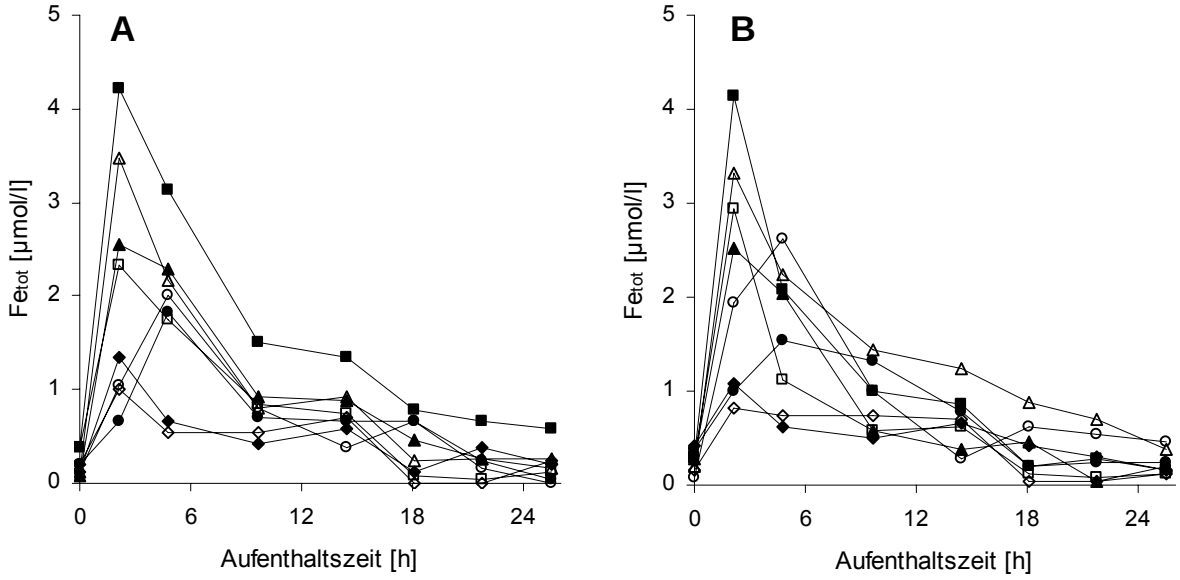


Abb. 41.A.II Fe_{tot}-Profile für Säulen mit Splittereisen, 0,5 g/l HCO_3^-, Säule E: abiotisch (A), Säule F: inokuliert (B); (◇) Tag 3; (◆) 17; (□) 23; (■) 44; (△) 72; (▲) 162; (○) 205; (●) 239.

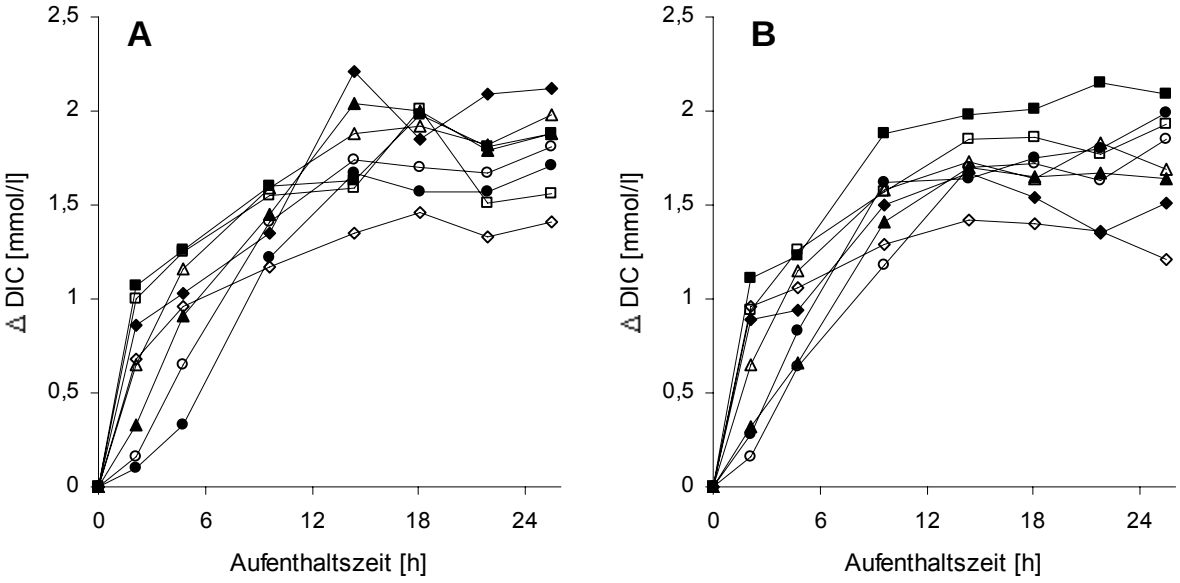


Abb. 42.A.II Δ DIC-Profile für Säulen mit Splittereisen, 0,5 g/l HCO_3^-, Säule E: abiotisch (A), Säule F: inokuliert (B); (◇) Tag 7; (◆) 17; (□) 23; (■) 44; (△) 72; (▲) 162; (○) 205; (●) 239.

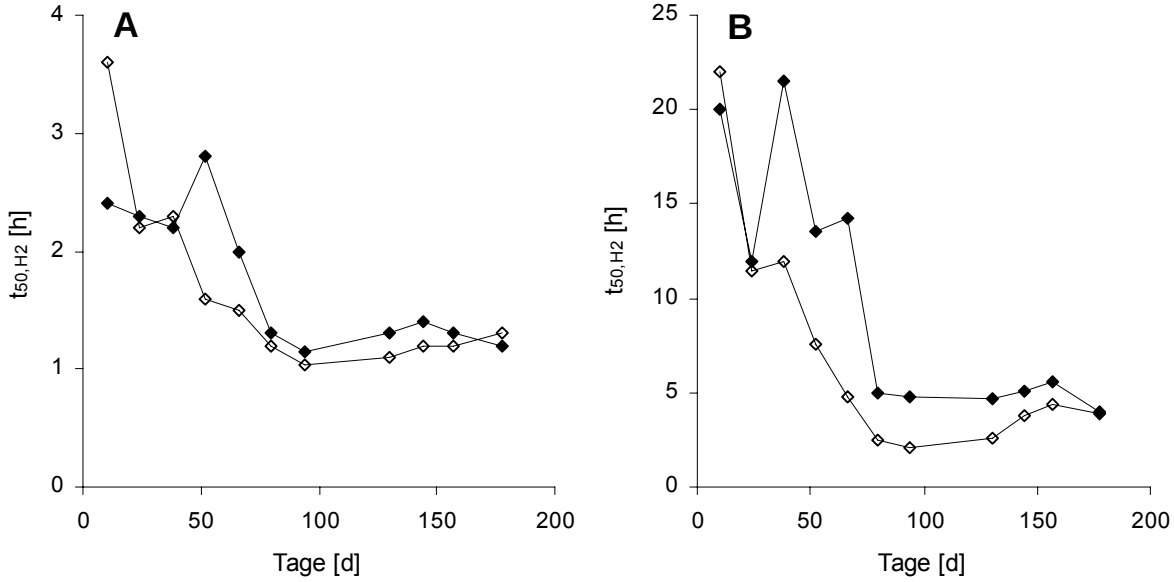


Abb. 43.A.II Zeitpunkte des Erreichens der halbmaximalen H_2-Konzentration (t_{50,H_2}) in Säulen mit Nährmedium und Splittereisen (A) (Säulen G, K) sowie Splittereisen/Kiesmischung (B) (Säulen H, L), Säulen G, H: abiotisch (◇), Säulen K, L: inokuliert (◆).

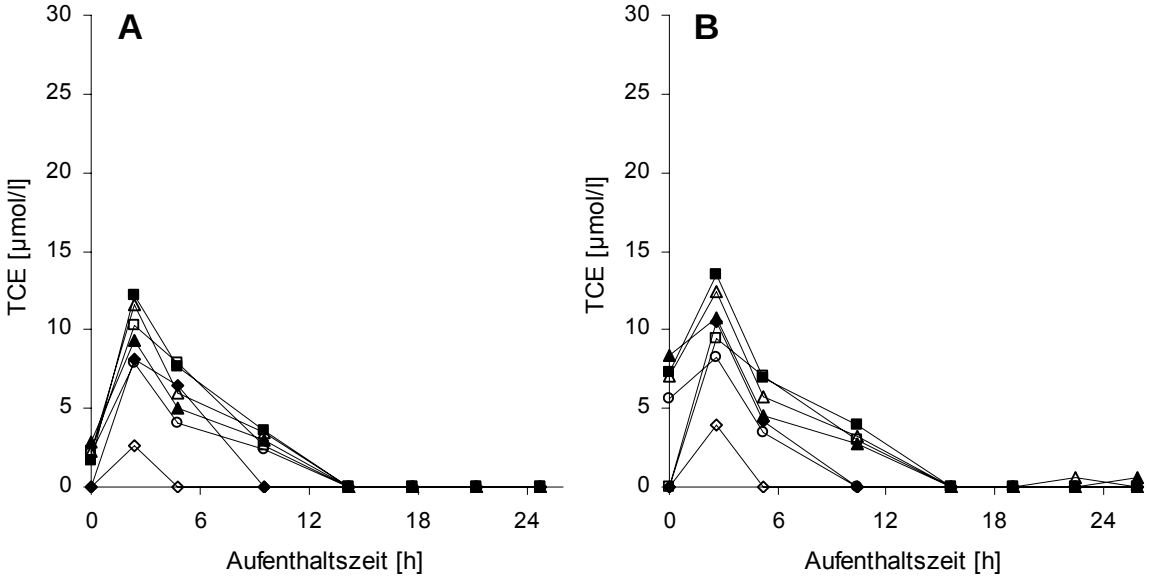


Abb. 44.A.II TCE-Konzentrationsprofile in Säulen mit Splittereisen, Nährmedium, Säule G: abiotisch (A), Säule H: inokuliert (B); (◇) Tag 3; (◆) 8; (□) 22; (■) 36; (△) 50; (▲) 64; (○) 78.

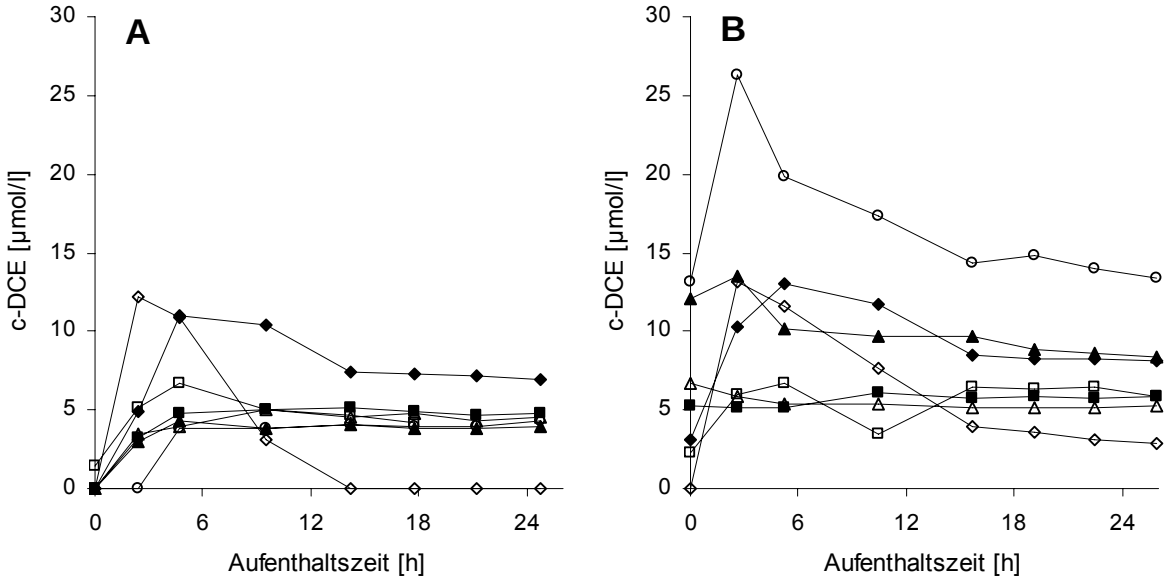


Abb. 45.A.II c-DCE-Konzentrationsprofile in Säulen mit Splittereisen, Nährmedium, Säule G: abiotisch (A), Säule H: inokuliert (B); (◇) Tag 3; (◆) 8; (□) 22; (■) 36; (△) 50; (▲) 64; (○) 78.

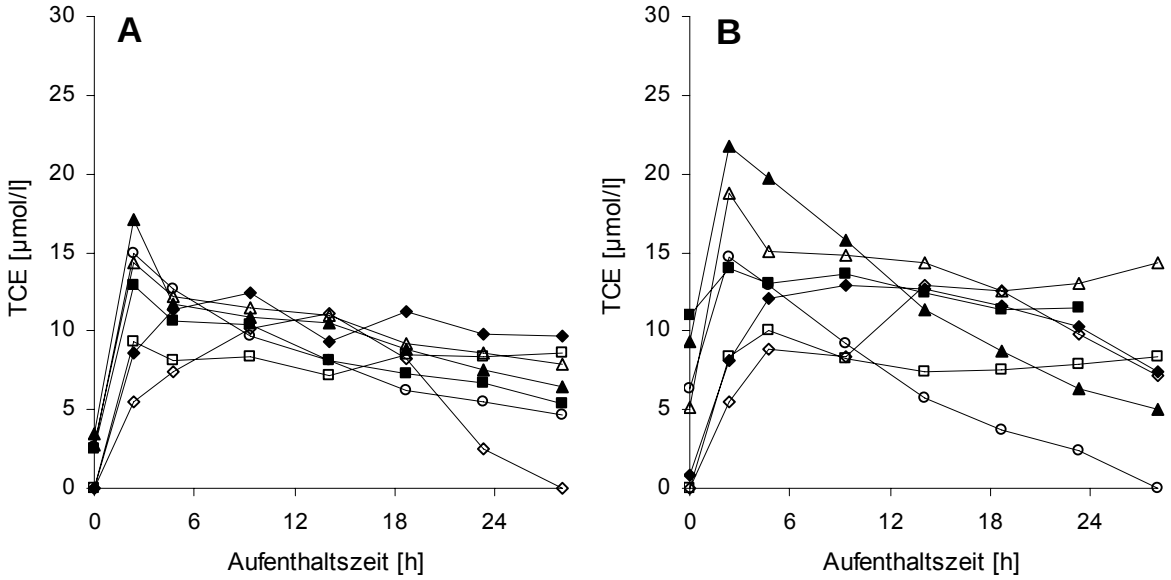


Abb. 46.A.II TCE-Konzentrationsprofile in Säulen mit Splittereisen/Kiesmischung, Nährmedium, Säule K: abiotisch (A), Säule L: inokuliert (B); (◇) Tag 3; (◆) 8; (□) 22; (■) 36; (△) 41; (▲) 50; (○) 64.

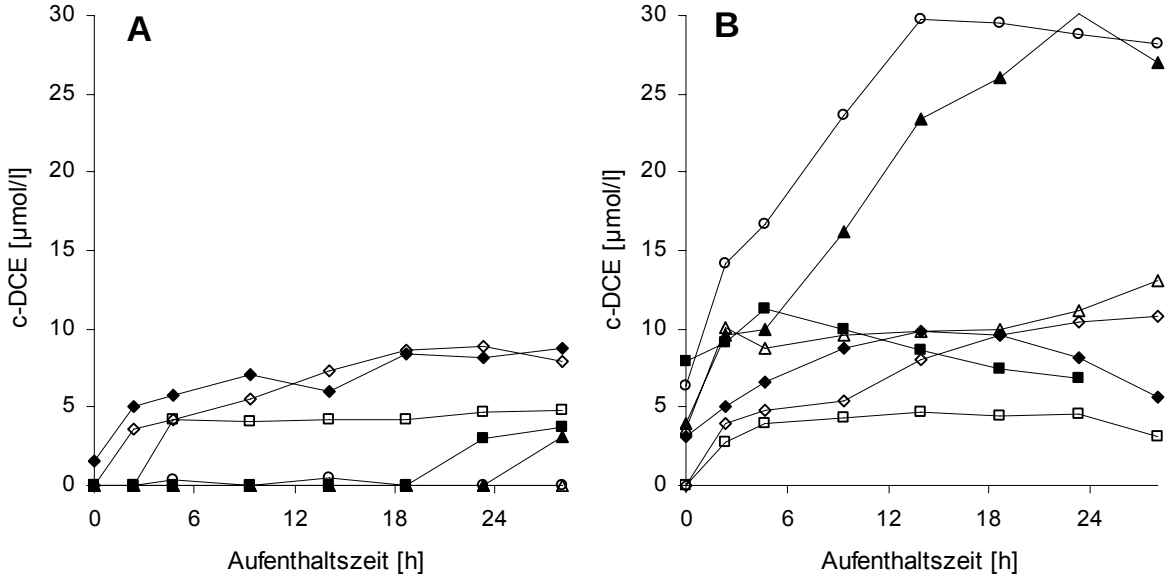


Abb. 47.A.II c-DCE-Konzentrationsprofile in Säulen mit Splittereisen/Kiesmischung, Nährmedium, Säule K: abiotisch (A), Säule L: inokuliert (B); (◇) Tag 3; (◆) 8; (□) 22; (■) 36; (△) 41; (▲) 50; (○) 64.

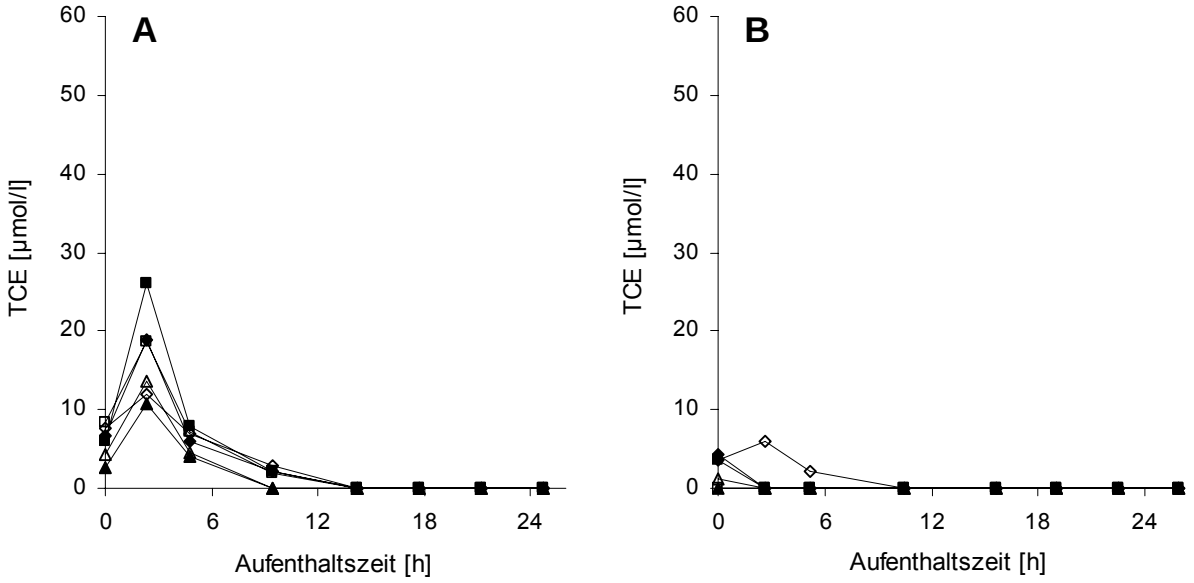


Abb. 48.A.II TCE-Konzentrationsprofile in Säulen mit Splittereisen, Nährmedium, Säule G: abiotisch (A), Säule H: inokuliert (B); (◇) Tag 92; (◆) 113; (□) 128; (■) 155; (△) 169; (▲) 176.

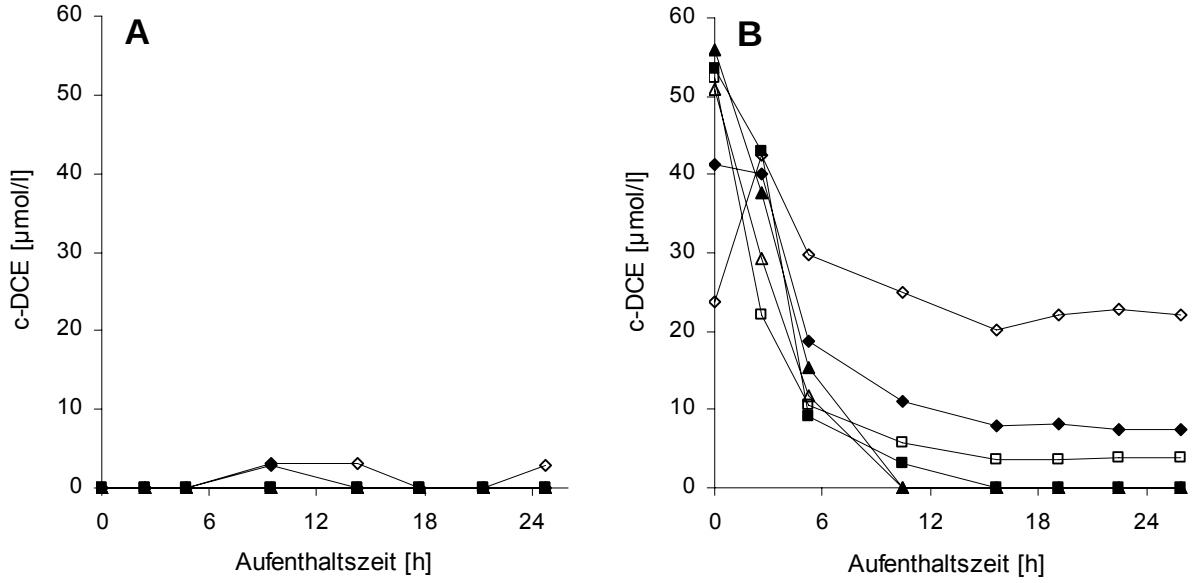


Abb. 49.A.II c-DCE-Konzentrationsprofile in Säulen mit Splittereisen, Nährmedium, Säule G: abiotisch (A), Säule H: inokuliert (B); (◇) Tag 92; (◆) 113; (□) 128; (■) 155; (△) 169; (▲) 176.

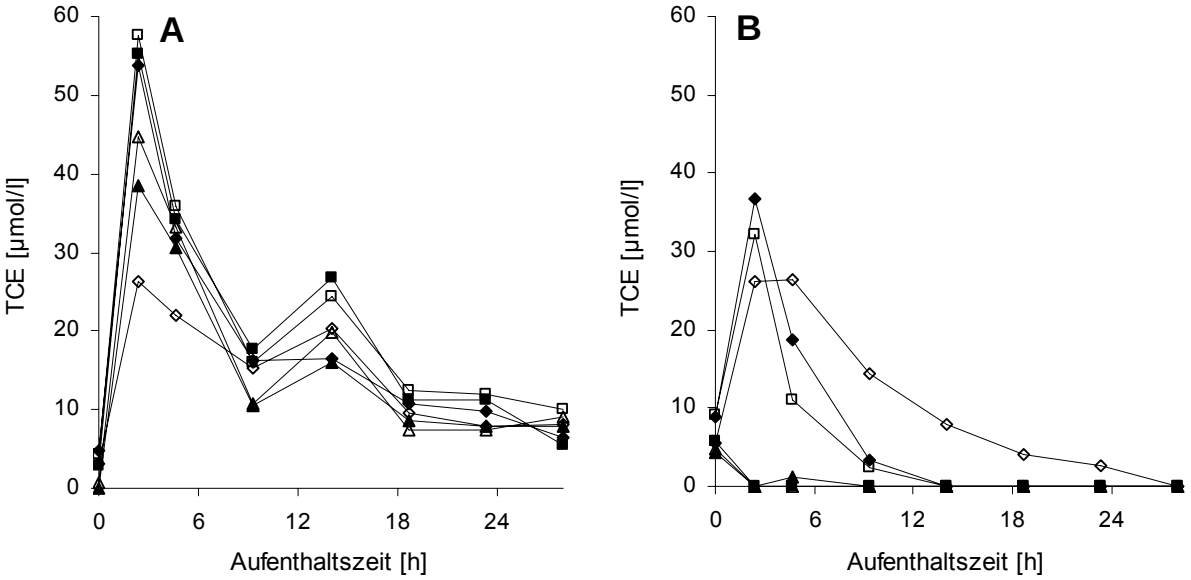


Abb. 50.A.II TCE-Konzentrationsprofile in Säulen mit Splittereisen/Kiesmischung, Nährmedium, Säule K: abiotisch (A), Säule L: inokuliert (B); (◇) Tag 92; (◆) 113; (□) 128; (■) 155; (△) 169; (▲) 176.

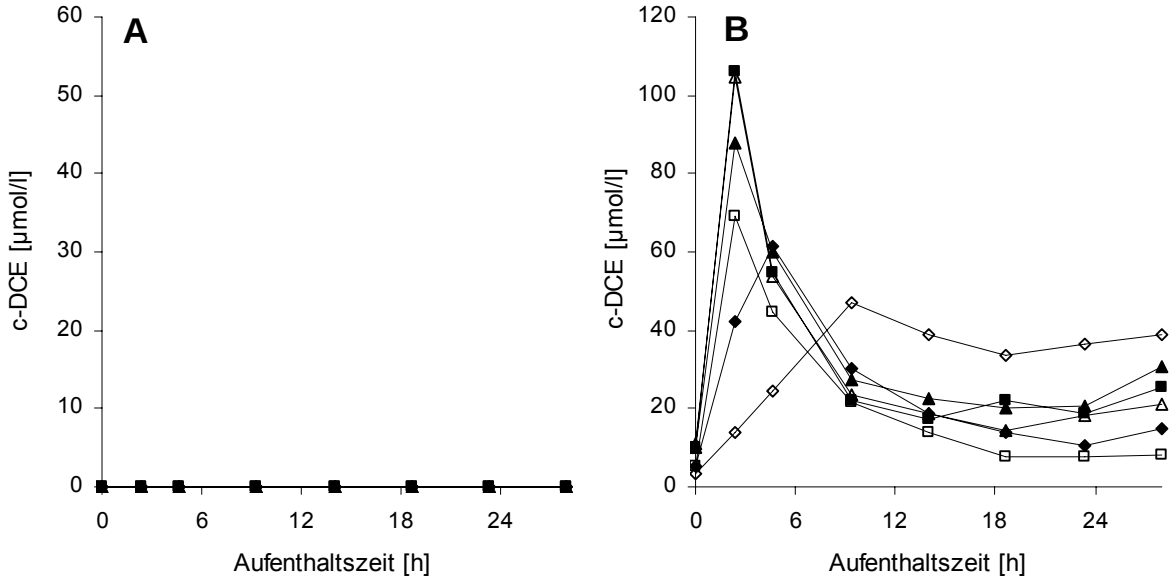


Abb. 51.A.II c-DCE-Konzentrationsprofile in Säulen mit Splittereisen/Kiesmischung, Nährmedium, Säule K: abiotisch (A), Säule L: inokuliert (B); (◇) Tag 92; (◆) 113; (□) 128; (■) 155; (△) 169; (▲) 176.

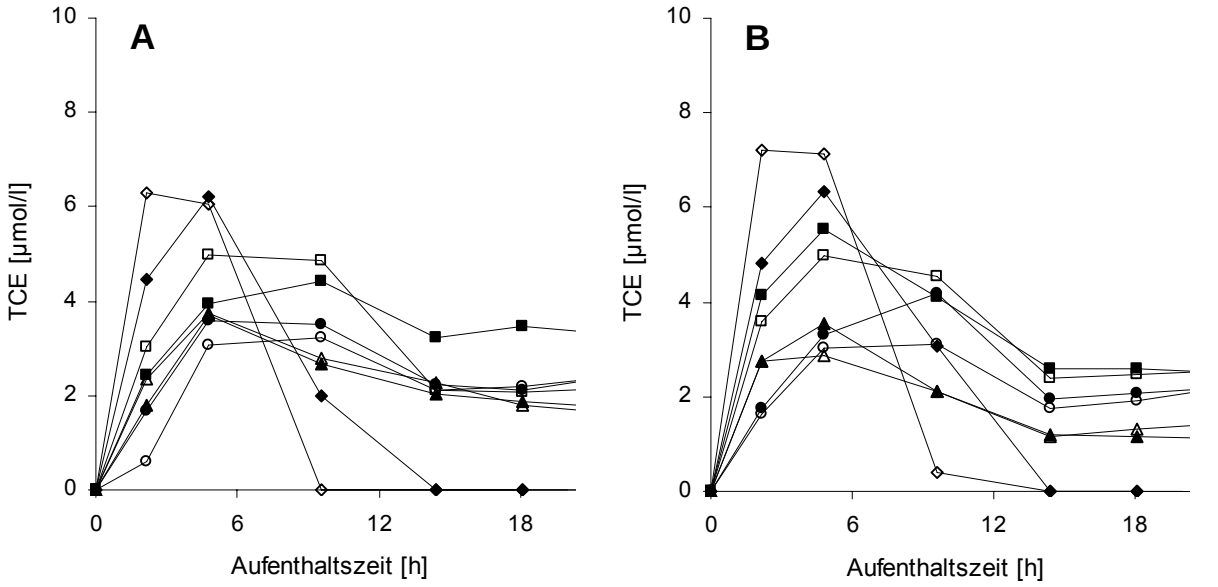


Abb. 52.A.II TCE-Konzentrationsprofile in Säulen mit Splittereisen, 0,5 g/l HCO_3^-, 50 mg/l NO_3^-, Säule M: abiotisch (A), Säule N: inokuliert (B); (◇) Tag 9; (◆) 14; (□) 36; (■) 80; (△) 113; (▲) 128; (○) 155; (●) 189.

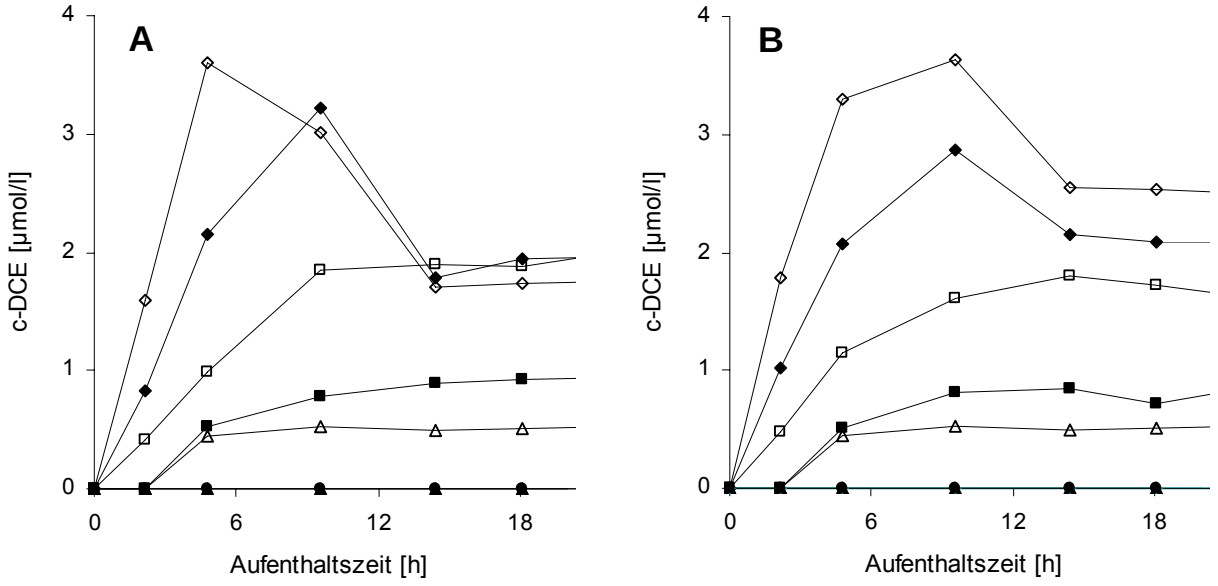


Abb. 53.A.II c-DCE-Konzentrationsprofile in Säulen mit Splittereisen, 0,5 g/l HCO_3^-, 50 mg/l NO_3^-, Säule M: abiotisch (A), Säule N: inokuliert (B); (◇) Tag 9; (◆) 14; (□) 36; (■) 80; (△) 113; (▲) 128; (○) 155; (●) 189.

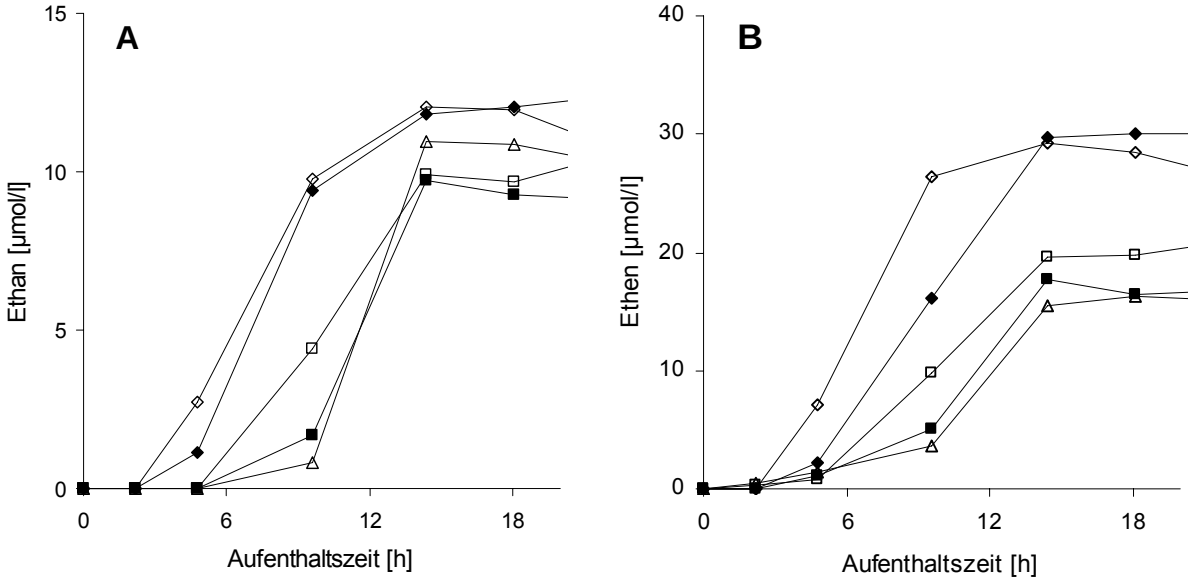


Abb. 54.A.II Ethan- (A) und Ethen- (B) Konzentrationsprofile in Säule M (abiotisch) mit Splittereisen, 0,5 g/l HCO_3^-, 50 mg/l NO_3^-; (◇) Tag 113; (◆) 128; (□) 154; (■) 175; (△) 189.

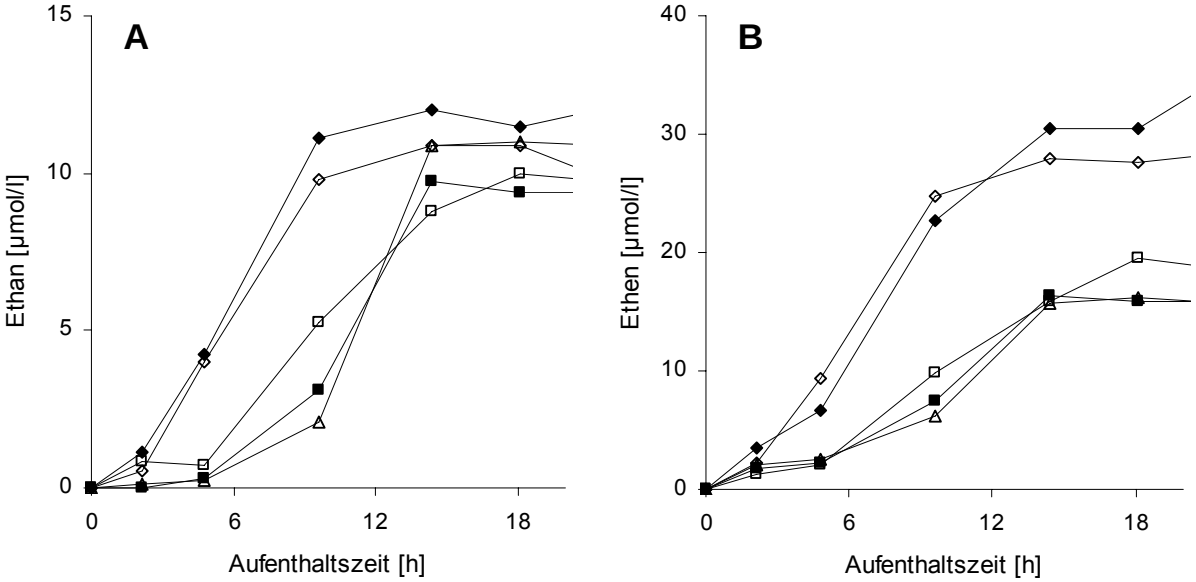


Abb. 55.A.II Ethan- (A) und Ethen- (B) Konzentrationsprofile in Säule N (inokuliert) mit Splittereisen, 0,5 g/l HCO_3^-, 50 mg/l NO_3^-; (◇) Tag 113; (◆) 128; (□) 154; (■) 175; (△) 189.

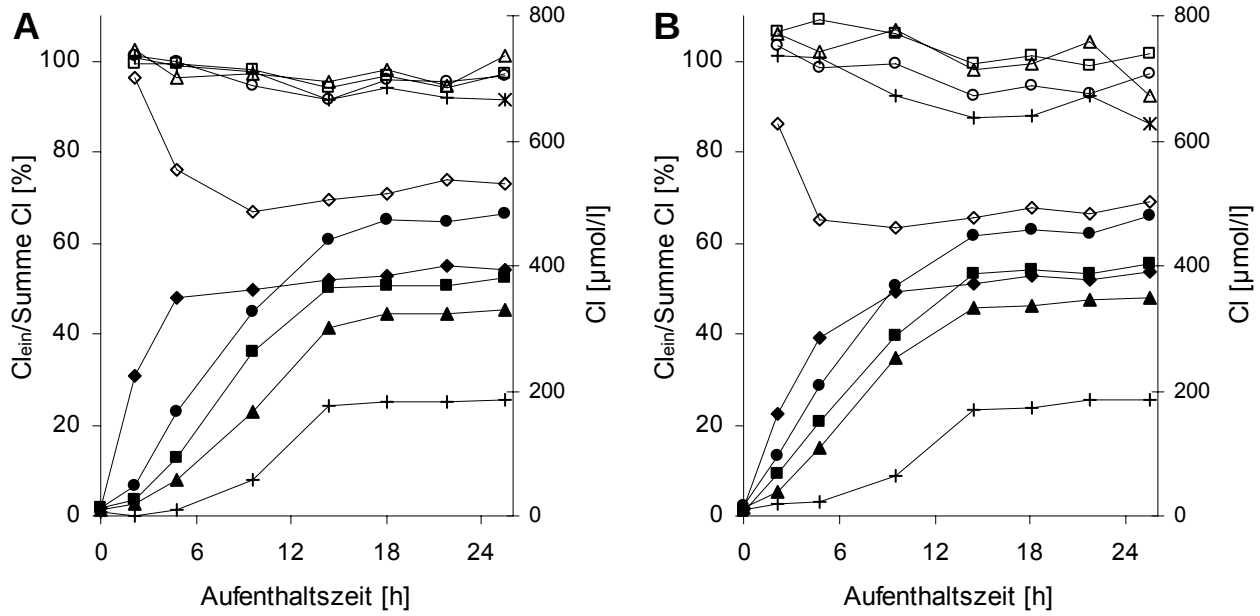


Abb. 56.A.II Chloridkonzentrationsprofile (volle Symbole, Bezug rechte Achse) und Chlorbilanzen (leere Symbole, Bezug linke Achse) der Säulenversuche mit Splittereisen, 0,5 g/l HCO_3^-, 50 mg/l NO_3^-; Säule M: abiotisch (A) und Säule N: inokuliert (B). Cl_{ein} = $[PCE_{ein}]\bullet 4$; Summe Cl = $[Cl^-]$ + [PCE]•4 + [TCE]•3 + [c-DCE]•2. (◇ / ◆) Tag 9; (○ / ●) 36; (□ / ■) 80; (△ / ▲) 113; (✳ / ＋) 189.

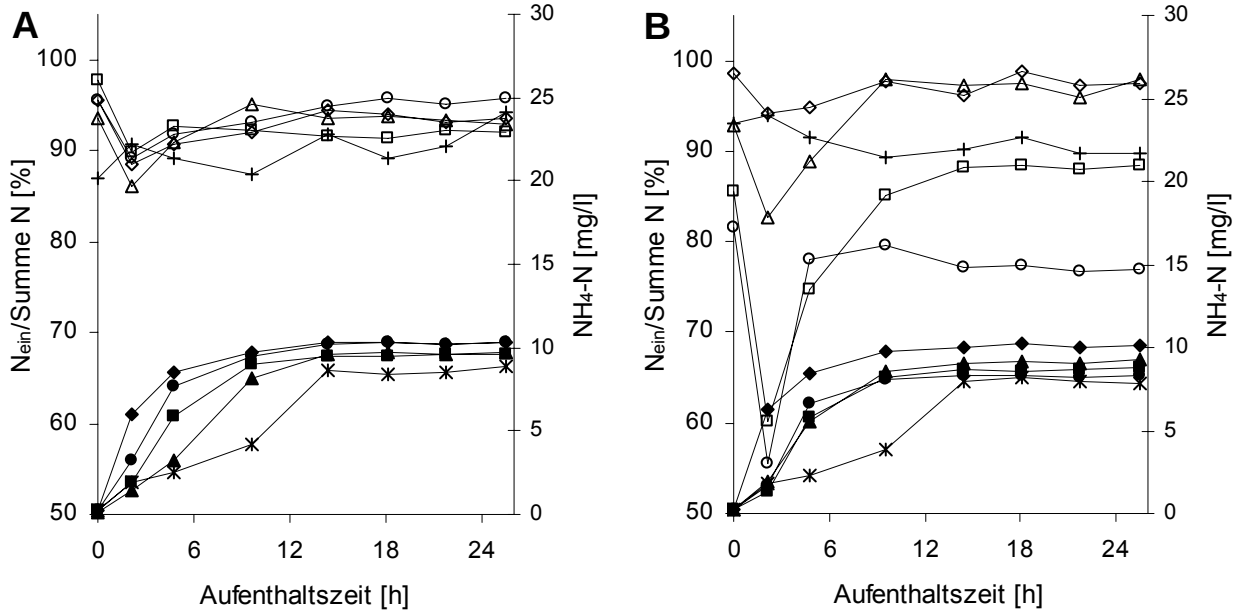


Abb. 57.A.II NH_4-N-Konzentrationsprofile (volle Symbole, Bezug rechte Achse) und N-Bilanzen (leere Symbole, Bezug linke Achse) der Säulenversuche mit Splittereisen, 0,5 g/l HCO_3^-, 50 mg/l NO_3^-; Säule M: abiotisch (A) und Säule N: inokuliert (B). N_{ein} = $[NO_3^-\text{-}N_{ein}]$; Summe N = $[NO_3^-\text{-}N]$ + $[NH_4^+\text{-}N]$; (◇ / ◆) Tag 50; (○ / ●) 79; (□ / ■) 112; (△ / ▲) 129; (✳ / ＋) 190.

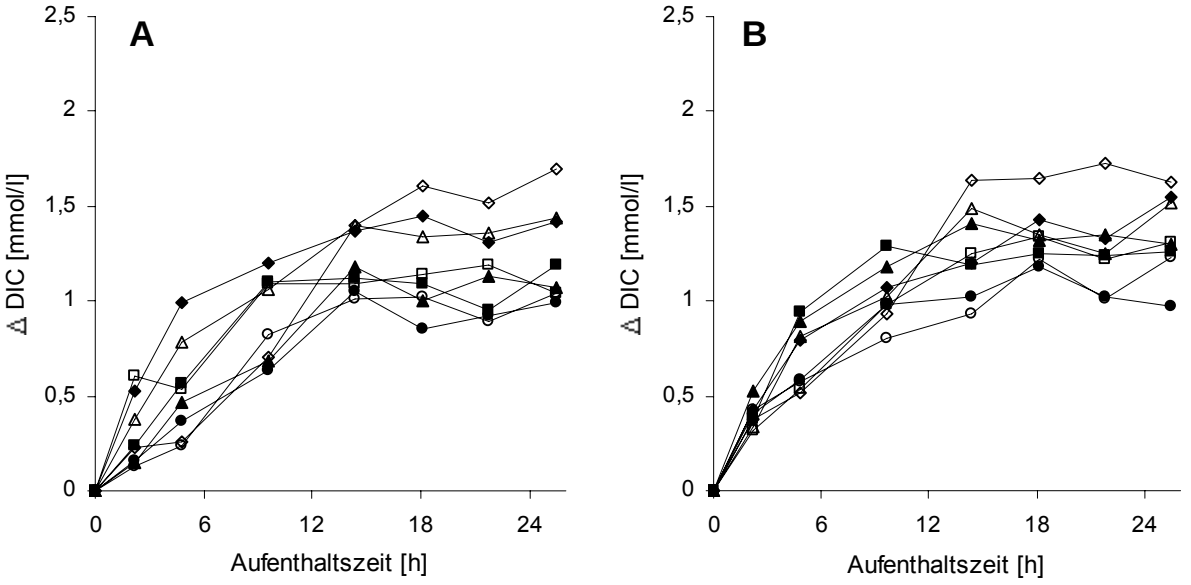


Abb. 58.A.II Δ DIC-Profile in Säulen mit Splittereisen, 0,5 g/l HCO_3^-, 50 mg/l NO_3^-; Säule M: abiotisch (A), Säule N: inokuliert (B); (◇) Tag 9; (◆) 14; (□) 36; (■) 80; (△) 113; (▲) 128; (○) 155; (●) 189.

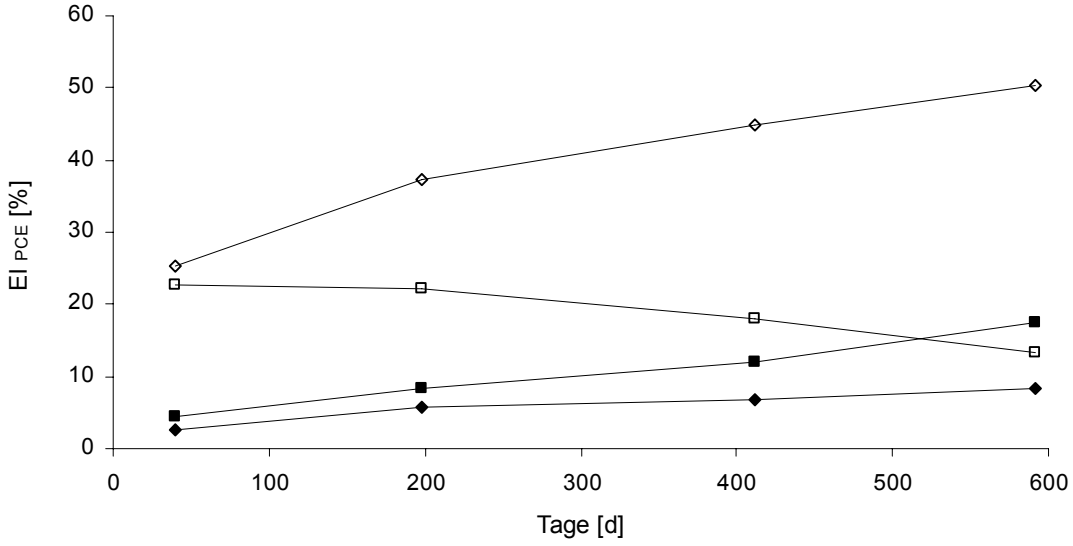


Abb. 59.A.II Relativer Anteil der in die PCE-Reduktion geflossenen Elektronen (EI_{PCE}) in Säule A (Kugeleisen, Millipore) (◇); Säule B (Kugeleisen, 1 g/l HCO_3^-) (◆); Säule C (Splittereisen, Millipore) (□); Säule D (Splittereisen, 1 g/l HCO_3^-) (■).

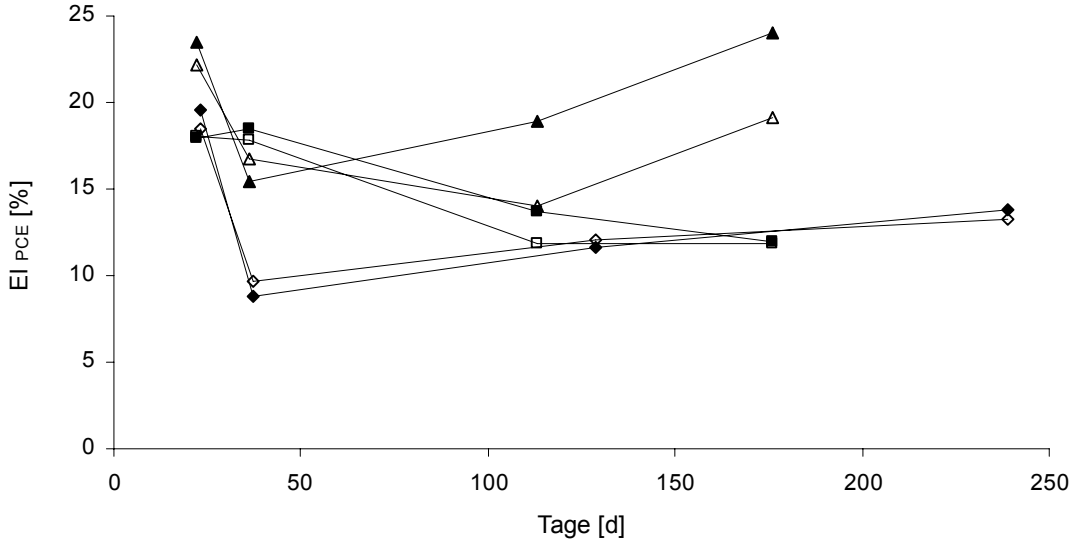


Abb. 60.A.II Relativer Anteil der in die PCE-Reduktion geflossenen Elektronen (El_{PCE}) in Säulen mit Splittereisen und 0,5 g/l HCO_3^-, Säule E (abiotisch) (◇); Säule F (inokuliert) (◆); mit Nährmedium, Säule G (abiotisch) (□); Säule H (inokuliert) (■); mit Eisen/Kiesgemisch und Nährmedium, Säule K (abiotisch) (△); Säule L (inokuliert) (▲).

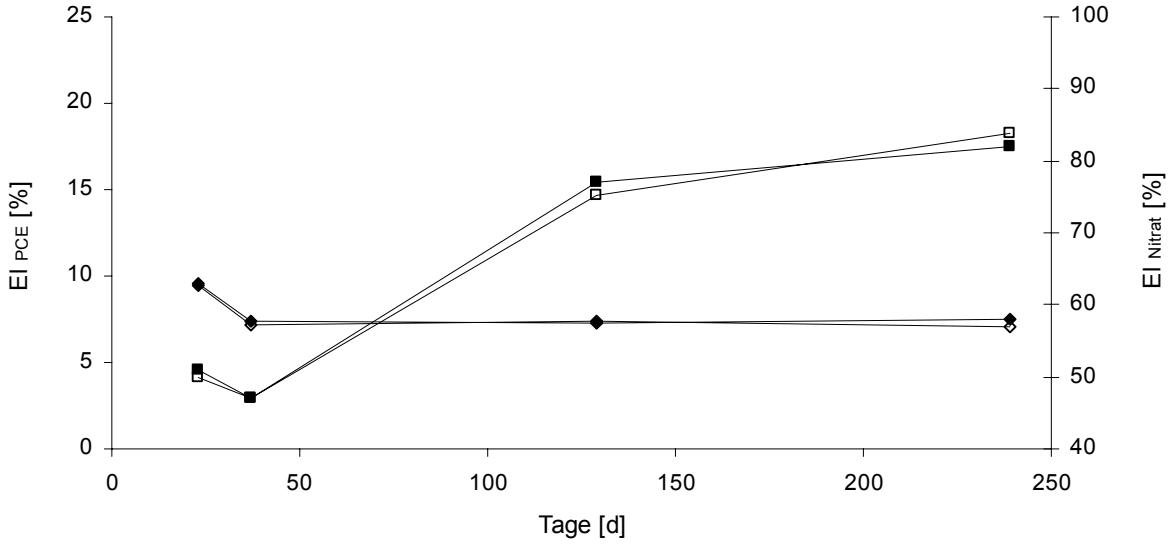


Abb. 61.A.II Relativer Anteil der in die PCE-Reduktion (El_{PCE}) und in die Nitratreduktion (El_{Nitrat}) geflossenen Elektronen in Säulen mit Splittereisen, 0,5 g/l HCO_3^- und 50 mg/l NO_3^-; Säule M (abiotisch) (El_{PCE} ◇, El_{Nitrat} □); Säule F (inokuliert) (El_{PCE} ◆, El_{Nitrat} ■).

A.III Material und Methoden

Tab.1.A.III Konfigurationen der Batchversuche.

	Kugeleisen	Splittereisen
	Ansätze mit 160 µmol/Batch PCE	
1 g/l HCO_3^-	5; 10; 30; 60; 120 g	2,58; 5,16; 10,32; 20,64; 41,28 g
0,5 g/l HCO_3^-	10; 60; 120 g	5,16; 20,64; 41,28 g
0,25 g/l HCO_3^-	10; 60; 120 g	5,16; 20,64; 41,28 g
0 g/l HCO_3^-	10; 60; 120 g	5,16; 20,64; 41,28 g
4,5 mM CO_2 (Gasraum)	60 g	20,64 g
1 g/l HCO_3^- 4,5 mM CO_2 (Gasraum)	60 g	20,64 g
	Ansätze ohne Kontaminanten	
1 g/l HCO_3^-	10; 60; 120 g	5,16; 20,64; 41,28 g
0,5 g/l HCO_3^-	10; 60; 120 g	5,16; 20,64; 41,28 g
0,25 g/l HCO_3^-	10; 60; 120 g	5,16; 20,64; 41,28 g
0 g/l HCO_3^-	10; 60; 120 g	5,16; 20,64; 41,28 g
4,5 mM CO_2 (Gasraum)	10; 60; 120 g	5,16; 20,64; 41,28 g
1 g/l HCO_3^- 4,5 mM CO_2 (Gasraum)	60 g	20,64 g
1 g/l HCO_3^-	1, 5, 10 g	0,5; 2,58; 5,16 g
0,08 g/l HCO_3^-	10	5,16 g
	Ansätze mit 0,8 mM NO_3^-	
1 g/l HCO_3^-	10; 60; 120 g	5,16; 20,64; 41,28 g
0,5 g/l HCO_3^-	10; 60; 120 g	5,16; 20,64; 41,28 g
0,25 g/l HCO_3^-	10; 60; 120 g	5,16; 20,64; 41,28 g
0 g/l HCO_3^-	10; 60; 120 g	5,16; 20,64; 41,28 g
	Ansätze mit 160 µmol/Batch PCE und 0,8 mM NO_3^-	
1 g/l HCO_3^-	10; 60; 120 g	5,16; 20,64; 41,28 g
	Ansätze ohne Kontaminanten, kleine Batchsysteme (118 ml)	
0 g/l HCO_3^-	1; 5, 10 g	0,5; 2,58; 5,16 g
1 g/l HCO_3^-	1; 5, 10 g	0,5; 2,58; 5,16 g
7,5 g/l HCO_3^-	1; 5, 10 g	0,5; 2,58; 5,16 g
8,8 mM CO_2 (Gasphase)	1; 5, 10 g	0,5; 2,58; 5,16 g
0,25 g/l HCO_3^- 8,8 mM CO_2 (Gasphase)	1; 5, 10 g	0,5; 2,58; 5,16 g

Tab.2.A.III Betriebsparameter der Säulenversuche A-D und A_2-D_2.

	Säule A / A_2	Säule B / B_2	Säule C / C_2	Säule D / D_2
Eisensorte	Kugel	Kugel	Splitter	Splitter
Füllhöhe [cm]	53 / 53	54 / 53	53 / 53	54 / 54
Eisenmasse [kg]	9,65 / 9,55	9,80 / 9,52	6,05 / 5,91	6,15/ 5,99
Befülltes Volumen [l]	2,08 / 2,08	2,12 / 2,08	2,08 / 2,08	2,12 / 2,12
Porenvolumen [ml]	820 / 824	846 / 835	1025 / 1057	1045 / 1043
Porosität [%]	39,4 / 39,6	39,8 / 40,1	49,3 / 50,8	49,3 / 49,2
Material Zu-/Ablauf	Glasp./Kies	Glasp./Kies	Glasp./Kies	Glasp./Kies
wässrige Phase	Millipore	HCO_3^- (1 g/l)	Millipore	HCO_3^- (1 g/l)
Flussrate [ml/min]	0,6	0,6	0,75	0,75
Aufenthaltszeit [h]	~24	~24	~24	~24
Fließgeschw. [cm/d]	~55	~55	~55	~55
PCE-Konz. [µmol/l]	150 (bis 33 d) / 40 (bis 30 d) 30 (bis 89 d) / 90 (bis Ende) 50 (bis Ende) / X		150 (bis Ende) / 90 (bis 30 d) X / 150 (bis Ende)	
Laufzeit [d]	592 / 38	592 / 50	592 / 38	592 / 50
Besonderheiten	Bei den Säulen A-D wurden nach 388 Versuchstagen Gasfangflaschen installiert. Die Bestimmung von DIC, Fe_{tot}, Ethen, Ethan und $H_{2,gas}$ erfolgte für die Säulen A-D nur in der zweiten Versuchshälfte.			

Tab.3.A.III Betriebsparameter der Säulenversuche E,F,M und N.

	Säule E	Säule F	Säule M	Säule N
Eisensorte	Splitter			
Füllhöhe [cm]	30			
Eisenmasse [kg]	3,29	3,23	3,36	3,26
Befülltes Volumen [l]	1,16			
Porenvolumen [ml]	560	578	597	590
Porosität [%]	48,5	50,0	51,7	51,1
Material Zu-/Ablauf	Glasperlen	Glasperlen	Glasperlen	Glasperlen
wässrige Phase	HCO_3^- (0,5 g/l)		HCO_3^- (0,5 g/l), NO_3^- (50 mg/l)	
Flussrate [ml/min]	0,65			
Aufenthaltszeit [h]	~14	~14	~15	~15
Fließgeschw. [cm/d]	~50	~49	~48	~48
PCE-Konz. [µmol/l]	250 (bis 25 d), 150 (bis Ende)		150 (bis Ende)	
Laufzeit [d]	239		189	
Inokulation		Tag 28;Tag 75 (dechlor. Mischkultur., je 240 ml, Kultureigenschaften siehe ROSENTHAL 2004)		Tag 59 (denitrifiz. Mischkultur, 240 ml, Kultureigenschaften siehe KRAMER 2001)

Tab.4.A.III Betriebsparameter der Säulenversuche G,H,K und L.

	Säule G	Säule H	Säule K	Säule L
Eisensorte	Splitter (100 %)		Splitter (20 Gew.%)	
Füllhöhe [cm]	30		60	
Eisenmasse [kg]	3,74	3,61	0,8	0,8
Befülltes Volumen [l]	1,16		2,31	
Porenvolumen [ml]	569	625	1120	1120
Porosität [%]	49,3	54,1	48,5	48,5
Material Zu-/Ablauf	Kies	Kies	Kies	Kies
wässrige Phase	Nährmedium [BLOTEVOGEL 2003]			
Flussrate [ml/min]	0,65			
Aufenthaltszeit [h]	~14	~15	~28	~28
Fließgeschw. [cm/d]	~50	~47	~51	~51
PCE-Konz. [µmol/l]	150 (bis Ende)		150 (bis Tag 29) 90 (bis Tag 83) 150 (bis Ende)	
Laufzeit [d]	178		178	
Inokulation		Tag 29;Tag 43 (dechlor. Mischkultur; 120 ml, 90 ml Kultureigen-schaften siehe ROSENTHAL 2004)		Tag 29; Tag 43 (dechlor. Mischkultur; 120 ml, 90 ml, Kultureigen-schaften siehe KRAMER 2001)
Besonderheiten	Das Fe(0) wurde trocken vorgesiebt, die Feinfraktion (<0,3 mm) verworfen, und das Fe(0) über Nacht bei 80°C ausgeheizt. Während der ersten 50 Tage wurden die Säulen diskontinuierlich gerüttelt. Folgende weitere Veränderungen wurden im Versuchsverlauf vorgenommen: Tag 3 Anpassung des Nährmediums, kein KH_2PO_4; [$CaCl_2$], [$MgCl_2$] auf 1/10 12 Zugabe von 5 µg/l Vitamin B_{12} 29 Senkung der PCE-Zulaufkonzentration in Säulen C und D 81 Zugabe von 50 µg/l Vitamin B_{12} 83 Anheben der PCE-Zulaufkonzentration in Säulen C und D 159 keine weitere Zugabe von Vitamin B_{12}			

Tab.5.A.III Verwendete Chemikalien.

Chemikalie	Trivialname	Hersteller	Qualität
$KHCO_3$	Kaliumhydrogencarbonat	Merck	pro Analysi
$NaHCO_3$	Natriumhydrogencarbonat	Merck	pro Analysi
KH_2PO_4	Kaliumdihydrogenphosphat	Merck	pro Analysi
Cyanocobalamin	Vitamin B_{12}	ICN Biomedicals	k.A.
$CaCl_2*2H_2O$	Calciumchlorid-Dihydrat	Merck	pro Analysi
NaOH	Natriumhydroxid	Merck	Pro Analysi
HCl (32 %)	Salzsäure	Merck	reinst
He	Helium 5.0	Messer	99,999 %
H_2 (5,24 ppm)	H_2 in Stickstoff 5.5	Messer	k.A.
H_2 (491 ppm)	H_2 in Stickstoff 5.5	Messer	k.A.
N_2	Stickstoff 5,0	Messer	99,999 %
H_2	Wasserstoff 5,0	Messer	99,999 %
CO_2	Kohlendioxid 4,5	Messer	99,995 %
20% CO_2 / 80% N_2	Inertal 20	Messer	k.A.
C_2Cl_4	Perchlorethen	Fluka	> 99,5 %
C_2HCl_3	Trichlorethen	Fluka	99,5 %
$C_2H_2Cl_2$	*cis*-1,2-Dichlorethen	Fluka	97%
C_2H_2Cl	Vinylchlorid	Sigma-Aldrich	k.A.

Tab.6.A.III Eisencharakteristik.

Eisensorte	Hartguss DIAMANT GH-R 1.00-1.60 mm „Kugeleisen“	Grauguss Granulat (GGG) „Splittereisen“
Hersteller	Fa. Würth	Fa. Gotthard Maier Metallpulver GmbH
BET-spezifische Oberfläche	0,043 m²/g	0,5 m²/g
Korngröße	1,00 - 1,60 mm	0,3 - 3 mm
Form	kugelförmig	nadelförmig
Dichte	7,40 g/cm³	k.A.
Schüttdichte	4,30 g/cm³	k.A.
C-Gehalt	2,80 - 3,40 %	2,8 - 3,4 %
Si-Gehalt	0,80-1,40 %	~ 2 %
Mn-Gehalt	0,60 - 1,20 %	k.A.
S-Gehalt	maximal 0,15 %	k.A.
P-Gehalt	maximal 0,40 %	k.A.
Cr-Gehalt	-	< 0,02 %
Ni-Gehalt	-	< 0,02 %

Tab. 7.A.III: „H_2 in gasförmigen Proben“: Geräte und Betriebsparameter der Gaschromatographie mit dem GC-14A.

Gerät	GC-14A, Fa. Shimadzu
Detektor	Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD)
Brückenstrom des Detektors	80 mA (H_2-Messung), 180 mA (N_2, CO_2, O_2-Messung)
Säule	CTR I, 182,88 cm, Fa. Alltech innere Säule 0,42 cm, poröse Polymermatrix Porapak äußere Säule: 0,635 cm, aktiviertes Molekularsieb 13X
Methodenzeit	2 min (H_2), 6 min (N_2, CO_2, O_2)
Trägergas	Stickstoff 5.0 (H_2-Messung), Helium 5.0 (N_2, CO_2, O_2-Messung)
Gasfluss	65 ml/min
Injektortemperatur	30 °C
Säulentemperatur	30 °C
Detektortemperatur	35 °C
Probenvolumen	100 µl
Datenaufnahme und Integrationsprogramm	PeakNet 5.1, Fa. Dionex

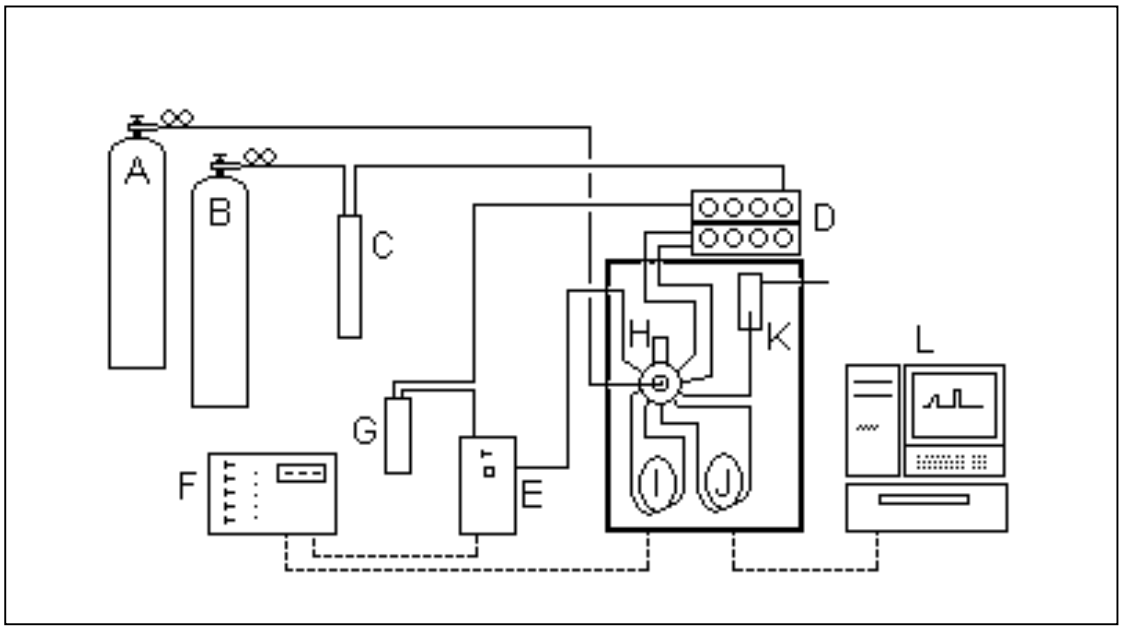


Abb.1.A.III. Schematische Darstellung des H_2-Messplatzes GC-14B. (A) Druckluft, (B) Trägergas (He 5.0), (C) Gaspurifier, (D) Druckregler, (E) Extraktionseinheit, (F) Steuerungseinheit, (G) Purgegasbehälter, (H) 10-Portventil mit Probeschleifen (I, J) Säulen, (K) Detektor, (L) Datenverarbeitung [vgl. KILTZ 2003].

Tab.8.A.III „H_2 in niedrigen Konzentrationen“: Geräte und Betriebsparameter der Gaschromatographie mit dem GC-14B.

Gerät	GC-14B, Fa. Shimadzu
Detektor	Pulsed Discharge Ionization Detector (PDID, Fa. VICI Valco Instruments)
Gaspurifier	Gaspurifier HP2, Fa. VICI Valco Instruments
Vakuumpumpe	PK2DC, Fa. ILMVAC
Vorsäule	HayeSep D (Länge 3 m, Durchmesser 1/8")
Hauptsäule	Molekularsieb 5 Å (Länge 2 m, Durchmesser 1/8")
Probeschleifenvolumen	2 ml
Temperatur der Extraktionskammer	70 °C
Säulentemperatur	40 °C
Detektortemperatur	110 °C
Methodenzeit	8,0 min
Trägergas	He 5.0
Vordruck des Trägergases	7.5 bar
Druck hinter Druckregler Carrier (P2)	3,5 kg/cm²
Druck in der Vorsäule (Carrier 1)	250 kPa
Druck in der Hauptsäule (Carrier 2)	165 kPa
Druck in der Probenschleife (Purge)	> 200 kPa
Probenvolumen	200 µl
Datenaufnahme und Integrationsprogramm	PeakNet 5.1, Fa. Dionex

Tab.9.A.III Geräte und Betriebsparameter der Headspace-Gaschromatographie.

Gerät	Gaschromatograph 8500, Fa. Perkin Elmer
Probengeber	Dampfrauminjektor HS-101, Fa. Perkin Elmer
Thermostatisierung	50 min
Probentemperatur	50 °C
Temperatur der Injektionsnadel	80 °C
Transfertemperatur	80 °C
Injektortemperatur	120 °C
Druck	120 kPa
Injektionszeit	0,12 min
Säulen	DB624, 30 m Länge, 0,32 i.D., 1,8 µm Filmdicke GS, Gas-Pro 30 m
Trägergas	Helium (5.0)
Temperaturprogramm	LCKW: 40 °C, 30 °C/min auf 220 °C für 2 min
Detektor	Flammenionisationsdetektor (FID)
Detektortemperatur	280 °C
Methodenzeit	15 min (LCKW)
Datenaufnahme und Integrationsprogramm	PeakNet 5.1, Fa. Dionex

Tab.10.A.III Geräte und Betriebsparameter der Ionenchromatographie.

Gerät	Ionenchromatograph DX-120 Ion, Fa. Dionex
Vorsäule	IonPac® AG 14 Guard (4*50 mm), Fa. Dionex
Anionenaustauschsäule	IonPac® AS 14 Analytical (4*250 mm), Fa. Dionex
Detektor	CD4, Fa. Dionex
Laufmittel	0,35 mM Na_2CO_3, 0,1 mM $NaHCO_3$ in Millipore
Durchfluss	1,2 ml/min
Suppressor	ASRS-Ultra, Fa. Dionex
Probengeber	Automated Sampler ASM-2, Fa. Dionex
Methodenzeit	11 min
Datenaufnahme und Integrationsprogramm	PeakNet 5.1, Fa. Dionex

DANKSAGUNG

Herrn Dr. M. Steiof danke ich für die Überlassung des Themas, die Freiheit die er mir bei der Bearbeitung des Projektes gewährte sowie die Unterstützung in fachlicher als auch privater Hinsicht während der leichten und auch schweren Zeiten die mit der Erstellung dieser Arbeit verbunden waren.

Herrn Prof. Dr. H. Rüden und Herrn Prof. Dr. M Jekel möchte ich für die offene und interessierte Begutachtung meiner Arbeit sowie die hilfreichen Ratschläge danken.

Besonders hervorheben möchte ich den Beitrag von Philipp Kiltz, ohne den diese Arbeit in ihrer jetzigen Form nicht hätte erstellt werden können. Auf sein Interesse, sein außerordentliches Engagement und eine weitreichende Unterstützung konnte ich mich immer verlassen.

Auch Marc Benedde möchte ich gesondert für seine Bereitschaft jederzeit fachliche und weniger fachliche Diskussionen zu führen sowie die tatkräftige Unterstützung bei der Lösung alltäglicher und eher ungewöhnlicher Probleme danken.

Mein weiterer Dank gilt allen jetzigen und ehemaligen MitarbeiterInnen der Arbeitsgruppe Umwelthygiene, die durch ihre Unterstützung und Hilfsbereitschaft sowie familiäre Arbeitsatmosphäre wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Hervorheben möchte ich Herrn R. Mühleck, Frau A. Kramer, Frau A. Nestler, Herrn J. Blotevogel, Herrn L. Vigelahn, Frau C. Leberl und Frau B. Rüster, die alle einen Anteil an dem Entstehen dieser Arbeit hatten.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, die auch unter zeitweise widrigen Umständen zu mir hielt, mich in einem nicht hoch genug einzuschätzendem Ausmaß unterstützte und mich immer darin bestärkte diese Arbeit zu einem Abschluss zu bringen.