

**Ansätze zur Erweiterung des  
Anwendungsspektrums reaktiver Wände –  
Optimierung von Kombinationsreaktionswänden  
und Nutzung schadstoffabbauender Prozesse  
im abstromigen Aquifer**

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von  
Volkmar Plagentz  
aus Oldenburg in Holstein

Kiel 2005

## **Danksagung**

An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. Andreas Dahmke für die Vergabe dieser Dissertation und die organisatorische Freiheit bedanken, die er mir bei der Bearbeitung des Themas gewährt hat. Dr. Klaus Wallmann danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Ein weiterer herzlicher Dank geht an Dr. Dirk Schäfer und Dr. Markus Ebert für die Betreuung und Unterstützung, die sie mir in ihrer Funktion als Projektleiter und darüber hinaus haben zukommen lassen. Bedanken möchte ich mich auch bei allen „aus dem 3. Stock“, also bei Dr. Sibylle Grandel, Dr. Ralf Köber, Dr. Frank Dethlefsen, Dr. Thorsten Wachter, Anika Parbs, Bastian Schlenz, Götz Hornbruch, Thimo Stender und Birgit Jacobsen für zahlreiche Anregungen, fachliche Diskussionen und die stets hervorragende und kollegiale Arbeitsatmosphäre.

Ein besonderer Dank für ihre große Einsatzbereitschaft bei der Durchführung zahlreicher analytischer und experimenteller Arbeiten gebührt den wissenschaftlichen Hilfskräften Claudia Scheller, Frank Revenstorf, Oliver Rüders, Ohrtwin Buhr und Heiko Manner. Für die Unterstützung bei der Analytik bedanke ich mich bei Dr. Eckart Bedbur, Jutta Salamon, Joachim Lippke, Ulrike Westernströer und Jan Feddersen. Auch allen weiteren Mitarbeitern des Instituts für Geowissenschaften der Universität Kiel sei an dieser Stelle für die gute Zusammenarbeit bei allen Arbeiten, die für die Durchführung dieser Dissertation und für Projektarbeiten erforderlich waren, herzlich gedankt. Ein besonderer Dank geht an Dr. Dieter Garbe-Schönberg, Inge Dold und Heidi Blaschek für die Durchführung von ICP-MS-Analysen und die Unterstützung bei der Anfertigung von Vollaufschlüssen. Bedanken möchte ich mich auch bei Dr. Peter Schmid-Beuermann und Dr. Henning Voigtländer für die Unterstützung bei der Auswertung von RDF-Analysen, bei Dr. Peter Appel für die Durchführung von RFA-Analysen und beim Team des REM-Labors um Frau Schuldt. Ein herzlicher Dank geht an Kerstin Dowideit vom Institut für Agrarökologie der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft in Braunschweig für die DNA-Extraktion aus Sedimentproben.

Schließlich möchte ich mich noch bei meinen Eltern für die hervorragende Unterstützung bedanken, die sie mir während meiner bisherigen Laufbahn gewährt haben, aber auch bei Gerli und Jesper sowie allen Freunden, die mich in den letzten Jahren unterstützt und motiviert haben. An Kristin Nordskog geht ein herzliches „Thank you!“ für die Korrektur englischsprachiger Textpassagen. Der größte Dank gebührt allerdings meiner Freundin Claudia, die mich stets auf jede nur mögliche Art unterstützt und viel Verständnis für den „Zeitverbrauch“ einer Dissertation aufgebracht hat.

## Inhaltsverzeichnis

Danksagung .....	I
Inhaltsverzeichnis .....	II
Abbildungsverzeichnis.....	IV
Tabellenverzeichnis.....	VI
Vorwort .....	VII
Kurzfassung .....	VIII
Abstract .....	X
1. Einleitung .....	1
1.1. Reaktionswände zur Sanierung von Grundwasserkontaminationen.....	2
1.2. Untersuchte Fragestellungen .....	4
1.2.1. Abbau komplexer Mischkontaminationen durch Kombinationsreaktionswände .....	4
1.2.2. Reaktionen im Abstrom von Reaktionswänden .....	6
1.3. Gliederung der Arbeit .....	9
2. Remediation of ground water containing chlorinated and brominated hydrocarbons, benzene and chromate by sequential treatment using ZVI and GAC.....	10
2.1. Abstract .....	10
2.2. Introduction and objective .....	10
2.3. Material and methods.....	12
2.3.1. Experimental.....	12
2.3.2. Analytical .....	15
2.4. Results and discussion.....	16
2.4.1. pH and concentrations of inorganic water constituents .....	16
2.4.2. Contaminant degradation in contact with ZVI .....	18
2.4.3. Contaminant sorption in contact with GAC .....	24
2.5. Conclusions.....	26
3. pH-Wertpufferung im Abstrom von Reaktionswänden.....	27
3.1. Kurzfassung .....	27
3.2. Abstract .....	27

3.3. Einleitung.....	28
3.4. Material und Methoden.....	31
3.5. Ergebnisse und Diskussion .....	35
3.5.1. pH-Wertverschiebung.....	35
3.5.2. Basenneutralisation und Hydroxidneutralisation.....	38
3.5.3. pH-Puffermechanismen .....	40
3.6. Schlussfolgerungen.....	44
4. CKW-Abbaupotential im Abstrom von Fe <sup>0</sup> -Reaktionswänden .....	46
4.1. Kurzfassung .....	46
4.2. Abstract .....	46
4.3. Einleitung.....	47
4.4. Material und Methoden.....	49
4.4.1. Versuchsaufbau.....	49
4.4.2. Beprobung und Analytik.....	53
4.4.3. Berechnung der Retardation erhöhter pH-Werte.....	53
4.4.4. Festphasenuntersuchungen .....	54
4.5. Ergebnisse und Diskussion .....	54
4.5.1. Sedimentcharakterisierung .....	54
4.5.2. Redoxmilieu im Aquifermaterial .....	54
4.5.3. Entwicklung des pH-Werts im Aquifermaterial.....	55
4.5.4. Schadstoffabbau im Aquifermaterial.....	57
4.5.5. Bestimmung von Raten für die PCE-Konzentrationsabnahme.....	61
4.6. Schlussfolgerungen.....	63
5. Zusammenfassung und Fazit .....	65
5.1. Optimierung von Kombinationsreaktionswänden .....	65
5.2. Nutzung schadstoffabbauender Prozesse im Abstrom von Reaktionswänden .....	66
5.2.1. Ausbreitung erhöhter pH-Werte im Abstrom reaktiver Wände .....	66
5.2.2. Schadstoffabbau im Abstrom einer Fe <sup>0</sup> -Reaktionswand .....	67
5.3. Schlussfolgerungen.....	68
6. Literatur.....	69

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Funktionsprinzip von vollflächig durchströmter Reaktionswand (links) und „Funnel and gate“-Reaktionswand (rechts) (POWELL et al. 1998).....	2
Abbildung 1-2: Verwendete reaktive Materialien bei Feldanwendungen von 47 Reaktionswänden (EBERT (2004) nach EPA (2002)).....	3
Figure 2-1: Experiment setup. ....	13
Figure 2-2: pH profiles and concentration profiles of Ca, Mg, Fe, Si, TIC, sulfate, nitrate, ammonium, and dissolved hydrogen in the column containing ZVI during the sampling events after 15 d (-□-), 29 d (-◇-), 40 d (-Δ-), 47 d (-x-), 54 d (-+-) and 61 d (-○-) running time. Note limited concentration scale range for sulfate. ....	17
Figure 2-3: Concentration profiles of halogenated methanes in the column containing ZVI during the sampling events after 15 d (-□-), 29 d (-◇-), 40 d (-Δ-), 47 d (-x-), 54 d (-+-) and 61d (-○-) running time. Note shorter residence time scale for brominated methanes. ....	19
Figure 2-4: Concentration profiles of chlorinated ethylenes in the column containing ZVI during the sampling events after 15 d (-□-), 29 d (-◇-), 40 d (-Δ-), 47 d (-x-), 54 d (-+-) and 61 d (-○-) running time; cis-1,2 DCE and trans-1,2-DCE were not detected throughout the experiment. ....	20
Figure 2-5: Concentration profiles of 1,1,2-TCA, 1,2-DCA, 1,2-DCP, MCB, benzene and Cr in the column containing ZVI during the sampling events after 15 d (-□-), 29 d (-◇-), 40 d (-Δ-), 47 d (-x-), 54 d (-+-) and 61 d (-○-) running time. Note shorter residence time scale for Cr. ....	22
Figure 2-6: Development of half-lives for the degradation of TCM, 1,1,2-TCA, 1,2-DCP, PCE, TCE, 1,1-DCE and VC through contact with ZVI over experiment running time (expressed as exchanged pore volumes in the ZVI).....	23
Figure 2-7: DCM concentrations in the inflow (left) and outflow (right) of the column containing GAC.....	25
Figure 2-8: Sum of TCM, VC, 1,2-DCA, 1,1,2-TCA, 1,2-DCP, benzene, and MCB concentrations in the inflow (left) and outflow (right) of the column containing GAC.....	25
Abbildung 3-1: Versuchsaufbau: FORC (links) und FAK (rechts). ....	32
Abbildung 3-2: pH-Werte entlang der Fließstrecke im Abstromkompartiment (Braunkohlesand) im System FORC im Versuchsverlauf. ....	36

Abbildung 3-3: pH-Werte entlang der Fließstrecke im Abstromkompartiment (Braunkohlesand) im System FAK im Versuchsverlauf. ....	36
Abbildung 3-4: Wanderungsgeschwindigkeit ( $v_{BT}$ ) verschiedener pH-Niveaus in den Systemen FORC (höherer Baseneintrag) und FAK (geringerer Baseneintrag). ....	38
Abbildung 3-5: Entwicklung der Basenneutralisation und Hydroxidneutralisation im Vergleich zu den eingetragenen Basenäquivalenten (Bezugstitrationsspunkt pH 4,3) und Hydroxidionen in den Abstromsäulen der Systeme FORC (links) und FAK (rechts). Der verzögerte Anstieg der Basenäquivalent- und Hydroxidioneneinträge im System FAK nach 205 Tagen Versuchslaufzeit resultiert aus dem Durchbruch von Grundwasser mit alkalischem pH-Wert (>7) durch das vorgeschaltete Quarzsand-Aktivkohle-Gemisch. ....	39
Abbildung 4-1: Aufbau des gekoppelten Säulenversuchs. Die Apparatur zur pH-Wert-Absenkung wurde nach 302 Tagen Versuchslaufzeit hinzugefügt. ....	50
Abbildung 4-2: Gelöste Konzentrationen von $H_2$ , PCE, TCE, cis-1,2-DCE, Ethen, Ethan und Methan sowie pH-Werte während der Versuchslaufzeit im Zulauf des Aquifermaterials (-○-), im letzten Probenahmeport im Aquifermaterial (-□-) sowie Zulaufkonzentrationen der zwischengeschalteten Mischzelle (-Δ-) in den Versuchsphasen 2a und 2b mit pH-Wert-Absenkung (ab 302 Tagen Laufzeit). ....	52
Abbildung 4-3: Konzentrationen von PCE, TCE, cis-1,2-DCE, Ethen und Ethan sowie pH-Werte auf der Reaktionsstrecke im Aquifermaterial für ausgewählte Probenahmezeitpunkte. ....	57
Abbildung 4-4: Konzentrationsänderungen von PCE, TCE, cis-1,2-DCE, Ethen und Ethan zwischen Zulauf und letztem Probenahmeport im Aquifermaterial während der Versuchslaufzeit. ....	58
Abbildung 4-5: Für die PCE-Konzentrationsabnahme bestimmte Halbwertszeiten unter Annahme einer Kinetik erster Ordnung bezüglich der PCE-Konzentration während der Versuchslaufzeit für Bereiche im abstromigen Teil des Aquifermaterials, in denen eine PCE-Konzentrationsabnahme ermittelt wurde (Δ), und für den Kiesfilter sowie den Anstrombereich des Aquifermaterials mit deutlich erniedrigtem pH-Wert und verstärkter PCE-Konzentrationsabnahme in der Phase mit verstärkter pH-Wert-Absenkung (□). ....	62

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1-1: Bisher untersuchte Kombinationen reduktiver Fe <sup>0</sup> -Reaktorstufen mit nachgeschalteten oxidativen bzw. sorptiven Reaktorstufen zur In-situ-Sanierung von Grundwasserkontaminationen. ....	5
Table 2-1: Composition of the influent solution (site ground water spiked with contaminants). ....	14
Table 2-2: Sampling schedule for the columns containing ZVI and GAC. ....	15
Table 2-3: Calculated half-lives for pseudo first order reductive dehalogenation by ZVI (n/a: no data available due to inflow concentrations deviating from those intended).....	18
Tabelle 3-1: Ausgewählte Basenneutralisationsreaktionen in natürlichen Aquiferen. ....	30
Tabelle 3-2: Bestandteile des Braunkohlesands nach RFA- und CNS-Analyse (S, TOC, TIC); gv: Glühverlust. ....	31
Tabelle 3-3: Mittlere Wasserzusammensetzung in den Versuchen sowie Schwankungsbreite während der Hauptphasen (Konzentrationsangaben in mM, Mittelwerte pH nicht c(H <sup>+</sup> ), c(Mn) generell < 0,01 mM). ....	33
Tabelle 3-4: Konzentrationsänderungen [mM] entlang der Fließstrecke in den Abstromsäulenversuchen zwischen Einlauf und letztem Probenahmeport (n.b.: nicht bestimmt). ....	41
Tabelle 3-5: KAK <sub>eff</sub> nach DIN 11260. ....	43
Tabelle 4-1: Arithmetischer Mittelwert und Standardabweichung von mittlerem Durchfluss und pH-Wert im Zulauf des Aquifermaterials für die einzelnen Versuchsphasen ohne (Phase 1) und mit pH-Wert-Absenkung im Säulenzulauf (Phase 2). ....	51
Tabelle 4-2: Anhand des Zeitraums t <sub>i,P9</sub> bis zur ersten Beobachtung ausgewählter Referenz-pH-Werte im letzten Probenahmeport im Aquifermaterial berechnete Retardationsfaktoren R <sub>i</sub> . ....	56
Tabelle 4-3: Kumulierte Konzentrationsänderungen von PCE, TCE, cis-1,2-DCE, Ethen und Ethan zwischen Säuleneinlauf und letztem Probenahmeport des Aquifermaterials während der einzelnen Versuchsphasen. ....	61

## Vorwort

Die vorliegende Dissertationsschrift entstand im Rahmen zweier vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderter Forschungsvorhaben sowie eines von Dritten finanzierten Projekts am Institut für Geowissenschaften der Christian-Albrechts-Universität Kiel.

Im Teilprojekt „Entwicklung von gekoppelten In-situ-Reaktoren und Optimierung der geochemischen Prozesse im Abstrom von verschiedenen in situ-Reaktorsystemen“ des Projektverbundes „Sanierungsforschung in regional kontaminierten Aquiferen“ (SAFIRA) wurde die Fragestellung untersucht, wie Mischkontaminationen im Grundwasser durch die Kombination verschiedener reaktiver Materialien in situ und passiv behandelt werden können und welche Reaktionen zwischen dem aus reaktiven Wänden austretenden Grundwasser und dem abstromigen Aquifermaterial stattfinden. Aus diesem Projekt sind bereits eine Dissertation (KÖBER 2001) und vier Diplomarbeiten hervorgegangen (DETHLEFSEN (2000), ENDERS (2000), GEZEN (2000), PLAGENTZ (2000)).

Im Zusammenhang mit dem Teilprojekt "Bewertung und Weiterentwicklung von Voruntersuchungs-, Monitoring- und Qualitätsmanagementansätzen für Reaktionswände - eine vergleichende Labor- und Standortstudie unter besonderer Berücksichtigung vollständiger, stoffspezifischer Bilanzen des Schadstoffumsatzes beim Einsatz reaktiver Wände" des BMBF-Forschungsverbundes „Reinigungswände und -barrieren im Netzwerkverbund“ (RUBIN) wurden verschiedene Aspekte der Implementierung von Reaktionswänden untersucht. Dazu gehören die Beurteilung und Bewertung der Aussagekraft von Voruntersuchungen sowie - aufbauend auf den Erfahrungen mit bestehenden Systemen - die Erarbeitung verbesserter Monitoringkonzepte. Auch die Zusammenstellung und Erarbeitung weiterer Ansätze zum Qualitätsmanagement gehört zu den Zielen dieses Projekts. Für die vorliegende Dissertation wurde im Rahmen dieses Projektes vorrangig untersucht, ob die Kombination des Abbaus residualer Schadstoffkonzentrationen im Abstrom reaktiver Wände mit dem Abbau in der Reaktionswand selbst zu einer Erhöhung der Reinigungsleistung führt.

Gegenstand des durch Dritte geförderten Projektes "Column study with granular iron filings combined with granular activated carbon in support of an in-situ reactive barrier installation at the Brindisi Site, Italy" war es, die Eignung einer Kombinationsreaktionswand mit nullwertigem Eisen ( $\text{Fe}^0$ ) und Aktivkohle zur Behandlung der Mischkontamination des Grundwassers an einem gegebenen Standort zu untersuchen sowie eine Datengrundlage für die Dimensionierung der Reaktoren zu erhalten.



## Kurzfassung

Reaktionswände werden als Mittel zur Sanierung von Grundwasserkontaminationen zunehmend akzeptiert, und es existiert bereits eine umfangreiche Wissensbasis zu Problemstellungen dieser Technologie (z. B. EBERT (2004)). Das Anwendungsspektrum reaktiver Wände kann aber auch über das bisher bekannte Maß hinaus erweitert werden. In der vorliegenden Arbeit wurden anhand gekoppelter Laborsäulenversuche zwei mögliche Ansätze für eine solche Erweiterung des Anwendungsspektrums reaktiver Wände untersucht: Die Anwendung von Kombinations-Reaktionswänden zur Behandlung von Mischkontaminationen im Grundwasser und die Nutzung des Potentials für einen weiteren Schadstoffabbau im Abstrom reaktiver Wände.

Die Abreinigung von Mischkontaminationen im Grundwasser durch Kombinations-Reaktionswände mit  $\text{Fe}^0$  und Aktivkohle als reaktiven Materialien wurde bereits von KÖBER et al. (2001b), SCHÄFER et al. (2002) und VAN EEKERT et al. (2003) demonstriert. Ziel der in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen war es, die Behandelbarkeit einer komplexen Mischkontamination durch eine solche Kombinationsreaktionswand nachzuweisen und so eine erste kommerzielle Anwendung dieser Technologie vorzubereiten. Zu diesem Zweck wurde ein gekoppelter Säulenversuch mit einer sequentiellen Abfolge von  $\text{Fe}^0$  und Aktivkohle mit Standortgrundwasser durchgeführt. Als Hauptkontaminanten wurden ca. 930  $\mu\text{g/l}$  Trichlormethan (TCM) und ca. 260  $\mu\text{g/l}$  Monochlorbenzol (MCB) zugegeben. Zusätzlich wurden kleinere Mengen Benzol (20  $\mu\text{g/l}$ ), 1,2-Dichlorethan (1,2-DCA, 38  $\mu\text{g/l}$ ), 1,1,2-Trichlorethan (1,1,2-TCA, 9  $\mu\text{g/l}$ ), 1,1-Dichlorethen (1,1-DCE, 26  $\mu\text{g/l}$ ), Trichlorethen (TCE, 40  $\mu\text{g/l}$ ), Tetrachlorethen (PCE, 19  $\mu\text{g/l}$ ), 1,2-Dichlorpropan (1,2-DCP, 25  $\mu\text{g/l}$ ), Bromdichlormethan (BDCM, 55  $\mu\text{g/l}$ ), Dibromchlormethan (DBCM, 14  $\mu\text{g/l}$ ), Tribrommethan (TBM, 25  $\mu\text{g/l}$ ), Vinylchlorid (VC, 21  $\mu\text{g/l}$ ) und Chromat (25  $\mu\text{g/l}$  Cr) zugegeben, die am Standort ebenfalls als Kontaminanten auftreten. TCM wurde durch  $\text{Fe}^0$  nahezu vollständig abgebaut, wobei 8-16,5% zu Dichlormethan (DCM) umgewandelt wurden. Die Konzentrationen von PCE, TCE, 1,1-DCE, DBCM, BDCM, TBM, MCB und Chromat gingen im Kontakt mit  $\text{Fe}^0$  unter die Nachweisgrenze zurück. 1,1,2-TCA, 1,2-DCA, 1,2-DCP, Benzol, VC und DCM wurden nicht oder nur unvollständig durch  $\text{Fe}^0$  abgebaut. Verbleibende Schadstoffkonzentrationen wurden vollständig durch die nachgeschaltete Aktivkohle sorbiert, bis nach Austausch von 1230 Porenvolumen in der Aktivkohle ein Durchbruch von DCM durch die Aktivkohle beobachtet wurde. Die Sorptionskapazität für DCM wirkt somit als limitierender Faktor für die Dimensionierung eines Aktivkohlereaktors. Die Ergebnisse des Versuchs zeigen, dass die untersuchte komplexe Mischkontamination durch eine  $\text{Fe}^0$ -/Aktivkohlereaktionswand abgebaut werden kann. Der Abbau von DBCM und BDCM durch nicht palladiertes  $\text{Fe}^0$  konnte erstmals im Säulenversuch demonstriert werden.

Ein weiterer Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit lag auf Untersuchungen zu den geochemischen Reaktionen im Abstrom reaktiver Wände. Der pH-Wert im Abstrom einer Reaktionswand ist wegen seines steuernden Einflusses auf mikrobielle Schadstoffabbauprozesse und viele weitere Reaktionen von Bedeutung. Daher wurden die Auswirkungen erhöhter pH-Werte im Abstrom zweier verschiedener Reaktorkombinationen für reaktive Wände ( $\text{Fe}^0$  „Oxygen Release Compound“ (ORC<sup>®</sup>) und  $\text{Fe}^0$ /Aktivkohle) auf die Grundwasserzusammensetzung in einem pyrithaltigen Braunkohlesand anhand gekoppelter Säulenversuche untersucht. Dabei wurden pH-Werte  $>9,5$  im Abstrom von  $\text{Fe}^0$ - und ORC<sup>®</sup>-Reaktoren durch den Braunkohlesand auf niedrigere Werte gepuffert. Im Braunkohlesand bildeten sich pH-Fronten aus, deren Verlagerungsgeschwindigkeiten in Grundwasserfließrichtung um den Faktor 220-1100 unter der Abstandsgeschwindigkeit des Grundwassers (0,71 bzw. 0,83 m/d) lagen. Die Menge der gepufferten Basenäquivalente in beiden Versuchen (im Mittel 52 bzw. 7,3 meq/kg Sediment) wurde durch unterschiedlich hohe Einträge von Basenäquivalenten in den Zulaufösungen gesteuert. Der größte Teil der Basenneutralisation ging auf die Deprotonierung funktioneller Gruppen auf den Oberflächen von Mineralen und  $\text{C}_{\text{org}}$  zurück. Andere Puffermechanismen, wie Pyritoxidation oder die Lösung von Quarz, Feldspäten oder Jarosit, waren nur zeitlich begrenzt wirksam. Für den untersuchten Braunkohlesand ist im Abstrom einer Reaktionswand auch langfristig nur in einem räumlich eng begrenzten Bereich mit erhöhten pH-Werten zu rechnen.

Das Potential für den Abbau residualer PCE-Konzentrationen im Abstrom einer reaktiven  $\text{Fe}^0$ -Wand wurde in einem gekoppelten Laborsäulenversuch unter Verwendung von Materialien vom Reaktionswandstandort Rheine untersucht. Ein Teil des nicht durch  $\text{Fe}^0$  abgebauten PCE wurde im Aquifermaterial mikrobiell zu cis-1,2-Dichlorethen (cis-1,2-DCE), zeitlich begrenzt auch zu TCE, Ethen und Ethan reduziert. Der mikrobielle PCE-Abbau wurde reversibel durch den Anstieg des pH-Werts im Aquifermaterial inhibiert, der durch den Eintrag von alkalischer Porenlösung aus dem  $\text{Fe}^0$ -Reaktor verursacht wurde. Da sich die erhöhten pH-Werte im Abstrom des Eisenschwamms im Vergleich zur Abstandsgeschwindigkeit des Grundwassers deutlich retardiert (Faktor 50-190) im Sediment ausbreiteten, wird für den Abstrom von  $\text{Fe}^0$ -Reaktionswänden die Ausbildung einer Zone mit ungefähr neutralem pH-Wert und stark reduzierendem Redoxmilieu prognostiziert, in der ein Abbau von PCE zu cis-1,2-DCE stattfinden kann. Monitoringdaten zeigen, dass eine solche Zone am Standort Rheine vorliegt.

Die Ergebnisse der vorliegenden Studie zeigen, dass das Anwendungsspektrum reaktiver Wände durch die Verwendung von gekoppelten Reaktoren auch auf komplexe Mischkontaminationen ausgeweitet werden kann und dass eine verstärkte Nutzung schadstoffabbauender Prozesse im Abstrom reaktiver Wände möglich ist, wenn eine Beeinträchtigung des mikrobiellen Schadstoffabbaus durch erhöhte pH-Werte minimiert werden kann.

## Abstract

Permeable reactive barriers (PRBs) are gaining increasing acceptance as a tool for ground water remediation, and a substantial base of knowledge concerning the application of this technology already exists (e.g. EBERT (2004)). Nevertheless, the spectrum of possible applications for the technology can be expanded into new fields. In this work, two possible approaches for new applications of PRBs were studied by laboratory sequenced column experiments: the application of sequenced PRBs for the remediation of mixed ground water contaminations and the potential for further contaminant degradation downgradient of PRBs. It has already been demonstrated by KÖBER et al. (2001b), SCHÄFER et al. (2002) and VAN EEKERT et al. (2003) that a sequenced PRB containing zero valent iron (ZVI) and granular activated carbon (GAC) can remediate mixed ground water contaminations. This study was aimed at demonstrating that a complex contaminant mixture can be remediated by way of a sequenced PRB in preparation for the first commercial application of this technology. Towards this end, a laboratory experiment was performed with two sequenced columns. The first column contained granular ZVI, while the second column was filled with GAC. Trichloromethane (TCM, approx. 930 µg/l) and chlorobenzene (MCB, approx. 260 µg/l) were added to the ground water from the site as the main contaminants. Smaller amounts of benzene (20 µg/l), 1,2-dichloroethane (1,2-DCA, 38 µg/l), 1,1,2-trichloroethane (1,1,2-TCA, 9 µg/l), 1,1-dichloroethene (1,1-DCE, 26 µg/l), trichloroethene (TCE, 40 µg/l), tetrachloroethene (PCE, 19 µg/l), 1,2-dichloropropane (1,2-DCP, 25 µg/l), bromodichloromethane (BDCM, 55 µg/l), dibromochloromethane (DBCM, 14 µg/l), tribromomethane (TBM, 25 µg/l), vinyl chloride (VC, 21 µg/l) and chromate (25 µg/l Cr) were also added to simulate the contamination profile of the site in question. A fraction of 8-16.5% TCM was converted to dichloromethane (DCM), while the remaining TCM showed nearly complete degradation in contact with Fe<sup>0</sup>. PCE, TCE, 1,1-DCE, DBCM, BDCM, TBM, MCB and chromate concentrations were reduced to below detection limits through contact with ZVI. 1,1,2-TCA, 1,2-DCA, 1,2-DCP, benzene, VC and DCM were not or incompletely degraded by ZVI. Remaining contaminant concentrations were efficiently sorbed to the GAC until breakthrough of DCM was observed after 1230 exchanged pore volumes in the GAC. Thus, the dimensions of the GAC reactor are limited by its sorption capacity for DCM. The results of the experiment show that the complex mixture of contaminants can be remediated by a sequenced PRB consisting of ZVI and GAC. Further, the degradation of DBCM and BDCM by non-palladised iron was demonstrated in a column experiment for the first time.

Investigations of geochemical reactions downgradient of PRBs were another focus of this study. The pH downgradient of a PRB is of major interest because it is a master variable which influences microbial contaminant degradation as well as many other reactions. Conse-

quently, sequenced column experiments were conducted in order to assess the impact of elevated pH caused by two possible reactive medium combinations for PRBs (ZVI/"Oxygen Release Compound" (ORC<sup>®</sup>) and ZVI/GAC) on the ground water quality in a lignite sand containing pyrite. In the experiments, pH values >9,5 downgradient of ZVI and ORC<sup>®</sup> reactors were buffered to lower values by the lignite sand. In the lignite sand, pH fronts formed, propagating downgradient at a velocity 220-1100 times slower than the flow velocity of the ground water (0.71 and 0.83 m/d, respectively). The amount of base equivalents buffered in the two experiments (52 and 7.3 meq/kg of sediment, respectively) depended mainly on the different amounts of base equivalents which were present in the inflowing solutions of the aquifer columns. The greatest part of the base neutralisation can be explained by the deprotonation of functional groups on the surfaces of minerals and organic carbon. The extent of other buffering mechanisms, such as mineral dissolution and pyrite oxidation, was limited in time. For the lignite sand used here, high pH values downgradient of PRBs will be limited to a narrow zone even in the long run, and high pH values will not limit the possible implementation of a permeable reactive barrier.

The potential for the degradation of residual PCE concentrations downgradient of a ZVI PRB was evaluated in a coupled column experiment using materials from the Rheine site. A fraction of the PCE which was not degraded by the iron sponge was microbially degraded to cis-1,2-dichloroethylene (cis-1,2-DCE) and - during parts of the experiment - to TCE, ethene and ethane in the aquifer material. The microbial PCE degradation was inhibited in a reversible way by the rising pH in the sediment which resulted from the alkaline pore water emanating from the iron sponge. Due to the significant retardation (factor 50-190) of the propagation of high pH values in the sediment compared to the ground water flow velocity, the development of a zone with nearly neutral pH and strongly reduced redox potential is expected downgradient of the PRB at the Rheine site. These conditions are advantageous for the degradation of PCE to cis-1,2-DCE. Monitoring data from the site show that such a zone has indeed developed.

The results of the present study show that the spectrum of possible applications of PRBs can be extended to the degradation of complex mixed contaminations by using sequenced PRBs and that natural attenuation processes downgradient of PRBs may become increasingly important in the future if the limitation of microbial contaminant degradation by high pH can be minimised.

## 1. Einleitung

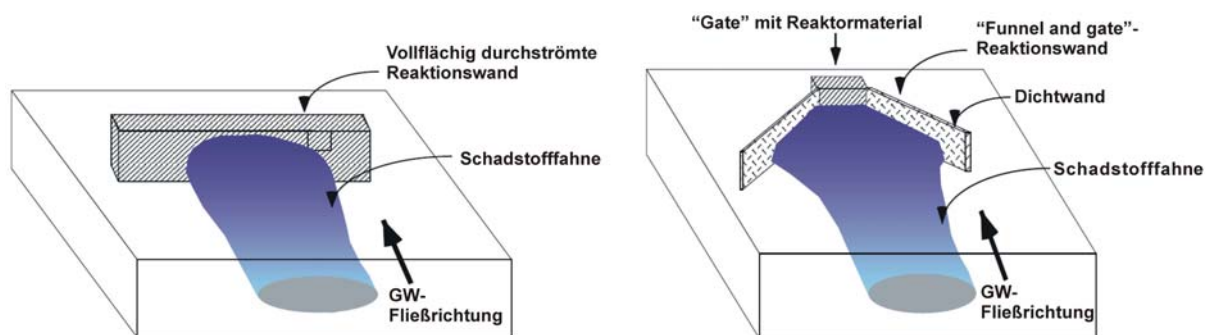
Die Belastung des Grundwassers mit anthropogenen Verunreinigungen stellt in Deutschland und weltweit ein erhebliches Problem dar, da Grundwasser sowohl als Trinkwasser- als auch als Brauchwasserquelle unverzichtbar ist. So stammten 64,3% des 2002 geförderten Trinkwassers in Deutschland aus dem Grundwasser (BGW 2002). Während die Zahl neuer Verunreinigungen des Grundwassers sowohl durch verschärfte Arbeits- und Sicherheitsvorschriften als auch durch ein gesteigertes Problembewusstsein zurückgegangen ist, liegen an zahlreichen Standorten Verunreinigungen durch Altlasten vor, deren Ursache oft Jahrzehnte zurückliegt. Nach Zahlen des Umweltbundesamtes (UBA 2004), die auf Angaben von 12 Bundesländern beruhen, waren im Jahr 2004 219 058 Altlastenverdachtsflächen bekannt, von denen lediglich 11 653 (5,3%) als saniert galten. Unter den im Grundwasser angetroffenen Kontaminanten dominieren nach Daten der Baden-Württembergischen Landesanstalt für Umweltschutz (zitiert in GRATHWOHL & DAHMKE (1998)) chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW) mit 64,8% der Schadensfälle. Weitere häufig angetroffene organische Kontaminanten sind Mineralölkohlenwasserstoffe (20,3%) und aromatische Kohlenwasserstoffe (8,0%), zu denen Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol (BTEX) sowie polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) zählen. Anorganische Kontaminanten machen nur einen geringen Teil der Grundwasserbelastungen aus (z. B. Schwermetalle 1,0%).

Ein verbreiteter Ansatz zur Sanierung von Grundwasserkontaminationen besteht darin, kontaminiertes Grundwasser über Sanierungsbrunnen aus dem Aquifer zu pumpen und in oberirdischen Aufbereitungsanlagen zu reinigen („Pump and treat“-Ansatz, z. B. SUTHERSAN (1997)). Die Erfahrungen der letzten Jahrzehnte zeigten allerdings, dass an vielen Standorten mit diesem Verfahren aufgrund der geringen Löslichkeit hydrophober organischer Substanzen, des Vorhandenseins einer separaten residualen Phase, der ungleichmäßigen Durchströmung des heterogenen Untergrundes und der langsamen Rückdiffusion von Schadstoffen aus dem Sediment nur eine geringe Reinigungsleistung erzielt werden kann (TEUTSCH et al. 1996). Dies führt zu lang andauernden Sanierungsmaßnahmen, die sich oft über Jahrzehnte erstrecken und wegen des damit verbundenen Aufwandes für die Förderung und Aufbereitung des geförderten Grundwassers sehr kostspielig sind (MACKAY & CHERRY (1989), MACDONALD & KAVANAUGH (1994)). Aus diesen Gründen werden seit Beginn der 1990er Jahre Sanierungsoptionen für Grundwasserkontaminationen intensiv erforscht und verstärkt angewandt, bei denen die aufwändige aktive Förderung und Behandlung des kontaminierten Grundwassers nicht nötig ist. So können an geeigneten Standorten natürliche Rückhalte- und Abbauprozesse im Aquifer bei der Altlastenbearbeitung berücksichtigt werden („Natural Attenuation“, z. B. EPA (1999)). Eine weitere Sanierungsoption, die in den letzten Jahren verstärkt zur Sanierung von Schadstoffhahnen angewandt wurde, ist der Einsatz

permeabler In-situ-Reaktionswände (z. B. TEUTSCH et al. (1996), DAHMKE (1997); nachfolgend als „Reaktionswände“ bzw. „reaktive Wände“ bezeichnet).

### 1.1. Reaktionswände zur Sanierung von Grundwasserkontaminationen

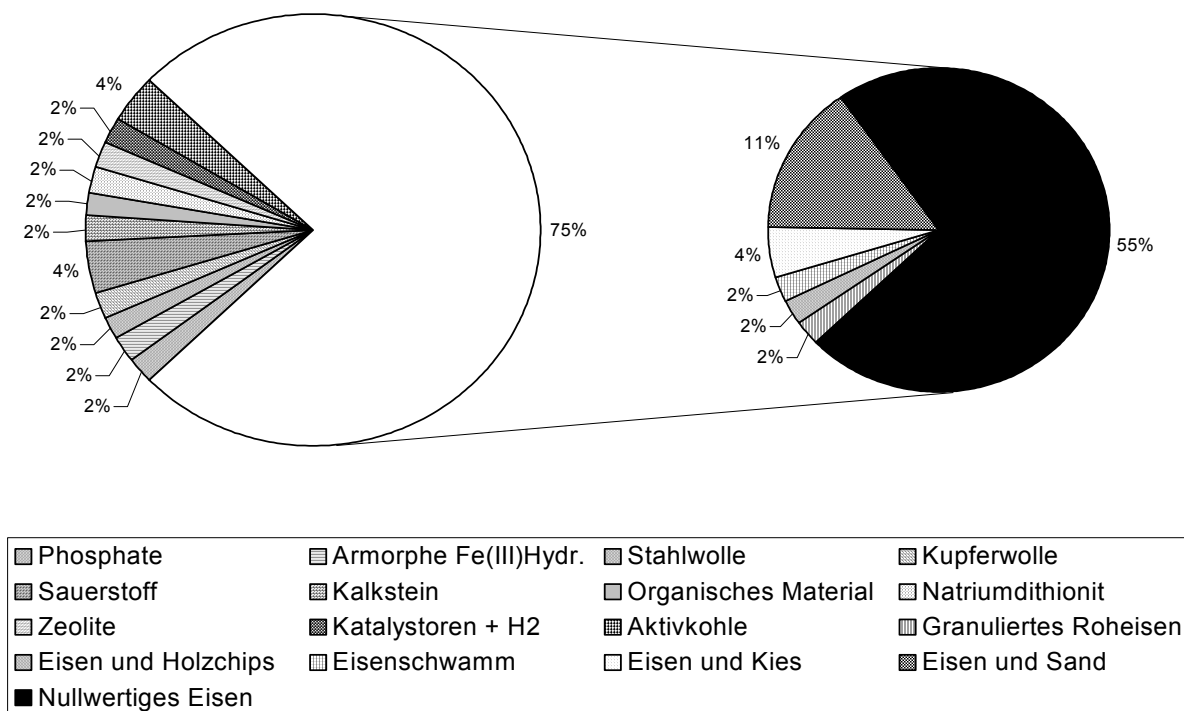
Das Funktionsprinzip reaktiver Wände basiert darauf, reaktive Materialien so in den Untergrund einzubringen, dass sie vom kontaminierten Grundwasser unter Ausnutzung des natürlichen Gradienten durchströmt werden, wobei Kontaminanten fixiert oder in nicht toxische Substanzen umgewandelt werden (Abbildung 1-1). Das reaktive Material muss über lange Zeiträume eine höhere hydraulische Durchlässigkeit als das umgebende Aquifermaterial aufweisen, um die Durchströmung des Reaktors zu gewährleisten. Neben dem einfachsten Konstruktionsansatz, bei dem das gesamte Reaktionswandbauwerk aus reaktivem Material aufgebaut ist (vollflächig durchströmte Wand), ist die „Funnel and gate“-Konstruktion (STARR & CHERRY 1994), vgl. Abbildung 1-1) weit verbreitet, bei der ein Teil des Bauwerks aus Dichtwänden besteht, die das kontaminierte Grundwasser einem oder mehreren Reaktoren zuleiten. Zur „Funnel and gate“-Konstruktion existieren zahlreiche Varianten, wie „Trench and gate“- (BOWLES et al. 2000) oder „Drain and gate“-Systeme (SCHAD et al. 2003) für niedrig permeable Aquifersedimente.



**Abbildung 1-1:** Funktionsprinzip von vollflächig durchströmter Reaktionswand (links) und „Funnel and gate“-Reaktionswand (rechts) (POWELL et al. 1998).

Welche reaktiven Materialien im Reaktor verwendet werden, hängt von der Art der abzureinigenden Kontaminanten, aber auch von ökonomischen und hydrogeologischen Erwägungen ab. Nach CAREY et al. (2002) können reaktive Materialien durch Sorption, Fällung, abiotischen Abbau sowie anaeroben oder aeroben mikrobiellen Abbau zur Verringerung der Schadstoffkonzentrationen beitragen. Der bisher am häufigsten eingesetzte Reaktorfüllstoff ist elementares Eisen ( $\text{Fe}^0$ ) (EPA 2002). Es wird als kostengünstiges und in großen Mengen verfügbares Reduktionsmittel verwendet, mit dem sowohl chlorierte Ethene, Ethane und Methane (z. B. GILLHAM & O'HANNESIN (1994)) als auch anorganische Kontaminanten wie Chromat (z. B. POWELL et al. (1995)), Nitrat (z. B. CHENG et al. (1997)), Arsenat und Arsenit (z. B. MANNING et al. (2002)) reduktiv abgebaut bzw. fixiert werden können. Neben  $\text{Fe}^0$  wur-

den zahlreiche weitere Materialien auf ihre Einsatzmöglichkeiten in reaktiven Wänden untersucht und z. T. bereits eingesetzt (vgl. Abbildung 1-2), mit denen ein breites Spektrum von Schadstoffen behandelt werden kann (DAHMKKE (1997), SCHERER et al. (2000), EPA (2002), EBERT (2004)).



**Abbildung 1-2:** Verwendete reaktive Materialien bei Feldanwendungen von 47 Reaktionswänden (EBERT (2004) nach EPA (2002)).

Die erwarteten langfristigen Kostenvorteile beim Einsatz reaktiver Wände im Vergleich zu „Pump and treat“-Maßnahmen (z. B. DAHMKE et al. (1996), TEUTSCH et al. (1996), POWELL et al. (2002)) haben seit Anfang der 1990er Jahre international zu umfangreichen Forschungsaktivitäten geführt. Schwerpunkte lagen dabei u. a. auf der Erforschung einsetzbarer reaktiver Materialien und der mit ihnen behandelbaren Schadstoffe (z. B. GILLHAM & O'HANNESIN (1994), AGRAWAL & TRATNYEK (1996), O'BRIEN et al. (1997), NAFTAZ et al. (2002), (WEIß et al. (2004)), den Abbaumechanismen (z. B. MATHESON & TRATNYEK (1994), ORTH & GILLHAM (1996), ARNOLD & ROBERTS (2000)), der Langzeitreaktivität (z. B. KLAUSEN et al. (2003), PARBS et al. (2003)), dem Einfluss von Grundwasserinhaltsstoffen auf die Reaktivität (z. B. SCHLICKER (1999), KÖBER (2001)) und dem Monitoring reaktiver Wände (z. B. GAVASKAR et al. (1998), PAUL et al. (2003), WILKIN & PULS (2003)). Weltweit existieren momentan ca. 200 Reaktionswände (ITRC 2005). Mehr als 100 davon sind Fe<sup>0</sup>-Reaktionswände, von denen 80 in den USA betrieben werden (ETI 2005). In den USA werden Reaktionswände mittlerweile als Standard-Sanierungsoption betrachtet (O'HANNESIN 2003). Auch in Europa hat die Zahl der geplanten und installierten Reaktionswände in den letzten Jahren beständig zugenommen.

men. In Deutschland sind momentan elf Reaktionswandbauwerke installiert oder im Bau (BIRKE et al. 2004), und weitere befinden sich in Planung (IMES 2005). Trotz der umfangreichen Aktivitäten, die zur Implementierung der Reaktionswandtechnologie durchgeführt wurden, existieren noch Wissenslücken zu wichtigen, aber bisher nur wenig untersuchten Aspekten der Reaktionswandtechnologie, die in den folgenden Kapiteln kurz beleuchtet werden.

## **1.2. Untersuchte Fragestellungen**

### **1.2.1. Abbau komplexer Mischkontaminationen durch Kombinationsreaktionswände**

Das Einsatzspektrum reaktiver Wände kann durch den Einsatz von Kombinationsreaktionswänden erweitert werden, in denen verschiedene reaktive Materialien so angeordnet sind, dass sie nacheinander vom Grundwasser durchströmt werden. Sie dienen zur Behandlung von Kontaminationen, die mit einem einzelnen reaktiven Material nicht vollständig abgebaut oder fixiert werden können, weil in ihnen Mischungen von Substanzen mit untereinander inkompatiblen Abbaupfaden enthalten sind (z. B. MORKIN et al. (2000)). Es wurde bereits eine Anzahl von Versuchen im Labor- und Pilotmaßstab durchgeführt, in denen verschiedene reaktive Materialien kombiniert wurden (SCHÄFER & BOUWER (2000), KÖBER et al. (2001a), KÖBER et al. (2001b), DRIES et al. (2002), DRIES et al. (2003), VAN EEKERT et al. (2003), BELL et al. (2003), KATIC et al. (1997), FROUD et al. (1997), FIORENZA et al. (2000), SCHÄFER et al. (2002), WEIß et al. (2002)). Die Ergebnisse dieser Versuche zeigten, dass die Kombination eines reduktiven Schadstoffabbaus durch  $\text{Fe}^0$  mit einem nachgeschalteten oxidativen Schadstoffabbau oder mit einer nachgeschalteten Sorption zum vollständigen Abbau von Mischkontaminationen prinzipiell geeignet ist. Einen Überblick über bisher untersuchte derartige Reaktorkombinationen gibt Tabelle 1-1.

Obwohl die Kopplung von  $\text{Fe}^0$  und einem nachgeschalteten Aktivkohlereaktor in Laborversuchen von KÖBER et al. (2001b) und VAN EEKERT et al. (2003) und einem Pilotversuch, der am SAFIRA-Standort Bitterfeld im halbtechnischen Maßstab durchgeführt wurde (SCHÄFER et al. 2002), vielversprechende Ergebnisse zeigte, erfolgten bisher keine weiteren Studien zur Implementierung einer derartigen Kombinationsreaktionswand. Daher wurde in der vorliegenden Arbeit eine Laborstudie zur Dimensionierung eines „Funnel and gate“-Systems mit sequentiell angeordnetem  $\text{Fe}^0$ - und Aktivkohlereaktor als Vorstufe für dessen Anwendung an einem Industriestandort durchgeführt, an dem das Grundwasser mit einem Gemisch aus chlorierten und bromierten Kohlenwasserstoffen, Benzol und Chromat belastet ist.



**Tabelle 1-1:** Bisher untersuchte Kombinationen reduktiver Fe<sup>0</sup>-Reaktorstufen mit nachgeschalteten oxidativen bzw. sorptiven Reaktorstufen zur In-situ-Sanierung von Grundwasserkontaminationen.

<b>Laborversuche</b>			
<b>Schadstoffe</b>	<b>Reaktorsequenz</b>	<b>Versuchstyp</b>	<b>Referenzen</b>
cis-1,2-DCE, VC, T	Fe <sup>0</sup> → aerober Bioabbau mit O <sub>2</sub>	Batch	SCHÄFER & BOUWER (2000)
TCE, MCB	Fe <sup>0</sup> → Aktivkohle	Säule	KÖBER et al. (2001b)
TCE, MCB	Fe <sup>0</sup> → aerober Bioabbau mit O <sub>2</sub>	Säule	KÖBER et al. (2001a)
PCE, TCE, B, T, X, Arsenat, Zink	Fe <sup>0</sup> → aerober Bioabbau mit H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Fe <sup>0</sup> → anaerober Bioabbau mit Nitrat, Fe(III) oder Sulfat	Säule	DRIES et al. (2002), DRIES et al. (2003)
PCE, TCE, DCM, 1,1-DCA, B, T, Arsenat, Zink	Fe <sup>0</sup> → anaerober Bioabbau mit Lactat Fe <sup>0</sup> + anaerober Bioabbau mit Lactat → Aktivkohle	Säule	VAN EEKERT et al. (2003)
NB	Fe <sup>0</sup> → aerober Bioabbau mit O <sub>2</sub>	Säule	BELL et al. (2003)
<b>Pilotversuche an kontaminierten Standorten</b>			
<b>Schadstoffe</b>	<b>Reaktorsequenz</b>	<b>Standort</b>	<b>Referenzen</b>
PCE, CT, T	Fe <sup>0</sup> → aerober Bioabbau mit O <sub>2</sub>	Borden	FROUD et al. (1997), FIORENZA et al. (2000)
cis-1,2-DCE, 1,1-DCE, VC, B, T, E, X	Fe <sup>0</sup> → aerober Bioabbau mit O <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	Alameda Point	MORKIN et al. (2000), FIORENZA et al. (2000)
TCE, MCB, B, 1,2-DCB, 1,4-DCB, Chlortoluol	Fe <sup>0</sup> → Aktivkohle Fe <sup>0</sup> → Aktivkohle → aerober Bioabbau mit O <sub>2</sub>	Bitterfeld	SCHÄFER et al. (2002), WEIß et al. (2002)
Verwendete Abkürzungen: PCE: Tetrachlorethen; TCE: Trichlorethen; DCE: Dichlorethen; VC: Vinylchlorid; DCA: Dichlorethan; CT: Tetrachlormethan; DCM: Dichlormethan; DCB: Dichlorbenzol; MCB: Monochlorbenzol; B: Benzol; T: Toluol; E: Ethylbenzol; X: Xylol; NB: Nitrobenzol			

Im Zuge dieser Untersuchungen wurde auch die Abbaubarkeit von Dibromchlormethan (DBCM) und Bromdichlormethan (BDCM) durch Fe<sup>0</sup> näher untersucht. Diese Substanzen entstehen zusammen mit anderen Trihalomethanen (THM) als Nebenprodukte bei der Wasserdesinfektion und treten daher weit verbreitet auf (SYMONS et al. 1981). GUASP & WEI (2003) konnten in Säulenversuchen mit einem Gemisch aus Sand und palladisiertem Fe<sup>0</sup> die reduktive Dehalogenierung von DBCM und BDCM nachweisen. Allerdings waren diese Untersuchungen auf die Optimierung eines Filters für die Trinkwasseraufbereitung ausgerichtet, und unbehandeltes Fe<sup>0</sup> wird beim Bau reaktiver Wände palladisiertem Eisen aus Kostengründen vorgezogen, aber auch, weil Palladiumkatalysatoren durch Sulfidfällung in ihrer Wirksamkeit eingeschränkt werden können (z. B. MUNAKATA et al. (2002)). Daher wurde die Abbaukinetik bromierter Methane durch nicht palladiertes Fe<sup>0</sup> als Teil der am o. g. Standort vorliegenden komplexen Mischkontamination in einem Säulenversuch mit Standortgrund-

wasser untersucht. Die untersuchten Fragestellungen zum Themenkomplex „Kombinationsreaktionswände“ lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- Wie verhält sich die Abbaukinetik von BDCM und DBCM durch  $\text{Fe}^0$  im Vergleich zur Abbaukinetik von TCM, und können bromierte Methane auch als Teil einer Mischkontamination abgereinigt werden?
- Kann das Konzept der kombinierten Reaktionswand mit  $\text{Fe}^0$ - und Aktivkohlereaktor erfolgreich an einem Standort angewandt werden, an dem eine komplexe Mischkontamination aus CKW, bromierten Methanen, Benzol und Chromat vorliegt?
- Welche Schadstoffe limitieren für den genannten Standort die Dimensionierung von  $\text{Fe}^0$ - und Aktivkohlereaktor?

### 1.2.2. Reaktionen im Abstrom von Reaktionswänden

Trotz der erwiesenen Leistungsfähigkeit der Reaktionswandtechnologie können Schadstoffe im Abstrom von Reaktionswänden auftreten, wenn (1) die Reinigungsleistung des reaktiven Materials aufgrund von nachlassender Reaktivität, der Ausbildung präferentieller Fließwege oder unzureichender Dimensionierung nicht ausreicht (z. B. MORKIN et al. (2000)), (2) Kontaminanten, die durch das reaktive Material nicht oder nur sehr langsam abbaubar sind, im anströmenden Grundwasser enthalten sind oder in der Reaktionswand gebildet werden (z. B. KLENS et al. (2002)), (3) aufgrund einer partiellen Um-, Über- oder Unterströmung der Reaktionswand nicht die gesamte Schadstofffahne erfasst wird (z. B. GAVASKAR et al. (1998)) oder (4) Schadstoffe von der Aquifermatrix desorbieren (z. B. EBERT et al. (2003)). Eine Option zur Behandlung derartiger Schadstoffkonzentrationen ist die gezielte Ausnutzung des Schadstoffabbaus und -rückhalts im Abstrom einer Reaktionswand.

Unter den natürlichen Abbau- und Rückhalteprozessen in Aquiferen kommt dem mikrobiell katalysierten Schadstoffabbau besondere Bedeutung zu, da dieser in der Regel um Größenordnungen schneller voranschreitet als natürliche abiotische Abbauprozesse (VOGEL et al. 1987). Dabei werden höher chlorierte CKW bevorzugt reduktiv abgebaut, während BTEX-Aromaten und niedrig chlorierte CKW bevorzugt oxidativ abgebaut werden (z. B. NORRIS et al. (1994), HOLLIGER et al. (1997), EL FANTROUSSI et al. (1998), VAN AGTEREN et al. (1998), WIEDEMEIER et al. (1998), WIEDEMEIER et al. (1999), AZADPOUR-KEELEY et al. (1999), MIDDELDRP et al. (1999), AFCEE (2004)). Nach VIDUMSKY (2003) kann eine  $\text{Fe}^0$ -Reaktionswand einen solchen mikrobiellen Schadstoffabbau im abstromigen Aquifer auf verschiedene Weise beeinflussen. Dazu zählen die Schaffung eines geochemischen Milieus, das einen mikrobiellen Schadstoffabbau begünstigt, die Verringerung der Fracht an Schadstoffen sowie Stoffen, die einen mikrobiellen Schadstoffabbau behindern könnten, sowie die Änderung der Zusammensetzung eines Schadstoffgemisches, die u. a. zur Umwandlung von mikrobiell schlecht abbaubaren Kontaminanten zu leichter biologisch abbaubaren Substan-

zen führen kann. Allerdings wird ein möglicher mikrobieller Schadstoffabbau im Abstrom einer Reaktionswand – genau wie alle weiteren mikrobiell katalysierten und abiotischen Reaktionen – durch das herrschende geochemische Milieu beeinflusst. Dieses wird sowohl durch das Redox- als auch das pH-Milieu bestimmt, das sich durch die Interaktion zwischen dem aus der Reaktionswand austretenden Grundwasser und dem Aquifersediment einstellt. Bei Verwendung von  $\text{Fe}^0$  als reaktivem Material kann das aus der Reaktionswand austretende Grundwasser einen hohen pH-Wert ( $>9$ ) aufweisen, der durch die anaerobe Korrosion des  $\text{Fe}^0$  verursacht wird (z. B. ORTH & GILLHAM (1996)). Auch der Einsatz von „Oxygen Release Compound“ (ORC<sup>®</sup>) (KOENIGSBERG et al. 2000) in Reaktionswänden zur Freisetzung von Sauerstoff im Grundwasser führt durch die Lösung von Magnesiumhydroxiden zu einem pH-Wert-Anstieg (KÖBER et al. 2001a). Ein erhöhter pH-Wert wirkt sich potentiell negativ auf die mikrobielle Aktivität aus, da die meisten schadstoffabbauenden Mikroorganismen im ungefähr neutralen pH-Bereich optimales Wachstum zeigen (VAN AGTEREN et al. 1998). Ein negativer Einfluss erhöhter pH-Werte auf einen mikrobiell katalysierten Schadstoffabbau kann zwar durch das Einbringen von Protonendonatoren (z. B.  $\text{CO}_2$ , MORKIN et al. (2000)) im Abstrom der Reaktionswand kompensiert werden, ein solches Vorgehen ist aber mit zusätzlichem finanziellem Aufwand verbunden und nicht an jedem Standort praktikabel.

Aus diesem Grund ist im Abstrom von  $\text{Fe}^0$  oder ORC<sup>®</sup> enthaltenden Reaktionswänden einerseits eine Beeinflussung des Redoxmilieus, die entweder einen oxidativen oder einen reduktiven mikrobiellen Schadstoffabbau begünstigt, und andererseits ein erhöhter pH-Wert zu erwarten, der einen mikrobiellen Schadstoffabbau behindern kann. Diese konkurrierenden Einflüsse werden wesentlich durch die Fähigkeit des Sediments beeinflusst, den Eintrag von Basen sowie von Reduktions- oder Oxidationsmitteln zu puffern. Redoxmilieu und pH-Wert steuern neben der mikrobiellen Aktivität auch weitere Reaktionen im Aquifer wie z. B. die Lösung und Fällung von Mineralen (STUMM & MORGAN 1996). Für eine Prognose von Veränderungen der Grundwasserzusammensetzung, die im Abstrom von Reaktionswänden auftreten, sind daher Kenntnisse der Interaktionen zwischen dem aus der Reaktionswand austretenden Grundwasser und dem Aquifermaterial nötig.

Trotz ihrer potentiellen Auswirkungen auf die Grundwasserzusammensetzung im Aquifer wurden die Interaktionen zwischen dem aus Reaktionswänden ausströmenden Grundwasser und dem Aquifermaterial im Abstrom reaktiver Wände bisher nur wenig untersucht. So wurden zwischen Reaktionswand und weiter abstromwärts gelegenen Grundwassermessstellen Änderungen der Grundwasserzusammensetzung (u. a. sinkende pH-Werte, ansteigende  $E_H$ -Werte und Konzentrationen gelöster Inhaltsstoffe, z. B. POWELL et al. (1998), GAVASKAR et al. (1998), REETER et al. (1999), EBERT et al. (2003)) beobachtet, die durch nicht näher spezifizierte Pufferprozesse oder die Vermischung von unbehandeltem und behandeltem Grundwasser erklärt wurden (z. B. GAVASKAR et al. (1998)). Untersuchungen zur Redox- und

pH-Wertpufferung durch Aquifermaterial wurden im Zusammenhang mit Reaktionswänden bisher nur zu einzelnen Fragestellungen durchgeführt. Dazu zählen die Pufferung erhöhter pH-Werte durch Aquifermaterial, das mit  $\text{Fe}^0$  vermischt wurde (POWELL & PULS 1997), oder die Nachbildung von Redox- und pH-Wertpufferung durch den Aquifer im Abstrom einer  $\text{Fe}^0$ -Reaktionswand im Zuge einer reaktiven Transportmodellierung (MAYER et al. 2001). Die Pufferung erhöhter pH-Werte im Abstrom von Kombinationsreaktoren ( $\text{Fe}^0/\text{ORC}^{\text{®}}$  und  $\text{Fe}^0/\text{Aktivkohle}$ ) wurde erstmals von KÖBER et al. (2002) beschrieben.

Auch das Potential für einen mikrobiellen Schadstoffabbau im Abstrom reaktiver Wände wurde bislang nur wenig untersucht. Ein mikrobiell katalysierter Schadstoffabbau im Abstrom von  $\text{Fe}^0$ -Reaktionswänden wurde von HOCKING et al. (2001) und VIDUMSKY & LANDIS (2001) als möglicher zusätzlicher Abbauprozess in die Dimensionierung von Reaktionswänden einbezogen. KLENS et al. (2002) beobachteten im Abstrom einer  $\text{Fe}^0$ -Reaktionswand einen mikrobiell katalysierten Abbau von VC, das aufgrund zu kurzer Aufenthaltszeiten im  $\text{Fe}^0$ -Reaktor nicht vollständig abgebaut wurde. VIDUMSKY (2003) konnte in Batchversuchen ein Potential für einen Abbau chlorierter Ethene und Ethane an Standorten reaktiver Wände nachweisen, und ROSENTHAL et al. (2004) schlugen den Einsatz einer dünnen  $\text{Fe}^0$ -Reaktionswand vor, um ein reduzierendes Redoxmilieu und Elektronen für einen mikrobiell katalysierten, reduktiv dechlorierenden Schadstoffabbau im Aquifer bereitzustellen. Trotz der genannten Arbeiten auf diesem Sektor bestand noch ein erheblicher Forschungsbedarf bezüglich der pH-Wertpufferung und ihrer Interaktion mit mikrobiellen Abbauprozessen im Abstrom reaktiver Wände, die in der vorliegenden Arbeit näher untersucht wurden. Die Untersuchungen sollten zeigen, ob die Kombination reaktiver Wände mit der Nutzung eines natürlichen Schadstoffabbaupotentials im Abstrom der Reaktionswand trotz der potentiellen Inhibierung durch erhöhte pH-Werte zu einer verbesserten Abbauleistung durch das Gesamtsystem Reaktionswand/Aquifer führt. Dabei wurden im Einzelnen folgende Fragestellungen untersucht:

- Wie breiten sich erhöhte pH-Werte im Abstrom reaktiver  $\text{Fe}^0$ - und  $\text{ORC}^{\text{®}}$ -Wände räumlich und zeitlich aus?
- Wie beeinflussen das pH- und Redoxmilieu im Abstrom einer  $\text{Fe}^0$ -Reaktionswand das Potential für natürliche Abbau- und Rückhalteprozesse im abstromigen Aquifer?
- Ist es möglich, einen mikrobiell katalysierten Schadstoffabbau im Abstrom einer reaktiven Wand zu etablieren?

### 1.3. Gliederung der Arbeit

Die beschriebenen Fragestellungen wurden anhand von insgesamt vier Laborsäulenversuchen untersucht. Die Ergebnisse dieser Versuche werden in den folgenden Kapiteln in Manuskripten dargestellt, die bei nationalen und internationalen Fachzeitschriften zur Veröffentlichung eingereicht wurden.

Der Abbau bromierter Methane und der Einfluss erhöhter Salzgehalte auf die Abbauleistung reaktiver Wände, die Untersuchungen zur prinzipiellen Anwendbarkeit einer Fe<sup>0</sup>-/Aktivkohle-Reaktorkombination zur Behandlung einer komplexen Mischkontamination und die dafür erforderliche Reaktordimensionierung wurden in einem Laborsäulenversuch untersucht, dessen Ergebnisse in Kapitel 2 („*Remediation of ground water containing chlorinated and brominated hydrocarbons, benzene and chromate by sequential treatment using ZVI and GAC*“) dargestellt sind. Das Manuskript ist zur Veröffentlichung bei der Fachzeitschrift *Environmental Geology* eingereicht.

Die Ausbreitung erhöhter pH-Werte im Abstrom der Reaktorkombinationen Fe<sup>0</sup>/Aktivkohle und Fe<sup>0</sup>/ORC<sup>®</sup> sowie die Frage, welche Mechanismen die beobachtete pH-Wertpufferung beeinflussten, wurde in zwei Laborsäulenversuchen untersucht, deren Ergebnisse in Kapitel 3 („*pH-Wertpufferung im Abstrom von Reaktionswänden*“) dargestellt sind. Das Manuskript ist zur Veröffentlichung bei der Fachzeitschrift *Grundwasser* eingereicht.

Der Einfluss des pH- und Redoxmilieus im Abstrom eines Fe<sup>0</sup>-Reaktors auf das Potential für einen mikrobiell katalysierten Schadstoffabbau wurde ebenfalls in einem Laborsäulenversuch untersucht, wobei der Schwerpunkt auf dem Einfluss des pH-Wertes auf die Aktivität schadstoffabbauender Mikroorganismen lag. Ergebnisse dieser Studie sind in Kapitel 4 („*CKW-Abbaupotential im Abstrom von Fe<sup>0</sup>-Reaktionswänden*“) dargestellt. Das Manuskript ist bei der Fachzeitschrift *Grundwasser* zur Veröffentlichung eingereicht.

Abschließend werden die Versuchsergebnisse in einem separaten Kapitel zusammengefasst und die Schlussfolgerungen dargestellt, die sich aus diesen Versuchsergebnissen ziehen lassen. Am Ende der vorliegenden Arbeit werden alle verwendeten Literaturquellen gemeinsam angegeben, um Duplizitäten zu vermeiden.

## 2. Remediation of ground water containing chlorinated and brominated hydrocarbons, benzene and chromate by sequential treatment using ZVI and GAC

Volkmar Plagentz, Markus Ebert, Andreas Dahmke

V. Plagentz, Dr. M. Ebert, Prof. Dr. A. Dahmke

Institut für Geowissenschaften, Christian-Albrechts-Universität Kiel, Ludewig-Meyn-Strasse 10,  
24118 Kiel, Germany

Tel.: 0431-880-4609

Fax: 0431-880-7606

E-mail: [me@gpi.uni-kiel.de](mailto:me@gpi.uni-kiel.de)

### 2.1. Abstract

A laboratory experiment with two sequenced columns was performed as a preliminary study for the installation of a permeable reactive barrier (PRB) at a site where a mixed ground water contamination exists. The first column contained granular zero valent iron (ZVI), the second column was filled with granular activated carbon (GAC). Trichloromethane (TCM, 930 µg/l) and chlorobenzene (MCB, 260 µg/l) were added to the ground water from the site as the main contaminants. Smaller amounts (<60 µg/l) of benzene, 1,2-dichloroethane (1,2-DCA), 1,1,2-trichloroethane (1,1,2-TCA), 1,1-dichloroethene (1,1-DCE), trichloroethene (TCE), tetrachloroethene (PCE), 1,2-dichloropropane (1,2-DCP), bromodichloromethane (BDCM), dibromochloromethane (DBCM), tribromomethane (TBM), vinyl chloride (VC) and chromate were also added to the water to simulate the complex contamination pattern at the site of interest. PCE, TCE, 1,1-DCE, DBCM, BDCM, TBM, MCB and chromate were remediated in contact with ZVI, while the remaining contaminants showed incomplete degradation. A fraction of 8-16.5% TCM was converted to dichloromethane (DCM). Remaining contaminant concentrations were efficiently sorbed by the GAC until breakthrough of DCM was observed after 1230 exchanged pore volumes in the GAC. The results show that the complex mixture of contaminants can be remediated by a sequenced PRB consisting of ZVI and GAC and that DCM sorption capacity is the critical parameter for the dimensions of the GAC reactor.

**Key words:** sequenced permeable reactive barriers; zero valent iron; granular activated carbon; halogenated hydrocarbons; benzene; chromate

### 2.2. Introduction and objective

Remediation of chlorinated ethenes, ethanes and methanes by ZVI is a well-known process which is now increasingly used for ground water clean-up with permeable reactive barriers (PRB). In some places, a mixture of these compounds with other contaminants is found which cannot be degraded through contact with ZVI, e.g. benzene, toluene, ethylbenzene

and xylene (BTEX) compounds or chlorinated aromatic hydrocarbons such as chlorobenzene (MCB). It has already been demonstrated in several studies that in such cases, ZVI can be combined with other reactive media in a sequenced barrier to successfully remediate the mixed contamination. Examples of such studies include the combination of ZVI with granular activated carbon (GAC) (KÖBER et al. 2001b) for the sorption of compounds which show incomplete or no degradation by ZVI. Further, combinations of ZVI with bioreactive zones have also been demonstrated. The bioreactive zones were created through amendment with microorganisms and nutrients (DRIES et al. 2003) or by addition of oxygen through sparging of oxygen (MORKIN et al. 2000) or through the use of a mixture of ORC<sup>®</sup> ("Oxygen Release Compound") and quartz sand as a reactive barrier material (KÖBER et al. 2001a). ORC<sup>®</sup> is a mixture of MgO<sub>2</sub> and MgO which has been amended with phosphate to ensure slow release of oxygen in contact with water (KOENIGSBERG et al. 2000). Due to the complex reactions between ground water and reactive media, several authors (e.g. GAVASKAR et al. (2000), CAREY et al. (2002)) recommend that laboratory column tests have to be performed for dimensioning purposes prior to the installation of a PRB. Although dimensioning experiments have been performed for ZVI PRB for a number of sites, there has been only a comparatively small number of publications reporting data from preliminary studies of sequenced PRB for the remediation of mixed contaminations (e.g. KÖBER et al. (2001b), KÖBER et al. (2001a), SCHÄFER et al. (2002), DRIES et al. (2003)), and data from these studies cannot easily be generalized to predict the prospects for the degradation of other contaminant mixtures by similar remediation approaches.

The present work was performed as a preliminary dimensioning study for the possible installation of a PRB for the remediation of a mixed contamination at a chemical industry site. The contaminants which are found at the site include chromate, aromatic hydrocarbons (benzene and MCB), and a wide range of chlorinated and brominated aliphatic hydrocarbons, including TCM, 1,2-DCA, 1,1,2-DCA, 1,1-DCE, TCE, PCE, 1,2-DCP, BDCM, DBCM, TBM and VC. The highest concentration of these compounds was found for TCM. It has already been demonstrated that PCE, TCE, 1,1-DCE, VC, TCM, TBM, 1,1,2-TCA and 1,2-DCP can be degraded through contact with ZVI (e.g. POWELL et al. (1998), GAVASKAR et al. (2000) and references therein), and that the degradation of halogenated hydrocarbons can in most cases be adequately described by pseudo first order kinetics. Nevertheless, according to GAVASKAR et al. (2000), the time scales required for remediation of individual compounds may differ by about three orders of magnitude, with half-lives ranging from 2.5 min for TBM to 2240 min for 1,1-DCE. In addition to halogenated compounds, Cr(VI) contaminations in ground water can be remediated by ZVI through the reduction of Cr(VI) to Cr(III) and its subsequent precipitation (e.g. BLOWES et al. (2000), SCHLICKER et al. (2000)). Not all halogenated hydrocarbons can be remediated by ZVI; for example, TCM is known to be dechlorinated to DCM through

contact with ZVI. DCM is a compound which is recalcitrant to further degradation by ZVI (e.g. GILLHAM & O'HANNESIN (1994), MATHESON & TRATNYEK (1994)). Similarly, 1,2-DCA is apparently not degraded by ZVI (POWELL et al. 1998), and reduced aromatic hydrocarbons like benzene and MCB are not likely to be degraded through contact with ZVI. To our knowledge, kinetic data have only been published on the degradation of BDCM and DBCM through contact with a mixture of palladized iron and sand (GUASP & WEI 2003), and thus it was not clear which residence times would be required for the degradation of these compounds by ZVI alone. We anticipated that ZVI alone would not be sufficient to remediate the complex contaminant mixture, and thus a sequenced barrier concept was tested in a laboratory experiment using two sequenced columns. One column contained ZVI and the other granular activated carbon (GAC), which served to absorb those compounds which showed no or incomplete degradation through contact with ZVI. The first aim of the experiment was to investigate whether the complex mixed contamination can be treated by a sequenced PRB. The second aim was to determine the residence time needed in the ZVI column for reductive dehalogenation of degradable compounds and the sorption capacity of the GAC for contaminants which are not or are only partially degradable by ZVI. Additionally, a variety of geochemical parameters was monitored during the experiment to better understand the sequenced system and to recognize possible problems arising from the reactions between ZVI and site ground water and the subsequent effect these reactions could have on the GAC.

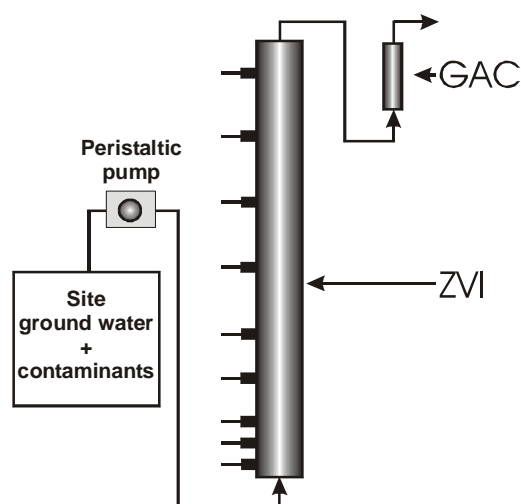
### **2.3. Material and methods**

#### **2.3.1. Experimental**

A laboratory experiment was conducted with two sequenced columns (Figure 2-1). The first column (HDPE, L: 112 cm, Ø:10 cm) contained cast iron (Gotthart Maier FG 300-2000 1X, grain size 0.3-2 mm), while the second column (Plexiglas<sup>®</sup>, L:15 cm, Ø: 4 cm) was filled with GAC (Chemviron Carbon TL 830). Both columns contained a layer of quartz grains (10 cm in the column containing ZVI, 3.5 cm in the column containing GAC) at the bottom to ensure one-dimensional flow conditions in the reactive media. The columns were filled with water in increments of a few centimetres, after which either ZVI or GAC was added. In this way, they remained saturated with water throughout the process, thus preventing inclusion of air bubbles into the system. Porosities in the reactive media were determined gravimetrically from the amount of water which was filled into the reactive section (4.47 l in the column containing ZVI, 0.11 l in the column containing GAC, leading to total porosities of 0.56 and 0.76, respectively). The porosities thus determined are total porosities, which result in conservative estimates of exchanged pore volumes and residence times in the reactive media as compared to effective pore volumes which are lower. Samples were taken from the inflow and outflow of



the two columns. Additionally, samples were removed from the pore water of the column containing ZVI through nine sampling ports fitted with stainless steel canulas. The sequenced columns were percolated with site ground water through viton tubing using a peristaltic pump.



**Figure 2-1:** Experiment setup.

Water from the contaminated site was filled into plastic canisters (30 l) on site and shipped to the laboratory, where it was stored under cool and dark conditions until it was used for the experiment. Analyses of the water showed that it had a considerable salt content (TDS approx. 8 g/l, Table 2-1) resulting mainly from high  $\text{Na}^+$  and  $\text{Cl}^-$  concentrations. As contaminant concentrations found in the stored site water were lower than observed in the field, the water was then spiked with well-defined contaminant concentrations. For use in the experiment, site ground water was transferred in 30 l batches into collapsible Tedlar bags which had proved during previous experiments to be sufficiently gas tight to prevent volatilization of volatile organic compounds. The water was subsequently spiked with adequate amounts of stock solutions to reach the desired contaminant concentration. For this purpose, separate stock solutions were prepared for each contaminant by adding an excess amount of the pure compound to a 50 ml vial which had been filled with deionized water and mixing on a magnetic stirrer for several hours. For chromate, a stock solution of 186,8 mg/l  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  was prepared. Subsequently, the individual stock solutions were added to the Tedlar bag in appropriate amounts to reach the desired concentration. The dilution effect due to the addition of the stock solutions to the site water (in total ca. 50 ml of stock solutions added to 30 l of site water) was considered as negligible. TCM (approx. 930  $\mu\text{g/l}$ ) and MCB (approx. 260  $\mu\text{g/l}$ ) were added at the highest concentration levels, while benzene, 1,2-DCA, 1,1,2-TCA, 1,1-DCE, TCE, PCE, 1,2-DCP, BDCM, DBCM, TBM, VC, and chromate were added in smaller

amounts (<60 µg/l, Table 2-1). BDCM was first added to the influent solution after 40 d running time.

The system was run at 20±3°C for 26 d at an average flow rate of 1.9 ml/min, then for 38 d at 3.0 ml/min, resulting in a total of 53 exchanged pore volumes (PV) in the column containing ZVI and of 2165 PV in the column containing GAC. In order to facilitate the establishment of sulfate-reducing bacteria often found in field applications of ZVI PRBs, the system was inoculated with sulfate-reducing bacteria after a running time of 7 d. For the inoculation, a syringe and a steel canula were used to remove ca. 100 ml of pore water from another column experiment where active sulfate reduction had been consistently observed. The water was subsequently injected into the influent of the column system.

**Table 2-1:** Composition of the influent solution (site ground water spiked with contaminants).

Parameter	Unit	Mean value	+/-	Minimum	Maximum
pH		7.49	0.23	7.18	7.82
Na	[mg/l]	2750	170	2540	2950
K	[mg/l]	71.1	3.1	67.7	75.8
Ca	[mg/l]	145	16	126	164
Mg	[mg/l]	184	21	163	213
Fe	[mg/l]	< 0.25	--	< 0.25	< 0.25
Mn	[mg/l]	0.14	0.222	< 0.25	0.488
Cr	[µg/l]	24.6	18.4	7.4	53.2
Si	[mg/l]	2.29	0.64	1.72	3.13
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	[mg/l]	< 0.025	--	< 0.025	< 0.025
Alkalinity	[mg/l HCO <sub>3</sub> ]	470	11	460	490
Cl <sup>-</sup>	[mg/l]	3930	310	3500	4390
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	[mg/l]	620	60	564	711
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	[mg/l]	26.8	22.6	14.8	72.8
Br <sup>-</sup>	[mg/l]	15.4	0.6	14.4	16
TCM	[µg/l]	929	137	715	1100
BDCM	[µg/l]	55.2	12.8	37.6	74
DBCM	[µg/l]	14.2	12.4	1.1	28.9
TBM	[µg/l]	24.7	13	13.6	48.2
1,2-DCA	[µg/l]	38.3	10.4	26.1	53.8
PCE	[µg/l]	18.8	2.6	14.9	22.8
TCE	[µg/l]	39.9	9.2	30.2	56.5
1,1-DCE	[µg/l]	26.2	7.7	17.7	37.3
VC	[µg/l]	21.1	1.6	18.3	22.8
1,1,2-TCA	[µg/l]	9.12	4.29	5.48	15.3
1,2-DCP	[µg/l]	25.1	14.9	< 1.5	41.4
Benzene	[µg/l]	20.8	4.9	15.2	28.9
MCB	[µg/l]	260	149	158	559

During the first phase of the experiment, samples were taken after approximately two weeks (Table 2-2). After the flow rate had been increased (>26 d running time), samples were taken about weekly. When DCM breakthrough was observed after 57 d, additional samples from the inflow and outflow of the GAC column were taken to improve the characterization of the DCM breakthrough.

**Table 2-2:** Sampling schedule for the columns containing ZVI and GAC.

Running time [d]	15	29	40	47	54	57	61
Exchanged pore volumes ZVI	10	19	30	38	44	46	50
Exchanged pore volumes GAC	392	781	1230	1546	1791	1901	2042
Samples ZVI	x	x	x	x	x		x
Samples GAC	x	x	x	x	x	x	x

Samples for anion, cation and organic compound analysis were filtered through 0.2 µm cellulose acetate filters, and samples for cation analysis (with the exception of  $\text{NH}_4^+$ ) were acidified with  $\text{HNO}_3$  (65%, s.p.). For organic compound analysis and for analysis of dissolved  $\text{H}_2$ , 5 ml of the sample were transferred into glass headspace vials and sealed gas-tight with Teflon-lined caps. Triplicate samples were taken for quantification of organic compounds, and results for these compounds, presented in the following text, represent the mean concentration of the three measurements. All samples were stored under cool and dark conditions until they were analysed.

### 2.3.2. Analytical

Immediately after the samples were taken, pH was measured using a glass combination electrode. The alkalinity of the samples was determined by titration with HCl to pH 4.3. Concentrations of dissolved hydrocarbons were determined by GC headspace analysis on a HP 6890+ gas chromatograph, which was equipped with a headspace autosampler and a combination of flame ionisation detector and electron collision detector (FID/ECD). Concentrations of dissolved  $\text{H}_2$  were determined using an HP Micro GC, which was equipped with a thermal conductivity detector. Total dissolved concentrations of Ca, Mg, Fe, Mn, Na, K and Si were determined using ICP-AES analysis (VARIAN VISTA AX). Due to high background Na concentrations, measurements were performed in 10-fold diluted solutions. Ammonium concentrations were determined by photometric analysis (ZEISS PM2DL). Concentrations of  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  were determined by ion chromatography (Dionex DX 500). Due to the elevated concentrations of  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$ , measurements were performed in 100-fold diluted samples for  $\text{Cl}^-$  and in 10-fold diluted solutions for the other anions. Concentrations of total inorganic carbon (TIC) were calculated with sample data on alkalinity, anion and cation con-

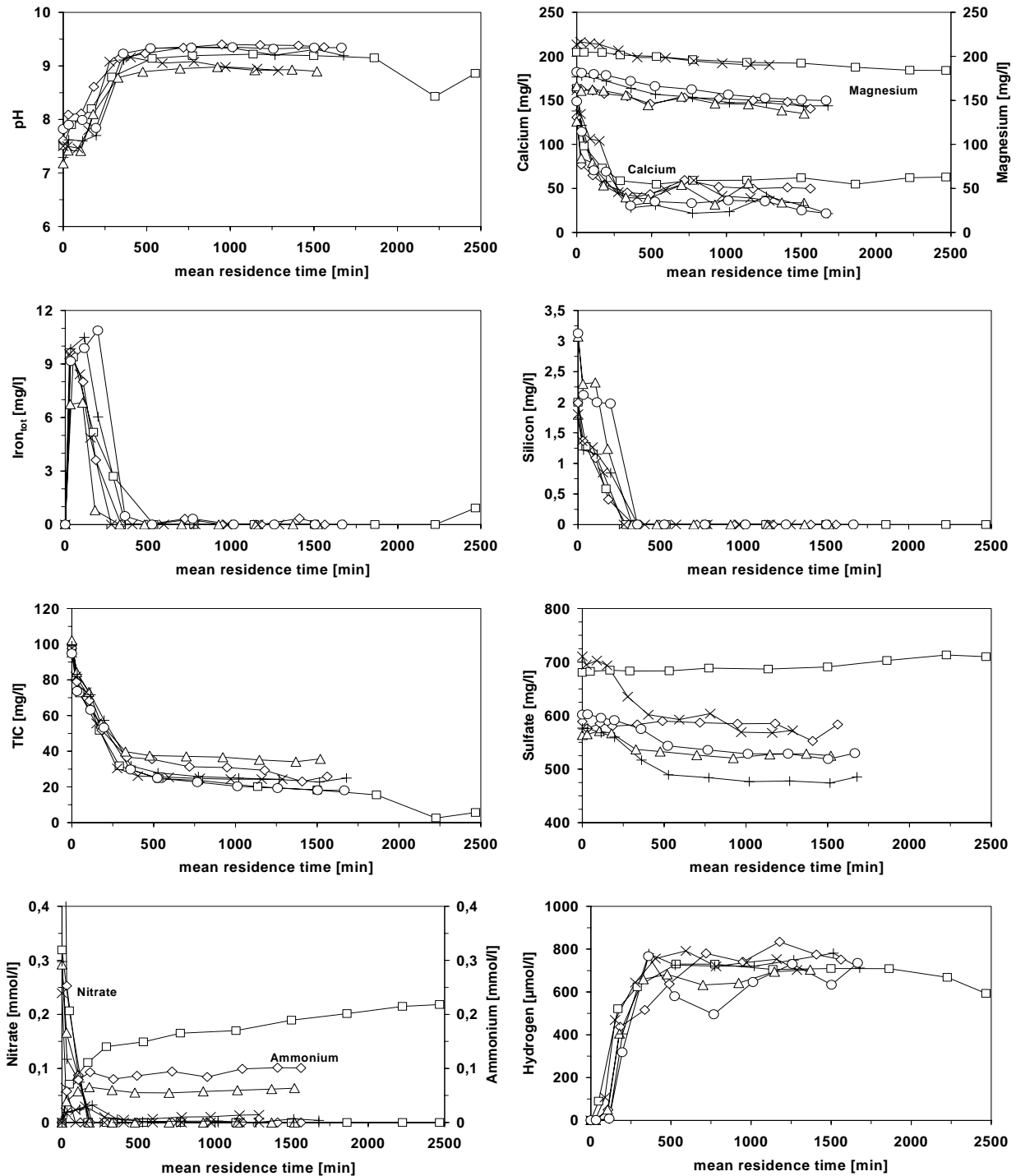
centrations by geochemical equilibrium calculations using PHREEQC (PARKHURST & APPELO 1999). Cr concentrations were determined by ICP-MS analysis (Agilent 7500 ORS ICP-MS).

## **2.4. Results and discussion**

### **2.4.1. pH and concentrations of inorganic water constituents**

Due to anaerobic corrosion of ZVI, pH values increased in the column containing ZVI from 7.2-7.8 in the column inflow to 8.9-9.4 in the outflow over the course of the experiment (Figure 2-2). With increasing running time in the experiment, a zone of relatively stable pH level developed near the column inflow, probably due to passivation of ZVI. Elevated concentrations of dissolved  $H_2$  up to approx. 800  $\mu\text{mol/l}$  indicated that a strongly reducing environment developed in the column containing ZVI. Concentrations of Ca and Mg decreased by 2.0-3.2 mM and 0.85-1.35 mM, respectively, through contact with ZVI. Together with the decrease in TIC (by 5.5-7.6 mM), this indicates that carbonates precipitated in the ZVI due to the increased pH. As the decrease in TIC exceeded that of the total Ca and Mg (approx. 2 mM) concentrations, carbonate containing  $Fe^{2+}$ , e.g. siderite, most likely contributed to carbonate precipitation. Precipitation of iron carbonates and of iron (hydr)oxides provides a possible explanation why elevated concentrations of dissolved iron (up to 10.8 mg/l) were found only in small areas near the column inflow where pH had not reached the high values which were observed after longer residence times with ZVI. Si (1.7-3.1 mg/l) was completely removed from the solution through contact with ZVI, most probably due to the formation of surface complexes at the particle-water interface (e.g. DAVIS et al. (2002)). Initially, sulfate concentrations remained stable in contact with ZVI. In contrast, after 40 d and during later sampling events, a significant decrease of sulfate concentrations by max. 140 mg/l through contact with ZVI was observed. This is a strong indicator that the sulfate-reducing bacteria which were added to the system after a running time of 7 d established themselves, resulting in the partial reduction of dissolved sulfate. Nitrate (14-72 mg/l) was completely removed from the solution in contact with ZVI throughout the experiment. Initially, the greatest part of the nitrate concentration decrease (max. 68 % after 15 d) was balanced out by the production of dissolved ammonium. During later sampling events, smaller amounts (e.g. 8 mole% after 61 d) of the decrease of nitrate concentration were balanced by ammonium production. This indicates a change of the reduction mechanism for nitrate from the abiotic reduction of nitrate by  $Fe^0$ , which leads to stoichiometric production of ammonium (TILL et al. 1998), to the microbial reduction of nitrate to  $N_2$  or  $N_2O$  by autotrophic bacteria. Consequently, nitrate reducing and sulfate reducing bacteria appeared to have established themselves by the end of the experiment, reflecting the microbial processes which are also expected for a field application. In contact with the GAC, changes of pH and concentrations of inorganic compounds were in

general minor, with the most notable changes being a pH decrease of max. 0.3 units and a decrease of dissolved  $H_2$  concentrations of max. 260  $\mu\text{mol/l}$  (results not shown).



**Figure 2-2:** pH profiles and concentration profiles of Ca, Mg, Fe, Si, TIC, sulfate, nitrate, ammonium, and dissolved hydrogen in the column containing ZVI during the sampling events after 15 d (-□-), 29 d (-◇-), 40 d (-△-), 47 d (-×-), 54 d (-+-) and 61 d (-○-) running time. Note limited concentration scale range for sulfate.

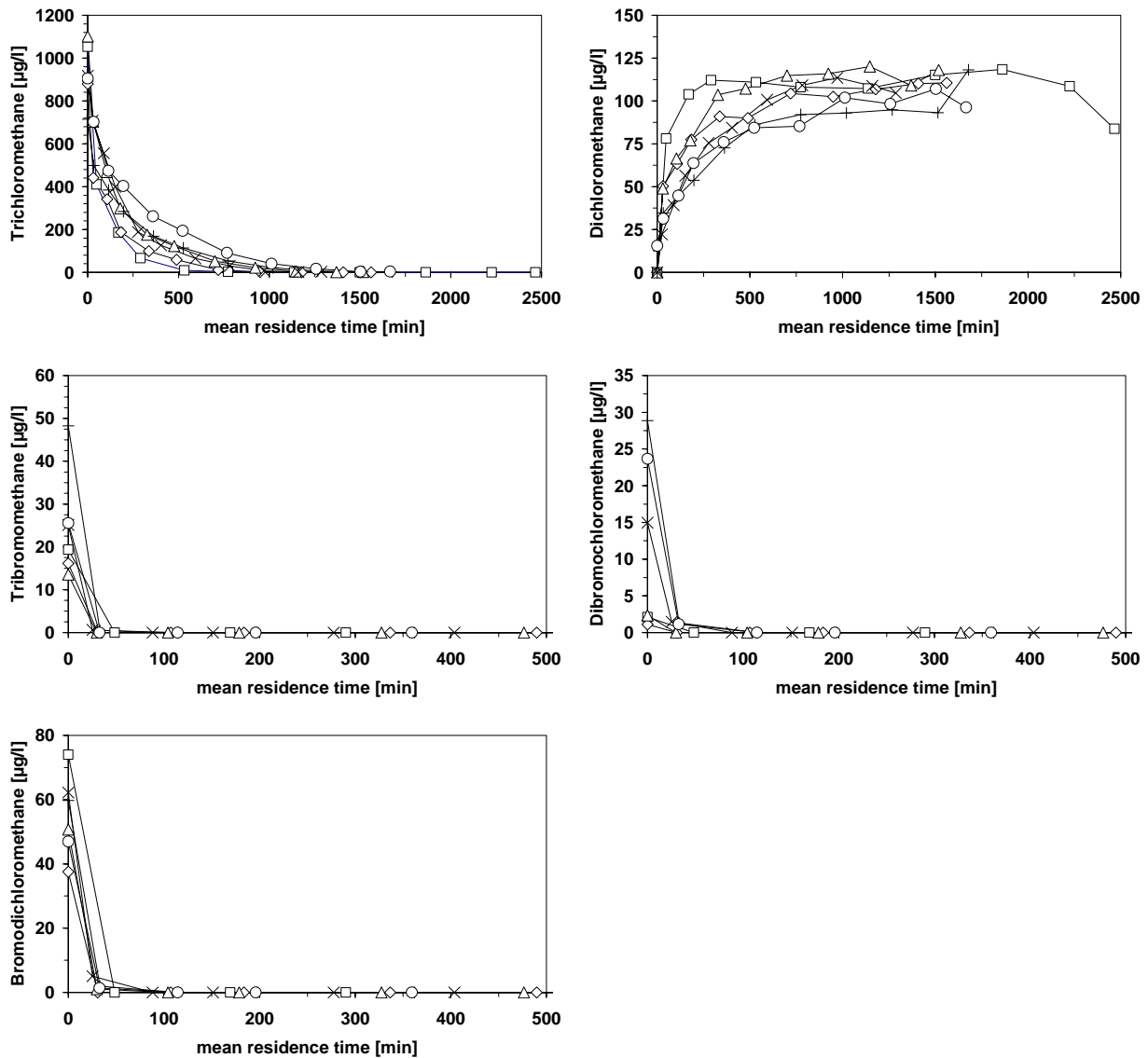
### 2.4.2. Contaminant degradation in contact with ZVI

Through contact with ZVI, TCM was completely degraded until low concentrations were detected in the ZVI outflow after 50 exchanged pore volumes (Figure 2-3). The results of linear regression analysis (Table 2-3) show that TCM half-lives increased during the experiment from 92 to 221 minutes, indicating a loss of ZVI reactivity towards TCM. 8 to 16.5 % of the TCM was converted to DCM, which did not show significant further degradation through contact with ZVI. These results compare well with the results of MATHESON & TRATNYEK (1994), who also observed reductive dechlorination of TCM to DCM without apparent further DCM degradation, although these authors observed higher mole fractions (typically 50%) of DCM resulting from TCM degradation.

Compared to TCM, the brominated methanes TBM, BDCM and DBCM showed considerably faster degradation. Due to these fast degradation kinetics and the relatively low inflow concentrations of these compounds, they were not detected in the first sampling port (<50 min residence time) during most sampling events (Figure 2-3). Consequently, it was not possible to determine whether the kinetic behaviour of these compounds can be adequately described by pseudo first order kinetics. Nevertheless, as TCM degradation kinetics could be adequately described by pseudo first order degradation kinetics in the experiment, and GILLHAM & O'HANNESIN (1994) observed pseudo first order kinetics for TBM as well as for TCE degradation by ZVI in batch experiments, it is reasonable to assume that pseudo first order kinetics can be used to describe the degradation of TBM, DBCM and BDCM through contact with ZVI in the present column experiment. Assuming pseudo first order degradation kinetics provides estimated half-lives for TBM, DBCM and BDCM of <8 minutes.

**Table 2-3:** Calculated half-lives for pseudo first order reductive dehalogenation by ZVI (n/a: no data available due to inflow concentrations deviating from those intended).

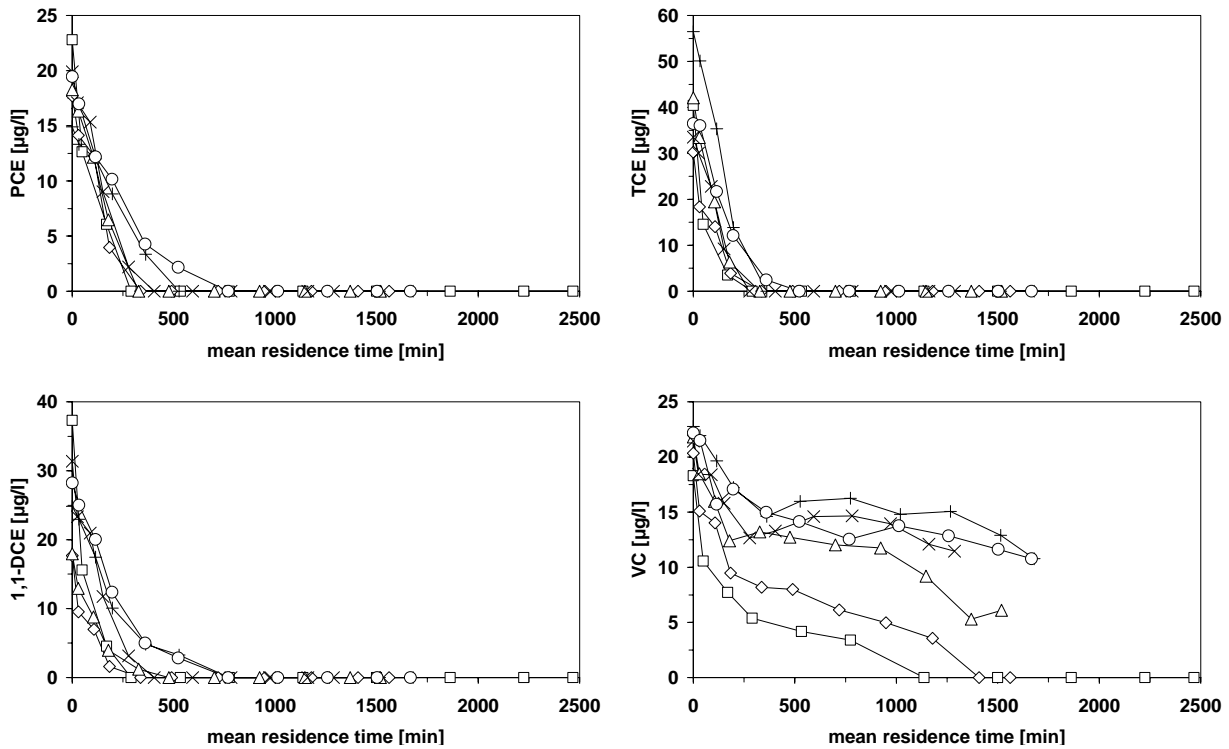
Running time [d]	15	29	40	47	54	61	Mean half-life [min]
	Half-life [min]	Half-life [min]	Half-life [min]	Half-life [min]	Half-life [min]	Half-life [min]	
TCE	50	68	67	84	100	83	75
1,1-DCE	58	89	85	86	169	151	106
PCE	93	92	122	142	171	164	131
TCM	92	118	149	138	177	221	150
1,1,2-TCA	n/a	375	496	363	454	699	477
VC	360	545	1093	2091	2145	1894	1355
1,2-DCP	n/a	788	2491	1981	2051	3524	2167



**Figure 2-3:** Concentration profiles of halogenated methanes in the column containing ZVI during the sampling events after 15 d (-□-), 29 d (-◇-), 40 d (-△-), 47 d (-x-), 54 d (-+-) and 61d (-o-) running time. Note shorter residence time scale for brominated methanes.

PCE, TCE and 1,1-DCE concentrations were reduced to below detection limits through contact with ZVI (Figure 2-4). VC was initially completely degraded through contact with ZVI. After 40 d running time, the VC degradation rate had slowed down, and 6.1-11.5 µg/l VC were observed in the column outflow from this time until the end of the experiment. Although for PCE, TCE and 1,1-DCE few data points were available for correlation analysis due to the low influent concentrations and the comparatively fast degradation kinetics of these compounds, their decrease of concentration could be approximated by pseudo first order kinetics (Table 2-3). PCE exhibited longer half-lives than TCE and 1,1-DCE. Although it is typically observed that the dechlorination rate of chlorinated ethylenes by ZVI increases with an increasing number of chlorine substituents, this comparatively slow degradation of PCE may be ex-

plained by predominance of an indirect mechanism of chlorinated ethylene reaction by hydrogen adsorbed to the iron surface under anodic iron corrosion control (FARRELL et al. 2000). Other isomers of DCE, i.e. trans- and cis-1,2-DCE, which represent possible breakdown products of PCE and TCE, were not detected in any sample throughout the experiment.



**Figure 2-4:** Concentration profiles of chlorinated ethylenes in the column containing ZVI during the sampling events after 15 d ( $\square$ ), 29 d ( $\diamond$ ), 40 d ( $\Delta$ ), 47 d ( $\times$ ), 54 d ( $+$ ), and 61 d ( $\circ$ ) running time; cis-1,2 DCE and trans-1,2-DCE were not detected throughout the experiment.

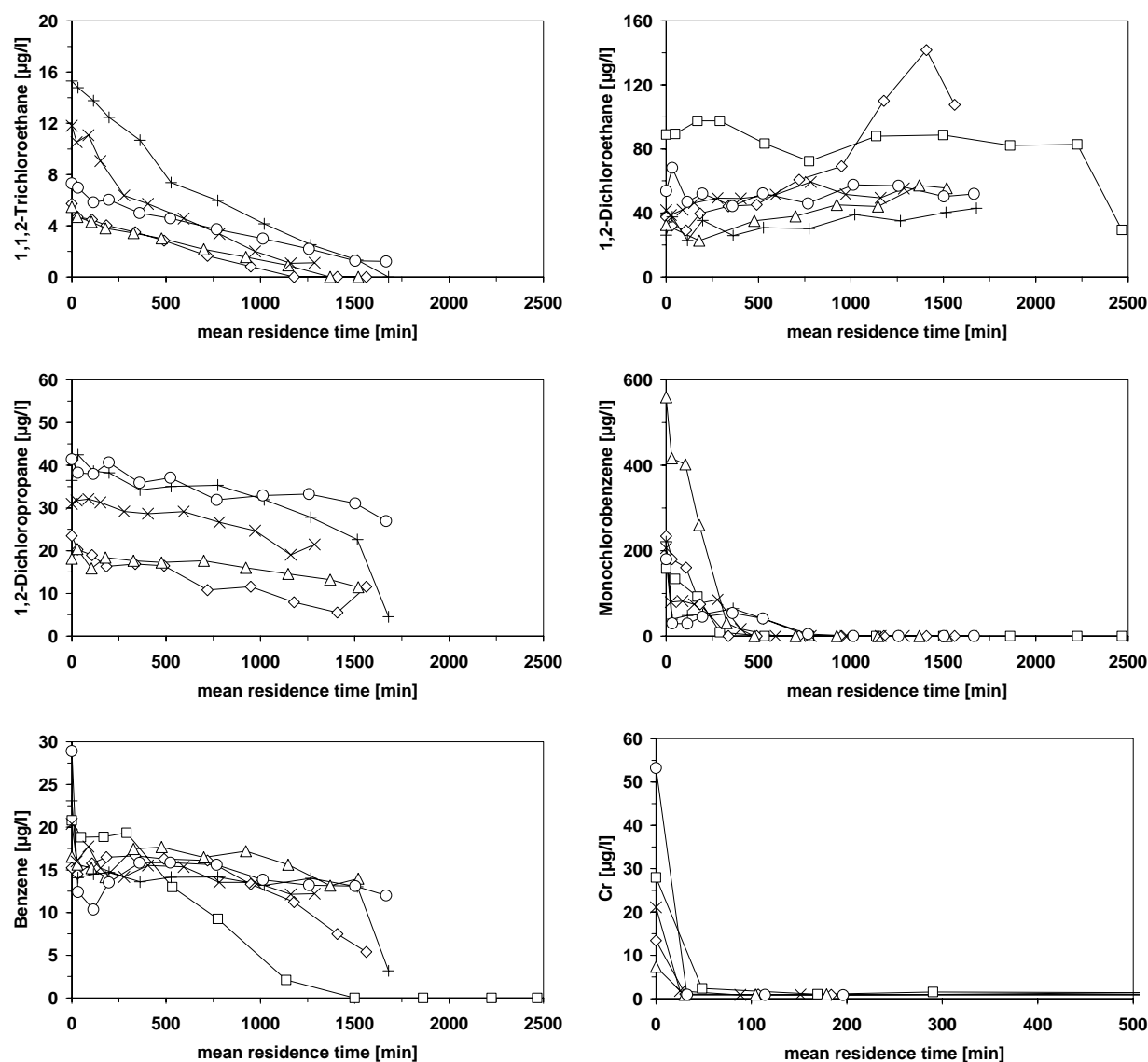
1,1,2-TCA concentrations decreased to below detection limits through contact with ZVI until after 61 d running time, low concentrations (1.2 µg/l) were detected in the ZVI outflow. As expected, 1,2-DCA did not show any apparent degradation through contact with ZVI. The increased concentration in contact with ZVI observed after 19 pore volumes had been exchanged in the ZVI (29 d running time) was most probably due to higher inflow concentrations than intended during the initial phase of the experiment. This led to comparatively high concentrations in the downgradient part of the column containing ZVI. 1,2-DCP was only partially degraded through contact with ZVI. Assuming that 1,2-DCP degradation followed pseudo first order kinetics, half-lives increased during the experiment from 788 min after 29 d to 3520 min after 61 d running time. Consequently, 1,2-DCP exhibited the slowest degradation kinetics of the compounds which could be degraded through contact with ZVI. It would be the limiting factor for the dimensions of the ZVI reactor if complete dehalogenation of these compounds was required in the ZVI reactor.



Benzene concentrations initially decreased through contact with ZVI (Figure 2-5) to below detection limits. After 40 and 47 d, benzene nearly unaffected passed through the ZVI, indicating that sorption to ZVI particle surfaces contributed to the initial benzene concentration decrease until a sorption equilibrium was reached. Later in the experiment (after 54 and 61 d), benzene concentrations decreased in a narrow zone between the inflow and the first sampling port by max. 17 µg/l. As reductive degradation of a reduced compound like benzene by ZVI is unlikely, this concentration decrease most probably can be attributed to microbial aerobic degradation of benzene using dissolved oxygen which resulted from diffusion of small amounts of oxygen through the viton tubing during transport of the feed solution from the tedlar bag to the column system. Microbial benzene degradation, e.g. by sulfate reducing bacteria (WIEDEMEIER et al. 1999), inside of the ZVI appears to be unlikely because the zone of sulfate reduction observed later in the experiment did not spatially coincide with the zone of benzene concentration decrease.

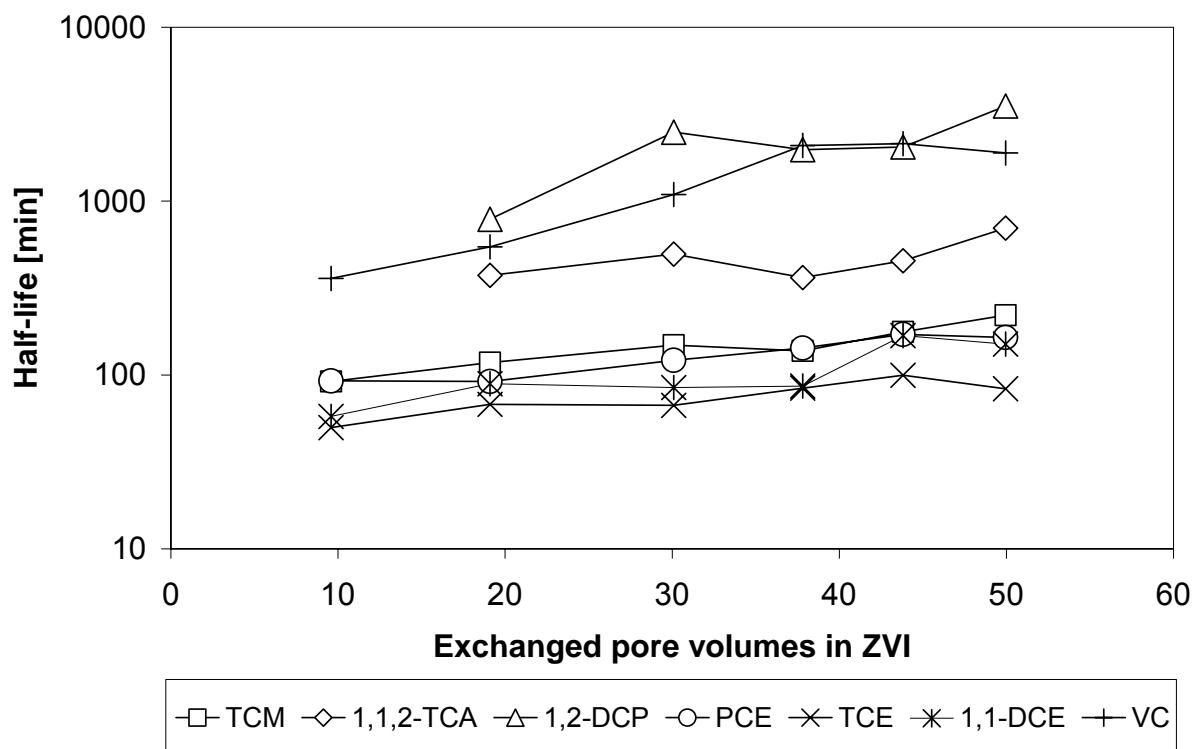
MCB concentrations decreased through contact with ZVI to below detection limit throughout the experiment. This result was unexpected, because degradation of MCB through contact with ZVI has been observed to be negligible (e.g. WÜST (2000)). According to the same author, significant reduction of MCB as an intermediate product of dechlorination of 1,4-dichlorobenzene to benzene as a stable end product was only observed when more reactive materials, such as palladised ZVI, were used. Consequently, if MCB were reductively degraded by the ZVI that was used in the present experiment, increased benzene concentrations should have been observable. However, such increased benzene concentrations were not observed. According to DAHMKE et al. (1999), who observed a considerably higher sorption for MCB compared to benzene in an on-site column experiment with ZVI at a different site, one possible explanation for the sustained MCB concentration decrease through contact with ZVI is that MCB was sorbed to surfaces of ZVI or precipitates such as iron (hydr)oxides or carbonates which were freshly generated during the experiment through ZVI corrosion and mineral precipitation. This would also explain why MCB concentrations decreased faster than benzene concentrations because MCB is a more hydrophobic substance than benzene ( $\log K_{OW}=2.92$  for MCB and 2.13 for benzene, SCHWARZENBACH et al. (1993)). An additional possible mechanism for MCB removal is the microbially catalysed degradation of MCB by nitrate-reducing bacteria, which has been previously demonstrated (e.g. WÜNSCHE et al. (1999)). Even under optimised conditions, however, such degradation occurs at considerably slower rates than aerobic MCB degradation. WÜNSCHE et al. (1999) also observed MCB degradation by sulfate-reducing bacteria. However, as the onset of sulfate reduction was later observed during this experiment, sulfate reducing bacteria cannot account for the sustained MCB removal observed here. Starting after 29 d, an additional MCB concentration decrease

was observed between the column inflow and the first sampling port, possibly indicating an aerobic microbial MCB degradation in the tubing similar to that discussed above for benzene. Chromium concentrations were reduced to  $<2.5 \mu\text{g/l}$  after a reaction length of 2 cm through contact with ZVI throughout the experiment. This can be explained by the reduction of Cr(VI) to Cr(III) through contact with ZVI, with subsequent precipitation as Cr(III) hydroxide or sorption to iron (hydr)oxides (e.g. KAESCHE (1990), SCHLICKER et al. (2000)).



**Figure 2-5:** Concentration profiles of 1,1,2-TCA, 1,2-DCA, 1,2-DCP, MCB, benzene and Cr in the column containing ZVI during the sampling events after 15 d ( $\square$ ), 29 d ( $\diamond$ ), 40 d ( $\Delta$ ), 47 d ( $\times$ ), 54 d ( $+$ ) and 61 d ( $\circ$ ) running time. Note shorter residence time scale for Cr.

For all halogenated hydrocarbons which were degraded through contact with ZVI, half-lives increased during the experiment (Figure 2-6), indicating that ZVI reactivity with respect to these substances decreased over time. Further, the development of a zone without significant pH increase near the upgradient end of the column containing ZVI provides further evidence of a decrease in ZVI reactivity. Various processes may have contributed to this decrease of reactivity, including surface passivation of the ZVI either by precipitation of iron (hydr)oxides or carbonates or by formation of surface complexes with Si on the surfaces of ZVI particles. The establishment of sulfate-reducing bacteria after 40 d running time (30 exchanged PV in the ZVI) coincided with a distinct increase in half-lives of TCM, PCE, VC and 1,2-DCP. This indicates that microbial sulfate reduction may decrease the reactivity of ZVI towards these substances by promoting surface passivation through precipitation of sulfide phases. While Cr precipitation or sorption may also lead to surface passivation of ZVI (SCHLICKER et al. 2000), it is unlikely that these processes significantly contributed to ZVI surface passivation at the low Cr concentrations which were added to the influent solution.



**Figure 2-6:** Development of half-lives for the degradation of TCM, 1,1,2-TCA, 1,2-DCP, PCE, TCE, 1,1-DCE and VC through contact with ZVI over experiment running time (expressed as exchanged pore volumes in the ZVI).

### 2.4.3. Contaminant sorption in contact with GAC

In the GAC column, DCM concentrations initially decreased to below the detection limit (Figure 2-7). A breakthrough of DCM through the GAC was observed later in the experiment (1.4 µg/l in the outflow after 40 d, corresponding to 1230 exchanged pore volumes in the GAC). Using a mean DCM concentration of 106 µg/l in the GAC inflow, it can be calculated that 175 µg DCM per g GAC had been sorbed at that time. After 61 d (2040 exchanged pore volumes in the GAC), the sorption capacity was exhausted, and no concentration decrease of DCM was observed through contact with GAC. The equilibrium sorption capacity was 245 µg DCM per g GAC. Remaining concentrations of 1,2-DCA, 1,2-DCP, benzene, VC, 1,1,2-TCA and TCM which had not been removed through contact with ZVI were reduced to below detection limits in the GAC column due to sorption throughout the experiment, with the exception of the sampling event after 57 d (1900 exchanged PV in the GAC) when small MCB concentrations (3.6 µg/l) were detected in the column outflow (Figure 2-8). Consequently, DCM sorption capacity limited the lifetime of the GAC, while the other compounds did not break through the GAC throughout the experiment. Nevertheless, in the long term a limiting influence of VC cannot be excluded, because VC exhibits a lower tendency to adsorb on organic phases than DCM ( $K_{OW}$  for VC=0.60 and for DCM=1.15, SCHWARZENBACH et al. (1993)). The fact that VC did not break through the GAC earlier than DCM in the present experiment may be due to the initial phase of the experiment. During this phase, VC was completely degraded by ZVI and consequently did not enter the GAC, while DCM passed the ZVI unaffected and was sorbed to the GAC throughout the experiment. Over longer periods of time, if VC is incompletely degraded in the ZVI, elevated VC concentrations will be found in the ZVI outflow, and the VC sorption front might reach the preceding DCM sorption front in the GAC. One possible way of avoiding breakthrough would be to choose the dimensions of the ZVI reactor such that complete VC degradation can be assured even with a certain degree of ZVI passivation. Similarly, overdimensioning of the ZVI reactor in a sequenced PRB consisting of ZVI and GAC to overcome possible problems arising from unfavourable VC sorption properties on GAC has recently been proposed by KOUZNETSOVA et al. (2003). Further, VC accumulation in the column outflow could be prevented by choosing another type of iron which shows faster degradation rates for VC than for PCE or TCE, such as described by ARNOLD & ROBERTS (2000) or SCHÄFER et al. (2003). As in previous studies (e.g. KÖBER et al. (2001b)), negative effects of the sequential coupling of ZVI with GAC, such as possible decreases in porosity due either to precipitation of mineral phases or to bioclogging, were not observed during the course of the experiment.

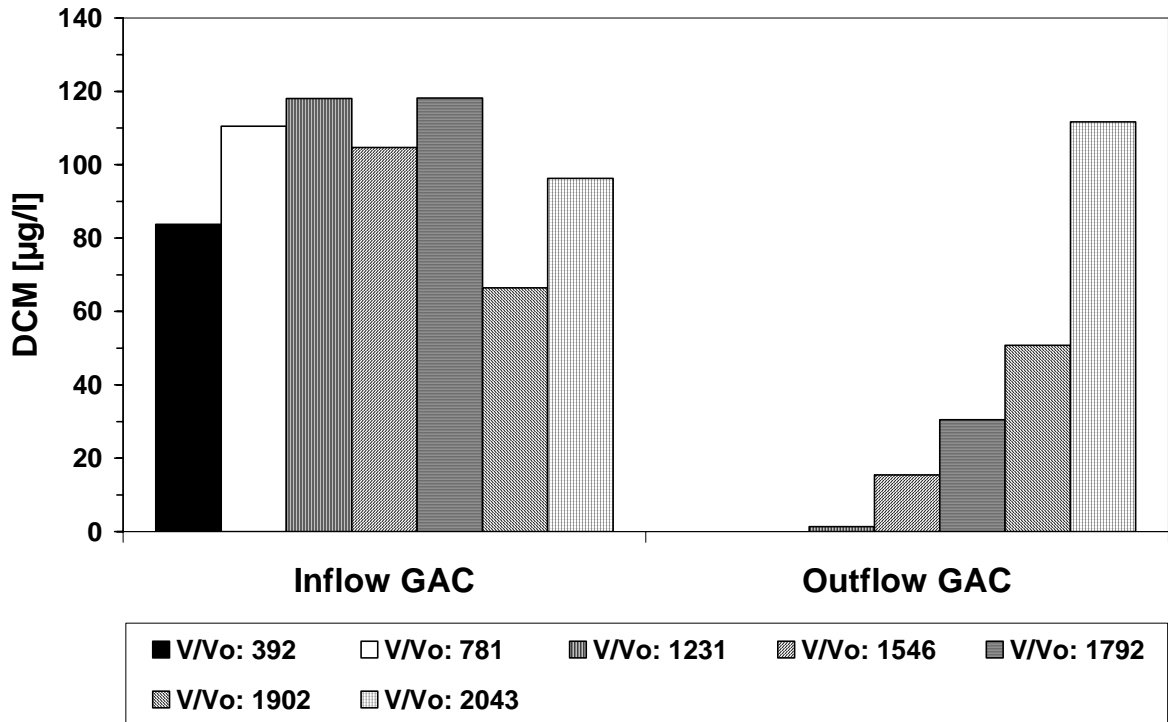


Figure 2-7: DCM concentrations in the inflow (left) and outflow (right) of the column containing GAC.

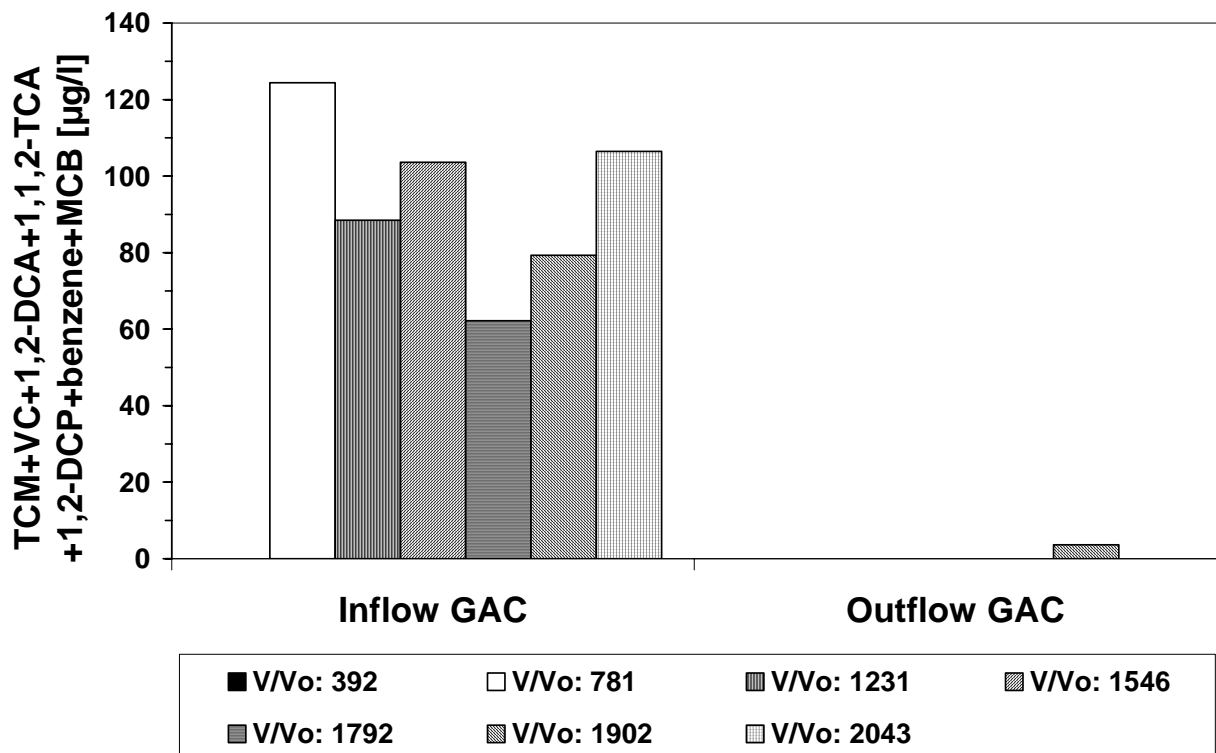


Figure 2-8: Sum of TCM, VC, 1,2-DCA, 1,1,2-TCA, 1,2-DCP, benzene, and MCB concentrations in the inflow (left) and outflow (right) of the column containing GAC.

## **2.5. Conclusions**

The results of the experiment described here show that the complex contaminant mixture containing halogenated aliphatic and aromatic hydrocarbons, benzene and chromate can be remediated by a sequenced PRB consisting of ZVI and GAC. As the degradation of TBM, DBCM and BDCM was observed to be considerably faster than the degradation of TCM, brominated methanes are unlikely to limit system performance unless they are present in very high concentrations. To our knowledge, the degradation of DBCM and BDCM by non-palladised iron was demonstrated in a column experiment for the first time. A range of halogenated compounds was degraded through contact with ZVI. The dimensions of the ZVI reactor will mainly be dominated by the economic trade-off between dehalogenation of these compounds by ZVI and sorption to the GAC. The observed DCM breakthrough indicates that the DCM sorption capacity is the critical parameter for the dimensions of the GAC reactor, and in the case of a nonlinear (e.g. Freundlich) sorption isotherm, the GAC lifetime depends on the TCM fraction which is converted to DCM (observed 8-16.5%). Other compounds (with the possible exception of VC) will not limit the GAC lifetime unless they enter the activated carbon in concentrations which are considerably higher than observed in the present experiment. As in previous studies by other researchers, no negative effects of sequential coupling of ZVI with GAC were observed, indicating that such a combination is able to successfully remediate the mixed contamination which is found at the site. As a continuous decrease of reactivity of the ZVI was observed during the experiment, appropriate safety factors should be regarded for the dimensions of the ZVI reactor to ensure that residence times in contact with the ZVI are sufficient for the removal of the contaminants concerned (especially TCM and VC), even if half-lives increase during operation of the PRB.

### **3. pH-Wertpufferung im Abstrom von Reaktionswänden**

**VOLKMAR PLAGENTZ, DIRK SCHÄFER, RALF KÖBER, FRANK DETHLEFSEN, MARKUS EBERT, ANDREAS DAHMKE**

Dipl.-Geol. V. Plagentz, Dr.-Ing. D. Schäfer, Dr. R. Köber, Dr. M. Ebert, Prof. Dr. A. Dahmke

Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Institut für Geowissenschaften, Angewandte Geologie

Ludewig-Meyn-Str. 10, 24118 Kiel

Tel.: +49 431 880 4361, Fax: +49 431 880 7606

e-mail: vp@gpi.uni-kiel.de, ds@gpi.uni-kiel.de, rk@gpi.uni-kiel.de, me@gpi.uni-kiel.de, ad@gpi.uni-kiel.de

Dr. Frank Dethlefsen

Wörthstrasse 39, 24116 Kiel

Tel.: +49 431 259 9520

e-mail: fdethlefsen@freenet.de

#### **3.1. Kurzfassung**

Die Auswirkungen erhöhter pH-Werte durch den Einsatz von Reaktorkombinationen für reaktive Wände ( $\text{Fe}^0$ /"Oxygen Release Compound" (ORC<sup>®</sup>) und  $\text{Fe}^0$ /Aktivkohle) auf die Grundwasserqualität in einem pyrithaltigen Braunkohlesand wurden anhand gekoppelter Säulenversuche untersucht. Dabei wurden pH-Werte  $>9,5$  im Abstrom von  $\text{Fe}^0$ - und ORC-Reaktoren durch den Braunkohlesand auf niedrigere Werte gepuffert. Im Braunkohlesand bildeten sich pH-Fronten aus, deren Verlagerungsgeschwindigkeiten in Grundwasserfließrichtung um den Faktor 220-1100 unter der Abstandsgeschwindigkeit des Grundwassers (0,71 bzw. 0,83 m/d) lagen. Die Menge der gepufferten Basenäquivalente in beiden Versuchen (im Mittel 52 bzw. 7,3 meq/kg Sediment) wurde durch unterschiedlich hohe Einträge von Basenäquivalenten in den Zulaufösungen gesteuert. Der größte Teil der Basenneutralisation geht auf die Deprotonierung funktioneller Gruppen auf den Oberflächen von Mineralen und  $\text{C}_{\text{org}}$  zurück. Andere Puffermechanismen, wie Pyritoxidation oder die Lösung von Quarz, Feldspäten oder Jarosit, waren nur zeitlich begrenzt wirksam. Für den untersuchten Braunkohlesand ist im Abstrom einer Reaktionswand auch langfristig nur in einem räumlich eng begrenzten Bereich mit erhöhten pH-Werten zu rechnen, so dass diese keinen limitierenden Faktor für den möglichen Einsatz einer Reaktionswand darstellen.

#### **3.2. Abstract**

Sequenced column experiments were conducted in order to assess the impact of elevated pH caused by two possible reactive media combinations for permeable reactive barriers ( $\text{Fe}^0$ /Oxygen Release Compound (ORC<sup>®</sup>) and  $\text{Fe}^0$ /activated carbon) on the ground water quality in a lignite sand containing

pyrite. In the experiments, pH values  $>9,5$  downgradient of  $\text{Fe}^0$  and ORC<sup>®</sup> reactors were buffered to lower values by the lignite sand. In the lignite sand, pH fronts formed, propagating downgradient at a velocity that was 220-1100 times slower than the flow velocity of the ground water (0,71 and 0,83 m/d, respectively). The amount of base equivalents buffered in the two experiments (52 and 7,3 meq/kg sediment, respectively) depended mainly on the different amounts of base equivalents which were present in the inflowing solutions. The greatest part of the base neutralization can be explained by the deprotonation of functional groups on the surfaces of minerals and  $\text{C}_{\text{org}}$ . The extent of other buffering mechanisms, like mineral dissolution and pyrite oxidation, was limited in time. For the lignite sand examined here, high pH values downgradient of permeable reactive barriers will be limited to a narrow zone even in the long term, and high pH values will not limit the possible implementation of a permeable reactive barrier.

### **3.3. Einleitung**

Reaktive Wände sind in den USA mittlerweile als Methode zur In-situ-Sanierung von Grundwasserkontaminationen anerkannt (O'HANNESIN (2003), WILKIN & PULS (2003)), und auch in Europa stößt das Verfahren auf wachsende Akzeptanz (BIRKE et al. 2003). Bisher wurde vor allem nullwertiges Eisen ( $\text{Fe}^0$ ) als reaktives Material zur Sanierung von Grundwasserverunreinigungen mit chlorierten Kohlenwasserstoffen (CKW) oder auch mit Schwermetallen verwendet (z. B. GAVASKAR et al. (2002)). Bei Mischkontaminationen kann die Kombination unterschiedlicher Reaktortypen sinnvoll sein (FIORENZA et al. (2000), (SCHÄFER et al. (2002)), wenn sich das vorliegende Schadstoffgemisch nicht mit nur einem reaktiven Material behandeln lässt. So wurden z. B. im Rahmen des BMBF-Verbundprojektes SAFIRA („Sanierungsforschung in regional kontaminierten Aquiferen“, WEIß et al. (2001), WEIß et al. (2002)) Kombinationen von nullwertigem Eisen mit Aktivkohle und sauerstofffreisetzenden Substanzen (Oxygen Release Compound, sog. ORC<sup>®</sup>), einem Gemisch aus phosphatstabilisierten Mg-Oxiden und -Hydroxiden (KOENIGSBERG et al. 2000), erfolgreich zur Behandlung eines Schadstoffgemisches aus Trichlorethen (TCE) und Monochlorbenzol (MCB) eingesetzt (KÖBER et al. (2001a), KÖBER et al. (2001b)).

Bisherige Untersuchungen zu Reaktionswänden konzentrierten sich auf die Immobilisierungs- und Abbauprozesse innerhalb von Reaktionswänden (z. B. RITTER et al. (2003), SCHÄFER et al. (2003)), deren Langzeiteffektivität (z. B. DAHMKE et al. (2000), KÖBER (2001), KLAUSEN et al. (2003)) oder das Monitoring bei Reaktionswandanwendungen (z. B. GAVASKAR et al. (2000), PARBS et al. (2003), EBERT et al. (2003)). Die Prozesse im Abstrom reaktiver Wände sind dagegen bisher nur wenig beachtet, obwohl die Reaktionen zwischen dem aus der Reaktionswand abströmenden Wasser und dem dazu im Ungleichgewicht stehenden Aquifer die Grundwasserzusammensetzung erneut verändern können (EBERT et al. 2003). Ein Beispiel hierfür ist die Desorption von Schadstoffen, die besonders in Aquiferen



mit hohem  $C_{\text{org}}$ -Anteil zu einem Wiederanstieg der Schadstoffkonzentration im abgereinigten Grundwasser führen kann (z. B. HOCKING & WELLS (2002), BIRK et al. (2004)).

In  $\text{Fe}^0$ -Reaktionswänden wird langfristig ein erhöhter pH-Wert und damit ein anhaltender Eintrag von Hydroxidionen in den Aquifer beobachtet, der auf die anaerobe Eisenkorrosion zurückgeführt wird (z. B. EBERT (2004)). Der pH-Wert-Anstieg und die Wasserstoffproduktion durch die anaerobe Korrosion macht nullwertiges Eisen auch zu einem potentiellen reaktiven Material bei der In-situ-Sanierung von sauren Grubenwässern (z. B. SHOKES & MÖLLER (1999)). Beim Einsatz von  $\text{ORC}^{\text{®}}$  als reaktivem Material kommt es bei der Lösung der Mg-(Hydr)oxide ebenfalls zur Erhöhung des pH-Wertes im Grundwasser. Andererseits kann der aus einer  $\text{ORC}^{\text{®}}$ -Reaktionswand ausgetragene gelöste Sauerstoff in einem anaeroben Aquifer zur Oxidation von sulfidischen Mineralphasen führen, was einen antagonistischen säurebildenden Effekt zur Folge hätte. Der pH-Wert ist eine zentrale Steuergröße für geochemische Reaktionen im Aquifer wie Minerallösungen bzw. -fällungen oder Kationenaustausch- sowie Oberflächenkomplexierungsreaktionen. Er beeinflusst auch mikrobielle Abbauvorgänge von Schadstoffen, da die Aktivität der meisten schadstoffabbauenden Mikroorganismen eine ausgesprochene pH-Wert-Abhängigkeit zeigt (pH-Optimum pH 6 bis 8, z. B. VAN AGTEREN et al. (1998)), und ist daher für das Potential des natürlichen Abbau- und Rückhaltevermögens („Natural Attenuation“, NA) im abstromigen Aquifer von Bedeutung (z. B. NORRIS et al. (1994)). Auch aus rechtlicher Sicht kann die Ausbreitung erhöhter pH-Werte im Abstrom einer Reaktionswand bedeutsam werden, so fordert z. B. die wasserrechtliche Genehmigung der Reaktionswand in Rheine, dass rund 50 m im Abstrom ein pH-Wert von 8,5 nicht überschritten wird (WRE 1998).

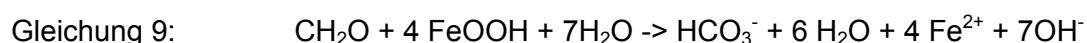
Unabhängig davon, ob die Erhöhung der pH-Werte im Abstrom einer Reaktionswand erwünscht ist (z. B. bei sauren Grubenwässern) oder einen eher unerwünschten Nebeneffekt der In-situ-Sanierung darstellt, ist die zeitlich-räumliche Ausbreitung erhöhter pH-Werte im abstromigen Aquifer vom gegebenen Basenneutralisationspotential der Matrix abhängig. Der Schwerpunkt bisheriger Untersuchungen zu heterogenen Pufferreaktionen in Aquiferen lag auf der Pufferung von Säureinträgen durch Grubenwässer (z. B. WISOTZKY (1996), SCHÖPKE et al. (2001)). Untersuchungen zur Pufferung von Baseneinträgen in Sedimenten und Abraummaterialien wurden u. a. bei der Bestimmung der Mobilisierbarkeit von Schwermetallen durchgeführt (z. B. OBERMANN & CREMER (1992), HAASE (1995)). MAYER et al. (2001) konnten mit einer Modellsimulation aufzeigen, dass die am Standort Elizabeth City beobachtete pH-Wertpufferung im Abstrom der  $\text{Fe}^0$ -Reaktionswand durch eine Deprotonierung von Oberflächengruppen an Mineraloberflächen mit nachfolgender Kationensorption nachgebildet werden kann, wobei die verwendeten Oberflächenkomplexierungskonstanten durch die Kalibrierung des Modells erhalten wurden. Allerdings weisen MAYER et al. (2001) darauf hin, dass noch weitere, in der Modellsimulation nicht berücksichtigte Puffermechanismen eine

Rolle spielen können und dass die angenommenen Puffermechanismen eher exemplarischer Natur sind. Bei anderen Feldanwendungen wurde im Abstrom reaktiver Wände ebenfalls eine pH-Wert-Abnahme beobachtet, die auf Vermischung mit unbehandeltem Grundwasser (z. B. GAVASKAR et al. (1998)) oder unspezifisch auf Reaktionen im Aquifer (EBERT et al. 2003) zurückgeführt wurde.

**Tabelle 3-1:** Ausgewählte Basenneutralisationsreaktionen in natürlichen Aquiferen.

Gleichung 1	$\equiv\text{S-OH} + \text{OH}^- \leftrightarrow \equiv\text{S-O}^- + \text{H}_2\text{O}$	Deprotonierung funktioneller Gruppen auf Mineraloberflächen
Gleichung 2	$\text{R-COOH} + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{R-COO}^- + \text{H}_2\text{O}$	Deprotonierung funktioneller Gruppen auf
Gleichung 3	$\text{R-OH} + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{R-O}^- + \text{H}_2\text{O}$	Oberflächen von festem oder gelöstem $\text{C}_{\text{org}}$
Gleichung 4	$\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{H}_3\text{SiO}_4^-$	Quarzlösung
Gleichung 5	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 5 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{OH}^- \leftrightarrow \text{K}^+ + \text{Al}(\text{OH})_4^- + 3 \text{H}_3\text{SiO}_4^-$	Kongruente Feldspatlösung
Gleichung 6	$\text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Calcitfällung
Gleichung 7	$\text{FeS}_2 + 15/4 \text{O}_2 + 4 \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 2 \text{SO}_4^{2-} + 1/2 \text{H}_2\text{O}$	Pyritoxidation
Gleichung 8	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 + 3 \text{OH}^- \leftrightarrow \text{K}^+ + 3 \text{Fe}(\text{OH})_3 + 2 \text{SO}_4^{2-}$	Lösung von Jarosit

Neben einer Reihe von basenneutralisierenden Reaktionen (eine Auswahl z. B. in Tabelle 3-1) können im Abstrom reaktiver Wände, abhängig von der Aquiferzusammensetzung, grundsätzlich auch basenbildende Prozesse auftreten. So setzt etwa die (mikrobiell katalysierte) reduktive Lösung von Fe(III)-Hydroxiden (z. B. Goethit) zusätzliche Basenäquivalente frei (Gleichung 9, Gleichung 10), wobei die Menge der entstehenden Basenäquivalente stark von der Stöchiometrie der aufgelösten (Hydr)oxide und dem genutzten Reduktionsmittel abhängig ist.



Mit den Arbeiten im SAFIRA-Projekt wurden neben der potentiellen Implementierung passiver In-situ-Sanierungsmaßnahmen im Bitterfelder Aquifer auch die möglichen Auswirkungen einer Kombi-Reaktionswand auf den abstromigen Aquifer näher betrachtet. Ziel der vorliegenden Arbeit es ist dabei, die pH-Wertpufferung im Abstrom sowie mögliche ursächliche Mechanismen zu quantifizieren, um eine Prognosegrundlage für die Ausbreitung erhöhter pH-Werte bei einer In-situ-Sanierung im Bitterfelder Aquifer zu erarbeiten. Darüber hinaus sollte ein Untersuchungsverfahren entwickelt werden, das auch die Prognose der pH-Wert-Entwicklung in anderen Aquiferen erlaubt.

### 3.4. Material und Methoden

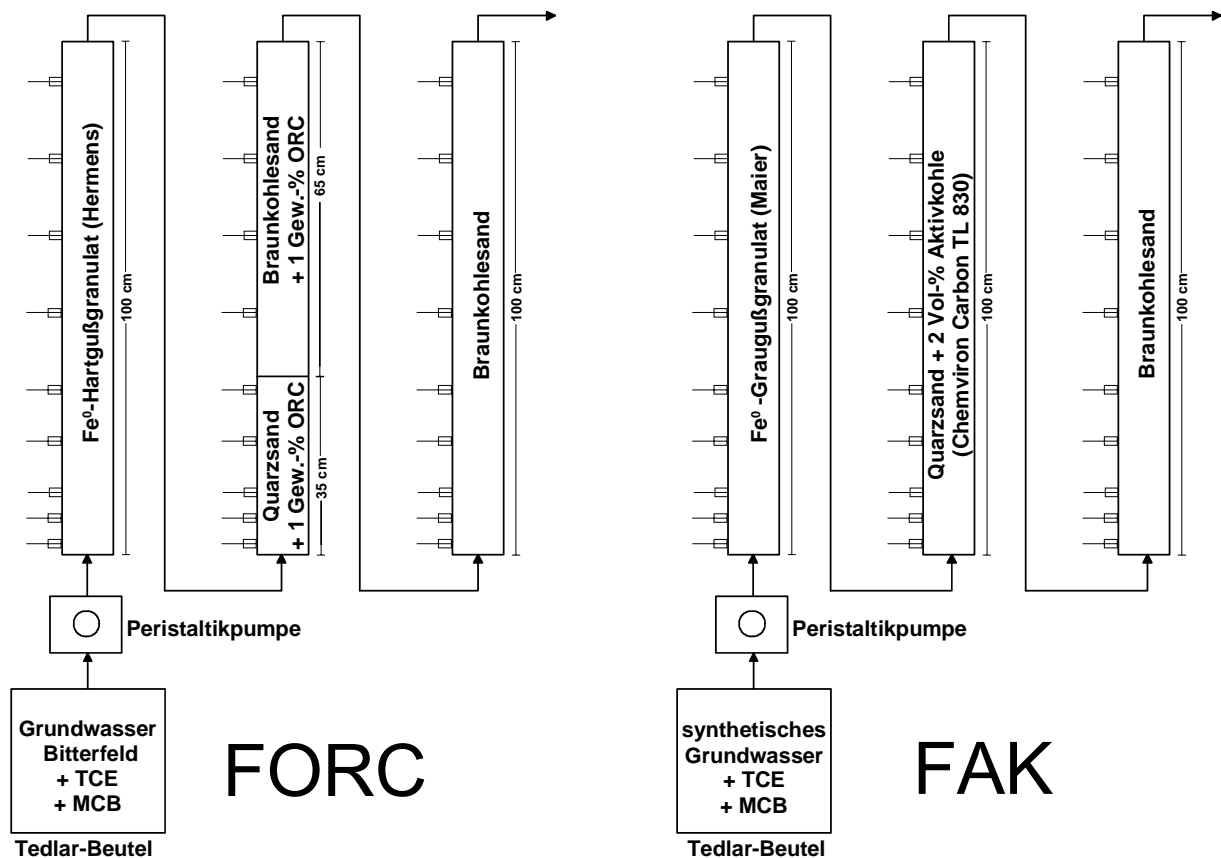
Zur Untersuchung der pH-Wertpufferung wurden gekoppelte Säulenversuche (HDPE, ID: 10 cm, L:100 cm) mit Braunkohlesand aus dem quartären Bitterfelder Aquifer (unterer Weichsel-Niederterrassenschotter, WEIß et al. (2001)) durchgeführt. Beim verwendeten Braunkohlesand handelt sich um einen Grobsand, der aufgrund der Aufarbeitung des liegenden Bitterfelder Braunkohleflözes Pyrit sowie Kohlepartikel und damit einen erhöhten  $C_{\text{org}}$ -Anteil enthält. Das Material wurde als Aushub beim Bau der SAFIRA-Pilotanlage gewonnen und wurde bis zum Beginn der Experimente abgedeckt auf Halde gelagert, wobei es zu einer partiellen Pyritoxidation kam. In der Siebfraction  $<2$  mm wurden mit einem Pulverdiffraktometer (Siemens D 5000) Quarz, Kalifeldspat und Plagioklas nachgewiesen, in der Feinfraktion ( $<0,04$  mm) darüber hinaus K-Jarosit und ein Ca-Sulfat-Hydrat ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,67 \text{ H}_2\text{O}$ ). Weder im Gesamtsediment noch in der angereicherten Feinfraktion konnten Pyrit, Goethit, Gibbsit oder Tonminerale nachgewiesen werden. Die Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse mit Schmelzaufschluss (Philips PW 1410) und Untersuchungen mit dem CNS-Elementaranalysator (Carlo Erba NA1500, Tabelle 3-2) zeigen, wie schon die Diffraktometeruntersuchungen, dass Quarz bei einem  $\text{SiO}_2$ -Anteil von über 90 Gew.-% die dominante Mineralphase ist. Die Anteile von Alumosilikaten bzw. Al-Hydroxiden (ca. 2,4 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Braunkohle (0,63 Gew.-% TOC), schwefelhaltigen Mineralen (0,18 Gew.-% S), eisenhaltigen Mineralen (0,64 Gew.-%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), manganhaltigen Mineralen (0,01 Gew.-% MnO) und Karbonatmineralen (0,05 Gew.-% TIC) waren entsprechend kleiner.

**Tabelle 3-2:** Bestandteile des Braunkohlesands nach RFA- und CNS-Analyse (S, TOC, TIC); gv: Glühverlust.

Bestandteil	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	MnO	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	CaO	MgO	TiO	gv	S	TOC	TIC
Gew.-%	91,8	2,43	0,64	0,01	0,89	0,35	0,34	0,11	0,10	3,15	0,18	0,63	0,05

Durch  $\text{N}_2$ -Adsorption nach der BET-Methode (BRUNAUER et al. 1938) wurden mit einem Areameter II (Fa. Ströhlein) spezifische Oberflächen von  $0,20 \text{ m}^2/\text{g}$  für die Siebfraction  $<2$  mm und von  $2,4 \text{ m}^2/\text{g}$  für die Siebfraction  $<0,04$  mm bestimmt. Die effektive Kationenaustauschkapazität ( $\text{KAK}_{\text{eff}}$ ) des Ausgangsmaterials sowie von Sedimentproben nach Abschluss der Säulenversuche wurde gemäß DIN 11260 (DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG 1997) bestimmt.

In Abbildung 3-1 ist der Versuchsaufbau skizziert, der sich aus der Bearbeitung der geteilten Fragestellung zum SAFIRA-Projekt ergab. So wurde, wie bei KÖBER et al. (2001a) und KÖBER et al. (2001b) beschrieben, die Kombination von elementarem Eisen mit zum einen  $\text{ORC}^{\text{®}}$  und zum anderen Aktivkohle auf die Eignung zur Behandlung von Mischkontaminationen hin untersucht.



**Abbildung 3-1:** Versuchsaufbau: FORC (links) und FAK (rechts).

Im Versuchssystem  $\text{Fe}^0/\text{ORC}^{\text{®}}$  (im Weiteren FORC) wurde ein Grundwasser aus dem quartären Bitterfelder Aquifer verwendet, während das Versuchssystem  $\text{Fe}^0/\text{AK}$  (im Weiteren FAK) mit einem synthetischen Grundwasser ( $3 \text{ mM NaHCO}_3$ ,  $3 \text{ mM CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ab Tag 93 zusätzlich  $\sim 1,3 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$ ) durchströmt wurde. Im Zulauf zum Braunkohlesand wies das durch die Festphasen-Wasser-Wechselwirkungen in den vorgeschalteten Versuchsreaktoren veränderte ionenstärkere Bitterfelder Grundwasser im Vergleich zum ebenfalls überprägten synthetischen Grundwasser höhere Ca-, Mg-, K- und Sulfatkonzentrationen sowie eine höhere Alkalität bei insgesamt höheren pH-Werten auf (Tabelle 3-3). Entsprechend der zeitlich veränderlichen Festphasen-Wasser-Wechselwirkungen in den vorgeschalteten Versuchsreaktoren, wie sie auch bei einer Anwendung von In-situ-Reaktionswänden zu erwarten sind (z. B. nachlassende Reaktivität von  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{ORC}^{\text{®}}$ -Verbrauch oder nachlassende pH-Wertpufferung im Aktivkohle-Quarzsand-Gemisch), unterlag die Wasserzusammensetzung im Zulauf zum Braunkohlesand im Versuchsverlauf Schwankungen, wobei teilweise gerichtete Entwicklungen beobachtet werden konnten, wie z. B. ansteigende Ca- und abnehmende Mg-Konzentrationen im Zulauf im System FORC (Tabelle 3-3). Eine detaillierte Beschreibung der Reaktionen in den vorgeschalteten Versuchsreaktoren wurde bereits an anderer Stelle

gegeben (KÖBER et al. (2001a), SCHÄFER et al. (2002)), so dass hier nur die für die Basenneutralisation relevanten Änderungen betrachtet werden.

**Tabelle 3-3:** Mittlere Wasserzusammensetzung in den Versuchen sowie Schwankungsbreite während der Hauptphasen (Konzentrationsangaben in mM, Mittelwerte pH nicht  $c(\text{H}^+)$ ,  $c(\text{Mn})$  generell  $< 0,01$  mM).

System FORC (Bitterfelder Grundwasser)										
	pH	Ca	Mg	Fe	K	Na	Si	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Alkalität
Mittelwert 1	7,26	5,51	1,05	0,71	nb	nb	0,36	5,23	6,85	3,97
Mittelwert 2	9,68	1,98	3,63	<0,002	4,20	4,40	0,03	5,61	6,42	1,60
Min.	9,25	1,15	1,63	--	3,45	4,23	0,02	5,02	5,70	1,08
Max.	10,29	3,57	5,75	--	5,00	4,71	0,04	6,53	7,18	1,92
Anmerkung		ansteigend	abnehmend							

System FAK (Synthetisches Grundwasser)										
	pH	Ca	Mg	Fe	K	Na	Si	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Alkalität
Mittelwert 1	5,73	1,67	<0,02	0,04	0,02	2,83	0,01	6,27	<0,01	0,01
Mittelwert 2	7,09	1,60	<0,02	0,02	0,02	5,59	0,01	6,36	1,30	0,07
Min.	5,15	1,34	--	<0,01	0,00	5,46	0,01	6,09	1,07	0,00
Max.	9,81	1,89	--	0,14	0,09	5,71	0,02	6,94	1,67	0,25
Anmerkung	ansteigend									ansteigend

Mittelwert 1: Konditionierungsphase im System FORC über 32 Tage; ohne Zugabe von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im System FAK über 93 Tage.

Mittelwert 2: Hauptphase der Versuche über 554 Tage (FORC) und 451 Tage (FAK)

Die Versuche wurden bei einer Temperatur von  $20 \pm 3^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die Durchströmung der Versuchsreaktoren erfolgte mit Hilfe einer Peristaltikpumpe entgegen der Schwerkraft bei einem mittleren Durchfluss von  $1,18 \pm 0,06 \text{ ml min}^{-1}$  ( $v_a$ :  $0,71 \pm 0,03 \text{ m d}^{-1}$ ) und  $1,38 \pm 0,14 \text{ ml min}^{-1}$  ( $v_a$ :  $0,83 \pm 0,09 \text{ m d}^{-1}$ ) in den Systemen FORC und FAK. Da im System FORC schon anfänglich erhöhte pH-Werte im eluierenden Grundwasser zu erwarten waren, wurde hier das Abstromkompartiment des Kombinations-Säulenversuches von Beginn an betrieben, wobei zunächst das Sediment über einen Zeitraum von 32 Tagen mit dem kontaminierten unveränderten Grundwasser konditioniert wurde. Dieser Versuch wurde über einen Zeitraum von 586 Tagen durchgeführt, während das System FAK insgesamt 790 Tage unterhalten wurde, hier aber nur während der letzten 554 Tage eine Kopplung zum Abstromkompartiment erfolgte. Aufgrund der anhaltenden pH-Wertpufferung in dem Aktivkohle-Sand-Gemisch kam es im System FAK aber nur während der letzten rund 350 Tage zum Eintrag einer erhöhten Basenkonzentration in den Abstromreaktor, so dass im Vergleich zum System FORC nur rund 10% der Basenäquivalente eingetragen wurden.

Entlang der Fließstrecke konnten mit Spritzen Proben aus dem Zulauf (über Dreiwegehähne) sowie an neun Probenahmeports (Edelstahlkanülen) entnommen werden. Die Bestimmung des pH-Wertes (Einstabmesskette) sowie im System FORC die Bestimmung der gelösten O<sub>2</sub>-Konzentration per Clark-Elektrode erfolgte direkt im Anschluss an die Entnahme der Proben. Weitere Aliquote wurden gefiltert (0,2 µm, regeneriertes Celluloseacetat), und anschließend wurden 20 ml Lösung zur Bestimmung der Alkalität in Headspace-Vials ohne Luftüberstand abgefüllt und gasdicht verschlossen. Die Konservierung der Proben für die Messung der Kationenkonzentration (ICP-OES, Perkin Elmer ICP/6000 und Varian Vista AX) erfolgte mit HNO<sub>3</sub> (s.p.), während Proben zur Bestimmung der Konzentration von Cl<sup>-</sup> und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (ionen-chromatografisch, Dionex DX 500) unbehandelt blieben. Die Alkalität wurde durch Mikro-Titration mit HCl (0,1 M, 0,01 M und 0,001 M) bis pH 4,3 bestimmt. Alle Proben wurden bis zur Messung bei 4°C im Dunkeln gelagert. Aufgrund der Problematik einer E<sub>H</sub>-Wert-Bestimmung in anoxischen Lösungen bei kleiner Probemenge unter atmosphärischen Bedingungen (SCHÜRING et al. 2000) wurde auf eine Messung verzichtet. Die entnommene Gesamtprobenmenge (~70 ml) entspricht bei einer effektiven Porosität von 0,31 (bestimmt durch Tracertest) dem Wasservolumen auf einer Fließstrecke von rund 3 cm. Die Berechnung der Konzentration von OH<sup>-</sup>, gelöstem anorganischem Kohlenstoff (Total inorganic carbon, TIC) und H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub><sup>-</sup> erfolgte mit PHREEQC (PARKHURST & APPELO 1999).

Da für die pH-Pufferkapazität der Lösung nicht nur die freien Hydroxidionen, sondern vielmehr alle in der Lösung enthaltenen Basenäquivalente wirksam sind (z. B. CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Hydroxokomplexe etc.), wurde die Bestimmung der Alkalität zur Berechnung der Basenpufferung genutzt. Bei dieser integralen Erfassung gelöster Basenäquivalente werden, abhängig von der Wasserzusammensetzung, neben den Karbonatspezies auch andere Basen wie OH<sup>-</sup>, HS<sup>-</sup>, H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> oder deprotonierte Humin- und Fulvosäuren sowie kurzkettige organische Säurereste (z. B. Acetat) anteilig erfasst. Wenn auch die Bestimmung der „absoluten Säurepufferkapazität“ und ein daraus berechneter Basenäquivalentgehalt vom Ziel-pH-Wert der Titration abhängig ist, kann doch die Menge der in einem Aquifer gepufferten Basenäquivalente durch die Abnahme der Alkalität im durchströmenden Grundwasser beschrieben werden. Daher wurde die „Basenneutralisation“ (BN) als Summe der im Kontakt mit einem Sediment gepufferten gelösten Basenäquivalente definiert, die sich über eine Bilanz der Alkalität berechnen lässt (Gleichung 11). Entsprechend wurde die "Hydroxidneutralisation" (HN) als Summe der gepufferten OH<sup>-</sup>-Ionen definiert (Gleichung 12).

$$\text{Gleichung 11: } BN_t = \sum_{\Delta t} \overline{\Delta Alk} \cdot Q$$

$$\text{Gleichung 12: } HN_t = \sum_{\Delta t} \Delta(\overline{OH^-}) \cdot Q$$

Mit:

$$\overline{\Delta Alk} = \frac{\Delta Alk_t + \Delta Alk_{t+\Delta t}}{2} \quad \text{und} \quad \Delta(\overline{OH^-}) = \frac{\Delta(OH^-)_t + \Delta(OH^-)_{t+\Delta t}}{2}$$

$BN_t$  : Basenneutralisation [meq] zum Zeitpunkt t = aktuelle Versuchslaufzeit

$HN_t$  : Hydroxidneutralisation [meq] zum Zeitpunkt t = aktuelle Versuchslaufzeit

$\Delta t$  : Zeitraum zwischen zwei Probenahmekampagnen [d]

$Q$  : mittlerer Durchfluss [ $l \cdot d^{-1}$ ]

$\Delta Alk_{t, t+\Delta t}$  bzw.  $\Delta(OH^-)_{t, t+\Delta t}$  : Änderung der Alkalität bzw. der  $(OH^-)$ -Konzentration zwischen Zulauf und Probestort 9 an zwei aufeinander folgenden Probenahmekampagnen [meq/l]

### 3.5. Ergebnisse und Diskussion

#### 3.5.1. pH-Wertverschiebung

Im System FORC stieg der pH-Wert des Grundwassers im Kontakt mit dem  $Fe^0$ -Hartgussgranulat im Mittel von 7,0 auf 7,8 und im Verlauf der weiteren Fließstrecke in Kontakt zum Quarzsand-ORC<sup>®</sup>-Gemisch im Mittel auf 9,7 an, so dass nach der Kopplung an den Abstromreaktor sofort erhöhte pH-Werte zwischen 9,3 und 10,3 in den Braunkohlesand eingetragen wurden. Während der 32-tägigen Konditionierungsphase lag der pH-Wert im zulaufenden Grundwasser bei 7,3 und sank entlang der Fließstrecke auf deutlich niedrigere Werte als im späteren Versuchsstadium (Abbildung 3-2), was auf die partielle Pyritoxidation während der Lagerung des Aquifermaterials zurückgeführt werden kann. Im System FAK konnte ebenfalls anfänglich eine Absenkung der pH-Werte im Abstromreaktor ins deutlich Saure (pH ~3) beobachtet werden, wobei hier erst 205 Tage nach der Kopplung der Segmente alkalische pH-Werte (9,7-9,8) im Zulauf beobachtet wurden (Abbildung 3-3).

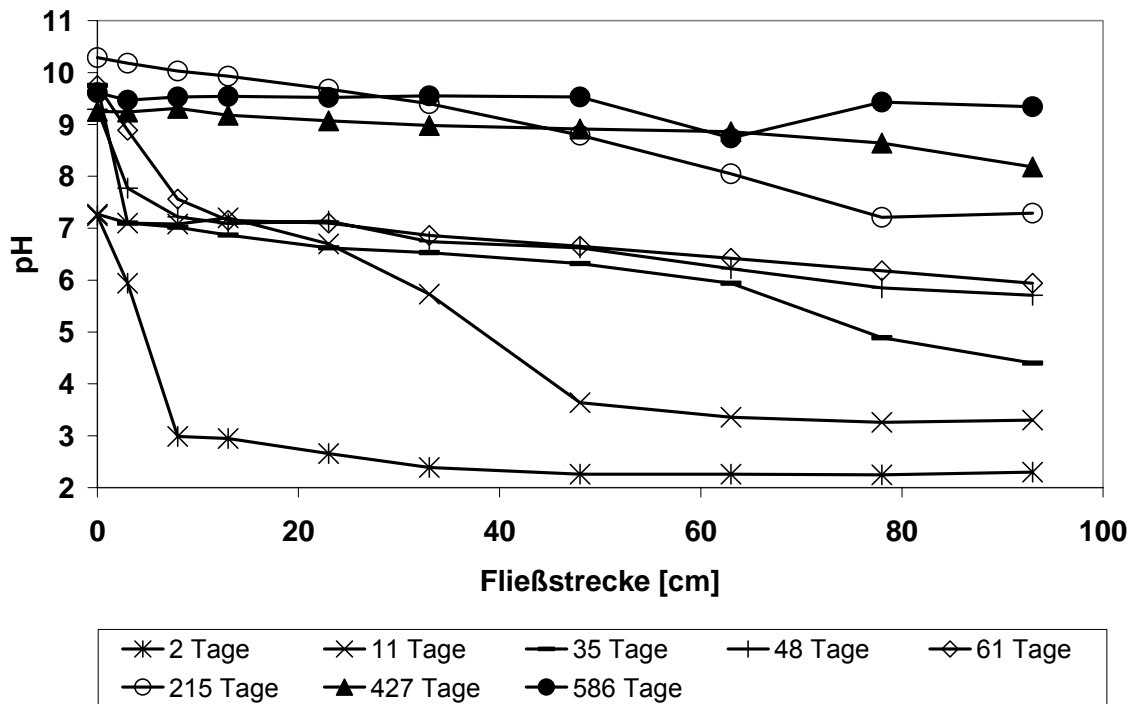


Abbildung 3-2: pH-Werte entlang der Fließstrecke im Abstromkompartiment (Braunkohlesand) im System FORC im Versuchsverlauf.

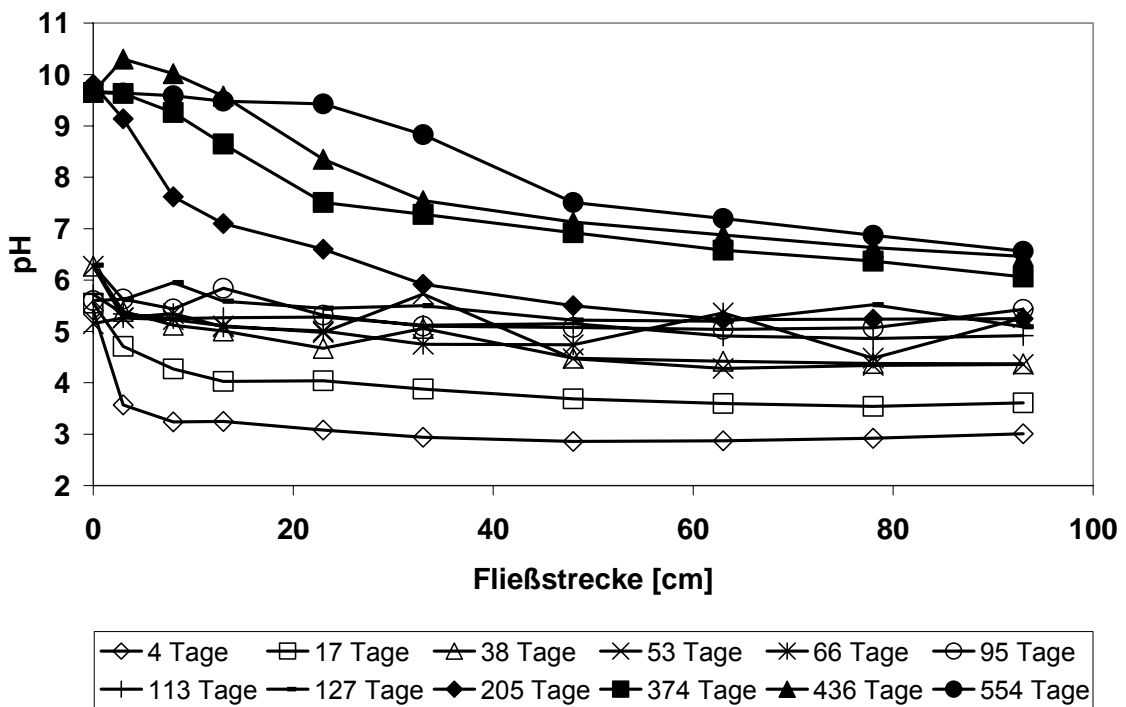
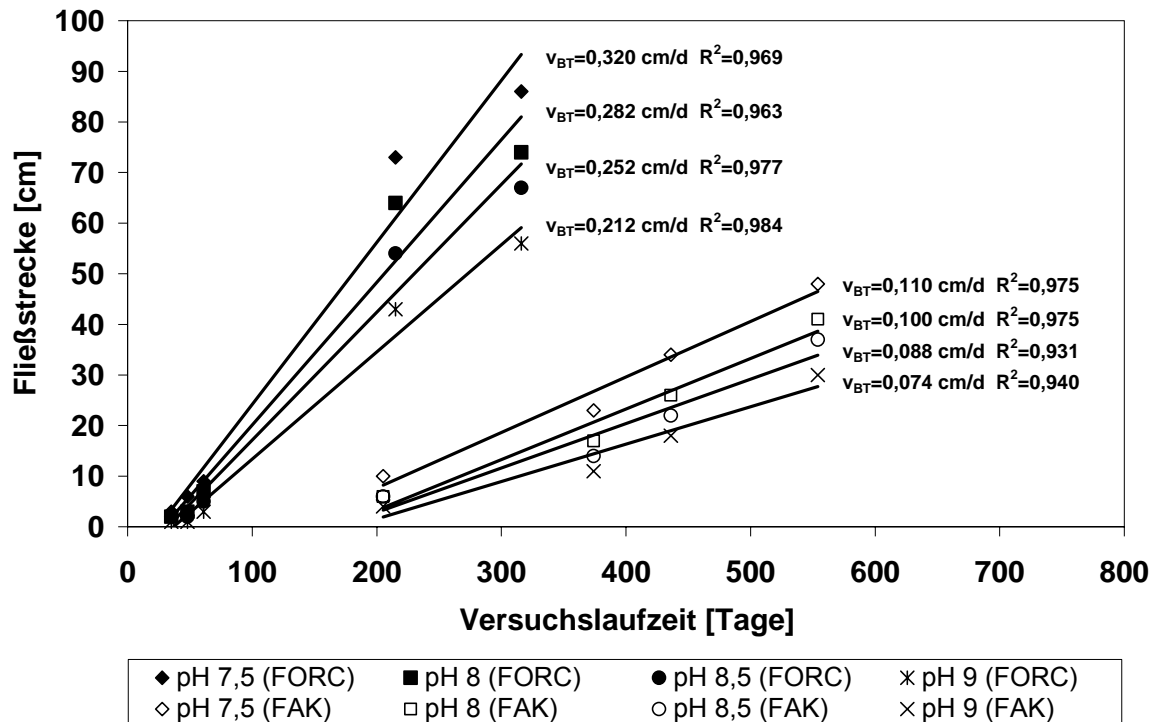


Abbildung 3-3: pH-Werte entlang der Fließstrecke im Abstromkompartiment (Braunkohlesand) im System FAK im Versuchsverlauf.



Der verzögerte Durchbruch erhöhter pH-Werte in den vorgeschalteten Versuchseinheiten ist auf die pH-Pufferkapazität im Aktivkohle-Quarzsand-Gemisch zurückzuführen. Diese musste zunächst aufgebraucht werden, bevor die aus der anaeroben Korrosion im ersten Segment des Kombinations-Säulenversuches resultierenden hohen pH-Werte im Zulauf des Abstromreaktors auftreten konnten.

Unabhängig vom untersuchten System bildeten sich pH-Wert-Fronten zwischen den alkalischen (zunächst neutralen) pH-Werten auf der Anstromseite der Abstromreaktoren und den neutralen bis alkalischen (zunächst sauren) pH-Werten am Ende der Fließstrecke aus, die sich mit fortschreitender Versuchsdauer in Fließrichtung verlagerten. Dabei zeigten sich Unterschiede in der Wanderungsgeschwindigkeit verschiedener pH-Niveaus sowie zwischen den betrachteten Systemen. So konnten für Referenz-pH-Werte (pH 7,5, pH 8, pH 8,5, pH 9) die jeweiligen (interpolierten) Positionen der Front zum Probenahmezeitpunkt ermittelt und durch eine lineare Regression verschiedene Wanderungsgeschwindigkeiten ( $v_{BT}$ ) bestimmt werden (Abbildung 3-4). Die mit zunehmendem Referenz-pH-Wert abnehmende Wanderungsgeschwindigkeit kann nicht alleine auf die Dispersion der eingetragenen Basenäquivalente zurückgeführt werden, vielmehr kommen bei höheren pH-Werten zusätzliche Pufferprozesse zum Tragen, so dass eine vergleichsweise stärkere Retardation der höheren pH-Werte zu beobachten ist. Im System FORC konnten so, bei Wanderungsgeschwindigkeiten zwischen 0,32 und 0,21  $\text{cm d}^{-1}$ , Retardationsfaktoren von 220 bis 340 für die Referenz-pH-Niveaus bestimmt werden. Im System FAK wurden dagegen, bei über den gesamten Versuchsverlauf deutlich kleinerer Immission von Basenäquivalenten sowie im Mittel kleineren pH-Werten im Zustrom, Retardationsfaktoren von 760 bis 1100 beobachtet. Die signifikant kleineren Durchbruchgeschwindigkeiten im System FAK (zwischen 0,11 und 0,07  $\text{cm d}^{-1}$ ) lassen sich auf die niedrigere eingetragene Basenäquivalentfracht zurückführen.

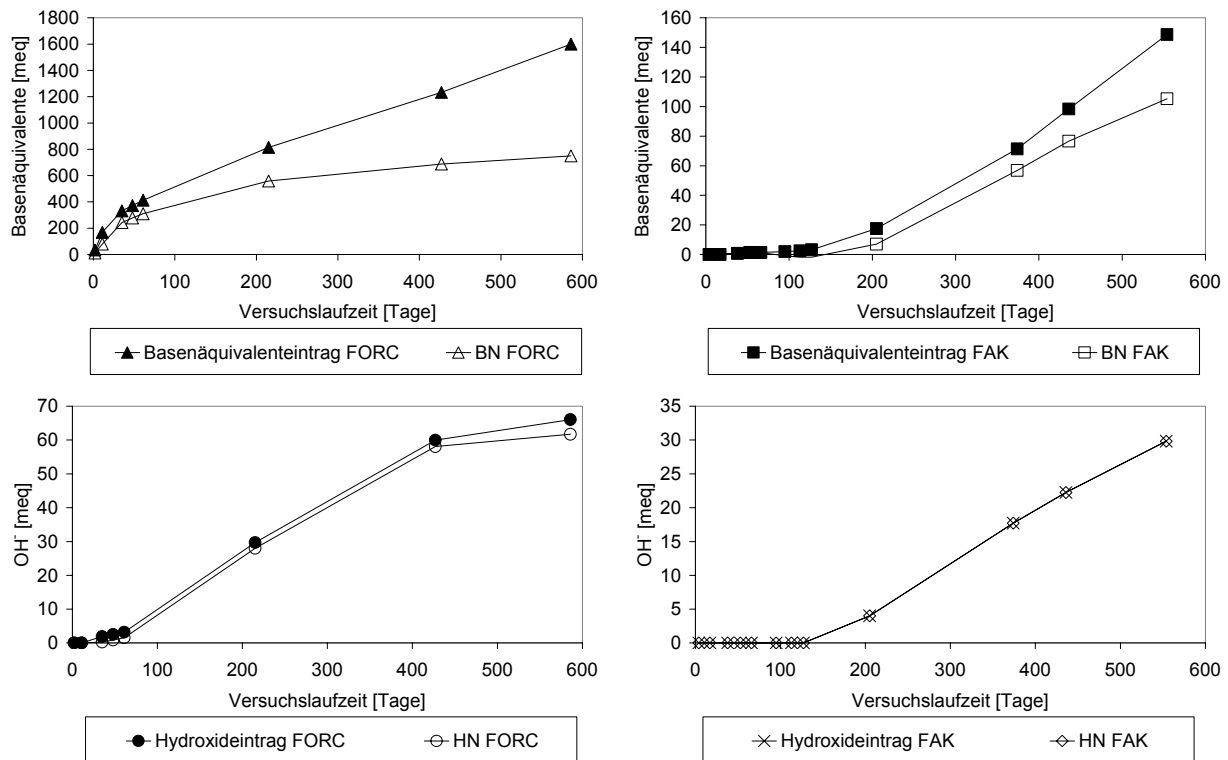


**Abbildung 3-4:** Wanderungsgeschwindigkeit ( $v_{BT}$ ) verschiedener pH-Niveaus in den Systemen FORC (höherer Baseneintrag) und FAK (geringerer Baseneintrag).

### 3.5.2. Basenneutralisation und Hydroxidneutralisation

Abbildung 3-5 zeigt die zeitliche Entwicklung der BN und HN in den Abstromreaktoren sowie den kumulativen Eintrag der Basenäquivalente (bezogen auf den Titrationspunkt pH 4,3) und der  $\text{OH}^-$ -Ionen. In beiden untersuchten Systemen stiegen BN und HN bis zum Versuche kontinuierlich an, was darauf hinweist, dass die tatsächliche Pufferkapazität des Sedimentes nicht vollständig ausgeschöpft wurde.

Die zunehmende Verflachung der kumulierten BN und die steigende Differenz zwischen Basenäquivalenteintrag und Pufferung im System FORC deutet aber darauf hin, dass sich hier die Basenpufferung der absoluten Kapazität im Versuchsverlauf annähern konnte. Entsprechend wurden in diesem Versuch auch höhere pH-Werte im Eluat des Braunkohlesandes beobachtet (Abbildung 3-2). Bei einem Basenäquivalent-Gesamteintrag von rund 1600 meq wurden rund 750 meq (~47%) entlang der Fließstrecke verbraucht, bezogen auf die Sedimentmasse entspricht dies einer BN von 52 meq/kg.



**Abbildung 3-5:** Entwicklung der Basenneutralisation und Hydroxidneutralisation im Vergleich zu den eingetragenen Basenäquivalenten (Bezugstitrationspunkt pH 4,3) und Hydroxidionen in den Abstromsäulen der Systeme FORC (links) und FAK (rechts). Der verzögerte Anstieg der Basenäquivalent- und Hydroxidioneneinträge im System FAK nach 205 Tagen Versuchslaufzeit resultiert aus dem Durchbruch von Grundwasser mit alkalischem pH-Wert (>7) durch das vorgeschaltete Quarzsand-Aktivkohle-Gemisch.

Mit dem Eintritt alkalischer Lösungen in den Braunkohlesand stieg erst 205 Tage nach der Kopplung im System FAK der Eintrag von Basenäquivalenten deutlich an, so dass, auch aufgrund der vergleichsweise kleineren Basenäquivalentgehalte der Lösung, im Versuchsverlauf nur insgesamt 149 meq Basenäquivalente in den Abstromreaktor gelangten. Bei einer BN von 105 meq (~71% des Eintrages) wurde damit eine Basenpufferung von 7,3 meq/kg Sediment bis zum Versuchende erreicht. Die kleinere Differenz zwischen BN und kumulierten Basenäquivalenteintrag zeigt deutlich, dass hier die Pufferkapazität bei weitem noch nicht erschöpft werden konnte, was auch die nahezu neutralen pH-Werte im Eluat des Braunkohlesandes bestätigen (Abbildung 3-3). Im Vergleich zeigt sich, dass auch im System FORC anfänglich ein größerer Anteil der eingetragenen Basenäquivalente im Sediment gebunden wurde und erst nach einem Eintrag von rund 400 meq die Puffereffizienz deutlich nachließ. Damit bildet das System FAK nur den Beginn des Versuchsverlaufs im System FORC ab, und es steht zu erwarten, dass bei einem fortgesetzten Eintrag von Basenäquivalenten hier ähnliche Pufferkapazitäten erzielt werden könnten.

Im Unterschied zum Basenäquivalentgehalt der komplexen Lösungen nimmt die Konzentration der Hydroxidionen bei einer Absenkung des pH-Wertes um zwei Einheiten, unabhängig

vom absoluten pH-Wert, um 99% ab, so dass auch aus der vergleichsweise kleinen pH-Wertpufferung im System FORC zum Ende des Versuches noch immer eine deutliche Neutralisation der freien Hydroxidionen resultiert. Von der in die beiden Abstromreaktoren eingetragenen Hydroxidionenfracht wurden bis zum Versuchende deutlich größere Anteile im Kontakt zum Braunkohlesand gepuffert. So wurden im System FORC von 66 meq gut 62 meq (~93%) und im System FAK nahezu 100% der eingetragenen Fracht von rund 29,8 meq neutralisiert. Bezogen auf die Sedimentmasse entspricht dies einer HN von 4,3 bzw. 2,1 meq/kg. Dennoch zeichnete sich im System FORC auch eine Erschöpfung der HN ab, wie die Zunahme der Differenz zwischen Hydroxidioneneintrag und HN nach 586 Tagen Versuchslaufzeit zeigt (Abbildung 3-5). Im Vergleich der Versuchssysteme zeigt sich, dass in dem mit höher mineralisiertem Grundwasser betriebenen Versuch nur rund 4% der eingetragenen Basenäquivalente auf Hydroxidionen zurückzuführen sind, während im System FAK die eingetragenen Hydroxidionen rund 20% der Basenäquivalente ausmachten.

### 3.5.3. pH-Puffermechanismen

In den untersuchten Systemen sind trotz der vergleichsweise einfachen mineralogischen Zusammensetzung eine Reihe von Puffermechanismen zu berücksichtigen, die zur beobachteten Basen- und Hydroxidneutralisation beigetragen haben können (Tabelle 3-1), während andere Prozesse auch zu einer Erhöhung der Basenäquivalentgehalte der Lösung beitragen konnten. Da das verwendete Sediment eine Pyritoxidation durchlaufen hat, müssen für eine Bilanz des Basen- bzw. Säurehaushaltes auch Reaktionen wie z. B. die Lösung von Jarosit oder Gips berücksichtigt werden, die als Sekundärminerale der Pyritverwitterung auftreten (BIGHAM & NORDSTROM 2000). So kann die in beiden Systemen beobachtete initiale Freisetzung von Sulfat auf die Lösung von röntgenografisch im Sediment nachgewiesenem Jarosit und Ca-Sulfat zurückgeführt werden, was sich auch über eine Berechnung der Sättigungszustände der anfänglich eluierenden Lösungen bestätigen lässt (Daten nicht gezeigt). Eine Bilanz der bei der Jarositleösung verbrauchten oder auch freigesetzten Hydroxidionen ist nicht unproblematisch, so erfolgt die Hydrolyse von Jarosit zu Goethit bei steigendem pH-Wert über die Bildung von Schwertmannit, das nur in einem eingeschränkten pH-Bereich (pH ca. 3-6) als metastabile schlecht kristalline Phase vorliegt (BIGHAM et al. 1996). Neben Goethit können sich als metastabile Phasen auch schlecht kristalline Fe(III)-Hydroxide wie Ferrihydrit bilden (BIGHAM & NORDSTROM 2000). Der tatsächliche Beitrag der Jarositleösung bzw. -umwandlung zum Säure-Basehaushalt der Lösung ist damit stark von der entstehenden Mineralphasenzusammensetzung abhängig, da jeweils unterschiedliche Stöchiometrien zu berücksichtigen sind, wobei die in Gleichung 8 angenommene Umbildung zu  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  der am stärksten basenbindende Reaktionsweg ist. Nimmt man vereinfachend an, dass der ebenfalls initial zu beobachtende Anstieg der Ca-Konzentration (Tabelle 3-4) allein auf eine Ca-

Sulfatlösung zurückzuführen ist und die Sulfatfreisetzung abzüglich der Ca-Sulfatlösung aus der Umbildung von Jarosit zu  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  resultiert, lässt sich eine maximale potentielle Basenneutralisation berechnen. Diese lag im System FORC bei rund 1320 meq innerhalb der ersten 61 Tage Versuchslaufzeit und im System FAK bei 260 meq innerhalb der ersten 38 Tage.

**Tabelle 3-4:** Konzentrationsänderungen [mM] entlang der Fließstrecke in den Abstromsäulenversuchen zwischen Einlauf und letztem Probenahmeport (n. b.: nicht bestimmt).

System FORC									
Laufzeit [Tage]	2	11	35	48	61	215	427	586	
$\Delta\text{Fe}$ [mmol/l]	+30,9	-0,07	+0,13	+0,28	+0,41	+0,09	0,00	+0,01	
$\Delta\text{SO}_4^{2-}$ [mmol/l]	+71,0	+7,29	+0,55	+0,20	-0,10	-0,07	+0,02	-0,13	
$\Delta\text{Si}$ [mmol/l]	+0,43	+0,57	+1,11	+0,61	+0,50	+0,04	+0,03	+0,04	
$\Delta\text{Ca}$ [mmol/l]	+7,51	+3,32	+3,97	-0,05	-0,37	-0,29	+0,18	+0,06	

System FAK												
Laufzeit [Tage]	4	17	38	53	66	95	113	127	205	374	436	554
$\Delta\text{Fe}$ [mmol/l]	+4,53	+1,89	+0,45	+0,38	+0,28	+0,34	+0,38	+0,50	+0,29	+0,05	+0,02	0,00
$\Delta\text{SO}_4^{2-}$ [mmol/l]	+17,8	+1,63	-0,09	n. b.	n. b.	n. b.	+0,03	+0,08	-0,19	-0,10	-0,01	-0,17
$\Delta\text{Si}$ [mmol/l]	+0,19	+0,21	+0,15	+0,17	+0,17	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	+0,02	+0,02
$\Delta\text{Ca}$ [mmol/l]	+11,8	-0,61	-0,44	-0,39	-0,36	-0,38	-0,34	-0,25	-0,49	-0,30	-0,08	-0,15

Der deutliche Unterschied zwischen der beobachteten BN (310 meq bis Tag 61 und 0,8 meq bis Tag 38 in den Systemen FORC und FAK) und der potentiellen Basenneutralisation durch eine Jarositolösung ist auf die niedrigen pH-Werte während der initialen Versuchsphase zurückzuführen. Die Aciditätsfreisetzung, die zur Absenkung der pH-Werte auf unter 4,3 führte, konnte bei der Bestimmung der Alkalität nicht erfasst werden und fand somit keinen Eingang in die Berechnung der BN, während eine Berechnung der potentiellen Basenneutralisation auf Grundlage der Konzentrationsänderungen der Wasserinhaltsstoffe unabhängig vom pH-Wert erfolgt. Hinzu kommt, dass zur Abschätzung der Neutralisationspotentiale eine Reihe von konservativen Annahmen getroffen wurden, so dass nur maximale Pufferpotentiale berechnet wurden. So würde die Annahme anderer Sulfatquellen wie beispielsweise  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , hydratisierte Fe(II/III)-Sulfate (Copiapit, Coquimbit, Melanterit, etc.) oder auch andere Al/Fe-Hydroxosulfate, die ebenfalls als Verwitterungsrückstände der Pyritverwitterung auftreten können (NORDSTROM (1982), BLOWES et al. (2003)), zu einem kleineren Neutralisationspotential führen.

Während der Konditionierungsphase und in einem kurzen Zeitraum nach der Kopplung gelangte gelöster Sauerstoff in den Abstromreaktor im System FORC, wobei aufgrund der verstärkten  $O_2$ -Freisetzung aus den ORC<sup>®</sup> zwischen 0,27 mM (~Gleichgewicht zum atmosphärischen  $p(O_2)$ ) und 0,56 mM im Zustrom bestimmt werden konnten. Die erhöhten Sauerstoffgehalte sanken im Braunkohlesand entlang der Fließstrecke bis zum zweiten Probenahmeport (8 cm Fließstrecke) auf Hintergrundwerte ab. Aufgrund der Etablierung eines sauerstoffzehrenden mikrobiellen Schadstoffabbaus in dem vorgeschalteten Reaktor mit ORC<sup>®</sup> (vgl. (KÖBER et al. 2001a)) war nur bis zur Probenahme nach 61 Tagen ein Eintrag von gelöstem  $O_2$  feststellbar. Damit lässt sich der maximale  $O_2$ -Umsatz im Abstromreaktor auf rund 67 meq abschätzen. Als Senke kann in dem untersuchten System eine Oxidation von Pyrit angenommen werden, womit ein weiterer säurebildender Prozess zu berücksichtigen ist, der nach Gleichung 7 zu einer Freisetzung von 72 meq Protonen geführt haben kann, was im Vergleich zum Neutralisationspotential durch eine mögliche Jarositlösung von eher untergeordneter Bedeutung ist. Als weitere mögliche  $O_2$ -Senke wäre eine Oxidation organischer Substanz zu berücksichtigen, da aber bei pH-Werten unterhalb von 7, wie sie in dieser Versuchsphase beobachtet wurden, die entstehende Kohlensäure nicht vollständig dissoziiert, wäre der Neutralisationsbeitrag geringer als bei der Pyritoxidation. Im System FAK kann demgegenüber von Beginn an ein anaerobes Milieu angenommen werden, da im ersten Kompartiment des Kombinations-Säulenversuches der eingetragene Sauerstoff durch  $Fe^0$  schnell reduziert wurde.

In beiden untersuchten Systemen ist somit während der initialen Versuchsphase ein erhebliches Basenneutralisationspotential entstanden. Als im späteren Versuchsverlauf erhöhte pH-Werte im Zustrom zum Braunkohlesand auftraten, waren die entsprechenden Prozesse aber weitgehend abgeschlossen, so dass sie zwar zur insgesamt beobachteten Basenneutralisation beitragen konnten, kaum aber zur Pufferung der späteren wesentlichen Basen- und Hydroxideinträge. Die Neutralisation der im späteren Versuchsverlauf eingetragenen Basenäquivalente (440 meq im System FORC und 105 meq im System FAK) muss demnach auf andere Mechanismen zurückgeführt werden. Die Deprotonierung funktioneller Gruppen auf den Oberflächen von Mineralen und der organischen Substanz (Gleichung 1-3) dürfte dabei den wesentlichen Beitrag geliefert haben. Im Zuge der Deprotonierung funktioneller Gruppen sollte sich aufgrund der Zunahme negativer Ladungen an der Oberfläche die Kationenaustauschkapazität eines Sedimentes erhöhen. So konnte nach Beendigung der Versuche auch eine um 13-18 meq/kg höhere  $KAK_{eff}$  für den Braunkohlesand bestimmt werden (Tabelle 3-5), wobei eine stärkere Zunahme der  $KAK_{eff}$  im vorderen Bereich der Fließstrecke beobachtet wurde. Unter der Annahme, dass der Anstieg der  $KAK_{eff}$  auf die Schaffung zusätzlicher Sorptionsplätze im Zuge der Deprotonierung funktioneller Oberflächengruppen zurückzuführen ist, ergibt sich eine potentielle Protonen-Freisetzung über die Versuchslaufzeit von

180 meq bis 240 meq (12-17 meq/kg) für das System FORC und von 220 meq bis 260 meq (15-18 meq/kg) im System FAK. Damit lässt sich die im System FAK beobachtete BN allein mit der Deprotonierung funktioneller Gruppen bilanzieren, während im System FORC noch weitere Puffermechanismen angenommen werden müssen.

**Tabelle 3-5:**  $KAK_{\text{eff}}$  nach DIN 11260.

	Entnahmebereich [cm Reaktionsstrecke]	$KAK_{\text{eff}}$ [meq/kg]	$\Delta KAK_{\text{eff}}$ in Bezug zum Ausgangsmaterial [meq/kg]
Braunkohlesand	Ausgangsmaterial	14	-
System FORC	12-19	31	+17
	80-86	27	+13
System FAK	8-13	32	+18
	94-99	30	+16

Neben der Lösung organischer Verbindungen aus der Matrix (Braunkohlepartikel), die nach (DAVIS & KENT 1990) zwischen 6 mmol/g und 12 mmol/g schwach saure funktionelle Gruppen aufweisen und damit einen Beitrag zur BN liefern könnten, ist bei den hohen pH-Werten im zuströmenden Wasser die Lösung von Silikaten ein möglicher pH-Puffermechanismus. Kommt es zur Deprotonierung der Kieselsäure ( $pK_{s1} = 9,83$ ), wirkt die kongruente Lösung von Silikaten oder auch Quarz (Gleichung 4) pH-Wert-puffernd, wobei die mit dem Porenwasser transportierten  $[H_3SiO_4^-]$ -Ionen wiederum Basenäquivalente sind, die neutralisiert werden müssen, um eine weitere pH-Wertabsenkung im Verlauf der Fließstrecke zu erreichen. Da die wesentlichen Freisetzungen von Si in der Anfangsphase der Versuche beobachtet wurden (Tabelle 3-4) und sich aufgrund der pH-Wertentwicklung im Porenwasser, mit Ausnahme der letzten Probennahme im System FORC, die  $[H_3SiO_4^-]$ -Konzentration im Verlauf der Fließstrecke nicht erhöhte (PHREEQC-Berechnungen, nicht dargestellt), dürfte die Deprotonierung der Kieselsäure in den untersuchten Systemen nur von untergeordneter Bedeutung für die BN sein. Auch eine bei  $pH > 7$  kongruent verlaufende Lösung der im Sediment vorhandenen Feldspäte (BLUM & STILLINGS (1995), FENTER et al. (2003), vgl. Gleichung 5) am Beginn der Fließstrecke und die damit verbundene Basenpufferung durch die Bildung von Al-Hydroxokomplexen kann vernachlässigt werden. So zeigen die nur kleinen Zuwächse der Si-Konzentration im späteren Versuchsstadium, dass eine Silikatlösung nur in geringem Ausmaß stattfand. Darüber hinaus sind Al-Hydroxokomplexe, genau wie die deprotonierte Kieselsäure, als Basenäquivalente zu betrachten, die bei einer weiteren pH-Wert-Absenkung Hydroxidionen abgeben können. Kommt es mit abnehmenden pH-Werten entlang der weiteren Fließstrecke zur Übersättigung und Fällung einer  $Al(OH)_3$ -Phase, bildet sich zudem ein neues pH-Pufferpotential in der Festphase, was einer Wiederabsenkung der pH-Werte entgegenwirkt.

Die Berechnung der TIC-Konzentrationen (PHREEQC) zeigte, dass es entlang der Fließstrecke in den Abstromreaktoren zu keiner signifikanten Verringerung der TIC-Gehalte kam. Daraus lässt sich schließen, dass in den beiden (für CO<sub>2</sub> geschlossenen) Systemen eine Fällung von Karbonaten (Gleichung 6) als möglicher pH-Pufferprozess kaum von Bedeutung war, wenn eine Produktion von CO<sub>2</sub> ausgeschlossen werden kann. Als CO<sub>2</sub>-Quelle käme in den betrachteten Systemen ein Umsatz organischer Substanz in Frage, wobei als Elektronenakzeptoren Fe(III)-(Hydr)oxide oder Sulfat zur Verfügung standen. Bei der reduktiven Lösung von Fe(III)-(Hydr)oxiden kommt es aber netto, selbst bei Berücksichtigung der entstehenden Kohlensäure, zu einer Erhöhung der Basenäquivalentgehalte des Porenwassers (Gleichung 9, Gleichung 10). Bei vergleichsweise kleinen Fe-Konzentrationssteigerungen nach der Elution der Pyritverwitterungsrückstände (im 10er µmol/l-Bereich, vgl. Tabelle 3-4) kann dieser Prozess aber vernachlässigt werden, und auch eine Sulfatreduktion in merkbareren Ausmaß wird durch die vorliegenden Daten nicht unterstützt.

### **3.6. Schlussfolgerungen**

Insgesamt lässt sich feststellen, dass sich bei der Beantwortung der scheinbar einfachen Frage nach der Ursache der beobachteten Basenneutralisation, selbst bei umfangreicher Probedichte und hohem Untersuchungsumfang, keine von Spekulationen freie und ebenfalls keine einfache Erklärung geben lässt. Neben der Rücklösung aciditätsspeichernder Verwitterungsrückstände, die nur initial wirksam war, scheint der Hauptteil der beobachteten Basenneutralisation auf die Deprotonierung funktioneller Oberflächengruppen zurückzuführen zu sein. Dabei erklären die durchgeführten Abschätzungen über die Erhöhung der KAK<sub>eff</sub> in einem Fall (FORC) die beobachtete Basenneutralisation im späteren Versuchsstadium zu rund 55% und im anderen Fall (FAK) zu rund 250%.

Es konnte aufgezeigt werden, dass bei einer passiven In-situ-Sanierung mit Hilfe von Kombinations-Reaktionswänden in dem Bitterfelder Aquifer die raumzeitliche Ausbreitung erhöhter pH-Werte, die aus Wechselwirkungen zwischen Grundwasser und reaktivem Material resultieren und in den abstromigen Aquifer eingetragen werden, nur sehr langsam erfolgen dürfte. Dabei kann davon ausgegangen werden, dass sich eine Front leicht erhöhter pH-Werte vergleichsweise schnell durch den Aquifer bewegt, wirklich hohe pH-Werte (>9) dagegen deutlich stärker retardiert werden ( $220 < R < 1100$  für pH-Niveaus zwischen 7,5 und 9). Für die Ausbreitungsgeschwindigkeit ist bei gleicher Aquifer-Matrix weniger der pH-Wert im austretenden überprägten Grundwasser verantwortlich, als vielmehr der Basenäquivalentgehalt. Da dieser durch die Auflösung von ORC<sup>®</sup> erhöht wird, ist bei der Kombination von nullwertigem Eisen mit ORC<sup>®</sup> eine entsprechend schnellere Ausbreitung zu erwarten als bei der Kombination von Eisen mit Aktivkohle. Auch bei anderen Reaktionswandanwendungen wird durch die Wechselwirkungen mit nullwertigen Eisen der pH-Wert teilweise stark angehoben



(pH >11), gleichzeitig wird aber im Zuge der Fällung verschiedener Mineralphasen der Basenäquivalentgehalt des Porenwasser verringert (z. B. EBERT (2004)), so dass mit langsamen Ausbreitungsgeschwindigkeiten zu rechnen ist.

Bei gegebenem Basenäquivalentgehalt ist die raumzeitliche Ausbreitung erhöhter pH-Werte v.a. von der Matrix-Oberflächengröße und/oder der Konzentration deprotonierbarer funktioneller Oberflächengruppen abhängig. Da im allgemeinen mit abnehmender Korngröße die Oberflächengröße zunimmt, kann in feinkörnigeren Aquiferen mit einer stärkeren Retardation gerechnet werden, wie auch höhere  $C_{\text{org}}$ -Gehalte zu einer verstärkten Retardation führen. Der in den Versuchen beobachtete Hauptmechanismus der pH-Wertpufferung, die Deprotonierung funktioneller Gruppen, muss als reversibel betrachtet werden. Das bedeutet, dass eine Pufferung erhöhter pH-Werte gleichsam zu einer Speicherung der Basenäquivalente führt, aus der sich z. B. zum Ende einer Sanierungsmaßnahme wiederum langfristig eine Freisetzung ergeben wird. Nur die Abgabe echter Brönsted-Säuren ins Porenwasser kann dieser Entwicklung entgegen wirken, hier ist sicher die Möglichkeit einer Produktion von  $\text{CO}_2$  zu beachten, wenn im abstromigen Aquifer abbaubare organische Substanzen und nutzbare Elektronenakzeptoren zusammenkommen, z. B. über den Sickerwassereintrag.

Eine Prognose der raumzeitlichen Ausbreitung erhöhter pH-Werte im Abstrom reaktiver Wände auf rein theoretischer Basis dürfte recht problematisch sein. So zeigten die hier durchgeführten Arbeiten, dass selbst in vergleichsweise einfachen Systemen eine Reihe von potentiell den pH-Wert beeinflussenden Reaktionen zu berücksichtigen sind und v.a., dass sich diese kaum quantifizieren lassen, selbst bei hohem Untersuchungsumfang. Andererseits konnte gezeigt werden, dass sich eine regelmäßige Entwicklung und Ausbreitung erhöhter pH-Werte im Abstrom, abhängig vom untersuchten Kombinations-Reaktionswand-Typ, ermitteln ließ, so dass im Fall einer geforderten Prognose der pH-Wertentwicklung mit einem vergleichbaren Versuchsansatz eine Prognosegrundlage erstellt werden kann. Werden im Vorfeld einer Reaktionswandinstallation Säulenversuche zur Dimensionierung der reaktiven Füllung durchgeführt, ließe sich hier diese Fragestellung in einer Säulenversuchskombination mitbearbeiten.

## 4. CKW-Abbaupotential im Abstrom von Fe<sup>0</sup>-Reaktionswänden

**VOLKMAR PLAGENTZ, MARKUS EBERT, ANDREAS DAHMKE**

Dipl.-Geol. V. Plagentz, Dr. M. Ebert, Prof. Dr. A. Dahmke

Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Institut für Geowissenschaften, Angewandte Geologie

Ludewig-Meyn-Str. 10, 24118 Kiel

Tel.: +49 431 880 3917, Fax: +49 431 880 7606

e-mail: vp@gpi.uni-kiel.de, me@gpi.uni-kiel.de, ad@gpi.uni-kiel.de

### 4.1. Kurzfassung

Das Potential für den Abbau residualer Tetrachlorethen (PCE)-Konzentrationen im Abstrom einer reaktiven Fe<sup>0</sup>-Wand wurde für den Standort Rheine in einem gekoppelten Laborsäulenversuch (gealterter Eisenschwamm / Aquifermaterial) unter Verwendung von Standortmaterialien untersucht. Ein Teil des am Eisenschwamm nicht abgebauten PCE wurde im Aquifermaterial mikrobiell zu cis-1,2-Dichlorethen (cis-1,2-DCE), untergeordnet zu Trichlorethen (TCE), Ethen und Ethan reduziert. Der mikrobielle Abbau wurde reversibel durch den Anstieg des pH-Werts im Aquifermaterial inhibiert, der durch den Eintrag von alkalischer Porenlösung aus dem Eisenschwamm verursacht wurde. Da sich die erhöhten pH-Werte im Abstrom des Eisenschwamms im Vergleich zur Abstandsgeschwindigkeit des Grundwassers deutlich retardiert (Faktor 50-190) im Sediment ausbreiteten, wird für den Abstrom der Reaktionswand in Rheine die Ausbildung einer Zone mit ungefähr neutralem pH-Wert und stark reduzierendem Redoxmilieu prognostiziert, in der ein Abbau von PCE zu cis-1,2-DCE stattfinden kann. Monitoringdaten vom Standort Rheine weisen auf das Vorliegen einer solchen Zone hin.

### 4.2. Abstract

In a coupled column experiment (aged iron sponge / aquifer sediment) using site materials, the potential for the degradation of residual tetrachloroethylene (PCE) concentrations downgradient from a Fe<sup>0</sup> permeable reactive barrier (PRB) was evaluated for the Rheine site. A fraction of the PCE which was not degraded by the iron sponge was microbially degraded to cis-1,2-dichloroethylene (cis-1,2-DCE) and smaller amounts of trichloroethylene (TCE), ethene and ethane in the aquifer material. The microbial PCE degradation was inhibited in a reversible way by the rising pH in the sediment which resulted from the alkaline pore water emanating from the iron sponge. Due to the significant retardation (factor 50-190) of the propagation of high pH values in the sediment compared to the ground water flow velocity, the development of a zone with near neutral pH and strongly reduced redox potential is expected downgradient of the PRB at the Rheine site. These conditions are advantageous for the degradation of PCE to cis-1,2-DCE. Monitoring data from the site show that such a zone has indeed developed.

### 4.3. Einleitung

Permeable Reaktionswände sind in den USA mittlerweile als Mittel zur Sanierung von Grundwasserschadensfällen anerkannt (O'HANNESIN 2003), und auch in Europa lag ein Schwerpunkt bei der Erforschung und Entwicklung innovativer Sanierungsverfahren in den letzten Jahren auf Untersuchungen zu reaktiven Wänden (BIRKE et al. 2004). Beim überwiegenden Teil der im Betrieb befindlichen reaktiven Wände wird  $\text{Fe}^0$  als preisgünstiges und leicht verfügbares reaktives Material zur reduktiven Dechlorierung chlorierter Kohlenwasserstoffe (CKW) eingesetzt (EPA 2002). Obwohl die Funktionsfähigkeit der Reaktionswandtechnologie vielfach gezeigt werden konnte (z. B. WILKIN & PULS (2003), EBERT et al. (2003)), kann es beim Einsatz einer reaktiven Wand zum Auftreten von Schadstoffen im abstromigen Aquifer kommen. Mögliche Gründe für ein derartiges Auftreten von Schadstoffen sind die oft langanhaltende Desorption von Schadstoffen von der Aquifermatrix (HOCKING et al. (2001), HOCKING & WELLS (2002), BIRK et al. (2004)), ein unvollständiger Schadstoffabbau innerhalb der Reaktionswand (MORKIN et al. 2000) sowie die Um-, Über- oder Unterströmung der Reaktionswand bei nicht ausreichender hydraulischer Durchlässigkeit oder unzureichender Charakterisierung der Schadstofffahne (EBERT et al. 2002b). Das Auftreten von Schadstoffrestkonzentrationen in abstromigen Grundwassermessstellen führt bei der Bewertung der Reinigungsleistung einer Reaktionswand zur Unterschätzung der tatsächlichen Abbauleistung. Daher ist das Potential für einen natürlichen Schadstoffabbau oder -rückhalt im Aquifer von Bedeutung. Dabei sind vor allem mikrobielle Abbauvorgänge von Interesse, da der abiotische CKW-Abbau in natürlichen Aquiferen vergleichsweise lange Zeiträume in Anspruch nimmt (VOGEL et al. 1987).

Die prinzipiellen Anforderungen für einen mikrobiellen CKW-Abbau in Aquiferen sind bekannt (z. B. WIEDEMEIER et al. (1998), MIDDELDORP et al. (1999), AZADPOUR-KEELEY et al. (1999), BRADLEY (2003)). Demnach ist ein effizienter reduktiver CKW-Abbau möglich, wenn ein stark reduzierendes, sulfatreduzierendes bis methanogenes Redoxmilieu vorliegt, geeignete reduktiv dechlorierende Mikroorganismen am Standort vorhanden sind und das mikrobielle Wachstum möglichst wenig durch äußere Faktoren limitiert wird. Dann erfolgt eine sequentielle reduktive Dechlorierung der chlorierten Kohlenwasserstoffe, die z. B. für PCE über TCE, DCE (überwiegend cis-1,2-DCE) und Vinylchlorid (VC) bis zum Ethen führt. Mikroorganismen, die PCE bis zum cis-1,2-DCE dechlorieren können, treten ubiquitär auf, während Mikroorganismen, die cis-1,2-DCE reduktiv dechlorieren können, nicht an allen Standorten vertreten sind (AFCEE (2004), MAYMO-GATELL et al. (2001)). Die Fähigkeit zur vollständigen Dechlorierung von PCE zu Ethen wurde bisher nur für die Art *Dehalococcoides ethenogenes* strain 195 (MAYMO-GATELL et al. 1997) nachgewiesen, daher lässt sich die Fähigkeit gemischter Mikroorganismenkonsortien zur Dechlorierung von cis-1,2-DCE und VC mit dem Auftreten von *Dehalococcoides* korrelieren (AFCEE 2004). Ein kometabolischer Abbau chlo-

rierter Kohlenwasserstoffe durch andere Mikroorganismen ist ebenfalls möglich, erfolgt aber meist langsamer als ein Abbau durch reduktiv dechlorierende Mikroorganismen (WIEDEMEIER et al. 1999). Bisher wurden nur wenige Untersuchungen zum Potential für einen anaeroben mikrobiellen Schadstoffabbau im Abstrom einer  $\text{Fe}^0$ -Reaktionswand durchgeführt (z. B. VIDUMSKY & LANDIS (2001), KLENS et al. (2002), VIDUMSKY (2003)). Dieser zeichnet sich typischerweise im Vergleich zum unbeeinflussten Aquifer durch ein reduzierendes Redoxmilieu, z. T. mit Auftreten von gelöstem Wasserstoff als mikrobiell gut verfügbarem Elektronendonator, einen erhöhten pH-Wert und niedrigere Konzentrationen gelöster Inhaltsstoffe (u. a. Ca, Mg, TIC, Nitrat, Sulfat) aus, da diese ggf. im Kontakt mit  $\text{Fe}^0$  reduziert bzw. durch Mineralfällung oder Sorption gebunden werden (EBERT 2004). Während das stark reduzierende Redoxmilieu die mikrobielle reduktive Dechlorierung von CKW ebenso begünstigt wie die Verringerung der Schadstofffracht, können erhöhte pH-Werte, die aufgrund der anaeroben Korrosion des Eisens (z. B. ORTH & GILLHAM (1996)) im Abstrom der Reaktionswand auftreten können, das Wachstum schadstoffabbauender Mikroorganismen einschränken. So konnte z. B. ROSENTHAL (2004) in Batchversuchen mit  $\text{Fe}^0$  und einer Mischkultur mit Mikroorganismen, die bei pH 7 PCE zu Ethen dechlorieren konnten, bei pH >9 keine biologisch induzierte Dechlorierung beobachten. Weitere mögliche Einschränkungen für das mikrobielle Wachstum im Abstrom reaktiver Wände ergeben sich aus der Fixierung von Nutrienten wie z. B. Phosphat im Kontakt mit  $\text{Fe}^0$  (SCHLICKER 1999) oder aus der Freisetzung wachstumshemmender Metabolite wie z. B. Chloroform beim Abbau von Tetrachlormethan (MATHESON & TRATNYEK 1994).

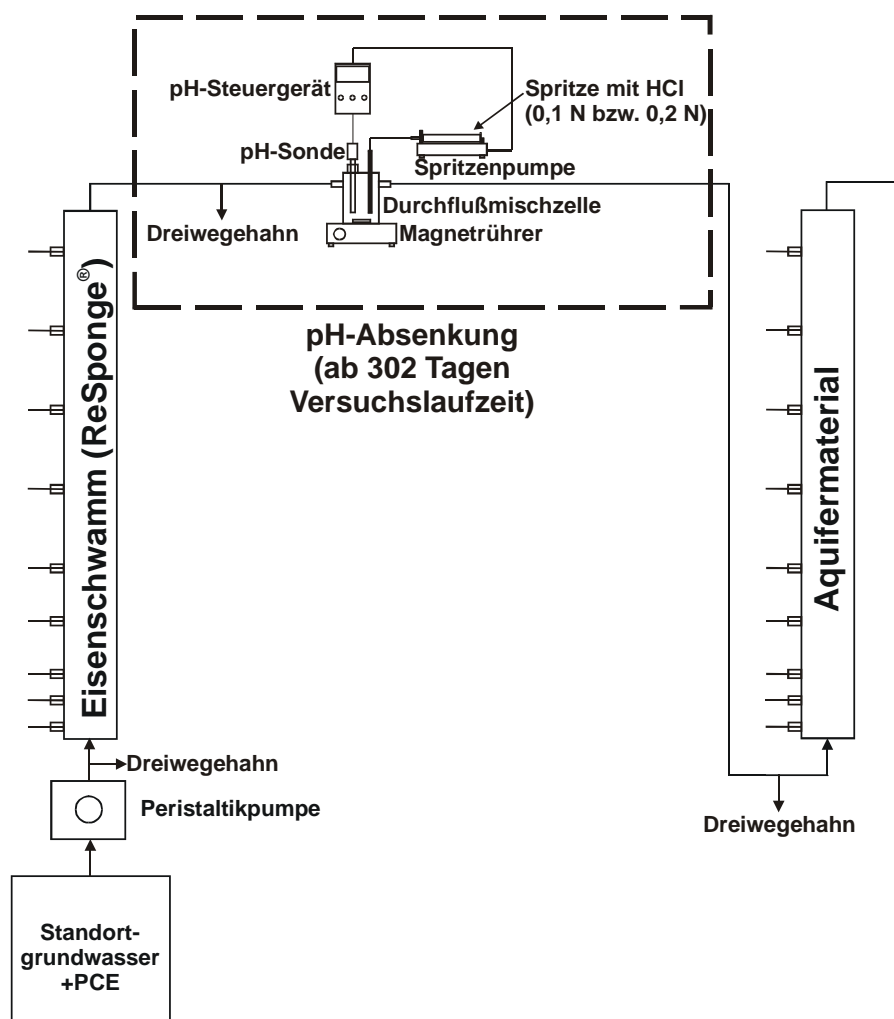
Das Potential für einen Schadstoffabbau im Abstrom reaktiver Wände wird nicht nur durch die Beschaffenheit des aus der Reaktionswand austretenden Grundwassers gesteuert, sondern v. a. auch durch Wechselwirkungen zwischen Grundwasser und Aquifermaterial. Im Abstrom von  $\text{Fe}^0$ -Reaktionswänden wird oft mit zunehmender Entfernung von der Reaktionswand eine Angleichung des aus der Reaktionswand austretenden Grundwassers an die Zusammensetzung des unbehandelten Grundwassers beobachtet (u. a. sinkende pH-Werte, ansteigende  $E_{\text{H}}$ -Werte und Konzentrationen gelöster Inhaltsstoffe, z. B. POWELL et al. (1998), GAVASKAR et al. (1998), REETER et al. (1999), EBERT et al. (2003)), die durch nicht näher spezifizierte Pufferprozesse oder die Vermischung von unbehandeltem und behandeltem Grundwasser erklärt wurden (z. B. GAVASKAR et al. (1998)). Untersuchungen zur Pufferung erhöhter pH-Werte durch Aquifermaterial beim Einsatz von  $\text{Fe}^0$  wurden bisher für den Standort Elizabeth City (POWELL & PULS (1997), BLOWES & MAYER (1999), MAYER et al. (2001)) und Bitterfeld als möglichen Reaktionswandstandort (KÖBER et al. (2002), (PLAGENTZ et al. (eingereicht))) durchgeführt. Allerdings fehlen bisher systematische Untersuchungen zu den Wechselwirkungen zwischen dem Redox- und pH-Milieu im Abstrom einer Reaktionswand und einem möglichen mikrobiellen Schadstoffabbau.

Daher wurde in der vorliegenden Studie der Aquifer im Abstrom einer  $\text{Fe}^0$ -Reaktionswand in einem gekoppelten Säulenversuch nachgestellt. Dabei wurde untersucht, ob sich ein mikrobieller Schadstoffabbau residualer CKW-Konzentrationen im Abstrom des  $\text{Fe}^0$  etabliert und wie sich die Interaktion zwischen dem erhöhten pH-Wert und dem Redoxmilieu auf einen möglichen mikrobiellen Schadstoffabbau auswirkt. Um die Untersuchungen möglichst realitätsnah zu gestalten, wurden gealtertes Eisen aus der Reaktionswand am Standort Rheine (MÖLLER (1998), (EBERT et al. (1999), (EBERT et al. (2003)) sowie Sediment und Grundwasser vom selben Standort verwendet, an dem eine  $\text{Fe}^0$ -Reaktionswand im Pilotmaßstab im Abstrom eines PCE-Schadensfalls betrieben wird (MÖLLER 1998). ROSENTHAL (2004) konnte in Batchversuchen bei Zugabe von  $\text{H}_2$  als Elektronendonator die Anwesenheit von Mikroorganismen, die zur reduktiven Dechlorierung von PCE bis zum cis-1,2-DCE befähigt waren, im Standortgrundwasser aus Rheine nachweisen.

#### **4.4. Material und Methoden**

##### **4.4.1. Versuchsaufbau**

Die Untersuchungen wurden anhand eines Säulenversuchs durchgeführt, in dem zwei Versuchssäulen hintereinander gekoppelt waren (Abbildung 4-1). Beide Versuchssäulen (HDPE, Ø: 10 cm, L: 112 cm) enthielten im Anstrombereich einen Kiesfilter (Quarzsand, Nennkorngröße 1-3 mm) von ca. 10 cm Länge zur Erzielung einer eindimensionalen Anströmung der reaktiven Materialien. Die erste Versuchssäule war mit Eisenschwamm (ReSponge<sup>®</sup>, ISPAT AG, Hamburg) gefüllt, der ca. 3,5 Jahre nach dem Bau bei einer Kernbohrung im Anstrombereich der Eisenschwammtransekte der Reaktionswand in Rheine entnommen und unter Vermeidung von Luftkontakt ins Labor transportiert worden war (EBERT et al. 2002a). Zum Zeitpunkt der Kopplung mit der zweiten Versuchssäule war diese Versuchssäule bereits 16 Monate einzeln betrieben worden (EBERT et al. 2004). Die zweite Versuchssäule wurde mit Sediment gefüllt, das in einer Teufe von 4-6 m unter Geländeoberkante bei einer Schneckenbohrung zur Erstellung einer Grundwassermessstelle erbohrt wurde, die im belasteten Bereich (mittlere gelöste PCE-Konzentration ca. 3,5 mg/l) im Anstrom der Reaktionswand in Rheine im März 2003 erstellt wurde. Das Material wurde ins Labor transportiert, wobei der Luftkontakt beim Transport durch Verwendung luftdichter Behälter und Übersichtung mit Wasser minimiert wurde. Das Aquifermaterial wurde homogenisiert und bodenfeucht unter Wasserbedeckung in die Versuchssäule eingebaut. Anschließend erfolgte die Kopplung der beiden Versuchssäulen durch eine Tygon-Schlauchleitung.



**Abbildung 4-1:** Aufbau des gekoppelten Säulenversuchs. Die Apparatur zur pH-Wert-Absenkung wurde nach 302 Tagen Versuchslaufzeit hinzugefügt.

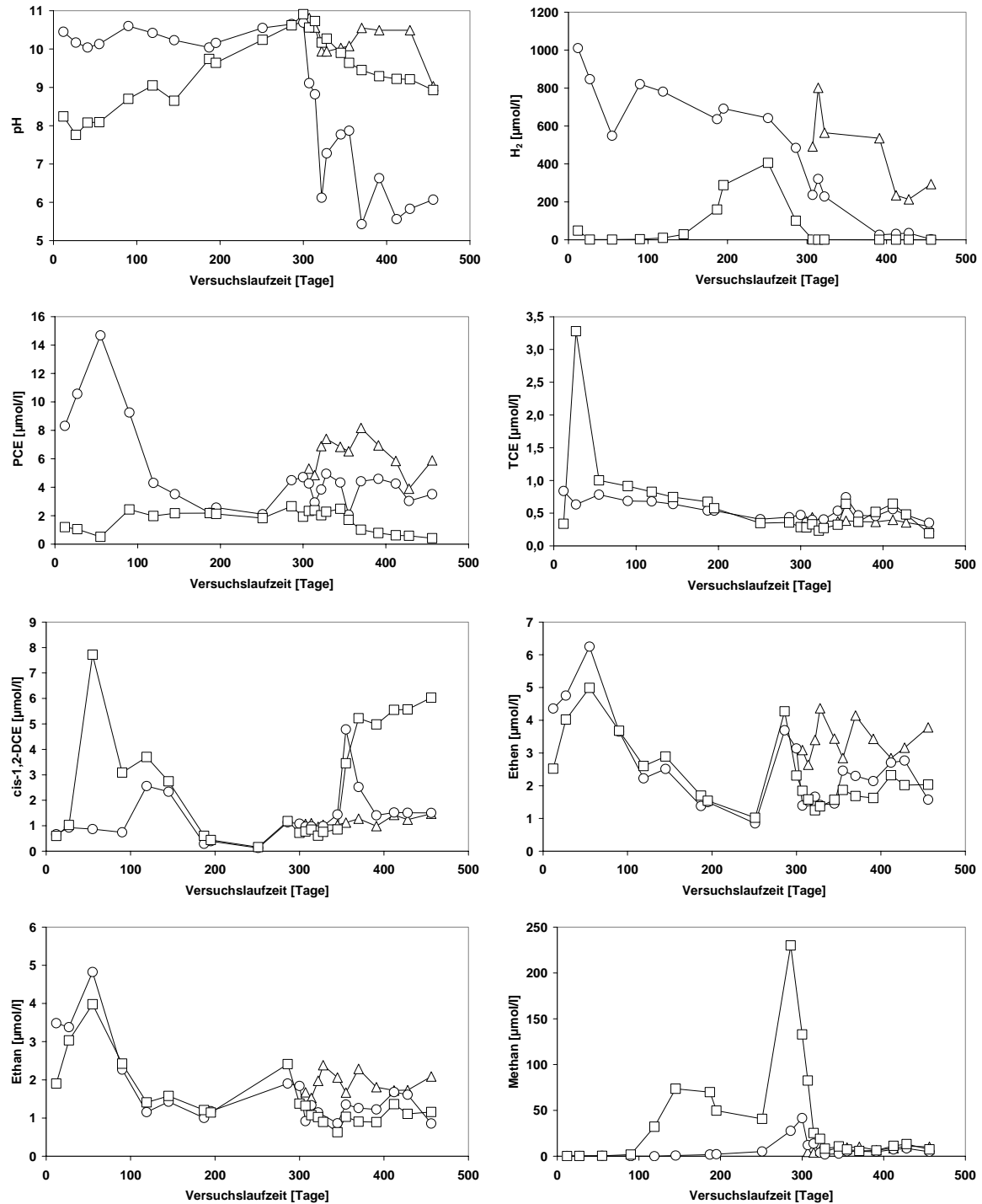
Als Zulauflösung wurde Grundwasser aus einer Grundwassermessstelle im Anstrom der Reaktionswand in Rheine (PS1, vergl. PARBS et al. (2003)) verwendet. Während des hier beschriebenen Versuchs wurde durch Zudosierung einer gesättigten PCE-Lösung im Zustrom des Eisenschwamms eine Konzentration zwischen 25 und 40  $\mu\text{mol/l}$  PCE eingestellt. Trotz der Alterung des Eisenschwamms während der 3,5-jährigen Kontaktzeit mit Grundwasser in der Reaktionswand sowie während des 16-monatigen Einzelbetriebes im Laborsäulenversuch traten die für einen Kontakt mit elementarem Eisen typischen Veränderungen der Grundwasserzusammensetzung auf, so dass neben PCE die Abbauprodukte TCE, cis-1,2-DCE, Ethen und Ethan im aus dem Eisenschwamm ausströmenden Grundwasser vorlagen (Abbildung 4-2). Steigende pH-Werte und gelöste Wasserstoffkonzentrationen sowie abnehmende Konzentrationen von Ca, Mg, TIC, Sulfat und Nitrat (Daten nicht gezeigt) zeigten, dass im Kontakt mit dem Eisenschwamm zusätzlich zur anaeroben Eisenkorrosion (GILLHAM & O'HANNESIN 1994) und dem PCE-Abbau auch die Fällung von Ca- und Mg-Karbonaten (z. B. PHILLIPS et al. (2000), KLAUSEN et al. (2003)) sowie Nitratreduktion (z. B. TILL et al.

(1998), CHENG et al. (1997)) und Sulfatreduktion (z. B. GU et al. (1999)) abliefen. Die mittlere Förderrate der Peristaltikpumpe (1,4 l/d) entsprach bei einer angenommenen effektiven Porosität von 0,3 im Aquifermaterial einer Abstandsgeschwindigkeit von ca. 0,6 m/d. Die gekoppelten Säulen wurden bis zu einer Versuchslaufzeit von 40 Tagen sowie von 78-301 Tagen Versuchslaufzeit (nachfolgend als „Phase 1a“ bzw. „Phase 1c“ bezeichnet) mit einem mittleren Durchfluss von 1,2 bzw. 1,3 l/Tag betrieben (Tabelle 4-1). Im Zeitraum von 41-77 Tagen Versuchslaufzeit (nachfolgend als „Phase 1b“ bezeichnet) wurde der Versuch mit einer erhöhten Durchflussrate (1,7-2,7 l/Tag) betrieben, die aufgrund kürzerer Kontaktzeiten im Eisenschwamm zu erhöhten Konzentrationen chlorierter Ethene im Zulauf des Aquifermaterials führte (Abbildung 4-2).

**Tabelle 4-1:** Arithmetischer Mittelwert und Standardabweichung von mittlerem Durchfluss und pH-Wert im Zulauf des Aquifermaterials für die einzelnen Versuchsphasen ohne (Phase 1) und mit pH-Wert-Absenkung im Säulenzulauf (Phase 2).

Versuchsphase	1a	1b	1c	2a	2b
Beginn [Tage Versuchslaufzeit]	0	41	78	302	358
Ende [Tage Versuchslaufzeit]	40	77	301	357	456
Durchfluss [l/Tag]	1,21±0,16	2,32±0,48	1,29±0,06	1,34±0,12	1,39±0,05
pH-Wert	10,31±0,20	10,09±0,06	10,42±0,25	7,83±1,08	5,90±0,48

In einer zweiten Versuchsphase wurde eine Mischzelle zur pH-Wert-Einstellung im Zustrom der zweiten Versuchssäule eingeschaltet (vgl. Abbildung 4-1). In der Mischzelle konnte über ein pH-Steuergerät durch intermittierende Zugabe von sauerstofffreier verdünnter HCl (0,1 N bzw. 0,2 N) der pH-Wert eingestellt werden. Auf diese Weise wurde der mittlere Zulauf-pH-Wert in zwei Stufen zunächst auf 7,8 (Phase 2a), dann auf 5,9 (Phase 2b) abgesenkt (vgl. Tabelle 4-1).



**Abbildung 4-2:** Gelöste Konzentrationen von H<sub>2</sub>, PCE, TCE, cis-1,2-DCE, Ethen, Ethan und Methan sowie pH-Werte während der Versuchslaufzeit im Zulauf des Aquifermaterials (-o-), im letzten Probenahmeort im Aquifermaterial (-□-) sowie Zulaufkonzentrationen der zwischengeschalteten Mischzelle (-Δ-) in den Versuchsphasen 2a und 2b mit pH-Wert-Absenkung (ab 302 Tagen Laufzeit).



#### 4.4.2. Beprobung und Analytik

Die Porenlösung im Aquifermaterial wurde anfangs ca. alle 14 Tage, später in größeren Zeitintervallen beprobt. Die Beprobung erfolgte über einen Dreiwegehahn im Zulauf der Säule sowie über Edelstahlkanülen an neun Probenahmeports entlang der Fließstrecke. Während der Versuchsphasen 2a und 2b wurden zusätzliche Proben über einen Dreiwegehahn zwischen der mit Eisenschwamm gefüllten Säule und der Mischzelle entnommen. Unmittelbar nach der Entnahme der Proben erfolgten die Messung des pH-Wertes (per Einstabmesskette) in unfiltrierten Proben sowie die Bestimmung der Alkalität durch Mikrotitration (5 ml Vorlage) mit HCl bis pH 4,3 in filtrierten Proben (0,2 µm, Celluloseacetat). Zur Bestimmung der gelösten Wasserstoffkonzentration (HP Micro-GC mit WLD) wurden ca. 5 ml ungefilterte Probe in 20-ml-Headspace-Glasvials abgefüllt und sofort mit Aluminiumkappen mit teflonbeschichteter Butylgummidichtung luftdicht verschlossen. Für die gaschromatographische Bestimmung der gelösten Konzentrationen von PCE, TCE, cis-1,2-DCE, trans-1,2-DCE, 1,1-DCE, VC, Ethen, Ethan und Methan (HP ChemStation 6890+ mit Headspace-Autosampler und ECD/FID) wurden Dreifachproben (je 5 ml) filtriert (0,2 µm, reg. Celluloseacetat) und in 20-ml-Headspace-Glasvials abgefüllt. Zur Bestimmung der gelösten Anionen- und Kationenkonzentrationen wurden zweimal 20 ml Probe ggf. zur Abtrennung suspendierter Sedimentpartikel zentrifugiert, dann filtriert (0,2 µm, Celluloseacetat) und in PE-Flaschen abgefüllt. Proben zur Bestimmung der gelösten Na-, K-, Fe-, Mn-, Ca-, Mg-, Si- und Al-Konzentrationen (ICP-OES, Varian Vista AX) wurden zur Konservierung mit HNO<sub>3</sub> s. p. angesäuert, Proben zur Bestimmung der gelösten Chlorid-, Nitrat-, Sulfat- und Acetatkonzentrationen (ionenchromatographisch, Dionex DX 100 oder DX 500) und Ammoniumkonzentrationen (photometrisch) blieben unkonserviert. Alle Proben wurden bis zur Messung kühl (4°C) und dunkel gelagert. Die entnommene Gesamtprobenmenge (~100 ml) entspricht bei einer angenommen effektiven Porosität von 0,30 dem Wasservolumen auf einer Fließstrecke von rund 4 cm.

#### 4.4.3. Berechnung der Retardation erhöhter pH-Werte

Aus dem pH-Wert-Anstieg im letzten Probenahmeport der Versuchssäule (Abbildung 4-2) während der Versuchsphasen 1a bis 1c lassen sich nach Gleichung 13 Retardationsfaktoren für die Ausbreitungsgeschwindigkeit von ausgewählten Referenz-pH-Werten im Vergleich zur mittleren Abstandsgeschwindigkeit des Grundwassers bestimmen.

Gleichung 13: 
$$R_i = v_{a,mitt} * \frac{t_{i,P9}}{x_{P9}}$$

$R_i$ : Retardationsfaktor (dimensionslos) für Referenz-pH-Werte  $i=8,5 / 9 / 9,5 / 10 / 10,5$

$v_{a,mitt}$ : mittlere Abstandsgeschwindigkeit der durchströmenden Porenlösung (62 cm/Tag)

$t_{i,P9}$ : (linear interpolierter) Zeitraum bis zur ersten Beobachtung des Referenz-pH-Wertes  $i$  im letzten Probenahmeport P9 [Tage]

$x_{P9}$ : Fließstrecke vom Säuleneinlauf bis zum letzten Probenahmeport P9 (92 cm)

#### 4.4.4. Festphasenuntersuchungen

Zur Charakterisierung des Aquifermaterials erfolgten Untersuchungen mittels Siebanalyse, Pulverdiffraktometer (Siemens D 5000), Röntgenfluoreszenzanalyse mit Schmelzaufschluss (Philips PW 1410) und CNS-Elementaranalysator (Carlo Erba NA1500). Zusätzlich wurden nach Versuchsende Sedimentproben aus dem Einlauf- und Auslaufbereich des hier untersuchten Aquifermaterials (0-5 cm und 85-90 cm Fließstrecke) entnommen. Diese wurden am Institut für Agrarökologie der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft in Braunschweig auf die Anwesenheit ausgewählter Mikroorganismengruppen untersucht. Die Untersuchungen erfolgten über eine DNA-Extraktion mit nachfolgender Aufreinigung der DNA. Anschließend wurde für den spezifischen Nachweis der Bakteriengruppen *Dehalococcoides* und *Desulfitobacterium* durch Polymerase Chain Reaction (PCR) eine „Nested PCR“ durchgeführt.

### 4.5. Ergebnisse und Diskussion

#### 4.5.1. Sedimentcharakterisierung

Bei dem verwendeten Aquifermaterial handelte es sich um einen weitgestuften Mittelsand mit geringen Anteilen von Kies (4,3 Gew.-% in der Siebfraction >2 mm) sowie Ton und Schluff (3,2 Gew.-% in der Siebfraction <0,063 mm). Das Sediment bestand hauptsächlich aus Quarz, zu geringeren Anteilen aus Feldspäten und Calcit, und wies einen Anteil von 0,06 Gew.-% organischem Kohlenstoff auf. Nach Versuchsende konnte an den Sedimentproben aus dem Einlauf- und Auslaufbereich des Aquifermaterials der spezifische Nachweis sowohl für Bakterien der Gruppe *Desulfitobacterium*, die PCE partiell bis zum cis-1,2-DCE dechlorieren können, als auch für Bakterien der Gruppe *Dehalococcoides* erbracht werden.

#### 4.5.2. Redoxmilieu im Aquifermaterial

Die aus dem Eisenschwamm austretende Porenlösung bewirkte erwartungsgemäß im Aquifermaterial die Etablierung eines reduzierenden Redoxmilieus. Gelöste Wasserstoffkonzentrationen von 230-1000  $\mu\text{mol/l}$  (Abbildung 4-2) in den Versuchsphasen 1a bis 2a und Acetat-

konzentrationen (bestimmt ab 286 Tagen Versuchslaufzeit) von 270-760  $\mu\text{mol/l}$  (Daten nicht gezeigt) im Zulauf des Aquifermaterials zeigten, dass mikrobiell gut verfügbare Elektronendonatoren für einen anaeroben Abbau der vorhandenen CKW-Konzentration (Summe CKW max. 16,4  $\mu\text{mol/l}$ ) in ausreichender Menge zur Verfügung standen. Die Produktion von Acetat im Eisenschwamm geht auf die Aktivität acetogener Mikroorganismen zurück, die von (ROSENTHAL 2004) in Feststoffproben aus der mit Eisenschwamm gefüllten Versuchssäule nachgewiesen werden konnten.

Die Konzentrationen von Elektronenakzeptoren, die mit PCE um Elektronen konkurrieren konnten, waren hingegen niedrig. Die Konzentrationen von Nitrat und Sulfat lagen mit Ausnahme der ersten Probenahmen (max. 270  $\mu\text{mol/l}$  Sulfat in Phase 1b) unter der Nachweisgrenze. Die Freisetzung von gelöstem Mn (max. 10  $\mu\text{mol/l}$  in Phase 1b; in den Phase 1c, 2a und 2b  $<0,5 \mu\text{mol/l}$ ) sowie gelöstem Fe (0,3-5  $\mu\text{mol/l}$ ) im Aquifermaterial zeigte eine reduktive Lösung von Mn(IV)- oder Fe(III)-Mineralen an. Mit zunehmender Versuchslaufzeit etablierte sich ein stark reduzierendes, methanogenes Redoxmilieu im Aquifermaterial, wie die zunehmende Freisetzung von Methan im Aquifermaterial in Phase 1c (vgl. Abbildung 4-2) zeigte. Die Methanfreisetzung im Aquifermaterial indiziert die Etablierung methanogener Mikroorganismen, deren Aktivität durch das alkalische Milieu ( $\text{pH} >10,5$  nach 286 Tagen Versuchslaufzeit im gesamten Aquifermaterial) offensichtlich nicht beeinträchtigt wurde. Auch während Phase 2a wurde zunächst die Freisetzung von Methan im Aquifermaterial beobachtet, die im weiteren Versuchsverlauf deutlich zurückging (vgl. Abbildung 4-2). Dieser Rückgang wurde mit hoher Wahrscheinlichkeit durch die zeitgleiche Abnahme der Zulaufkonzentrationen von gelöstem Wasserstoff als mikrobiell leicht verfügbarem Reduktionsmittel für die Methanogenese verursacht, wobei eine Desorption von Methan vom Sediment möglicherweise zu einem verzögerten Absinken der gelösten Methankonzentrationen führte.

#### 4.5.3. Entwicklung des pH-Werts im Aquifermaterial

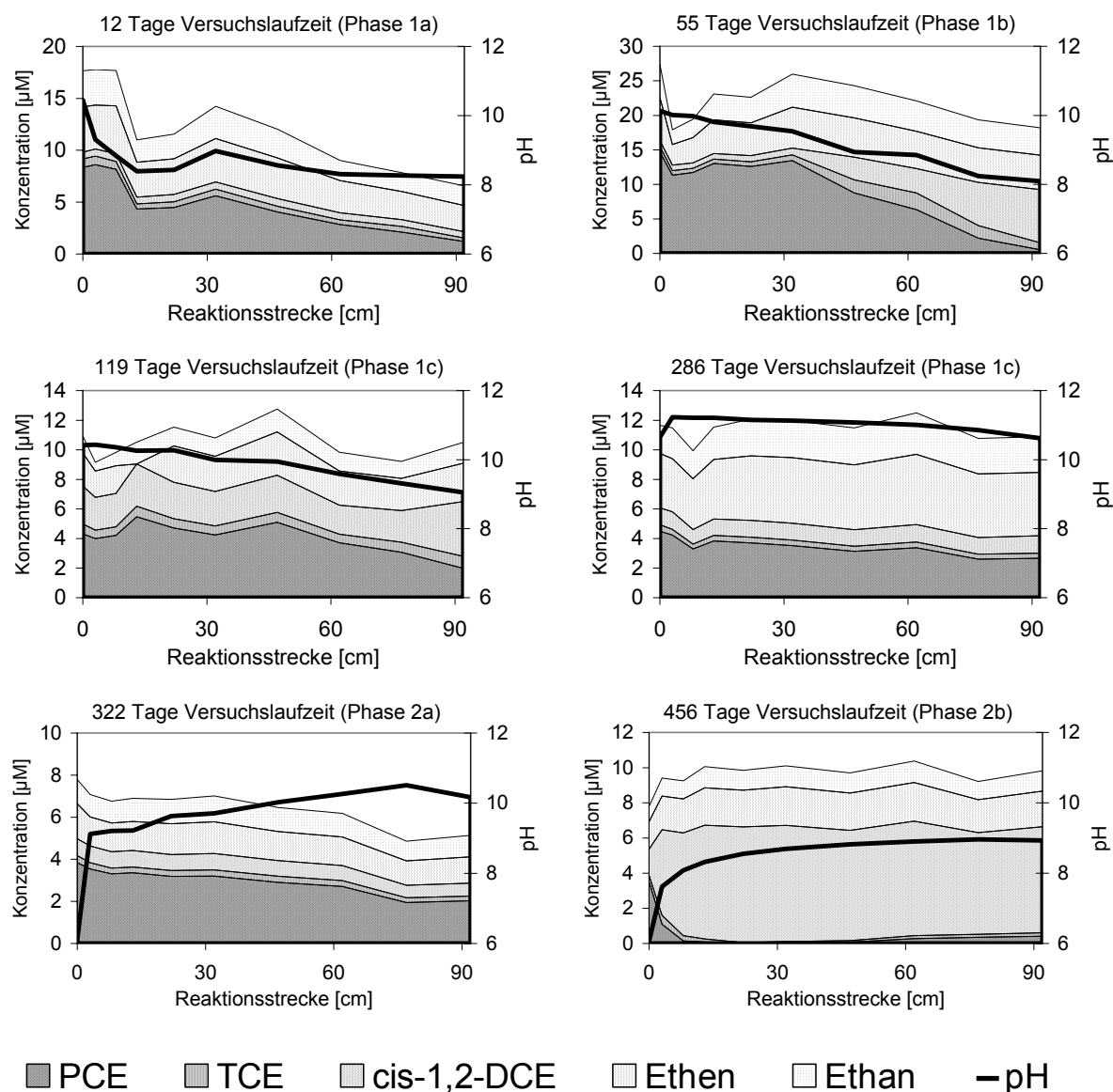
Im Kontakt mit dem Aquifermaterial erfolgte in den Versuchsphasen 1a bis 1c eine Pufferung alkalischer pH-Werte (10,0-10,7) des aus dem Eisenschwamm zuströmenden Grundwassers auf niedrigere pH-Werte (anfangs bis ca. pH 8), die mit der Versuchslaufzeit nachließ und zu einem nahezu linearen pH-Wert-Anstieg im letzten Probenahmeort führte (Abbildung 4-2). Nach Gleichung 13 berechneten sich daraus Werte für  $R_i$  von ca. 50-190 (Tabelle 4-2).  $R_i$  nahm mit zunehmendem Referenz-pH-Wert zu, was nicht nur auf Dispersion, sondern auch auf die verstärkte Wirkung von pH-Puffermechanismen mit steigendem pH-Wert zurückgeführt werden kann (PLAGENTZ et al. eingereicht). Die Ausbreitung erhöhter pH-Werte war auch im Vergleich zur Ausbreitung eines reduzierenden Redoxpotentials retardiert. So lag z. B. der pH-Wert im letzten Probenahmeort nach 145 Tagen Versuchslaufzeit mit 8,7 deutlich unter dem pH-Wert im Säulenzulauf (10,2), während gleichzeitig im letzten Probenahmeort

meport relativ zu den Zulaufkonzentrationen erhöhte gelöste Konzentrationen von Methan (74  $\mu\text{mol/l}$ ) und Wasserstoff (28  $\mu\text{mol/l}$ ) anzeigten, dass im gesamten Aquifermaterial ein stark reduzierendes Redoxmilieu vorlag (vgl. Abbildung 4-2).

**Tabelle 4-2:** Anhand des Zeitraums  $t_{i,P9}$  bis zur ersten Beobachtung ausgewählter Referenz-pH-Werte im letzten Probenahmeport im Aquifermaterial berechnete Retardationsfaktoren  $R_i$ .

Referenz-pH-Wert	8,5	9	9,5	10	10,5
$t_{i,P9}$ [Tage]	78	115	178	228	275
$R_i$	53	78	120	154	186

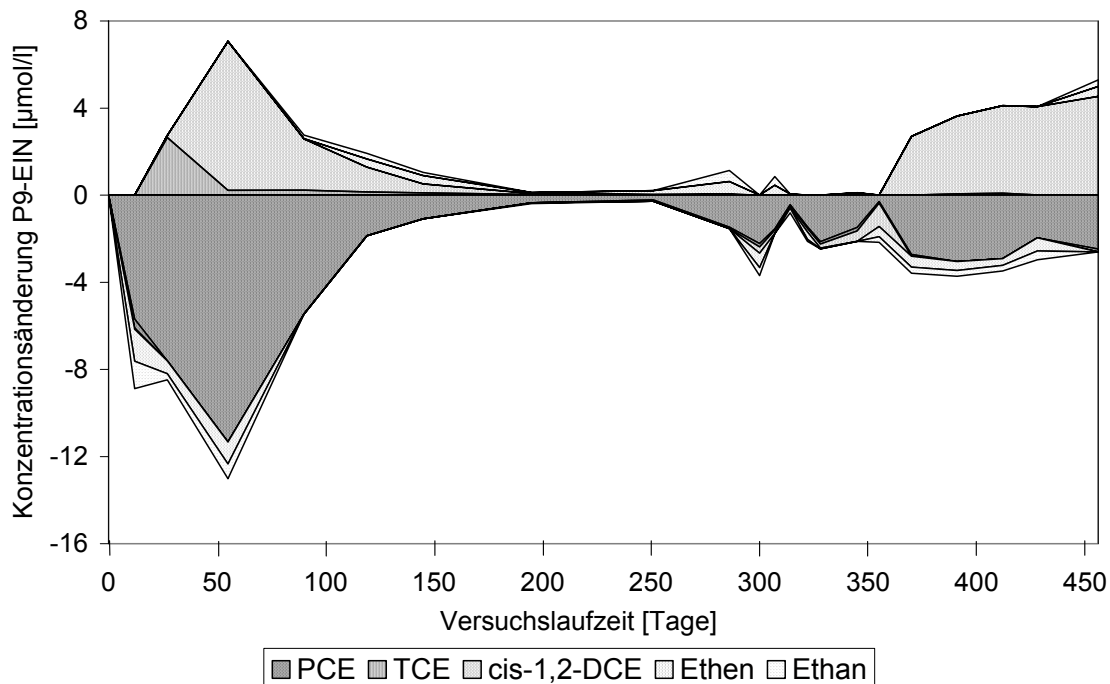
Ab einer Versuchslaufzeit von 302 Tagen wurde in den Versuchsphasen 2a und 2b der Zulauf-pH-Wert abgesenkt. Der pH-Wert des aus der Mischzelle austretenden Wassers lag trotz einiger Schwankungen deutlich unter dem pH-Wert der aus dem Eisenschwamm austretenden Porenlösung, so dass der pH-Wert im letzten Probenahmeport im Aquifermaterial mit der Versuchslaufzeit sank (Abbildung 4-2). Dabei bildete sich am Beginn der Fließstrecke eine Zone mit deutlich abgesenktem pH-Wert aus, während der pH-Wert der Porenlösung auf der weiteren Fließstrecke wieder auf höhere Werte gepuffert wurde (Abbildung 4-3).



**Abbildung 4-3:** Konzentrationen von PCE, TCE, cis-1,2-DCE, Ethen und Ethan sowie pH-Werte auf der Reaktionsstrecke im Aquifermaterial für ausgewählte Probenahmezeitpunkte.

#### 4.5.4. Schadstoffabbau im Aquifermaterial

Während der gesamten Versuchslaufzeit nahm die gelöste PCE-Konzentration im Kontakt mit dem Aquifermaterial ab (Abbildung 4-4). Die höchste PCE-Konzentrationsabnahme (ca. 14  $\mu\text{mol/l}$ ) wurde in Phase 1b beobachtet, in der aufgrund der erhöhten Pumprate und kürzeren Aufenthaltszeiten im Eisenschwamm erhöhte PCE-Konzentrationen im Säulenzulauf vorlagen (vgl. Abbildung 4-2). In Phase 1c ging die PCE-Konzentrationsabnahme mit zunehmender Versuchslaufzeit auf  $<0,5 \mu\text{mol/l}$  zurück, stieg aber zum Ende dieser Phase hin wieder an. In Phase 2a war eine uneinheitliche Entwicklung der PCE-Konzentrationsabnahme zu verzeichnen, während sie in Phase 2b mit  $>2,5 \mu\text{mol/l}$  konstant auf höherem Niveau lag als in den vorangegangenen Phasen 1c und 2a (Abbildung 4-4).



**Abbildung 4-4:** Konzentrationsänderungen von PCE, TCE, cis-1,2-DCE, Ethen und Ethan zwischen Zulauf und letztem Probenahmeport im Aquifermaterial während der Versuchslaufzeit.

Nach 12 Tagen Versuchslaufzeit wurde eine Abnahme der Konzentrationen von TCE, 1,2-DCE, Ethen und Ethan im Kontakt mit dem Aquifermaterial beobachtet (Abbildung 4-4). Von 27 Tagen Versuchslaufzeit bis zum Ende von Phase 1c zeigte die Zunahme der Konzentrationen von cis-1,2-DCE, TCE (bis 195 Tage Versuchslaufzeit) sowie Ethen und Ethan (ab 90 Tagen Versuchslaufzeit) die reduktive Dechlorierung von PCE zu niedriger oder nicht chlorierten Verbindungen an. Unter den Abbauprodukten dominierten in Phase 1a TCE, in Phase 1b und dem größten Teil von Phase 1c cis-1,2-DCE und gegen Ende von Phase 1c Ethen und Ethan (Abbildung 4-3, Abbildung 4-4), so dass PCE mit der Versuchslaufzeit zunehmend vollständiger dechloriert wurde. TCE unterlag als Zwischenprodukt einem weiteren Abbau zu cis-1,2-DCE, was z. B. nach 55 Tagen Versuchslaufzeit zunächst zu einer Zunahme der TCE-Konzentrationen auf der Fließstrecke führte, ab einer Fließstrecke von 62 cm dann zu einer Abnahme der TCE-Konzentration bei gleichzeitig zunehmender cis-1,2-DCE-Konzentration (Abbildung 4-3).

In den Versuchsphasen 2a und 2b sanken die Konzentrationen von gelöstem Wasserstoff, PCE, Ethen, Ethan und Methan in der Mischzelle, in der die Zudotierung von HCl zur pH-Wert-Absenkung erfolgte, während zeitlich begrenzt die TCE-Konzentrationen minimal und die cis-1,2-DCE-Konzentrationen z. T. deutlich zunahm (Abbildung 4-2). Daher hatte die Zulauflösung in dieser Versuchsphase eine andere Zusammensetzung als in der Versuchsphase ohne pH-Wert-Absenkung. Nach Beginn der pH-Wert-Absenkung ließ sich zunächst eine Zunahme des PCE-Abbaus im Aquifermaterial nicht erkennen. Erst mit Beginn der ver-

stärkten Absenkung des Zulauf-pH-Werts (Phase 2b) wurde eine deutliche Zunahme der cis-1,2-DCE-Freisetzung im Aquifermaterial beobachtet, die zusammen mit einem verstärkten Abbau von PCE eine erneute Beschleunigung der Dehalogenierungsreaktion anzeigte (Abbildung 4-3, Abbildung 4-4). Auch ein leichter, nur wenig signifikanter Anstieg der TCE-, Ethen- und Ethankonzentrationen gegen Ende von Phase 2c deutet auf die erhöhte Reaktivität im Säulenversuch in dieser Versuchsphase hin. Der größte Teil der PCE-Konzentrationsabnahme und der cis-1,2-DCE-Freisetzung in Phase 2b erfolgte im Bereich zwischen Säuleneinlauf und zweitem Probenahmeport, in dem auch der pH-Wert am stärksten abgesenkt war, während die PCE-Konzentrationen auf der weiteren Fließstrecke wieder zunahm (in Abbildung 4-3 exemplarisch dargestellt für die Probenahme nach 456 Tagen Versuchslaufzeit). Die Konzentrationen von trans-1,2-DCE, 1,1-DCE und VC, die ebenfalls bei einer reduktiven Dechlorierung von PCE gebildet werden können, waren während der gesamten Versuchslaufzeit vernachlässigbar klein ( $<3 \mu\text{g/l}$ ).

Die beobachtete Abnahme der PCE-Konzentration bei gleichzeitiger Freisetzung von TCE, cis-1,2-DCE, Ethen und Ethan ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf einen mikrobiell katalysierten PCE-Abbau durch die im Sediment und am Standort nachgewiesenen reduktiv dechlorierenden Mikroorganismen zurückzuführen. Die Verschiebung der Abbauprodukte zu niedriger chlorierten Ethenen während der Versuchsphasen 1a bis 1c deutet auf die zunehmende Etablierung von Mikroorganismen hin, die zur vollständigen Dechlorierung von PCE befähigt waren. Mögliche Ursachen hierfür sind entweder eine Adaption der reduktiv dechlorierenden Mikroorganismen an das alkalische Milieu oder ein kometabolischer PCE-Umsatz durch ein methanogenes Mikroorganismenkonsortium (VAN AGTEREN et al. 1998).

Der mikrobielle Schadstoffabbau wurde durch den ansteigenden pH-Wert mit nachlassender pH-Pufferkapazität des Aquifermaterials deutlich inhibiert. Dies zeigt die räumliche Übereinstimmung zwischen Bereichen, in denen in den Phasen 1b und 1c, aber auch in Phase 2b ein relativ niedriger pH-Wert vorlag, und Bereichen, in denen ein verstärkter Abbau von PCE zu TCE oder cis-1,2-DCE stattfand (Abbildung 4-3). Auch die zeitliche Übereinstimmung zwischen der deutlichen Abnahme von PCE-Umsatz und cis-1,2-DCE-Freisetzung in Phase 1c (Abbildung 4-4) und dem Zeitraum, in dem der pH-Wert im letzten Probenahmeport als Indikator für den niedrigsten noch im Aquifermaterial beobachteten pH-Wert von 8,7 auf 10,6 anstieg (Abbildung 4-2), zeigt die Inhibierung des mikrobiellen Schadstoffabbaus durch den pH-Anstieg. Da gegen Ende von Phase 1c auch im letzten Probenahmeport noch gelöste Wasserstoffkonzentrationen  $>25 \mu\text{mol/l}$  vorlagen (max.  $405 \mu\text{mol/l}$ , vgl. Abbildung 4-2), wirkte gelöster Wasserstoff als Elektronendonator nicht abbaulimitierend, so dass eine mögliche Konkurrenz von reduktiv dechlorierenden und methanogenen Mikroorganismen um gelösten Wasserstoff die beobachtete Verringerung der Abbauleistung nicht erklären kann.

Während der Versuchsphasen 1a bis 1c sowie 2a war die Masse der freigesetzten Metaboliten deutlich niedriger als die PCE-Konzentrationsabnahme (Abbildung 4-4). Insgesamt wurden während der Versuchslaufzeit von insgesamt eingetragenen 3780  $\mu\text{mol}$  PCE 2621  $\mu\text{mol}$  (69%) festgelegt bzw. umgewandelt (Tabelle 4-3). Die kumulierte Freisetzung von 113  $\mu\text{mol}$  TCE und 1069  $\mu\text{mol}$  cis-1,2-DCE ergab eine Wiederfindungsrate von 45%. Die Konzentrationen von Ethen und Ethan nahmen über die gesamte Versuchslaufzeit kumuliert um 155 bzw. 98  $\mu\text{mol}$  ab, so dass sie zu dieser Wiederfindungsrate nicht beitrugen. Der Massenverlust in den Versuchsphasen 1a bis 2a deutet darauf hin, dass neben der reduktiven Dechlorierung von PCE weitere Prozesse signifikant zur Abnahme der PCE-Konzentration beitrugen. Gegen Ende von Phase 2b überstieg hingegen die Masse des zwischen Säuleneinlauf und letztem Probenahmeport freigesetzten cis-1,2-DCE die PCE-Konzentrationsabnahme (111-166 Mol-%; vgl. Abbildung 4-4), was durch eine Desorption von PCE vom Sediment mit nachfolgendem Abbau zu cis-1,2-DCE erklärt werden kann. Aufgrund des niedrigen  $C_{\text{org}}$ -Gehaltes des Sedimentes (0,063 Gew.-%) muss bei einer Abschätzung der Sorptionskapazität des Sedimentes neben der Sorption von PCE an  $C_{\text{org}}$  auch die Sorption an Mineraloberflächen berücksichtigt werden, da eine lineare Beziehung zwischen  $K_{\text{OW}}$  und  $K_{\text{OC}}$  für die Sorption hydrophober organischer Substanzen in Sedimenten erst ab  $C_{\text{org}}$ -Gehalten über 0,1 Gew.-% vorliegt (SCHWARZENBACH & WESTALL 1981). Eine Abschätzung der am Aquifermaterial sorbierten PCE-Masse anhand einfacher Annahmen (lineare Sorptionsisotherme,  $\log K_{\text{OW}}$  für PCE 2,88 nach SCHWARZENBACH et al. (1993), maximale PCE-Konzentration im Zulauf des Aquifermaterials 14,7  $\mu\text{mol/l}$ ) nach PIWONI & BANERJEE (1989), die eine PCE-Sorption an Mineraloberflächen bei Sedimenten mit  $C_{\text{org}}$ -Gehalten  $<0,1$  Gew.-% berücksichtigt, zeigt, dass nur ein kleiner Teil des beobachteten Massenverlustes (max. 60  $\mu\text{mol}$ ) durch eine PCE-Sorption am Aquifermaterial erklärt werden kann. Zwar kann die Sorptionskapazität für organische Lösungsmittel bei Sedimenten mit gegebenem  $C_{\text{org}}$ -Anteil im Vergleich zu derartigen Abschätzungen erheblich höher ausfallen, wenn im  $C_{\text{org}}$  Kerogen enthalten ist (z. B. RAN et al. (2003)); allerdings liegen keine Daten zum Kerogengehalt des untersuchten Sediments vor.



**Tabelle 4-3:** Kumulierte Konzentrationsänderungen von PCE, TCE, cis-1,2-DCE, Ethen und Ethan zwischen Säuleneinlauf und letztem Probenahmeort des Aquifermaterials während der einzelnen Versuchsphasen.

Versuchsphase	1a	1b	1c	2a	2b	Summe [ $\mu\text{mol}$ ]
delta PCE [ $\mu\text{mol}$ ]	-601	-823	-632	-134	-431	-2621
delta TCE [ $\mu\text{mol}$ ]	53	57	16	-10	-3	113
delta cis-1,2-DCE [ $\mu\text{mol}$ ]	100	303	219	-30	477	1069
delta Ethen [ $\mu\text{mol}$ ]	-80	-59	49	-4	-61	-155
delta Ethan [ $\mu\text{mol}$ ]	-59	-34	27	7	-39	-98
Summe [ $\mu\text{mol}$ ]	-587	-556	-321	-171	-57	-1692

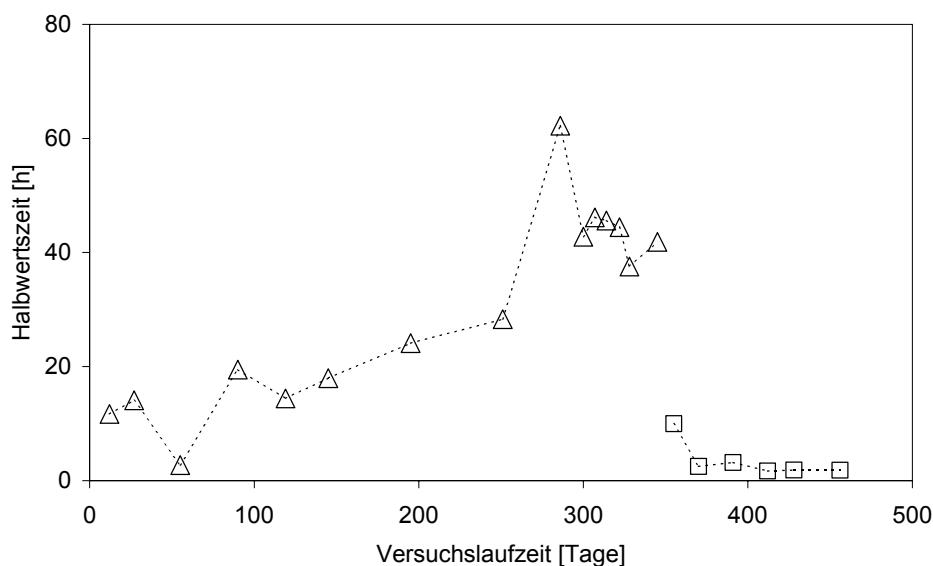
Eine weitere mögliche Ursache für den beobachteten Massenverlust ist eine anaerobe Oxidation von Metaboliten des reduktiven PCE-Abbaus. So können cis-1,2-DCE und VC durch Reduktion von im Sediment enthaltenem Fe(III) zu  $\text{CO}_2$  abgebaut werden (BRADLEY & CHAPPELLE 1998). Die aus einem solchen Umsatz maximal resultierende  $\text{CO}_2$ -Freisetzung von wenigen  $\mu\text{mol/l}$  konnte vor der vorhandenen Hintergrundkonzentration gelöster Karbonat-spezies (mit PHREEQC berechnete mittlere Konzentration von gelöstem anorganischem Kohlenstoff von ca. 400  $\mu\text{mol/l}$ ) allerdings nicht nachgewiesen werden. Auch ein zusätzlicher abiotischer PCE-Abbau durch Reaktion mit Mineralen in der Aquifermatrix kann nicht ausgeschlossen werden. Allerdings wurde eine Produktion von Ethin, das als Hauptprodukt der abiotischen reduktiven Dechlorierung chlorierter Ethene durch Minerale wie Pyrit und Magnetit (LEE & BATCHELOR 2002a) sowie Green Rust (LEE & BATCHELOR 2002b) auftritt, im Aquifermaterial während der gesamten Versuchslaufzeit nicht beobachtet.

#### 4.5.5. Bestimmung von Raten für die PCE-Konzentrationsabnahme

Zur Bestimmung der Raten der PCE-Konzentrationsabnahme wurde vereinfachend angenommen, dass sie einer Kinetik erster Ordnung folgen. Eine Auswertung der Konzentrationsprofile erfolgte nur für die Abschnitte, in denen eine deutliche Konzentrationsabnahme erkennbar war (vgl. Abbildung 4-3), also in den Versuchsphasen 1a bis 2a im hinteren Teil der Fließstrecke, für die letzte Probenahme in Phase 2a und in Phase 2b (ab 345 Tagen Versuchslaufzeit) hingegen auf dem vorderen Fließstreckenabschnitt. Die Aufenthaltszeit im Kiesfilter wurde bei der Auswertung berücksichtigt, da der Kiesfilter wie das Sediment einen Besiedlungsraum für Mikroorganismen darstellte. Die so erhaltenen Halbwertszeiten für die PCE-Konzentrationsabnahme (Abbildung 4-5) spiegeln sowohl den Einfluss des im Aquifermaterial ablaufenden PCE-Abbaus als auch der Sorption von PCE an der Aquifermatrix wieder, da die Einflüsse beider Prozesse mit der gegebenen Versuchsanordnung nicht getrennt

ausgewertet werden konnten. Aufgrund der nur geringen Sorptionskapazität des Sediments für PCE ist dabei ein dominanter Einfluss des PCE-Abbaus auf die Halbwertszeiten anzunehmen. Die Halbwertszeiten nahmen in den Versuchsphasen 1a bis 2a aufgrund der Verlangsamung der reduktiven Dechlorierung mit steigendem pH-Wert von ca. 12-15 h auf ca. 40-45 h zu. Sie liegen deutlich unter den mittleren Halbwertszeiten, die von SUAREZ & RIFAI (1999) für den mikrobiellen PCE-Abbau in 9 Laborstudien (6,9 Tage) und in 4 Feldstudien (69 Tage) ermittelt wurden, so dass der PCE-Abbau im Abstrom der simulierten  $\text{Fe}^0$ -Reaktionswand im Vergleich zu unbeeinflussten Aquiferen deutlich beschleunigt war.

Während der letzten Probenahme in Phase 2a sowie in Phase 2b bildete sich im Anstrombereich des Aquifermaterials eine Zone aus, in der die PCE-Konzentrationen deutlich schneller als während der vorherigen Probenahmen abnahmen (Abbildung 4-3). Während der verbleibenden Probenahmen wurden für diese Zone Halbwertszeiten für die PCE-Konzentrationsabnahme von 1,7-10,0 h bestimmt. Die ermittelten Halbwertszeiten lagen nicht nur weit unter den von SUAREZ & RIFAI (1999) angegebenen Halbwertszeiten, sondern zeigten auch, dass die Konzentrationsabnahme im Aquifermaterial schneller erfolgte als im gealterten Eisenschwamm, für den in diesem Zeitraum Halbwertszeiten für den PCE-Abbau von ca. 30 h bestimmt wurden (Daten nicht gezeigt). Somit kann für Bereiche im Abstrom einer  $\text{Fe}^0$ -Reaktionswand, in denen die mikrobielle Aktivität nicht durch einen deutlich erhöhten pH-Wert eingeschränkt wird, ein signifikanter und rascher PCE-Abbau erwartet werden.



**Abbildung 4-5:** Für die PCE-Konzentrationsabnahme bestimmte Halbwertszeiten unter Annahme einer Kinetik erster Ordnung bezüglich der PCE-Konzentration während der Versuchslaufzeit für Bereiche im abstromigen Teil des Aquifermaterials, in denen eine PCE-Konzentrationsabnahme ermittelt wurde ( $\Delta$ ), und für den Kiesfilter sowie den Anstrombereich des Aquifermaterials mit deutlich erniedrigtem pH-Wert und verstärkter PCE-Konzentrationsabnahme in der Phase mit verstärkter pH-Wert-Absenkung ( $\square$ ).

#### 4.6. Schlussfolgerungen

Die Versuchsergebnisse bestätigen die Erwartung, dass sich unter geeigneten Voraussetzungen ein mikrobieller, reduktiv dechlorierender PCE-Abbau im Abstrom einer  $\text{Fe}^0$ -Reaktionswand etabliert. Dabei trat cis-1,2-DCE als Hauptabbauprodukt von PCE auf. Zeitlich begrenzt wurden auch TCE (initial) sowie Ethen und Ethan (insbesondere gegen Ende von Phase 1c) freigesetzt. Hingegen wurde keine Produktion von Vinylchlorid beobachtet, das häufig als Produkt einer mikrobiellen reduktiven Dechlorierung von chlorierten Ethenen auftritt (BRADLEY 2003). Die während des größten Teils der Versuchslaufzeit nicht geschlossene Massenbilanz zeigt, dass neben der Sorption von PCE an der Aquifermatrix zusätzlich noch weitere, nicht identifizierte Mechanismen wie z. B. ein oxidativer Abbau von PCE-Metaboliten durch Fe(III)-reduzierende Mikroorganismen zur Abnahme der gelösten PCE-Konzentration im Aquifermaterial beitragen. Die Zunahme gelöster CKW-Konzentrationen in Phase 2b deutet hingegen auf eine Desorption vom Sediment hin. Obwohl die Aufenthaltszeiten in der Versuchssäule während des größten Teils der Versuchslaufzeit nicht für eine vollständige Dechlorierung der gesamten zuströmenden PCE-Masse ausreichen, lief der PCE-Abbau im Vergleich zu unbeeinflussten Aquiferen vergleichsweise schnell ab. Somit konnte erstmals im Laborversuch ein beschleunigender Einfluss einer  $\text{Fe}^0$ -Reaktionswand auf den mikrobiellen Schadstoffabbau im abstromigen Aquifer demonstriert werden. Der pH-Anstieg in der Porenlösung mit der Versuchslaufzeit wirkte sich langfristig deutlich inhibierend auf den mikrobiellen PCE-Abbau aus. Diese Inhibition war reversibel, wie die Versuchsphasen mit abgesenktem Zulauf-pH-Wert zeigte. Die im Versuch beobachtete Retardation erhöhter pH-Werte im Vergleich zu Indikatoren eines reduzierenden Redoxmilieus wie  $\text{H}_2$  und Methan zeigt, dass im Abstrom von  $\text{Fe}^0$ -Reaktionswänden mit der Ausbildung einer Zone mit niedrigem Redoxpotential, aber ungefähr neutralem pH-Wert zu rechnen ist, in der ein mikrobiell katalysierter CKW-Abbau möglich ist und die sich in Grundwasserfließrichtung im abstromigen Aquifer verlagert. Monitoringdaten vom Standort Rheine (vgl. EBERT et al. (2003)) zeigen, dass sich eine solche Zone im Abstrom der Reaktionswand ausgebildet hat. Ein direkter Nachweis eines mikrobiellen Schadstoffabbaus am Standort Rheine war bisher allerdings noch nicht möglich, da aufgrund der Messstellenkonfiguration (Kontrollmessstellen in der Mitte der Reaktionswand, vgl. PARBS et al. (2003)) kein Vergleich zwischen dem direkt aus der Reaktionswand austretenden Grundwasser und Grundwasser in weiter abstromig gelegenen Messstellen möglich ist und die Schadstoffkonzentrationen im Abstrom der Reaktionswand durch Desorptionsprozesse von der Aquifermatrix überlagert werden (EBERT et al. (eingereicht)).

Eine Quantifizierung des Potentials für einen Schadstoffabbau im Abstrom reaktiver Wände anhand von Standortdaten ist aufgrund der Vielzahl der Parameter, die das Zusammenspiel von pH- und Redoxbedingungen mit dem Wachstum der am Standort vorhandenen Mikroor-

ganismen beeinflussen, oftmals nur schwer möglich. Bisherige Ansätze zur Einbeziehung des potentiellen Schadstoffabbaus und -rückhalts im Abstrom von  $\text{Fe}^0$ -Reaktionswänden (z. B. HOCKING et al. (2002)) prognostizierten dieses Potential anhand von Daten aus Mikrokosmenstudien, die allerdings die Verhältnisse im Abstrom einer  $\text{Fe}^0$ -Reaktionswand nur eingeschränkt nachstellen können. Der hier vorgestellte Versuchsansatz, der ggf. mit Voruntersuchungen zur Dimensionierung einer Reaktionswand kombiniert werden kann, erlaubt eine realistische Prognose der Abbauraten, die unter Verwendung von Standortgrundwasser und –sediment erzielt werden können, und damit des erhöhten Schutzpotentials, das aus der Ausbildung einer reaktiven Zone im Abstrom der Reaktionswand resultiert.

## 5. Zusammenfassung und Fazit

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, Wege zur Erweiterung des Anwendungsspektrums reaktiver Wände aufzuzeigen. Zu diesem Zweck wurden zwei mögliche Ansätze näher untersucht, für die bisher nur wenige Forschungsergebnisse verfügbar waren: Die Optimierung von Kombinationsreaktionswänden zur Behandlung komplexer Mischkontaminationen und die Nutzung schadstoffabbauender Prozesse im abstromigen Aquifer.

### 5.1. Optimierung von Kombinationsreaktionswänden

Die sequentielle Kombination von  $\text{Fe}^0$  mit Aktivkohle ist gut zur Behandlung komplexer Schadstoffgemische geeignet (KÖBER et al. (2001b), SCHÄFER et al. (2002), VAN EEKERT et al. (2003)), wie sie insbesondere an ehemaligen Produktionsstandorten der chemischen Industrie anzutreffen sind (WEIß et al. 2001). In der vorliegenden Arbeit konnte über die Ergebnisse dieser Autoren hinausgehend gezeigt werden, dass durch eine Kombination von  $\text{Fe}^0$  mit Aktivkohle eine komplexe Mischkontamination behandelt werden kann, die neben aliphatischen und aromatischen CKW auch Benzol, Chromat sowie TBM, BDCM und DBCM enthält. Für BDCM und DCBM wurden dabei erstmals Untersuchungen zum Abbau durch nicht palladiertes  $\text{Fe}^0$  durchgeführt. Die Beobachtung, dass die Halbwertszeiten für den Abbau von BDCM und DBCM, aber auch TBM durch  $\text{Fe}^0$  deutlich unter denen für den TCM-Abbau lagen, ist konsistent mit Ergebnissen von GUASP & WEI (2003) zum Abbau dieser Substanzen an palladiertem  $\text{Fe}^0$ . Folglich wird beim Vorliegen von Schadstoffgemischen, in denen TCM in ähnlichen oder höheren Konzentrationen vorliegt wie TBM, BDCM und DBCM, die Dimensionierung eines  $\text{Fe}^0$ -Reaktors durch die erforderlichen Aufenthaltszeiten für den Abbau von TCM limitiert. Die Dimensionierung des Aktivkohlereaktors wird in der untersuchten Reaktorsequenz  $\text{Fe}^0$ /Aktivkohle durch die DCM-Konzentration limitiert, die beim TCM-Abbau freigesetzt wird. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass DCM bei längeren Versuchslaufzeiten durch das schwächer sorbierende VC als limitierende Substanz abgelöst wird. Die Dimensionen von  $\text{Fe}^0$ -Reaktor und Aktivkohlereaktor können aufgrund ökonomischer Überlegungen einerseits so gewählt werden, dass die Aufenthaltszeit im  $\text{Fe}^0$ -Reaktor zum Abbau langsam abbaubarer Substanzen wie VC und 1,2-DCP ausreicht, wobei zusätzliche Sicherheitsfaktoren wegen des während der Versuchslaufzeit beobachteten Reaktivitätsverlustes zu berücksichtigen sind. Andererseits kann auch eine Reaktorkonfiguration mit kürzerer Aufenthaltszeit im  $\text{Fe}^0$ -Reaktor gewählt werden. Diese erfordert dann allerdings einen größeren Aktivkohlereaktor bzw. einen häufigeren Austausch der Aktivkohle, wenn langfristig VC oder 1,2-DCP einen schnelleren Durchbruch durch die Aktivkohle zeigt als DCM. Diese Optimierungsaufgabe kann für einen gegebenen Standort

anhand von Verfahren zur Kostenoptimierung von  $\text{Fe}^0$ -/Aktivkohle-Kombinationsreaktoren gelöst werden, die bereits verfügbar sind (KÖBER (2001), KOUZNETSOVA et al. (2003)). Ergebnisse von KOUZNETSOVA et al. (2003) zeigen, dass es zumindest im Falle einer relativ einfach zusammengesetzten Mischkontamination (PCE, TCE, cis-1,2-DCE, VC und MCB) ökonomisch sinnvoll sein kann, in einer Kombinationsreaktionswand mit  $\text{Fe}^0$ - und Aktivkohlereaktor den  $\text{Fe}^0$ -Reaktor so zu dimensionieren, dass VC innerhalb des  $\text{Fe}^0$ -Reaktors vollständig abgebaut wird, da auf diese Weise ein Durchbruch des vergleichsweise schwach sorbierenden VC durch die Aktivkohle vermieden werden kann. Ein weiterer Ansatz zur Optimierung einer solchen Reaktorkombination ist die Verwendung einer  $\text{Fe}^0$ -Charge, durch die VC schneller abgebaut wird als TCE und PCE (ARNOLD & ROBERTS (2000), SCHÄFER et al. (2003)). In einem solchen Fall wirkt sich VC dann nicht mehr limitierend auf die Dimensionierung eines Aktivkohlereaktors aus.

## **5.2. Nutzung schadstoffabbauender Prozesse im Abstrom von Reaktionswänden**

Eine weitere Möglichkeit zur Erweiterung des Anwendungsspektrums reaktiver Wände besteht in der gezielten Förderung des natürlichen Abbaupotentials im abstromigen Aquifer, das wegen der kinetischen Hemmung abiotischer Abbauprozesse vor allem durch den mikrobiell katalysierten Schadstoffabbau dominiert wird (VOGEL et al. 1987). Da das pH-Optimum schadstoffabbauender Mikroorganismen im Allgemeinen im ungefähr neutralen pH-Bereich liegt (VAN AGTEREN et al. 1998), kann sich ein erhöhter pH im Abstrom von Reaktionswänden, die  $\text{Fe}^0$  oder ORC<sup>®</sup> als Reaktormaterial enthalten, inhibierend auf einen solchen mikrobiellen Schadstoffabbau auswirken (ROSENTHAL 2004). Daher wurde in der vorliegenden Arbeit die Ausbreitung erhöhter pH-Werte im Abstrom von Kombinationsreaktoren untersucht. Zusätzlich erfolgte eine Untersuchung der Auswirkungen, die die raumzeitlichen Änderungen von pH- und Redoxmilieu auf einen mikrobiellen Schadstoffabbau im Abstrom einer  $\text{Fe}^0$ -Reaktionswand haben.

### **5.2.1. Ausbreitung erhöhter pH-Werte im Abstrom reaktiver Wände**

Sowohl im Abstrom eines einzelnen  $\text{Fe}^0$ -Reaktors als auch der Reaktorkombinationen  $\text{Fe}^0$ /Aktivkohle und  $\text{Fe}^0$ /ORC<sup>®</sup> wurde die Ausbreitung erhöhter pH-Werte in Grundwasserfließrichtung beobachtet, die im Vergleich zur Abstandsgeschwindigkeit des Grundwassers deutlich retardiert war (Faktor 50-1100 für pH-Niveaus von 7,5 bis 10,5). Die Ausbreitungsgeschwindigkeit wird durch den Basenäquivalentgehalt des zuströmenden Grundwassers gesteuert, der im Kontakt mit dem Sediment neutralisiert werden muss. Obwohl der Mechanismus der pH-Wertpufferung aufgrund der Vielzahl möglicher Einflussgrößen nicht vollständig aufgeklärt werden konnte, geht der größte Teil der

beobachteten Neutralisation von Basenäquivalenten mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die Deprotonierung funktioneller Gruppen auf den Oberflächen von Mineralen und organischer Substanz zurück. Daher ist mit abnehmender Korngröße und zunehmendem  $C_{\text{org}}$ -Anteil in Sedimenten eine zunehmende Fähigkeit zur Pufferung von Basenäquivalenteinträgen zu erwarten.

### 5.2.2. Schadstoffabbau im Abstrom einer $\text{Fe}^0$ -Reaktionswand

In der im Säulenversuch nachgestellten Abfolge von  $\text{Fe}^0$ -Reaktionswand und abstromigem Aquifer etablierte sich im Abstrom des  $\text{Fe}^0$ -Reaktors nach kurzer Versuchslaufzeit ein stark reduzierendes Redoxmilieu, das durch erhöhte gelöste Wasserstoffkonzentrationen, später auch durch das Einsetzen einer Methanogenese gekennzeichnet war. Das reduzierende Redoxmilieu breitete sich schneller im Aquifermaterial aus als die erhöhten pH-Werte, so dass zeitlich begrenzt eine Zone mit verhältnismäßig niedrigem pH-Wert und stark reduzierendem Redoxmilieu entstand, die einen reduktiven Abbau residualer CKW-Konzentrationen begünstigte. Zeitlich begrenzt wurde eine reduktive Dechlorierung von PCE zu cis-1,2-DCE, untergeordnet auch zu TCE, Ethen und Ethan beobachtet, die durch die mit der Versuchslaufzeit ansteigenden pH-Werte reversibel inhibiert wurde. Die Inhibierung des Abbaus durch hohe pH-Werte deutet darauf hin, dass es sich dabei um einen mikrobiell katalysierten PCE-Abbau durch die im Sediment nachgewiesenen reduktiv dechlorierende Mikroorganismen handelte. Initial erfolgte eine zusätzliche Konzentrationsabnahme aufgrund der Sorption von PCE und Metaboliten an der Aquifermatrix. Die Möglichkeit weiterer mikrobiell katalysierter Abbauprozesse kann ebenfalls nicht ausgeschlossen werden. Das Zusammenwirken aller Mechanismen bewirkt Raten für die PCE-Konzentrationsabnahme, die deutlich über denen in unbeeinflussten Aquiferen (SUAREZ & RIFAI 1999) liegen. Somit konnte im Laborversuch der beschleunigende Einfluss demonstriert werden, den eine  $\text{Fe}^0$ -Reaktionswand auch ohne Addition weiterer Nutrienten, wie sie z. B. von DRIES et al. (2003) im Säulenversuch zugegeben wurden, auf den mikrobiellen Schadstoffabbau im abstromigen Aquifer haben kann. Die beobachtete Abhängigkeit des mikrobiell katalysierten Schadstoffabbaus vom pH-Wert bestätigt den großen Einfluss, den die pH-Wertpufferung im Sediment auf die Aktivität schadstoffabbauender Mikroorganismen haben kann. Monitoringergebnisse vom Standort Rheine (EBERT et al. 2003) zeigen, dass sich im Abstrom der Reaktionswand eine Zone mit verhältnismäßig niedrigem pH-Wert, aber stark reduzierendem Redoxmilieu ausgebildet hat, in der vergleichbarer mikrobiell katalysierter, reduktiv dechlorierender Schadstoffabbau wie im Labor möglich ist, auch wenn ein solcher Schadstoffabbau am Standort bisher nicht direkt nachgewiesen werden konnte.

### 5.3. Schlussfolgerungen

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen, dass das Anwendungsspektrum reaktiver Wände durch Kombination geeigneter reaktiver Zonen gezielt erweitert werden kann, wobei Übergänge und Synergieeffekte mit anderen Sanierungsoptionen wie „Natural Attenuation“ bestehen. Kombinationsreaktionswände können zur Behandlung auch komplexer Schadstoffgemische eingesetzt werden, wie in der vorliegenden Arbeit am Beispiel einer sequentiellen Abfolge von  $\text{Fe}^0$  und Aktivkohlereaktor gezeigt werden konnte. Da sie die Möglichkeit bieten, durch geeignete Auswahl und Dimensionierung der Reaktoren auf die spezifischen Anforderungen einzelner Standorte einzugehen, stellen Kombinationsreaktionswände einen sehr flexibel handhabbaren Sanierungsansatz zur Behandlung von Grundwasserkontaminationen dar. Aus diesem Grund ist eine verstärkte Anwendung derartiger Kombinationsreaktoren in der Zukunft sinnvoll, zumal weder in früheren Studien (KÖBER et al. (2001b), SCHÄFER et al. (2002)) noch in der vorliegenden Arbeit nachteilige Folgen einer sequentiellen Kopplung von  $\text{Fe}^0$  und Aktivkohle der Reaktorstufen beobachtet wurden.

Weiterhin zeigen die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit, dass zukünftig bei der Planung und Dimensionierung reaktiver Wände verstärkt das Gesamtsystem Reaktionswand/Aquifer berücksichtigt werden sollte. Unter geeigneten Voraussetzungen kann der abstromige Aquifer als reaktive Zone genutzt werden, in der ein zusätzlicher Schadstoffabbau stattfinden kann. Dabei besteht die Möglichkeit, nicht nur das bestehende „Natural Attenuation“-Potential an einem Standort in die Dimensionierung einer Reaktionswand einzubeziehen (VIDUMSKY & LANDIS (2001), HOCKING et al. (2002)), sondern bereits bei der Planung der Reaktionswand einen Schadstoffabbau im Abstrom der Reaktionswand möglichst optimal zu unterstützen, also z. B. eine  $\text{Fe}^0$ -Charge einzusetzen, die zu einem geringen pH-Wert-Anstieg führt oder eine langfristige Freisetzung von gelöstem Wasserstoff gewährleistet. Die Übergänge, die hierbei zu „Enhanced Natural Attenuation“ als Sanierungsoption bestehen, werden beispielsweise durch den Vorschlag von ROSENTHAL et al. (2004) verdeutlicht, dünne  $\text{Fe}^0$ -Reaktionswände zur Unterstützung des Wachstums reduktiv dechlorierender Mikroorganismen zu errichten. Abhängig von den Standortgegebenheiten kann es ökonomisch sinnvoll sein, zusätzliche Maßnahmen wie eine Einbringung von  $\text{CO}_2$  in das aus einer  $\text{Fe}^0$ -Reaktionswand abströmende Grundwasser vorzusehen (MORKIN et al. 2000), um eine verstärkte pH-Absenkung und damit günstigere Bedingungen für ein mikrobielles Wachstum im abstromigen Aquifer zu schaffen. In Sedimenten mit hoher sedimentärer Oxidationskapazität (z. B. hohen  $\text{Fe(III)}$ -Gehalten) ist außerhalb der Zone mit stark reduzierendem Redoxmilieu zusätzlich ein anaerob oxidativer Schadstoffabbau durch  $\text{Fe(III)}$ -reduzierende Mikroorganismen möglich, (BRADLEY & CHAPPELLE (1998), BRADLEY (2003)), der ebenfalls in der Planungsphase einer Reaktionswand berücksichtigt werden kann.



## 6. Literatur

AFCEE (2004): Principles and Practices of Enhanced Anaerobic Bioremediation of Chlorinated Solvents.- Air Force Center for Environmental Excellence (AFCEE), AFCEE Technology Transfer Document 022/738863/28.- 457 S., San Antonio, Texas.

AGRAWAL, A. & TRATNYEK, P. G. (1996): Reduction of Nitroaromatic Compounds by Zero-Valent Iron Metal.- *Environmental Science & Technology*, 30(1): 153-160.

ARNOLD, W. A. & ROBERTS, A. L. (2000): Pathways and Kinetics of Chlorinated Ethylene and Chlorinated Acetylene Reaction with Fe(0) Particles.- *Environmental Science & Technology*, 34(9): 1794-1805.

AZADPOUR-KEELEY, A., RUSSELL, H. H. & SEWELL, G. W. (1999): Microbial Processes Affecting Monitored Natural Attenuation of Contaminants in the Subsurface.- U.S. EPA, Ground Water Issue EPA/540/S-99/001.- 18 S., Washington.

BELL, L. S., DEVLIN, J. F., GILLHAM, R. W. & BINNING, P. J. (2003): A Sequential Zero Valent Iron and Aerobic Biodegradation Treatment System for Nitrobenzene.- *Journal of Contaminant Hydrology*, 66(3-4): 201– 217.

BIGHAM, J. M., SCHWERTMANN, U., TRAINA, S. J., WINLAND, R. L. & WOLF, M. (1996): Schwertmannite and the Chemical Modeling of Iron in Acid Sulfate Waters.- *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(12): 2211-2121.

BIGHAM, J. M. & NORDSTROM, D. K. (2000): Iron and Aluminum Hydroxysulfates from Acid Sulfate Waters.- In: ALPERS, C. N., JAMBOR, J. L. & NORDSTROM, D. K. (Hrsg.): *Sulfate Minerals - Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance*. Reviews in Mineralogy and Geochemistry Vol. 40: 351-403; Washington DC.

BIRK, S., GARCÍA, A. M., KLEINEIDAM, S., BOLD, S., VOGT, C. & LIEDL, R. (2004): Schadstoff-freisetzung und -transport in braunkohlehaltigen Sedimenten.- *Grundwasser*, 9(2): 127-134.

BIRKE, V., BURMEIER, H. & ROSENAU, D. (2003): Permeable Reactive Barriers (PRBs) in Germany and Austria: State-of-the-Art Report 2003.- Proceedings of Consoil 2003 (CD). 8th International FZK / TNO Conference on Contaminated Soil, Gent, 12.-16. Mai 2003, 1572-1581.

BIRKE, V., BURMEIER, H., NIEDERBACHER, P., WEGNER, M., MAIER, M., KÜHLERS, D., EGGERS, J., MAIER, D., WEINDL, J. & KOCH, M. (2004): Zur Abreinigungsleistung durchströmter Reinigungswand (PRB): Hinweise und Rückschlüsse für die Sanierungspraxis und weitere Entwicklung.- *Altlasten Spektrum*, 6: 301-317.

BLOWES, D. W. & MAYER, K. U. (1999): An In Situ Permeable Reactive Barrier for the Treatment of Hexavalent Chromium and Trichloroethylene in Ground Water: Volume 3, Multicomponent Reactive Transport Modeling.- U. S. EPA - Office of Research and Development, EPA/600/R-99/095c.- 39 S., Washington DC.

- BLOWES, D. W., PTACEK, C. J., BENNER, S. G., MCRAE, C. W. T., BENNETT, T. A. & PULS, R. W. (2000): Treatment of Inorganic Contaminants Using Permeable Reactive Barriers.- *Journal of Contaminant Hydrology*, 45(1-2): 123-137.
- BLOWES, D. W., PTACEK, C. J., JAMBOR, J. L. & WEISENER, C. G. (2003): The Geochemistry of Acid Mine Drainage.- In: LOLLAR, B. S. (Hrsg.): *Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry Vol. 9*: 149-204; Amsterdam.
- BLUM, A. E. & STILLINGS, L. L. (1995): Feldspar Dissolution Kinetics.- In: WHITE, A. F. & BRANTLEY, S. L. (Hrsg.): *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals. Reviews in Mineralogy Vol. 31*: 291-351; Washington D. C.
- BOWLES, M. W., BENTLEY, L. R., HOYNE, B. & THOMAS, D. A. (2000): In Situ Ground Water Remediation Using the Trench and Gate System.- *Ground Water*, 38(2): 172-181.
- BRADLEY, P. M. & CHAPPELLE, F. H. (1998): Microbial Mineralization of VC and DCE Under Different Terminal Electron Accepting Conditions.- *Anaerobe*, 4(2): 81-87.
- BRADLEY, P. M. (2003): History and Ecology of Chloroethene Biodegradation: A Review.- *Bioremediation Journal*, 7(2): 81-109.
- BRUNAUER, S., EMMET, P. H. & TELLER, E. (1938): Adsorption of Gases in Multimolecular Layers.- *Journal of the American Chemical Society*, 60(2): 309-319.
- CAREY, M. A., FRETWELL, B. A., MOSLEY, N. G. & SMITH, J. W. N. (2002): Guidance on the Use of Permeable Reactive Barriers for Remediating Contaminated Groundwater.- UK Environmental Agency, NC/01/51.- 140 S., Bristol.
- CHENG, I. F., MUFTIKIAN, R., FERNANDO, Q. & KORTE, N. (1997): Reduction of Nitrate to Ammonia by Zero-Valent Iron.- *Chemosphere*, 35(11): 2689-2965.
- DAHMKE, A., LENSING, H. J., SCHÄFER, D., SCHÄFER, W. & WÜST, W. (1996): Perspektiven der Nutzung geochemischer Barrieren.- *Geowissenschaften*, 14(5): 186-195.
- DAHMKE, A. (1997): Aktualisierung der Literaturstudie "Reaktive Wände" - pH-Redox-reaktive Wände.- Landesanstalt für Umweltschutz, 72 S., Karlsruhe.
- DAHMKE, A., SCHÄFER, D. & KÖBER, R. (1999): Development of Coupled In situ-Reactors and Optimisation of the Geochemical Processes Downstream of Different In situ-Reactor Systems.- *Proceedings of the UFZ / TNO SAFIRA Workshop, Bitterfeld, 17.-18.11.1999*, 73-77.
- DAHMKE, A., EBERT, M., KÖBER, R., SCHÄFER, D., SCHLICKER, O. & WÜST, W. (2000): Konstruktion und Optimierung von passiven geochemischen Barrieren zur in-situ-Sanierung und Sicherung CKW-kontaminierter Aquifere.- Institut für Geowissenschaften der Universität Kiel, BMBF-Endbericht 02-WT9546/2.- 229 S., Kiel.
- DAVIS, C. C., CHEN, H.-W. & EDWARDS, M. (2002): Modeling Silica Sorption to Iron Hydroxide.- *Environmental Science & Technology*, 36(4): 582-587.

DAVIS, J. A. & KENT, D. B. (1990): Surface Complexation Modeling in Aqueous Geochemistry.- In: HOCELLA JR., M. F. & WHITE, A. F. (Hrsg.): Mineral-Water Interface Geochemistry. Reviews in Mineralogy Vol. 23: 177-260; Washington DC.

DETHLEFSEN, F. (2000): Sequentieller, reduktiver und aerob mikrobieller Schadstoffabbau einer TCE-MCB-Mischkontamination durch Fe<sup>0</sup>- und ORC<sup>TM</sup>-Kombireaktionswände und dessen Auswirkungen auf den Aquifer.- Diplomarbeit, Institut für Geowissenschaften, Universität Kiel.- 91 S.

DRIES, J., HENDRICKX, H., BASTIAENS, L., SPRINGAEL, D. & DIELS, L. (2002): A Sequential Reactive Barrier Concept for Remediation of Groundwater Containing Mixed Pollution.- Proceedings of the Third International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey, CA, 20.-23. Mai 2002, Paper 2A-22.

DRIES, J., GEUENS, S., BASTIAENS, L., SPRINGAEL, D., AGATHOS, S. N. & DIELS, L. (2003): Multibarrier, a Technology Concept for the In-Situ Remediation of Mixed Groundwater Pollution.- Proceedings of Consoil 2003 (CD). 8th International FZK/TNO Conference on Contaminated Soil, Gent, Belgien, 12.-16. Mai 2003, 1650-1656.

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

EBERT, M., DAHMKE, A., KÖBER, R., SILVA-SEND, N. & PARBS, A. (2002a): Bewertung und Weiterentwicklung von Voruntersuchungs-, Monitoring- und Qualitätsmanagementansätzen für Reaktionswände - eine vergleichende Labor- und Standortstudie unter besonderer Berücksichtigung vollständiger stoffspezifischer Bilanzen des Schadstoffumsatzes beim Einsatz reaktiver Wände.- Institut für Geowissenschaften der Universität Kiel, unveröffentlichter BMBF-Zwischenbericht.- 41 S., Kiel.

EBERT, M., DAHMKE, A. & SILVA-SEND, N. (2002b): Inhibiting Substances as Tracers for the Reactivity Assessment of Fe(0) PRBs.- Proceedings of the Third International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey, CA, 20.-23. Mai 2002, Paper 2A-10.

EBERT, M., WEGNER, M., PARBS, A., PLAGENTZ, V., SCHÄFER, D., KÖBER, R. & DAHMKE, A. (2003): Prognostizierte und tatsächliche Langzeitstabilität von Fe(0)-Reaktionswänden - Am Beispiel der Reaktionswand Rheine nach 5-jähriger Betriebszeit.- Grundwasser, 8(3): 157-168.

EBERT, M. (2004): Elementares Eisen in permeablen reaktiven Barrieren zur in-situ Grundwassersanierung - Kenntnisstand nach zehn Jahren Technologieentwicklung.- Habilitation, Institut für Geowissenschaften, Universität Kiel.- 279 S.

EBERT, M., DAHMKE, A., DETHLEFSEN, F., PARBS, A. & PLAGENTZ, V. (2004): Bewertung und Weiterentwicklung von Voruntersuchungs-, Monitoring- und Qualitätsmanagementansätzen für Reaktionswände - eine vergleichende Labor- und Standortstudie unter besonderer Berücksichtigung vollständiger stoffspezifischer Bilanzen des Schadstoffumsatzes beim Einsatz reaktiver Wände.- Institut für Geowissenschaften der Universität Kiel, unveröffentlichter BMBF-Zwischenbericht.- 66 S., Kiel.

EBERT, M., STEINBACH, A., MICHAELIS, W. & DAHMKE, A. (eingereicht): Stable Carbon Isotope Fractionation During the Reductive Dehalogenation of Tetrachloroethene (PCE) by Zero Valent Iron: a Tool to Map the Efficiency of Iron Treatment Walls.- *Chemosphere*.

EL FANTROUSSI, S., NAVEAU, H. & AGATHOS, S. N. (1998): Anaerobic Dechlorinating Bacteria.- *Biotechnology Progress*, 14(2): 167-188.

ENDERS, F. (2000): Kombination von Fe<sup>0</sup> und Aktivkohle in reaktiven Wänden zur Sanierung organischer Mischkontaminationen - Einfluß von Karbonatpräzipitation und mikrobieller Sulfatreduktion.- Diplomarbeit, Institut für Geowissenschaften, Universität Kiel.- 60 S.

EPA (1999): Use of Monitored Natural Attenuation at Superfund, RCRA Corrective Action, and Underground Storage Tank Sites.- U.S. Environmental Protection Agency Office of Solid Waste and Emergency Response, OSWER Directive 9200.4-17P.- 32 S.,

EPA (2002): Field Applications of In Situ Remediation Technologies: Permeable Reactive Barriers.- U.S. EPA / OSWER.- 31 S., Washington DC.

FARRELL, J., MELITAS, N., KASON, M. & LI, T. (2000): Electrochemical and Column Investigation of Iron-Mediated Reductive Dechlorination of Trichloroethylene and Perchloroethylene.- *Environmental Science & Technology*, 34(12): 2549-2556.

FENTER, P., PARK, C., CHENG, L., ZHANG, Z., KREKELER, M. P. S. & STURCHIO, N. C. (2003): Orthoclase Dissolution Probed by In Situ X-Ray Reflectivity: Effects of Temperature, pH, and Crystal Orientation.- *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(2): 197-211.

FIORENZA, S., OUBRE, C. L. & WARD, C. H. (Hrsg.) (2000): Sequenced Reactive Barriers for Groundwater Remediation.- 730 S., Boca Raton.

FROUD, S. M., GILLHAM, R. W., BARKER, J. F., DEVLIN, J. F., BROWN, M. J. & MCMASTER, M. L. (1997): Sequential Treatment Using Abiotic Reductive Dechlorination and Enhanced Bioremediation.- Proceedings of the Fourth International In Situ and On-Site Bioremediation Symposium, New Orleans, Louisiana, 28.4.-1.5.1997, 249-254.

GAVASKAR, A., SASS, B., GUPTA, N., HICKS, J., YOON, S., FOX, T. & SMINCHAK, J. (1998): Performance Evaluation of a Pilot-Scale Permeable Reactive Barrier at Former Naval Air Station Moffett Field, Mountain View, California.- Battelle, Technical Report TR-2093-ENV.- 173 S., Columbus, Ohio.

GAVASKAR, A., GUPTA, N., SASS, B., JANOSY, R. & HICKS, J. (2000): Design Guidance for Application of Permeable Reactive Barriers for Groundwater Remediation.- Battelle, Final Report.- 247 S., Columbus, Ohio.

GAVASKAR, A., SASS, B., GUPTA, N., DRESCHER, E., YOON, W.-S., SMINCHAK, J., HICKS, J. & CONDIT, W. (2002): Evaluating the Longevity and Hydraulic Performance of Permeable Reactive Barriers at Department of Defense Sites.- Battelle, Final report Contract No. N47408-95-D-0730-0087.- 339 S., Columbus, Ohio.

GEZEN, M. (2000): Vergleich von Hart- und Graugussgranulat als Reaktormaterial in Fe<sup>0</sup>-Reaktionswänden: Einfluss von MCB und Karbonat-Konzentration auf den TCE-Abbau.- Diplomarbeit, Institut für Geowissenschaften, Universität Kiel.- 96 S.

- GILLHAM, R. W. & O'HANNESIN, S. F. (1994): Enhanced Degradation of Halogenated Aliphatics by Zero-Valent Iron.- *Ground Water*, 32(6): 958-967.
- GRATHWOHL, P. & DAHMKE, A. (1998): Direkte Sanierung verschmutzter Grundwässer.- *Spektrum der Wissenschaft*, April 1998: 89-94.
- GU, B., PHELPS, T. J., LIANG, L., DICKEY, M. J., ROH, Y., KINSALL, B. L., PALUMBO, A. V. & JACOBS, G. K. (1999): Biogeochemical Dynamics in Zero-Valent Iron Columns: Implications for Permeable Reactive Barriers.- *Environmental Science & Technology*, 33(13): 2170-2177.
- GUASP, E. & WEI, R. (2003): Dehalogenation of Trihalomethanes in Drinking Water.- *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 78(6): 654-658.
- HAASE, I. (1995): Bewertung des Schadstoffpotentials von Wasserwerksschlämmen.- Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg.- 119 S.
- HOCKING, G., WELLS, S. G. & OSPINA, R. I. (2001): Probabilistic Design of Permeable Reactive Barriers.- *Proceedings of the 2001 International Containment and Remediation Technology Conference and Exhibition (CD)*, Orlando, Florida, 2001, Paper 223.
- HOCKING, G. & WELLS, S. L. (2002): Groundwater Performance Monitoring of an Iron Permeable Reactive Barrier.- *Proceedings of the Third International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds (CD)*, Monterey, CA, 20.-23. Mai 2002, Paper 2A-07.
- HOCKING, G., WELLS, S. L. & THURMAN, M. A. (2002): Design, Construction and Installation Verification of Deep Iron Permeable Reactive Barriers.- *Proceedings of the Third International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds (CD)*, Monterey, CA, 20.-23. Mai 2002, Paper 2A-20.
- HOLLIGER, C., GASPARD, S., GLOD, G., HEIJMAN, C., SCHUMACHER, W., SCHWARZENBACH, R. P. & VAZQUEZ, F. (1997): Contaminated Environments in the Subsurface and Bioremediation: Organic Contaminants.- *FEMS Microbiology Reviews*, 20(3-4): 517-523.
- IMES (2005): IMES Homepage.- IMES GmbH (<http://www.imes-gmbh.net/>), aufgerufen am 16.01.2005
- ITRC (2005): Permeable Reactive Barriers: Lessons Learned/New Directions.- *Interstate Technology Regulatory Cooperation (ITRC)*, 202 S., Washington DC.
- KAESCHE, H. (1990): Die Korrosion der Metalle - Physikalisch-chemische Prinzipien und aktuelle Probleme.- 555 S.; Berlin, Heidelberg, New York.
- KATIC, D. J., DEVLIN, J. F., BARKER, J. F., MCMASTER, M. L. & BROWN, M. J. (1997): Field Trial of an In Situ Anaerobic/Aerobic Bioremediation Sequence.- *Proceedings of the Fourth International In Situ and On-Site Bioremediation Symposium*, New Orleans, Louisiana, 28.4.-1.5.1997, 255-260.
- KLAUSEN, J., VIKESLAND, P. J., KOHN, T., BURRIS, D. A., BALL, W. P. & ROBERTS, A. L. (2003): Longevity of Granular Iron in Groundwater Treatment Processes: Solution Composition Ef-

fects on Reduction of Organohalides and Nitroaromatic Compounds.- Environmental Science & Technology, 37(6): 1208-1218.

KLENS, J., GRAVES, D., ROGERS, R., CHYTIL, J. & STRECKFUSS, T. (2002): Coupled Permeable Reactive Barrier and Natural Attenuation Remediate Chlorinated Solvents.- Proceedings of the Third International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds (CD), Monterey, CA, 20.-23. Mai 2002, Paper 2F-06.

KÖBER, R. (2001): Passivierungsprozesse in Fe<sup>0</sup>-Reaktionswänden und Kombinationen von Fe<sup>0</sup> mit Aktivkohle oder ORC zur Behandlung von Mischkontaminationen.- Dissertation, Institut für Geowissenschaften, Universität Kiel.- 112 S.

KÖBER, R., DETHLEFSEN, F., PLAGENTZ, V., EBERT, M., SCHÄFER, D. & DAHMKE, A. (2001a): Kombination von Fe<sup>0</sup>-Reaktionswänden und ORC zur Behandlung komplexer Mischkontaminationen im Grundwasser.- TerraTech, 3:54-59.

KÖBER, R., EBERT, M., SCHÄFER, D. & DAHMKE, A. (2001b): Kombination von Fe<sup>0</sup> und Aktivkohle in Reaktionswänden zur Sanierung komplexer Mischkontaminationen im Grundwasser.- Altlasten Spektrum, 2:91-95.

KÖBER, R., PLAGENTZ, V., DETHLEFSEN, F., SCHÄFER, D., EBERT, M. & DAHMKE, A. (2002): Combining Fe<sup>0</sup> with GAC or ORC and Resulting Downstream Processes of Such PRBs.- Proceedings of the Third International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds (CD), Monterey, CA, 20.-23. Mai 2002, Paper 2F-01.

KOENIGSBERG, S. S., LAPUS, K. A. & SANDEFUR, C. A. (2000): A Comprehensive Evaluation on the Use of Oxygen Release Compound (ORC<sup>®</sup>) in Bioremediation.- Proceedings of Con-Soil 2000. The Seventh International FZK/TNO Conference on Contaminated Soil, Leipzig, Germany, 18.-22.9.2000, 1111-1112.

KOUZNETSOVA, I., BAYER, P., BIRK, S., LIEDL, R. & FINKEL, M. (2003): Numerical Modelling for the Sequenced Use of Zero Valent Iron and Activated Carbon for In Situ Groundwater Remediation.- Proceedings of Consoil 2003 (CD). 8th International FZK/TNO Conference on Contaminated Soil, Gent, Belgien, 12.-16. Mai 2003, 932-941.

LEE, W. & BATCHELOR, B. (2002a): Abiotic Reductive Dechlorination of Chlorinated Ethylenes by Iron-Bearing Soil Minerals. 1. Pyrite and Magnetite.- Environmental Science & Technology, 36(23): 5147-5154.

LEE, W. & BATCHELOR, B. (2002b): Abiotic Reductive Dechlorination of Chlorinated Ethylenes by Iron-Bearing Soil Minerals. 2. Green Rust.- Environmental Science & Technology, 36(24): 5348-5354.

MACDONALD, J. A. & KAVANAUGH, M. C. (1994): Restoring Contaminated Groundwater: An Achievable Goal?- Environmental Science & Technology, 28(8): 362A-368A.

MACKAY, D. M. & CHERRY, J. A. (1989): Groundwater Contamination: Pump-and-Treat Remediation.- Environmental Science and Technology, 23(6): 630-636.

- MANNING, B. A., HUNT, M. L., AMRHEIN, C. & YARMOFF, J. A. (2002): Arsenic(III) and Arsenic(V) Reactions with Zerovalent Iron Corrosion Products.- *Environmental Science & Technology*, 36(24): 5455-5461.
- MATHESON, L. J. & TRATNYEK, P. G. (1994): Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal.- *Environmental Science & Technology*, 28(12): 2045-2053.
- MAYER, K. U., BLOWES, D. W. & FRIND, E. O. (2001): Reactive Transport Modeling of an In Situ Reactive Barrier for the Treatment of Hexavalent Chromium and Trichloroethylene in Groundwater.- *Water Resources Research*, 37(12): 3091-3103.
- MAYMO-GATELL, X., CHIEN, Y. & ZINDER, S. H. (1997): Isolation of a Bacterium that Reductively Dechlorinates Tetrachloroethylene to Ethene.- *Science*, 276:1568-1571.
- MAYMO-GATELL, X., NIJENHUIS, I. & ZINDER, S. (2001): Reductive Dechlorination of cis-1,2-Dichloroethene and Vinyl Chloride by "Dehalococcoides ethenogenes".- *Environmental Science & Technology*, 35(3):516-521.
- MIDDELDORP, P. J. M., LUIJTEN, M. L. G. C., VAN DE PAS, B. A., VAN EEKERT, M. H. A., KENGEN, S. W. M., SCHRAA, G. & STAMS, A. J. M. (1999): Anaerobic Microbial Reductive Dehalogenation of Chlorinated Ethenes.- *Bioremediation Journal*, 3(3): 151-169.
- MÖLLER, W. (1998): Bau einer "Reaktiven Wand" als F+E-Vorhaben in Rheine.- *Terra Tech*, 4
- MORKIN, M., DEVLIN, J. F., BARKER, J. F. & BUTLER, B. J. (2000): In Situ Sequential Treatment of a Mixed Contaminant Plume.- *Journal of Contaminant Hydrology*, 45(3-4): 283-302.
- MUNAKATA, N., CUNNINGHAM, J. A. & REINHARD, M. (2002): Palladium Catalysts in Horizontal-Flow Treatment Wells: Field-Scale Design and Laboratory Study.- *Proceedings of the Third International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds (CD)*, Monterey, CA, 20.-23. Mai 2002, Paper 2H-33.
- NAFTZ, D. L., MORRISON, S. J., DAVIS, J. A. & FULLER, C. C. (Hrsg.) (2002): *Handbook of Groundwater Remediation Using Permeable Reactive Barriers - Applications to Radionuclides, Trace Metals, and Nutrients.*- 539 S., San Diego.
- NORDSTROM, D. K. (1982): Aqueous Pyrite Oxidation and the Consequent Formation of Secondary Iron Minerals.- In: NORDSTROM, D. K. (Hrsg.): *Acid Sulphate Weathering*. Soil Science Society of America Special Publication Series Vol. 10: 37-56; Madison, Wisconsin.
- DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG (1997): DIN ISO 11260: Bestimmung der effektiven Kationenaustauschkapazität und der Basensättigung unter Verwendung von Bariumchloridlösung.- 8 S., Berlin.
- NORRIS, R. D., HINCHEE, R. E., BROWN, R., MCCARTY, P. L., SEMPRINI, L., WILSON, J. T., KAMPBELL, D. H., REINHARD, M., BOUWER, E. J., BORDEN, R. C., VOGEL, T. M., THOMAS, J. M. & WARD, C. H. (Hrsg.) (1994): *Handbook of Bioremediation.*- 272 S., Boca Raton, Florida.

- OBERMANN, P. & CREMER, S. (1992): Mobilisierung von Schwermetallen in Porenwässern von belasteten Böden und Deponien: Entwicklung eines aussagekräftigen Elutionsverfahrens.- Landesamt für Wasser und Abfall NRW, Materialien zur Ermittlung und Sanierung von Altlasten 6.- 127 S., Düsseldorf.
- O'BRIEN, K., KEYES, G. & SHERMAN, N. (1997): Implementation of a Funnel-and-Gate Remediation System.- Proceedings of the International Containment Technology Conference, St. Petersburg, Florida, 9.-12.2.1997, 895-901.
- O'HANNESIN, S. (2003): 10 Years of North American Experience in Granular Iron PRB Technology for VOC Groundwater Remediation.- Proceedings of Consoil 2003 (CD). 8th International FZK / TNO Conference on Contaminated Soil, Gent, 12.-16. Mai 2003, 1568-1571.
- ORTH, W. S. & GILLHAM, R. W. (1996): Dechlorination of Trichloroethene in Aqueous Solution Using  $Fe^0$ .- Environmental Science & Technology, 30(1): 66-71.
- PARBS, A., EBERT, M., KÖBER, R., PLAGENTZ, V., SCHAD, H. & DAHMKE, A. (2003): Einsatz reaktiver Tracer zur Bewertung der Langzeitstabilität und Reaktivität von  $Fe(0)$ -Reaktionswänden.- Grundwasser, 8(3): 146-156.
- PARKHURST, D. L. & APPELO, C. A. J. (1999): User's guide to PHREEQC (Version 2) - A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations.- U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations Report 99-4259.- 312 S., Denver.
- PAUL, C. J., MCNEIL, M. S., BECK JR., F. P., CLARK, P. J., WILKIN, R. T. & PULS, R. D. (2003): Capstone Report on the Application, Monitoring, and Performance of Permeable Reactive Barriers for Ground-Water Remediation: Volume 2 - Long-Term Monitoring of PRBs: Soil and Ground Water Sampling.- U. S. EPA, EPA/600/R-03/045b.- 133 S., Ada, Oklahoma.
- PHILLIPS, D. H., GU, B., WATSON, D. B., ROH, Y., LIANG, L. & LEE, S. Y. (2000): Performance Evaluation of a Zerovalent Iron Reactive Barrier: Mineralogical Characteristics.- Environmental Science & Technology, 34(19): 4169-4176.
- PIWONI, M. D. & BANERJEE, P. (1989): Sorption of Volatile Organic Solvents from Aqueous Solution onto Subsurface Solids.- Journal of Contaminant Hydrology, 4(2): 163-179.
- PLAGENTZ, V. (2000): Reaktionswände mit  $O_2$ -freisetzenden Substanzen (ORC) zur Unterstützung des aeroben mikrobiellen Abbaus organischer Grundwasserkontaminanten und ihr Einfluß auf sulfidische Aquifere.- Diplomarbeit, Institut für Geowissenschaften, Universität Kiel.- 78 S.
- PLAGENTZ, V., SCHÄFER, D., KÖBER, R., DETHLEFSEN, F., EBERT, M. & DAHMKE, A. (eingereicht): pH-Wertpufferung im Abstrom von Reaktionswänden.- Grundwasser.
- POWELL, R. M., PULS, R. W., HIGHTOWER, S. K. & SABATINI, D. A. (1995): Coupled Iron Corrosion and Chromate Reduction: Mechanisms for Subsurface Remediation.- Environmental Science and Technology, 29(8): 1913-1922.



- POWELL, R. M. & PULS, R. W. (1997): Proton Generation by Dissolution of Intrinsic or Augmented Aluminosilicate Minerals for In Situ Contaminant Remediation by Zero-Valence-State Iron.- *Environmental Science and Technology*, 31(8): 2244-2251.
- POWELL, R. M., PULS, R. W., BLOWES, D. W., VOGAN, J. L., GILLHAM, R. W., POWELL, P. D., SCHULTZ, D., LANDIS, R. & SIVAVEC, T. (1998): Permeable Reactive Barrier Technologies for Contaminant Remediation.- U. S. EPA, EPA/600/R-98/125.- 94 S., Washington DC.
- POWELL, R. M., POWELL, P. D. & PULS, R. W. (2002): Economic Analysis of the Implementation of Permeable Reactive Barriers for Remediation of Contaminated Ground Water.- U. S. EPA National Risk Management Research Laboratory, EPA/600/R-02/034.- 32 S., Cincinnati, Ohio.
- RAN, Y., XIAO, B., HUANG, W., PENG, P. A., LIU, D., FU, J. & SHENG, G. (2003): Kerogen in Aquifer Material and Its Strong Sorption for Nonionic Organic Pollutants.- *Journal of Environmental Quality*, 32(5): 1701-1709.
- REETER, C., CHAO, S. & GAVASKAR, A. (1999): Cost and Performance Report - Permeable Reactive Wall Remediation of Chlorinated Hydrocarbons in Groundwater.- U.S. Department of Defense Environmental Security Technology Certification Program, 65 S., Arlington, Virginia.
- RITTER, K., ODZIEMKOWSKI, M. S., R. SIMPGRAGA, GILLHAM, R. W. & IRISH, D. E. (2003): An In Situ Study of the Effect of Nitrate on the Reduction of Trichloroethylene by Granular Iron.- *Journal of Contaminant Hydrology*, 65(1-2): 121-136.
- ROSENTHAL, H. (2004): Biologische Prozesse in reaktiven Systemen mit elementarem Eisen und Tetrachlorethen.- Dissertation, Fakultät III - Prozesswissenschaften, Technische Universität Berlin.- 161 S.
- ROSENTHAL, H., ADRIAN, L. & STEIOF, M. (2004): Dechlorination of PCE in the Presence of Fe<sup>0</sup> Enhanced by a Mixed Culture Containing two *Dehalococcoides* Strains.- *Chemosphere*, 55(5): 661-669.
- SCHAD, H., KLEIN, R., STIEHL, M. & SCHÜTH, C. (2003): Katalytische Hydrodechlorierung von LCKW im Rahmen der Abstromsicherung mittels „Drain-and-Gate“ am Standort Denkendorf.- *Grundwasser*, 8(3): 140-145.
- SCHÄFER, A. & BOUWER, E. J. (2000): Toluene Induced Cometabolism of cis-1,2-Dichloroethylene and Vinyl Chloride under Conditions Expected Downgradient of a Permeable Fe(0) Barrier.- *Water Research*, 34(13): 3391-3399.
- SCHÄFER, D., KÖBER, R., PLAGENTZ, V. & DAHMKE, A. (2002): Entwicklung von gekoppelten in situ-Reaktoren und Optimierung der geochemischen Prozesse im Abstrom von verschiedenen in situ-Reaktorsystemen.- Institut für Geowissenschaften der Universität Kiel, BMBF-Endbericht 02WT9938/0.- 91 S., Kiel.
- SCHÄFER, D., KÖBER, R. & DAHMKE, A. (2003): Competing TCE- and cis-DCE-Degradation Kinetics by Zero-Valent Iron - Experimental Results and Numerical Simulation.- *Journal of Contaminant Hydrology*, 65(3-4): 183-202.

SCHERER, M. M., RICHTER, S., VALENTINE, R. L. & ALVAREZ, P. J. J. (2000): Chemistry and Microbiology of Permeable Reactive Barriers for *In Situ* Groundwater Clean up.- Critical Reviews in Environmental Science & Technology, 30(3): 363-411.

SCHLICKER, O. (1999): Der Einfluß von Grundwasserinhaltsstoffen auf die Reaktivität und Langzeitstabilität von Fe<sup>0</sup>-Reaktionswänden.- Dissertation, Institut für Geowissenschaften, Universität Kiel.- 89 S.

SCHLICKER, O., EBERT, M., FRUTH, M., WEIDNER, M., WÜST, W. & DAHMKE, A. (2000): Degradation of TCE with Iron: The Role of Competing Chromate and Nitrate Reduction.- Ground Water, 38(3): 403-409.

SCHÖPKE, R., KOCH, R., OUERFELLI, I., STRIEMANN, A., PREUß, V. & REGEL, R. (2001): Anwendung des Neutralisationspotenzials bei der Bilanzierung von Säure-Base-Reaktionen im Umfeld des Braunkohlebergbaues.- Grundwasser, 6(1): 23-29.

SCHÜRING, J., SCHULZ, H. D., FISCHER, W. R., BÖTTCHER, J. & DUIJNISVELD, W. H. M. (Hrsg.) (2000): Redox - Fundamentals, Processes and Applications.- 251 S., Berlin.

SCHWARZENBACH, R. P. & WESTALL, J. (1981): Transport of Nonpolar Organic Compounds from Surface Water to Groundwater. Laboratory Sorption Studies.- Environmental Science & Technology, 15(11): 1360-1367.

SCHWARZENBACH, R. P., GSCHWEND, P. M. & IMBODEN, D. M. (1993): Environmental Organic Chemistry.- 681 S.; New York.

SHOKES, T. E. & MÖLLER, G. (1999): Removal of Dissolved Heavy Metals from Acid Rock Drainage Using Iron Metal.- Environmental Science & Technology, 33(2): 282-287.

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

STUMM, W. & MORGAN, J. J. (1996): Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters.- 1022 S.; New York.

SUAREZ, M. P. & RIFAI, H. S. (1999): Biodegradation Rates for Fuel Hydrocarbons and Chlorinated Solvents in Groundwater.- Bioremediation Journal, 3(4): 337-362.

SUTHERSAN, S. S. (1997): Remediation Engineering: Design Concepts.- 362 S.; Boca Raton, Florida.

SYMONS, J. M., STEVENS, A. A., CLARK, R. M., GELDREICH, E. E., LOVE JR., O. T. & DEMARCO, J. (1981): Treatment Techniques for Controlling Trihalomethanes in Drinking Water.- U. S. EPA Office of Research and Development, EPA/600/2-81/156.- 302 S., Washington DC.

TEUTSCH, G., GRATHWOHL, P., SCHAD, H. & WERNER, P. (1996): In-situ-Reaktionswände - Ein neuer Ansatz zur passiven Sanierung von Boden- und Grundwasserverunreinigungen.- Grundwasser, 1(1): 12-19.

- TILL, B. A., WEATHERS, L. J. & ALVAREZ, P. J. (1998): Fe(0)-Supported Autotrophic Denitrification.- *Environmental Science & Technology*, 32(5): 634-639.
- VAN AGTEREN, M. H., KEUNING, S. & JANSSEN, D. B. (1998): *Handbook on Biodegradation and Biological Treatment of Hazardous Organic Compounds*.- 491 S.; Dordrecht.
- VAN EEKERT, M. H. A., DRAAISMA, C., DIELS, L. & SCHRAA, G. (2003): Treatment of Multiple Component Pollution in a Multibarrier System.- *Proceedings of Consoil 2003 (CD)*. 8th International FZK / TNO Conference on Contaminated Soil, Gent, 12.-16. Mai 2003, 1666-1674.
- VIDUMSKY, J. E. & LANDIS, R. C. (2001): Probabilistic Design of a Combined Permeable Reactive Barrier and Natural Biodegradation Remedy.- *Proceedings of the 2001 International Containment and Remediation Technology Conference and Exhibition (CD)*, Orlando, Florida, 2001, Abstract #159.
- VIDUMSKY, J. E. (2003): Impacts of a ZVI PRB on Downgradient Biodegradation Processes.- RTDF Meeting 2003 Homepage (<http://www.rtdf.org/public/permbarr/minutes/101603/index.htm>), aufgerufen am 3.3.2004
- VOGEL, T. M., CRIDDLE, C. S. & MCCARTY, P. L. (1987): Transformations of Halogenated Aliphatic Compounds.- *Environmental Science & Technology*, 21(8): 722-735.
- WEIß, H., TEUTSCH, G., FRITZ, P., DAUS, B., GRATHWOHL, P., TRABITZSCH, R., FEIST, B., RUSKE, R., BÖHME, O. & SCHIRMER, M. (2001): Sanierungsforschung in regional kontaminiertem Aquiferen (SAFIRA) - 1. Information zum Forschungsschwerpunkt am Standort Bitterfeld.- *Grundwasser*, 6(3): 113-122.
- WEIß, H., SCHIRMER, M., TEUTSCH, G. & MERKEL, P. (2002): Sanierungsforschung in regional kontaminierten Aquiferen (SAFIRA) - 2. Projektüberblick und Pilotanlage.- *Grundwasser*, 7(3): 135-139.
- WEIß, H., TEUTSCH, G. & DAUS, B. (2004): Zusammenfassender Abschlussbericht - Projektverbund SAFIRA.- Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle, UFZ-Bericht 13/2004.- 336 S., Leipzig.
- WIEDEMEIER, T. H., SWANSON, M. A., MOUTOUX, D. E., GORDON, E. K., WILSON, J. T., WILSON, B. H., KAMPBELL, D. H., HAAS, P. E., MILLER, R. N., HANSEN, J. E. & CHAPPELLE, F. H. (1998): Technical Protocol for Evaluating Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Ground Water.- U. S. EPA, EPA/600/R-98/128.- 250 S., Washington DC.
- WIEDEMEIER, T. H., RIFAI, H. S., NEWELL, C. J. & WILSON, J. T. (1999): *Natural Attenuation of Fuels and Chlorinated Solvents in the Subsurface*.- 617 S.; New York.
- WILKIN, R. T. & PULS, R. D. (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. EPA, Report EPA/600/R-03/045a.- 141 S., Ada, Oklahoma.
- WISOTZKY, F. (1996): Hydrogeochemische Reaktionen im Sicker- und Grundwasserbereich von Braunkohletagebaukippen.- *Grundwasser*, 1(3-4): 129-136.

WRE (1998): Nachtrag zum wasserrechtlichen Erlaubnisbescheid vom 16.10.97.- Umweltamt Kreis Steinfurt (unveröffentlicht), 4 S., Steinfurt.

WÜNSCHE, L., LORBEER, H., VOGT, C., SEIFERT, K., JORKS, S., HARD, B. C. & BABEL, W. (1999): Microbial Colonization of the Subsurface at the Test Site and Degradation of Chlorobenzenes by Autochthonous Bacteria of the Quarternary Aquifer.- Proceedings of the UFZ / TNO SAFIRA workshop, Bitterfeld, 17.-18.11. 1999, 73-77.

WÜST, W. (2000): Verfahrensschemische Untersuchungen zur Sanierung CKW-kontaminierter Aquifere mit Fe(0)-Reaktionswänden.- Dissertation, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart.- 147 S.