

**Langzeiteffektivität und Funktionalität
von Fe⁰-Reaktionswänden –
Untersuchung von Einflussfaktoren und Beurteilung der
Leistungsfähigkeit durch den Einsatz reaktiver Tracer**

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

vorgelegt von
Anika Parbs

Kiel 2006

Referent: Prof. Dr. A. Dahmke

Korreferent: Dr. habil. Mark Schmidt

Tag der mündlichen Prüfung: 13.07.06

Zum Druck genehmigt: Kiel, den 19.07.06

Der Dekan: Prof. Dr. Jürgen Grottemeyer

Ich versichere an Eides statt, dass die vorliegende Abhandlung ausschließlich unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel entstanden ist und, abgesehen von der Beratung durch meine akademischen Lehrer, nach Inhalt und Form meine eigene Arbeit darstellt. Des Weiteren habe ich weder diese noch eine ähnliche Arbeit an einer anderen Hochschule im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegt oder veröffentlicht.

Kiel, den 20.05.06

.....
Anika Parbs

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denjenigen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. An erster Stelle gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Andreas Dahmke für die Vergabe und fachliche Betreuung dieser Arbeit. Er hat durch seine Anregungen, Diskussionsbereitschaft und konstruktive Kritik wesentlich zum Gelingen beigetragen. Herrn Dr. habil. Mark Schmidt danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Für die vielen fachlichen Diskussionen, Korrekturen und Aufmunterungen danke ich besonders Herrn Dr. habil. Markus Ebert.

Ein lieber Dank gebührt meinen Kollegen, insbesondere Dr. Ralf Köber, Dr. habil. Dirk Schäfer und Dr. Sibylle Grandel für die kritische Durchsicht der Manuskripte sowie Dr. Frank Dethlefsen, Götz Hornbruch, Dr. Volkmar Plagentz, Bastian Schlenz und Dr. Thorsten Wachter, mit denen ich jeweils ein Teilstück auf dem Weg zur Promotion zurücklegen durfte. Birgit Jacobsen möchte ich ganz herzlich für ihre freundschaftliche Unterstützung danken.

Danken möchte ich auch Dr. Hans Jörg Weiss, Dietmar, der IMES GmbH, dem Zentrum für Angewandte Geologie der Universität Tübingen und dem Ingenieurbüro Mull & Partner für ihre Unterstützung an den Standorten Tübingen und Rheine.

Anna Wellmann, die im Rahmen ihrer Diplomarbeit einen Beitrag zur vorliegenden Arbeit leistete, sowie den wissenschaftlichen Hilfskräften, insbesondere Frank Revenstorf, Oliver Rüdgers und Claudia Scheller, die mir bei experimentellen und analytischen Arbeiten halfen, sei dafür gedankt. Für die Unterstützung bei der Analytik bedanke ich mich bei den Mitarbeitern im Labor des Geowissenschaftlichen Institutes der Uni Kiel.

Nicht zuletzt möchte ich Dani, Meggi, Caro, Henning, Hübi, meinen Eltern und meinen Schwestern danken – für ihre Freundschaft, Geduld und Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	I
Inhaltsverzeichnis	II
Abbildungsverzeichnis.....	IV
Tabellenverzeichnis.....	VI
Vorwort	VI
Kurzfassung.....	VIII
Abstract.....	XI
1 Einleitung.....	1
1.1 Grundwassersanierung	1
1.2 Permeable reaktive Barrieren zur Grundwassersanierung.....	2
1.3 Fe ⁰ -Reaktionswände	5
1.4 Einfluss der Wasserinhaltsstoffe auf die Funktionalität von Fe ⁰ -Reaktionswänden	8
1.5 Überwachung von Fe ⁰ -Reaktionswänden.....	11
1.6 Zielsetzung und Gliederung der Arbeit	15
2 Long-Term Effects of Dissolved Carbonate Species on the Degradation of TCE by Zero Valent Iron	18
2.1 Abstract	18
2.2 Introduction.....	18
2.3 Material and Methods.....	20
2.4 Results	21
2.5 Discussion	27
2.6 Implications for PRB design.....	31
3 Einsatz reaktiver Tracer zur Bewertung der Langzeitstabilität und Reaktivität von Fe ⁰ -Reaktionswänden	33
3.1 Kurzfassung	33
3.2 Abstract	34
3.3 Einleitung.....	34
3.4 Standorte, Material und Methodik	36
3.4.1 Laborversuche	37
3.4.2 Standortbeschreibung.....	37
3.4.3 Feldversuche	40
3.5 Ergebnisse	42
3.5.1 Natürliche reaktive Tracer.....	42
3.5.2 Reaktive Tracer im Laborversuch.....	44
3.5.3 Feldanwendungen	47
3.6 Diskussion und Schlussfolgerungen	50

4	Tracer Experiments in Zero-Valent Iron Permeable Reactive Barriers	54
4.1	Abstract	54
4.2	Introduction.....	55
4.3	Tracer Experiments in Laboratory Columns	57
4.4	Tracer Experiments at PRB Sites	63
4.4.1	Rheine Site PRB.....	65
4.4.2	Tübingen Site PRB	69
4.5	Conclusions.....	75
5	Einfluss der Mineralpräzipitation auf die Funktionalität und Langzeiteffektivität von Fe ⁰ - Reaktionswänden - Ein Review anhand von 19 Fe ⁰ -Reaktionwandstandorten.....	77
5.1	Kurzfassung	77
5.2	Abstract	78
5.3	Einleitung.....	78
5.4	Methodik.....	80
5.4.1	Standorte	80
5.4.2	Grundwasserchemie.....	81
5.4.3	Berechnung der Porositätsabnahme in Fe ⁰ -Reaktionswänden.....	84
5.4.4	Berechnung der Permeabilitätsabnahme in Fe ⁰ -Reaktionswänden.....	86
5.5	Ergebnisse	88
5.5.1	Änderungen der Wasserzusammensetzung entlang der Fließstrecke in Fe ⁰ -Reaktoren.....	88
5.5.2	Entwicklung der Porositäts- und Permeabilitätsabnahme an den Standorten Rheine und Tübingen.....	89
5.5.3	Einfluss der Mineralpräzipitation auf die Funktionsfähigkeit von Fe ⁰ -Reaktionswänden	92
5.6	Prognose zur Porositäts- und Permeabilitätsabnahme für die Planung von Fe ⁰ - Reaktionswänden.....	94
5.7	Diskussion und Schlussfolgerung.....	96
6	Diskussion und Zusammenfassung	99
7	Literaturverzeichnis	105

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Häufigkeit verschiedener Schadstoffgruppen bei Grundwasserschadensfällen.....	1
Abbildung 1.2: Funktionsprinzip einer vollflächig durchströmten Reinigungswand	3
Abbildung 1.3: Funktionsprinzip einer Reinigungswand mit gelenktem Grundwasserstrom	3
Abbildung 1.4: Funktionsprinzip eines Drain-and-Gate-System.	4
Abbildung 1.5: In 47 Feldanwendungen von Reaktionswänden verwendete Materialien.....	5
Abbildung 1.6: Redoxpotentiale ($E^0_{H,W}$) ausgewählter CKW, anorganischer Grundwasserinhaltsstoffe sowie elementarer Metalle.....	7
Abbildung 1.7: Beispiele für Monitoring-Netzwerke	14
Figure 2.1: Pseudo first order rate coefficients for TCE degradation in columns C3 to C6 with different TIC-influent concentrations and different flow rates compared to the reference system (C2) fed only with TCE and NaCl containing solution.	22
Figure 2.2: Sum of gas trapped at the effluent of columns C1-C6.....	23
Figure 2.3: Development of iron corrosion rate (R) in experiments C1 to C6.....	25
Figure 2.4: Solid phase inorganic carbon at the end of the experiments.....	26
Figure 2.5: Development of TCE degradation rate, iron corrosion rate (R), buffered carbonic acid and decrease of TIC in column C4	28
Figure 2.6: Correlation between initial TCE degradation rate coefficients (K_{obs_init}) normalized to initial rate coefficient observed in reference system C2 (K_{ref_init}) and influent concentration of carbonic acid equivalents (C_{ac}).....	29
Figure 2.7: Correlation between maximal TCE degradation rate coefficients (K_{obs_max}) normalized to mean rate coefficient observed in the reference system C2 (K_{ref_mean}) and influent load of carbonic acid equivalents (C_{ac_load}).....	30
Abbildung 3.1: Schematische Aufsicht auf die Reaktionswand Rheine mit Beobachtungspegeln.....	39
Abbildung 3.2: Schematische Aufsicht auf das Gate 1 am Standort Tübingen mit Beobachtungspegeln.	40
Abbildung 3.3: Relative TIC-Konzentrationen gegen relative LCKW-Konzentrationen (Redoxequivalente) entlang der Fließstrecke in verschiedenen Säulenversuchen	42
Abbildung 3.4: Relative Nitrat-, Phosphat- und Chromat-Konzentrationen gegen relative LCKW- Konzentrationen (Redoxequivalente) entlang der Fließstrecke in verschiedenen Säulenversuchen	43
Abbildung 3.5: Delta pH gegen relative LCKW-Konzentrationen (Redoxequivalente) entlang der Fließstrecke in verschiedenen Säulenversuchen	43
Abbildung 3.6: Bromid-, Lithium-, Natrium- und Nitrat-Durchgangskurven im Säulenversuch mit Kies/Eisengranulat Gemisch (Anstrom).....	44
Abbildung 3.7: Bromid-, Lithium-, Natrium- und Nitrat-Durchgangskurven im Säulenversuch des Referenzsystems (Kies/Eisengranulat Gemisch)	45
Abbildung 3.8: Abbauratenkonstanten (k_{obs}) pseudo-1. Ordnung für Nitrat gegen Abbauratenkonstanten (k_{obs}) pseudo-1. Ordnung für die Summe LCKW in den Säulenversuchen mit Eisenschwamm (ESF, ESV), PCE im Feldversuch Rheine (Feld) sowie TCE im Säulenversuch (SCH).....	47
Abbildung 3.9: Bromid-, Lithium-, Nitrat-, Ammonium-Durchgangskurven im Pumpbrunnen (Reaktionswand Rheine).	48
Abbildung 3.10: Bromid- und Nitrat-Durchgangskurven in der G1-b1-L-Meßstelle (5, 7, 9 m Tiefe) und in der G1-c-L-Meßstelle (Pumpbrunnen) (Gate 1 Tübingen).	49
Abbildung 3.11: Bromid- und Lithium-Durchgangskurven in der G1-b2-L-Meßstelle (5, 7, 9 m Tiefe) (Gate 1 Tübingen).	50
Figure 4.3: Tritium, lithium, bromide, boron, and background-corrected sodium and chloride BTC in one of the three parallel column experiments.....	60
Figure 4.4: BTC's of various tracers in the reference column (top), the chromate column (centre) and the groundwater column (bottom) after 250 exchanged pore volumes	62
Figure 4.5: Plan view (top) and side view (bottom) of the Rheine site PRB	66

Figure 4.6: Time series of PCE at the Rheine site PRB for the iron sponge (top) and the iron-gravel-mixture (bottom) transect.....	67
Figure 4.7: BTC's at the monitoring well within the PRB at 5 m depth (top) and at the downgradient pumping well during the forced gradient tracer test at the Rheine site PRB	69
Figure 4.8: Plan view of the Tübingen site PRB, of gate 1 and side view of gate 1.	70
Figure 4.9: Time series of chlorinated hydrocarbons (CHC, main contaminant cis-DCE) along the left monitoring transect at gate 1 of Tübingen site PRB	70
Figure 4.10: BTC of bromide, nitrate and ammonium in the pumping well and in monitoring wells within the reactive cell at depth level of 7 m b.s. during the first forced gradient tracer test at the Tübingen site PRB in November 2002.	72
Figure 4.11: BTC of bromide and lithium in well G1-b2-L in 5, 7, and 9 m below surface during the first forced gradient tracer test at the Tübingen site PRB.....	73
Figure 4.12: BTC's of bromide in well G1-b1-L in 7 m depth level.....	74
Figure 4.13: BTC's of uranin during natural tracer test at the Tübingen site PRB.....	75
Abbildung 5.1 a-f: Abnahme der Magnesium und Calcium Konzentrationen zwischen Zu- und Abstrom (delta-Konzentration) als Funktion der pH-Werte in den PRBs (a); Abnahme der Konzentration von Calcium (b), TIC (c), Magnesium (d), Sulfat (e), Nitrat (f) innerhalb der Fe ⁰ -Zone im Vergleich zur Zustrom-Konzentration	89
Abbildung 5.2: links: Entwicklung der Präzipitativolumenzunahme und Porositätsabnahme bei Annahme einer homogenen Fällung auf 15 cm Fließstrecke in der PRB Rheine, Schwammeisensegment; rechts: Gesamtporositätsabnahme, Änderung des Durchflusses in der PRB und Änderung der effektiven hydraulischen Durchlässigkeit entlang der Schwammeisensegment Transekte.....	90
Abbildung 5.3: links: Entwicklung der Präzipitativolumenzunahme und Porositätsabnahme unter Annahme einer homogenen Fällung auf 15 cm Fließstrecke in der PRB Tübingen (Gate 1); rechts: Gesamtporositätsabnahme, Änderung des Durchflusses und Änderung der effektiven hydraulischen Durchlässigkeit.	91
Abbildung 5.4: Porositätsabnahmen und Fracht gelöster anorganischer Inhaltsstoffe (TDS: Gesamtsalzgehalt) pro Jahr normiert auf eine Anstromfläche von 1 m ² für unterschiedliche Fe ⁰ -Reaktionswandstandorte.....	92
Abbildung 5.5: Summe Gesamt-Porositätsabnahme (durchgezogene Linie) (Calcit, Brucit, Siderit, FeS) und relative Abnahme der hydraulischen Durchlässigkeit ($k_{f,i}/k_{f,start}$, gestrichelte Linie) über die Zeit für unterschiedliche Reaktionsstrecken der Mineralfällung in Grundwasserfließrichtung	95
Abbildung 5.6: Relative Abnahme der hydraulischen Durchlässigkeit ($k_{f,i}/k_{f,start}$, durchgezogene Linien) und Porositätsabnahme (gestrichelte Linien) über die Zeit bei unterschiedlichen Durchflussmengen (Q).....	95

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1: Ausschnitt aus dem mit elementarem Eisen behandelbarem Stoffspektrum von Grundwasserkontaminanten.....	6
Tabelle 1.2: Gleichgewichtskonstanten und Standardenthalpien [kcal mol^{-1}] von Sekundärmineralphasen und Korrosionsreaktionen in Fe^0 Reaktionswänden.	10
Table 2.1: Mean flow rates, residence times, compositions of feed solutions and loads of TIC in column experiments C1 – C6	21
Table 2.2: Remaining porosity after 750 days of operation and percentage decrease (in brackets) due to calcite and siderite precipitation (initial porosity: 0.5).	27
Tabelle 3.1: Kennwerte der Reaktionswand Rheine und dem „Funnel & Gate“ –System Tübingen.....	38
Tabelle 3.2: Kennwerte der Feldtracerversuche in Rheine und Tübingen.....	41
Tabelle 3.3: PCE-Abbauratenkonstanten pseudo-1.Ordnung (k_{PCEobs}) vor und nach dem Tracerversuch und Massenbilanz der Tracerdurchgänge.....	46
Tabelle 5.1: Kenndaten der PRB Standorte.....	82
Tabelle 5.2: Konzentrationen anorganischer Parameter im Anstrom und in der Fe^0 -Sektion der PRBs.....	83
Tabelle 5.3: Molare Volumina und Dichten von Mineralphasen, die als Fällungsprodukte in Fe^0 -Reaktionswänden auftreten können.....	84

Vorwort

Die hier vorliegende in kumulativer Form verfasste Dissertationsschrift entstand im Wesentlichen aus Resultaten, die im Projekt "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" im Rahmen des vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Forschungsverbundes RUBIN „Reinigungswände und -barrieren im Netzwerkverbund“ erarbeitet wurden. Ziel des Teilprojektes war es, aus der umfassenden Auswertung von eigenen, nationalen und internationalen Labor- und Feldversuchen, an bereits installierten Demonstrationsanlagen eine breitere Datenbasis zu erstellen, um Empfehlungen betreffend der Durchführung, Umfang und Belastbarkeit von Voruntersuchungen, der ökologischen Bewertung sowie zur Langzeitreaktivität und deren Überprüfbarkeit von Reaktionswand-Systemen zu entwickeln. Den Kern dieser Dissertation stellen vier in den Ergebnisteil übernommene Manuskripte dar, von denen eines bereits in der Fachzeitschrift *Grundwasser* veröffentlicht wurde. Zwei Manuskripte sind zur Veröffentlichung in den Fachzeitschriften *Grundwasser* und *Environmental Science and Technology* eingereicht und ein Weiteres ist im Druck und ist Teil eines Fachbuches, welches von der *American Society of Civil Engineers (ASCE)* herausgegeben wird. Teile der vorliegenden Arbeit basieren auf Daten experimenteller Untersuchungen, die im Rahmen einer Diplomarbeit von A. Wellmann (2003) erarbeitet wurden.

Zur Bewertung bisheriger und Erarbeitung verbesserter Monitoringkonzepte wurden Feldversuche an den Reaktionswand-Standorten Rheine und Tübingen durchgeführt. Alle weiteren experimentellen und analytischen Untersuchungen fanden am Institut für Geowissenschaften der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel statt.

Drei in dieser Dissertation enthaltenden Publikationen wurden von der Autorin erarbeitet und formuliert, die Co-Autoren haben entweder wesentliche Daten eingebracht oder haben als Projektleiter oder Betreuer substantziell zum Gelingen beigetragen. Bei der vierten Publikation, die unter wesentlicher Beteiligung der Autorin erstellt wurde, tritt die Verfasserin als Co-Autorin auf.

Kurzfassung

Reaktionswände zur passiven in-situ Grundwassersanierung gelten zunehmend als Stand der Technik und insbesondere Fe^0 -Reaktionswände wurden in den letzten Jahren zunehmend eingesetzt. Trotz der rasanten Entwicklung im Bereich der Forschung und Implementierung gelten noch einige Fragen etwa im Zusammenhang mit der Langzeiteffektivität, dem Funktionsprinzip, der Wechselwirkungen zwischen Fe^0 -Granulat und Porenlösung, der Interaktion mit dem Aquifer, der Dimensionierung einer Fe^0 -Reaktionswand sowie der Überwachung der Sanierungseffizienz nach der Installation im Aquifer als nicht vollständig beantwortet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Langzeiteinfluss von Carbonatkonzentration und Strömungsgeschwindigkeit auf den Schadstoffabbau von Trichlorethen (TCE) an Fe^0 -Granulat untersucht. Die Experimente zeigten, dass gelöste Kohlensäure (TIC: Total inorganic carbon) anfänglich zu einer Steigerung der Eisenkorrosion durch die Bildung neuer reaktionswirksamer Oberflächen und damit zu einer Beschleunigung des TCE-Abbaus führt, wobei das Ausmaß der Reaktivitätssteigerung den Prozess der Passivierung der Fe^0 -Oberflächen durch die gleichzeitige Bildung passivierender Ca- bzw. Fe-Carbonate anfänglich überstieg, mit längerer Versuchslaufzeit aber die Inhibierung der reaktiven Oberflächen und damit die Verlangsamung des TCE-Abbaus dominierte. Eine Abhängigkeit der initialen TCE-Abbauraten von der TIC Zustrom-Konzentration sowie ein Zusammenhang der maximalen TCE-Abbauraten zum TIC Masseneintrag in einem Fe^0 -Reaktor konnte aufgezeigt werden. Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass ein höherer TIC Massenfluss zu einer Beschleunigung des Abbaus von TCE führt, aber auch zu einer schnelleren Inhibierung der Systeme.

Ein weiterer Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit ist die Darstellung eines neuen Monitoring-Ansatzes zur Bewertung der Reaktivität und Leistungsfähigkeit von Fe^0 -Reaktionswänden mit Hilfe reaktiver Tracer. Bei der Entwicklung der reaktiven Tracermethode wurde zunächst untersucht, welche Grundwasserinhaltsstoffe, deren Konzentrationsänderung bei der Passage des Grundwassers durch eine Fe^0 -Reaktionswand Rückschlüsse auf die Reaktivität des Systems ermöglichen, als Indikatorsubstanzen (natürliche Tracer) genutzt werden können. Hierfür wurden die Daten verschiedener Laborversuche ausgewertet. Eine Korrelation zwischen der Konzentrationsänderung von Nitrat, Phosphat und TIC und der Reaktivität in Fe^0 -Reaktoren konnte dabei aufgezeigt werden. Aufgrund dieser Korrelation kann eine Erhöhung der TIC- oder Nitrat-Konzentration im Abstrom einer Fe^0 -Reaktionswand im Verhältnis zur Anstromkonzentration als Anzeiger einer Reaktivitätsverringering interpretiert werden. Zur Weiterentwicklung der reaktiven Tracermethode wurden in Laborversuchen Tracerversuche mit Nitrat als reaktiven Tracer und Lithiumbromid als konservativen Tracer durchgeführt. Eine positive Korrelation zwischen der Reaktivität von Fe^0 -Granulaten gegenüber dem Abbau chlorierter Kohlenwasserstoffe und der abiotischen Nitratreduktion konnte aufgezeigt wer-

den. Durch die ersten Feldapplikationen von Nitrat als reaktivem Tracer an zwei Fe^0 -Reaktionswandstandorten konnte das hohe Potential dieser Methode zur Bewertung der Reaktivität von Fe^0 -Reaktionswänden aufgezeigt werden. Am Standort Rheine konnte so durch einen Tracerversuch mit verstärktem hydraulischen Gradienten an einem Abschnitt der Reaktionswand eine insgesamt verringerte Fe^0 -Reaktivität als Ursache für eine Erhöhung der Schadstoffkonzentrationen im Abstrom bestimmt und Umströmungen ausgeschlossen werden. Am Standort Tübingen konnten durch Tracerversuche mit verstärktem und natürlichem hydraulischen Gradienten präferentielle Fließwege sowie eine Umströmung als Ursache der Leistungsabnahme identifiziert werden.

Zur Untersuchung des Einflusses der Mineralpräzipitation auf die Langzeitstabilität von Fe^0 -Reaktionswänden wurde anhand von insgesamt 19 nationalen und internationalen Fe^0 -Reaktionswänden eine vergleichende Beurteilung der Monitoringergebnisse durchgeführt. Hierfür wurden die Einzelergebnisse der Standorte bezüglich der, im Kontakt zum Fe^0 typischen Änderungen in der allgemeinen Grundwasserzusammensetzung, Art und Verteilung gebildeter Mineralphasen, ermittelter Porositätsabnahmen, Höhe des Mineralisierungsgrades sowie der Leistung und Funktionsfähigkeit zusammengeführt. Die Ergebnisse zeigten eine außerordentliche Ähnlichkeit in den Änderungen der Grundwasserzusammensetzung innerhalb der Reaktionswände unabhängig von Fließgeschwindigkeiten, Aufenthaltszeiten und Konzentrationen anorganischer Inhaltsstoffe. Auch Art und Verteilung der Mineralpräzipitate zeigen keine großen Varianzen, die höchsten Mineralakkumulationen treten immer unmittelbar im Anstrombereich der Reaktionswände auf den ersten 10 bis 30 cm Fließstrecke auf.

Aus den Vergleichen konnte aufgezeigt werden, dass an Reaktionswandstandorten mit hohem Mineralisierungsgrad im Zustrom von über $200 \text{ kg} \cdot \text{a}^{-1} \cdot \text{m}^2$ aufgrund der Porositätsverminderung durch Mineralfällungen die Standzeit von Fe^0 -Reaktionswänden auf wenige Jahre begrenzt ist.

Durch eine detaillierte Berechnung der zeitlichen Entwicklung der Präzipitativolumenzunahme und die daraus resultierende Porositäts- und Permeabilitätsabnahme für die Reaktionswände in Rheine und Tübingen konnte darüber hinaus aufgezeigt werden, dass die Annahme konstanter Durchflüsse über die Zeit bei dieser Berechnung nur bei geringeren Durchflussraten und Konzentrationen anorganischer Grundwasserinhaltsstoffe über längere Zeiträume angenommen werden darf. Durch die Abnahme der Porosität vermindert sich die hydraulische Durchlässigkeit im Anstrombereich der Barriere, so dass ebenfalls der Durchfluss mit zunehmender Mineralakkumulation kleiner wird. Deshalb darf der Einfluss von Mineralpräzipitaten auf die hydraulische Durchlässigkeit einer Reaktionswand über die Zeit nur unter Berücksichtigung der Kopplung zwischen Porositäts-, Permeabilitäts- und Durchflussabnahme abgeschätzt werden. Vor dem Hintergrund dieser Befunde wird ein Ansatz vorge-

stellt die Porositäts- und Permeabilitätsentwicklung für einen potentiellen Reaktionswandstandort im Voraus unter Annahme einfacher Randbedingungen zu prognostizieren.

Abstract

Permeable reactive barriers (PRBs) are gaining an increasing acceptance as a tool for passive groundwater remediation, particularly granular iron Fe^0 -(ZVI)-PRBs have been more and more employed in recent years to contain subsurface contaminants. Despite the rapid development in the area of PRB research and implementation, there are still some uncertainties concerning the system longevity, the chemical reactions of Fe^0 in groundwater, the interactions with the aquifer, the dimensioning of a Fe^0 -PRB as well as monitoring the performance of a PRB after construction.

In this PhD Thesis long-term column experiments have been conducted to determine the effect of different influent TIC (Total inorganic carbon) concentrations, water flow rates and subsequent mass fluxes on the iron corrosion and the degradation behaviour of TCE in ZVI reactive media in order to investigate whether concentration or mass flux is the major key parameter for barrier performance. The experiments showed that dissolved carbonate species initially enhanced Fe^0 -corrosion by creating new reactive surfaces and that this process resulted in an acceleration of TCE degradation as well as of iron corrosion. This process initially exceeded an inhibition due to mineral precipitation, but with longer exposure time the surface passivation prevailed. Initial first-order rate coefficients for TCE degradation are positively related to TIC influent concentration, while maximum TCE rates were positively correlated with the mass flux of TIC. In summary the results suggest that higher mass fluxes of dissolved carbonate species cause a more pronounced acceleration in TCE degradation, but also a faster inhibition in the longer-term.

Another focus of this thesis is the presentation of a new approach for monitoring the reactivity state, the performance of Fe^0 -PRBs and for problem identification with reactive tracers. The results from several column studies showed, that changes in the concentrations of natural groundwater constituents like TIC, nitrate or phosphate are suitable indicators for the reactivity state of Fe^0 -PRBs. Therefore, an increase of TIC or nitrate concentrations downgradient of a PRB compared to upgradient concentrations is an indicator for decreased barrier reactivity. For further development of this reactive tracer method column studies were conducted with nitrate as reactive and lithiumbromide as conservative tracer. The result of these experiments was a qualitative correlation between the reactivity of iron and the abiotic reduction of nitrate. The results of first field applications with nitrate as reactive and lithiumbromide as conservative tracer within a forced gradient tracer test at two PRB sites (Rheine, Tübingen) indicate the potential of this method to determine reactivity issues. A small degree of reactivity is responsible for partial performance limitations in one section of the Rheine site PRB, probably due to a desegregation of iron and gravel. Preferential flow and flow bypassing are responsible for the performance limitations at the Tübingen site PRB determined by forced gradient and natural gradient tests.

To investigate the influence of mineral precipitation on the performance and long-term stability of Fe^0 -PRBs a comparative evaluation of the monitoring results of 19 Fe^0 -PRBs was conducted. Thereby changes of groundwater composition within the Fe^0 -PRBs, kind and distribution of mineral phases that precipitate, determined porosity reductions, extent of the load of inorganic groundwater constituents and the overall performance were evaluated. The findings showed that the changes in groundwater composition within the PRBs are extremely similar, independent of flow velocities, residence times and concentrations of inorganic substances. Also kind and distribution of mineral precipitates did not show great variances with the largest mineral accumulations within the first 10 to 30 cm from the entrance face of the PRBs. The results deduced that, loads of dissolved inorganic ions higher than $200 \text{ kg}\cdot\text{a}^{-1}\cdot\text{m}^2$ limit the long-term performance of Fe^0 -PRBs up to a few years due to porosity losses caused by mineral precipitation, independent of the type of construction. Moreover, detailed calculations of porosity and hydraulic conductivity decreases of the PRBs at the Rheine and Tübingen sites showed that the influence of mineral fouling on the hydraulic permeability of a PRB can only be estimated taking the interaction between reduction in porosity, permeability and flow rate into account. Based on these findings, a formula was developed which enables to pre-estimate feasible trends of porosity and permeability reduction for a potential PRB.

1 Einleitung

1.1 Grundwassersanierung

In Deutschland wird der größte Teil des Trinkwassers aus Grundwasser gewonnen. Vor diesem Hintergrund ist der Grundwasserschutz von herausragender Bedeutung, um dafür Sorge zu tragen, die allgemeinen Lebensgrundlagen für Natur und Mensch nachhaltig zu wahren. In der Vergangenheit ist es jedoch durch den Umgang mit umweltgefährdeten Substanzen zu erheblichen Verunreinigungen des Bodens und des Grundwassers gekommen. Die Zahl der erfassten Altlastenverdachtsflächen ist im Laufe der letzten Jahre ständig gestiegen. Nach Angaben des Umweltbundesamtes (UBA, 2005) waren im Jahr 2005 271.328 Altlastenverdachtsflächen registriert, von denen 17.491 (6,5%) als saniert gelten. Der überwiegende Teil der Grundwasser-Schadensfälle (>93%) kann auf organische Verbindungen zurückgeführt werden. Die wichtigsten Stoffgruppen stellen hierbei die chlorierten Kohlenwasserstoffe (CKW) und die Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW) dar. Häufig zu finden sind auch aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol (BTEX) oder polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) (Abbildung 1.1).

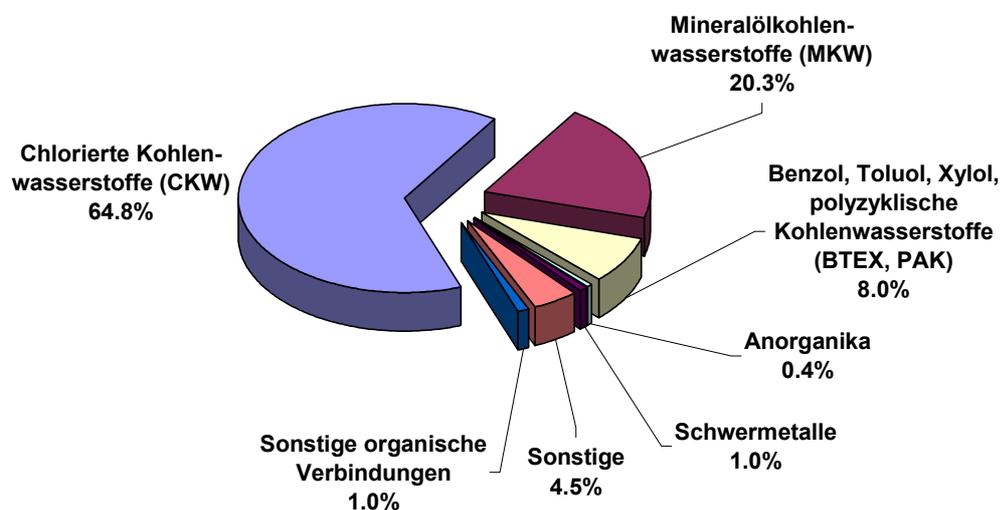


Abbildung 1.1: Häufigkeit verschiedener Schadstoffgruppen bei Grundwasserschadensfällen nach LFU (1997).

Konventionelle Verfahren zur Reinigung mit organischen Schadstoffen verunreinigten Grundwassers, wie Abpumpen und oberirdische Wasseraufbereitung (sog. Pump-and-Treat) haben sich in vielen Fällen als ineffektiv und teuer erwiesen (z.B. MacDonald & Kavanaugh, 1994; Mackay & Cherry, 1989). Die Gründe hierfür sind in den stoffspezifischen Eigenschaf-

ten der organischen Substanzen und ihrer komplexen Ausbreitung im Untergrund zu finden (Eberhardt & Grathwohl, 2002; Pankow & Cherry, 1996). So kann aufgrund der geringen Löslichkeit hydrophober organischer Substanzen, das Vorhandensein einer separaten residualen Phase, der ungleichmäßigen Durchströmung des heterogenen Untergrundes und der langsamen Rückdiffusion von Schadstoffen aus dem Sediment in der Regel von Sanierungszeiten von mehreren Jahrzehnten ausgegangen werden, was weder unter ökonomischen noch unter ökologischen Aspekten haltbar erscheint (Dahmke, 1997; Teutsch et al., 1996). Diese Problematik führte dazu, dass in den letzten 10 bis 15 Jahren intensiv an der Entwicklung alternativer Methoden zur Sanierung von verunreinigtem Grundwasser gearbeitet wurde, um so effektivere nachhaltige Strategien zu entwickeln. Hierzu zählen die passiven Sanierungsverfahren, die nicht mehr auf dem Versuch beruhen, durch aufwendige aktive Maßnahmen die Schadstoffe aus dem Untergrund zu entfernen. Die wichtigsten passiven Technologien sind zurzeit die Ausnutzung der natürlichen Selbstreinigungskraft des Boden ("Natural Attenuation", z.B. (EPA, 1999)) sowie der Einsatz permeabler reaktiver Barrieren (reaktive Wände, Reaktionswände, geochemische Barrieren), die unterirdisch quer zur Strömungsrichtung des verunreinigten Grundwassers im Abstrom des Schadensherdes eingebaut werden und so konzipiert sind, dass eine Abreinigung oder Immobilisierung der Schadstoffe durch geeignete Füllstoffe (sog. reaktive Materialien) passiv unter Ausnutzung des natürlichen hydraulischen Gradienten und somit ohne externen Energieeintrag erfolgt (Blowes & Ptacek, 1992; Dahmke, 1997; Gillham et al., 1998; McMurty & Elton, 1985; Starr & Cherry, 1994).

1.2 Permeable reaktive Barrieren zur Grundwassersanierung

Reaktionswände basieren auf dem Prinzip einer passiven, langfristigen Reinigung des Grundwasserabstroms von kontaminierten Standorten. Hierfür ist es erforderlich, dass das reaktive Material über lange Zeiträume eine höhere hydraulische Durchlässigkeit als der umgebende Aquifer sowie eine langfristige Wirksamkeit aufweist, um so eine vollständige Erfassung des belasteten Grundwassers und dessen Reinigung zu gewährleisten. Diese Anforderung ist vor allem ökonomisch begründet, da sich die höheren Investitionskosten dieser Sanierungsvariante gegenüber Pump-and-Treat-Systemen erst nach Jahren ausgleichen (Bayer, 2003; Bürger et al., 2003; Powell et al., 2002).

Im Wesentlichen lassen sich zwei Konstruktionsarten unterscheiden, vollflächig durchströmte Reaktionswände (sog. Continuous Walls), die sich über die gesamte Breite der Schadstoff-fahne erstrecken und durchgehend mit reaktivem Material gefüllt sind (Abbildung 1.2) oder so genannte Funnel-and-Gate-Systeme, bei denen der Grundwasserstrom durch Dichtwände (Funnels) gelenkt und so dem Reaktor (Gate) zugeführt wird (Starr & Cherry, 1994)

(Abbildung 1.3). Darüber hinaus wurden zahlreiche Varianten dieser zwei Grundtypen entwickelt, wie z.B. Systeme mit mehreren Gates (z.B. Rochmes & Woll, 1998; Schad & Teutsch, 1998), hängende oder stehende Reaktionswände, bei denen nicht die gesamte Mächtigkeit des Aquifers mit reaktivem Material verfüllt wird (z.B. Blowes et al., 1999a), oder Drain-and-Gate-Systeme (z.B. Schad et al., 2003) bzw. Trench-and-Gate-Systeme (z.B. Blowes et al., 2000), bei denen das Grundwasser über Drainagegräben einem Reaktor zugeleitet wird (Abbildung 1.4).

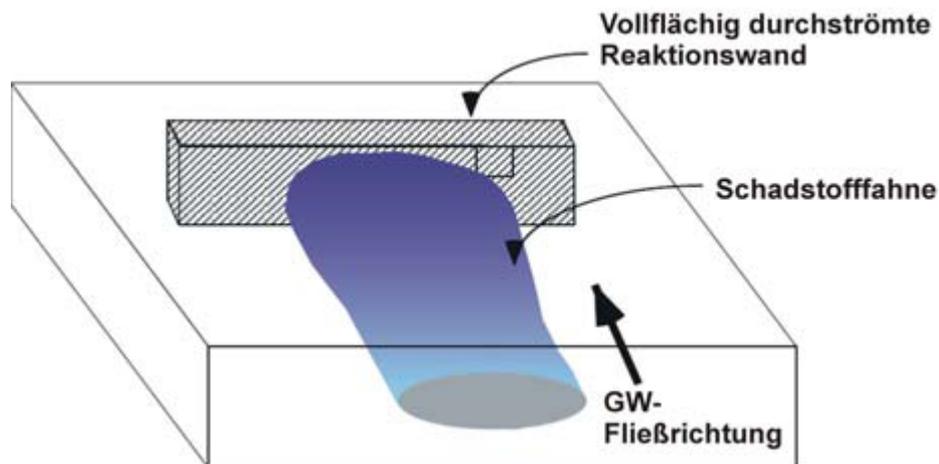


Abbildung 1.2: Funktionsprinzip einer vollflächig durchströmten Reinigungswand (Continuous Wall) nach Powell et al. (1998).

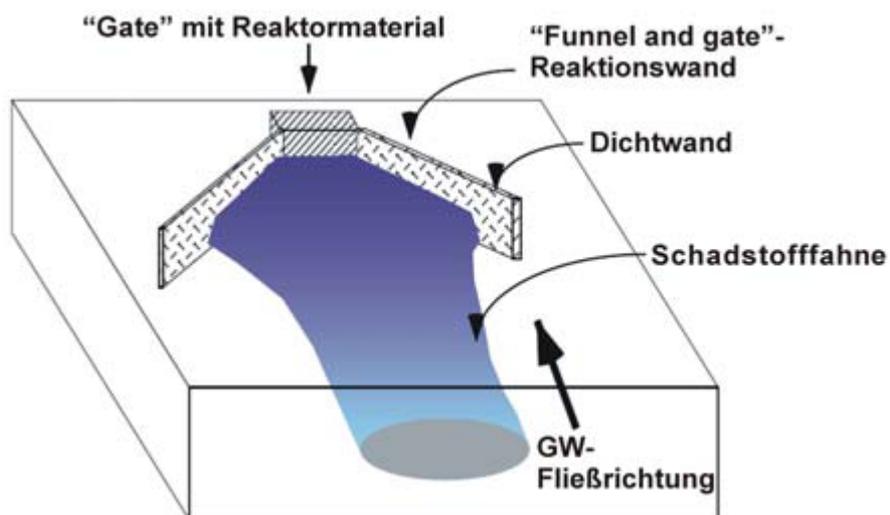


Abbildung 1.3: Funktionsprinzip einer Reinigungswand mit gelenktem Grundwasserstrom (Funnel-and-Gate-System) nach Powell et al. (1998).

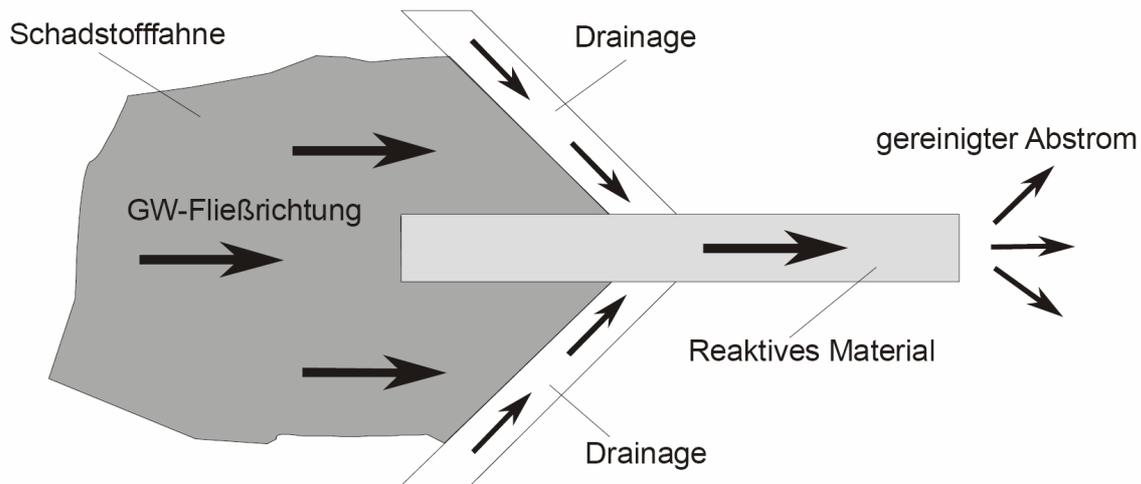


Abbildung 1.4: Funktionsprinzip eines Drain-and-Gate-System.

Als Reaktorfüllstoffe stehen eine Vielzahl reaktiver Materialien zur Verfügung, mit denen ein weites Spektrum von Kontaminanten behandelbar ist (Abbildung 1.5). Je nach Auswahl des reaktiven Materials können verschiedene Prozesse zur Schadstoffbehandlung unterschieden werden. So können z.B. elementare Metalle zur Reduktion von chlorierten Kohlenwasserstoffen und gelösten Metallionen eingesetzt werden oder auch Aktivkohle und mineralische Stoffe, die eine Sorption bzw. Fällung bewirken. Weiterhin werden auch Materialien eingesetzt, die Nährstoffe oder Oxidationsmittel freisetzen, wie z.B. Lactat oder ORCTM und somit den anaeroben oder aeroben mikrobiellen Abbau von Schadstoffen ermöglichen. Für den Einsatz in Reaktionswänden ist elementares Eisen das am weitesten untersuchte und weltweit das mit Abstand am häufigsten eingesetzte Füllmaterial (EPA, 2002).

In Deutschland sind nach einer Zusammenstellung von Birke (2004) 11 Reaktionswände installiert oder im Bau, in denen elementares Eisen zur reduktiven Dehalogenierung von CKWs oder Aktivkohle zur Reinigung von Grundwasserschäden, verursacht durch polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) am häufigsten als reaktive Materialien eingesetzt wurden. Die ersten Reaktionswände mit elementarem Eisen wurden 1998 in Rheine als vollflächig durchströmte Reaktionswand im Pilotmaßstab sowie in Tübingen und Edenkoben als Funnel-and-Gate-Systeme im Vollmaßstab bzw. Pilotmaßstab installiert. Weltweit sind bisher ca. 200 Reaktionswände realisiert, wobei elementares Eisen in 120 Anwendungen eingesetzt wurde (ITRC, 2005).

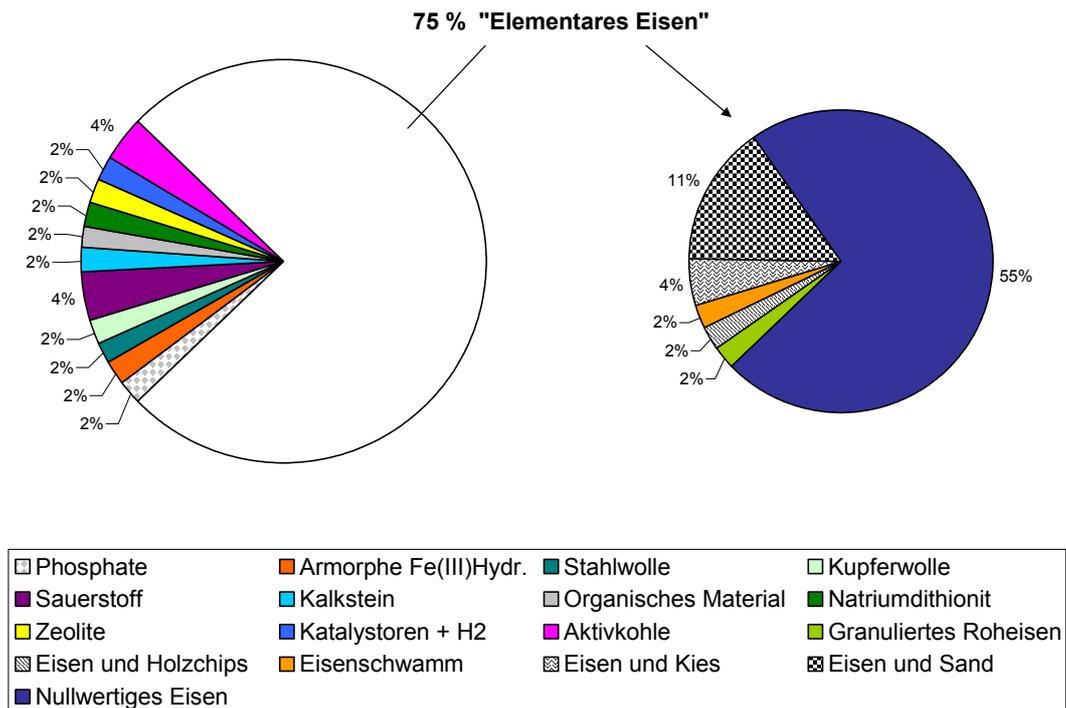


Abbildung 1.5: In 47 Feldanwendungen von Reaktionswänden verwendete Materialien nach EPA (2002).

1.3 Fe⁰-Reaktionswände

Die Bedeutung von elementarem Eisen als starkes Reduktionsmittel geht auf seine Anwendbarkeit bei den am häufigsten auftretenden Grundwasserkontaminationen (halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe) sowie vielen weniger häufig auftretenden Grundwasserschäden mit anderen organischen und anorganischen Stoffen zurück (Tabelle 1.1). Durch diese Redoxreaktion, bei der Fe⁰ oxidiert wird, können anorganische Verbindungen reduziert und als schwerlösliche Präzipitatbildungen unter Beibehaltung eines reduzierten Milieus fixiert (z.B. Gu et al., 1998; Powell et al., 1995) und organische Verbindungen reaktiv abgebaut werden (z.B. Gillham & O'Hannesin, 1994; Su & Puls, 1999). Darüber hinaus entspricht es den generellen Anforderungen wie hohe Reaktivität, Langzeitstabilität, Verfügbarkeit, geringe Kosten, hydraulische Eignung (geeignete Partikelgröße) und ökologische Unbedenklichkeit.

Tabelle 1.1: Ausschnitt aus dem mit elementarem Eisen behandelbarem Stoffspektrum von Grundwasserkontaminanten (aus Ebert, 2004b).

Organische Substanzen	Anorganische Stoffe
<u>Halogenierte Methane</u> Tetrachlormethan (CT) Trichlormethan (TCM) Tribrommethan (TBM) Dibromchlormethan (DBCM) Bromdichlormethan (BDCM) Dibrommethan (DBM) Brommethan (MBM)	<u>Schwer- und Halbmetalle</u> Chrom Nickel Blei Uran Technetium Eisen Mangan Selen Arsen Kupfer Kobalt Cadmium Zink Vanadium
<u>Halogenierte Ethane</u> Hexachlorethan (HCA) 1,1,2,2-Tetrachlorethan (1122TeCA) 1,1,1,2-Tetrachlorethan (1112TeCA) 1,1,1-Trichlorethan (111TCA) 1,1-Dichlorethan (11DCA) 1,2-Dibromethan (12DBA) 1,1,2-Trichlor-1,2,2-Trifluorethan (Freon113)	
<u>Halogenierte Ethene</u> Perchlorethen (PCE) Trichlorethen (TCE) cis-1,2-Dichlorethen (cDCE) trans-1,2-Dichlorethen (tDCE) 1,1-Dichlorethen (11DCE) Monochlorethen (VC)	<u>Andere</u> Nitrat Phosphat Sulfat
<u>Halogenierte Propane</u> 1,2,3-Trichlorpropan (123TCP) 1,2-Dichlorpropan (12DCP) 1,3-Dichlorpropan (13DCP) 1,2-Dibrom-3-Chlorpropan (12DB3CP)	
<u>Andere</u> 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT) Cyclotrimethylentrinitramin (RDX) N-Nitrosodimethylamin (NDMA) 2-Nitro-Toluol (2NT) Azo-Farbstoffe	

Elementares Eisen ist aufgrund eines niedrigen Redoxpotentials ($E_0 = -0.44 \text{ V}$) unter neutralen pH-Bedingungen im Grundwasser thermodynamisch instabil und wird im Kontakt zu Wasser unter Bildung von elementarem Wasserstoff zersetzt (Gl. 24; Seite 11). Diese als anaerobe Korrosion bezeichnete Reaktion führt zur Bildung von zweiwertigem Eisen (Fe(II)) und zu einem Anstieg des pH-Wertes. Das gebildete zweiwertige Eisen wird zum Teil als Ion (Fe^{2+}) in die Lösung abgegeben und zum Teil in oxidischen und hydroxidischen Präzipitaten festgelegt (Bonin et al., 1998; Odziemkowski et al., 1998). In Gegenwart stärkerer Oxidationsmittel, wie Sauerstoff (Gl. 23), Nitrat (Gl. 25-27) oder Chromat (Gl. 28-30), wird verstärkt Fe(III) gebildet, welches in Form von Hydroxiden und Oxiden festgelegt wird (Gui & Devine, 1995; Helland et al., 1995; Powell et al., 1995).

Der Abbau von CKW durch metallisches Eisen ist eine abiotische Reaktion (Gl. 33). Der große Potentialunterschied zwischen den Halbreaktionen von $\text{Fe}^0 / \text{Fe}^{2+}$ (-0.44 V) und denen der chlorierten Ethene (0.5 V bis 1.5 V) entspricht dabei einer freien Energie zwischen 150 KJ bis 50 KJ pro Mol Elektronenübergänge (Abbildung 1.6) (Dahmke, 1997; Matheson & Tratnyek, 1994). Der verhältnismäßig hohe Energiegewinn gibt einen Hinweis darauf, dass die reduktive Dechlorierung via Fe^0 -Oxidation auch ohne Katalyse durch z.B. Mikroorganismen verlaufen kann.

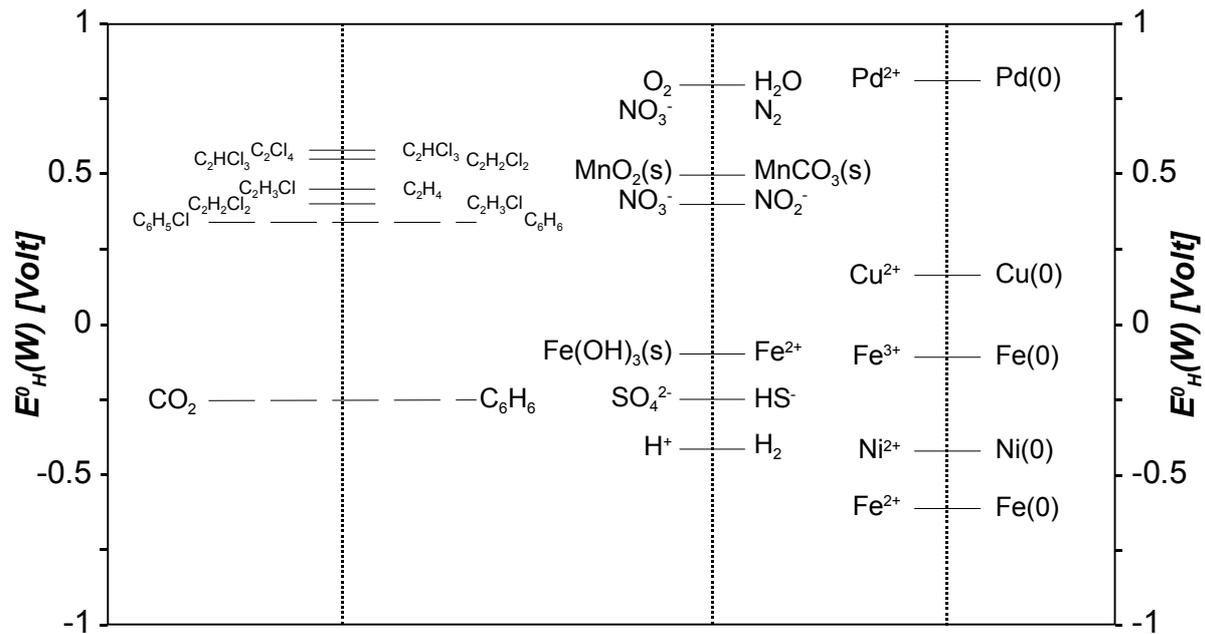


Abbildung 1.6: Redoxpotentiale (E°_H [V]) ausgewählter CKW, anorganischer Grundwasserinhaltsstoffe sowie elementarer Metalle mit $a(\text{H}^+) = 10^{-7}$, $a(\text{Cl}^-) = 10^{-3}$, $a(\text{me}^{z+}) = 10^{-6}$ (aus Ebert (2004b) verändert nach Dahmke (1997), Kaesche (1990)).

Bei der reduktiven Dechlorierung von CKW an Fe^0 handelt es sich um eine Oberflächenreaktion, die sich aus mehreren Teilschritten zusammensetzt. Stehen freie Oberflächen zur Verfügung, kommt es zunächst zum Transport der CKWs zur Eisenoberfläche. Anschließend findet die Sorption an der Eisenoberfläche statt, gefolgt von der reduktiven Dechlorierung der CKWs (Matheson & Tratnyek, 1994). Der Transport der gelösten CKWs an die Eisenoberflächen erfolgt diffusiv (Fick'sche Gesetze) und ist demnach sowohl von den Diffusionskoeffizienten der CKWs als auch vom Konzentrationsgefälle zwischen Oberfläche und Lösung abhängig. Die Sorption an der Eisenoberfläche lässt sich nach Burris et al. (1995) durch eine Langmuir-Isotherme beschreiben. Die anschließende reduktive Dechlorierung zum Beispiel von TCE ist ein dreistufiger Abbauprozess, durch den zunächst die niederchlorierten Metabolite Dichlorethen (DCE) und Vinylchlorid (VC) entstehen. Diese werden entsprechend ihrer Redoxpotentiale ebenfalls reduziert. Dieser auch als Hydrogenolyse bezeichnete Prozess führt in Verbindung mit der Oxidation von Fe^0 zu der Entstehung von Fe^{2+} - und Cl^- -Ionen.

Organische Endprodukte sind überwiegend Ethen und Ethan sowie in untergeordnetem Maße auch Methan, Propen, Propan, und Butan (Orth & Gillham, 1996). Neben der Hydrogenolyse konnte durch Untersuchungen von Robert et al. (1996) sowie Arnold und Roberts (2000) ein zweiter, dominierenderer Abbaupfad für CKWs aufgezeigt werden. Bei der sogenannten β -Elimination oder Dichloro-Eliminierung erfolgt der Abbau chlorierter Ethene über die Metabolite Dichloroacetylen, Chloroacetylen und Acetylen zum Endprodukt Ethen.

1.4 Einfluss der Wasserinhaltsstoffe auf die Funktionalität von Fe^0 -Reaktionswänden

Durch die Wechselwirkung zwischen Porenlösung und Fe^0 -Granulat kommt es zur Bildung von Sekundärmineralen, die zu einer Verminderung des Porenraumes und der reaktiven Fe^0 -Oberflächen führen und somit die Langzeitfunktionalität von Fe^0 -Reaktionswänden beeinflussen. Die Entstehung von Sekundärmineralen ist auf die in Fe^0 -Reaktoren ablaufenden Redoxreaktionen (s. Kapitel 1.3) zurückzuführen, die zur Bildung von Fe(II)- und Hydroxidionen führen. In Abhängigkeit von der chemischen Beschaffenheit des Grundwassers kann es dann zur Übersättigung und Fällung von (hydr)oxidischen, sulfidischen, phosphatischen oder carbonatischen Eisenmineralen kommen. Die Bildung dieser metallbedeckenden Präzipitatschichten kann langfristig zu einer Passivierung der reaktiven Fe^0 -Oberflächen führen und damit die Effizienz des Schadstoffabbaus verringern. Neben der Reaktivitätsabnahme kann auch die Abnahme der hydraulischen Durchlässigkeit aufgrund des Porositätsverlustes durch den Volumenzuwachs neu gebildeter Mineralphasen die Standzeit und damit die Leistung einer Fe^0 -Reaktionswand limitieren.

An Feststoffproben aus Fe^0 -Reaktionswänden oder auch Laborversuchen konnten verschiedene Mineralphasen identifiziert werden. Neben Fe(II/III)-(hydr)oxiden wie Magnetit (z.B. Farrell et al., 2000; Furukawa et al., 2002; Odziemkowski et al., 1998; Wilkin & Puls, 2003) oder Green Rust-Phasen (GR) (z.B. Bonin et al., 2000; Kamolpornwijit et al., 2004; Vogan et al., 1999; Williams & Scherer, 2001) und höher oxidierten Fe(III)-Phasen wie Maghämmit (z.B. Phillips et al., 2000), Goethit (z.B. Blowes et al., 1997; Phillips et al., 2000), Akaganeit (z.B. Phillips et al., 2000), Lepidokrokit (z.B. Furukawa et al., 2002; Gu et al., 1999), kann in Kontakt zu carbonathaltigen Wässern zusätzlich Siderit (z.B. Mackenzie, 1999; Phillips et al., 2000), Fe(II)carbonat-Hydroxid (z.B. Klausen et al., 2003; Wilkin & Puls, 2003), Calcit und Aragonit (z.B. Roh et al., 2000; Wilkin & Puls, 2003) ausgefällt werden. Die Bildung von Fe(II)-Sulfiden wie Mackinawit oder Markasit (z.B. Gavaskar et al., 1998; Gu et al., 2002b; Wilkin et al., 2003) kann bei einsetzender mikrobieller Sulfatreduktion erfolgen, während die Bildung von Pyrit von untergeordneter Bedeutung ist (Wilkin et al., 2003).

Der Einfluss der Art und Menge neu gebildeter Mineralpräzipitate (Tabelle 1.2) auf die Reaktivität der Fe^0 -Granulate und die hydraulische Funktionalität von Reaktionswänden wird anhaltend diskutiert (ITRC, 2005; Kamolpornwijit et al., 2003; Li et al., 2005; Zhang & Gillham, 2005). Aus Laborversuchen ist bekannt, dass die abiotische Reduktion von Nitrat und Chromat an Fe^0 aufgrund der Ausbildung von isolierenden Schichten (z.B. $\text{Fe(III)-(Hydr)oxid}$) passivierend wirkt (Deng & Burris, 1998; Dries et al., 2001; Long et al., 1983; Ritter et al., 2003; Schlicker et al., 2000). Bei einer mikrobiell katalysierten Reduktion von Nitrat ist dagegen keine Passivierung der Eisenoberflächen zu erwarten, da es zur Bildung von N_2 und N_2O kommt, die nicht weiter mit Fe^0 reagieren (z.B. Schlegel, 1992; Till et al., 1998). Durch die Ausbildung von stabilen Oberflächenkomplexen an den Fe -(hydr)oxidischen Grenzflächen bzw. Fällung von Eisenphosphaten inhibieren auch Silikat und Phosphat die Eisenkorrosion und CKW-Reduktion (Deng & Burris, 1998; Köber et al., 2002; Kohn et al., 2005; Schlicker, 1999). Die Bildung von Eisensulfiden, Magnetit und Green-Rust-Phasen soll dagegen nicht inhibierend wirken oder sogar reaktivitätssteigernd sein (Butler & Hayes, 2000; Furukawa et al., 2002; Lee & Batchelor, 2002a; Lee & Batchelor, 2002b).

Der Einfluss von Hydrogencarbonat bzw. gelöstem CO_2 auf die Korrosion von elementarem Eisen nimmt eine besondere Stellung ein, da Hydrogencarbonat mit Gehalten von 50 mg/l bis 400 mg/l allgemein im Grundwasser vertreten ist und darüber hinaus eine ambivalente Wirkung auf die Reaktivität elementaren Eisens aufweist. So ist aus der Korrosionsforschung bekannt, dass C(IV) -Spezies (CO_2 , HCO_3^-) einerseits eine stark korrosionsfördernde Wirkung besitzen (Schmitt, 1984; Thomas & Davies, 1977), andererseits die Ausbildung von Carbonatpräzipitaten an Metalloberflächen korrosionsinhibierend wirken (Sontheimer et al., 1980). Ähnlich ambivalent wie die Wirkung auf die anaerobe Korrosion wird auch der Einfluss von gelösten CO_2 -Spezies auf den Abbau organischer Schadstoffe an Fe^0 -Granulaten beurteilt. So konnte in Laborversuchen eine kurzzeitige Beschleunigung des Schadstoffabbaus beobachtet werden, längerfristig führte aber die Bildung von Carbonatmineralen zur Passivierung der Fe^0 -Oberflächen und damit zu einer Verschlechterung des Schadstoffabbaus (Agrawal et al., 2002; Dahmke et al., 2000; Klausen et al., 2003). Alle bisherigen Untersuchungen konnten den ambivalenten Effekt gelöster CO_2 -Spezies auf den Schadstoffabbau an Fe^0 nur qualitativ, aber nicht quantitativ beschreiben.

Zusätzlich zum Einfluss auf die Reaktivität führt die Bildung von Sekundärmineralen aufgrund des Volumenzuwachses zu einer Porositätsverkleinerung, was zu einer Abnahme der hydraulischen Durchlässigkeit führen kann (z.B. Li et al., 2005; Mackenzie, 1999; Wilkin et al., 2003). Bisher sind noch keine Untersuchungen beschrieben, in denen an Proben aus Reaktionswänden direkt die Porositäts- oder Permeabilitätsänderungen (z.B. Permeameter Versuche mit ungestörten Bohrkernen) untersucht wurden. Vielmehr können nur indirekt aus

Grundwasseranalysen oder Festphasenaufschlüssen die Änderungen der Porosität abgeschätzt und daraus Änderungen der Permeabilität abgeleitet werden.

Neben der Bildung von Sekundärmineralen kann auch die Akkumulation von Gasen die hydraulische Durchlässigkeit einer PRB vermindern (Gillham et al. 2001, Hein 2003, Liang et al. 1997). Der Einfluss einer freien Gasphase auf die Funktion von Fe⁰-Reaktionswänden wird derzeit aktuell diskutiert (ITRC, 2005; Zhang & Gillham, 2005), wobei nicht nur Wasserstoff als Produkt der anaeroben Korrosion zu berücksichtigen ist, sondern auch Methan (Ebert, 2004b) oder Stickstoff (Kamolpornwijit et al., 2003), die als Folge mikrobiologischer Prozesse entstehen.

Tabelle 1.2: Gleichgewichtskonstanten und Standardenthalpien [kcal mol⁻¹] von Sekundärmineralphasen und Korrosionsreaktionen in Fe⁰ Reaktionswänden.

		Reaktionsgleichung	log K	ΔH ⁰ _r	Quelle
Gl. 1	Fe(II)Hydroxid	Fe(OH) ₂ ⇌ Fe ²⁺ + 2 OH ⁻	-15.15	4.76	(f)
Gl. 2	Fe(III)Hydroxid	Fe(OH) ₃ + 3 H ⁺ ⇌ Fe ³⁺ + 3 H ₂ O	4.891	--	(a)
Gl. 3	Goethit	Fe(OOH) + 3 H ⁺ ⇌ Fe ³⁺ + 2 H ₂ O	-1	--	(a)
Gl. 4	Hämatit	Fe ₂ O ₃ + 6 H ⁺ ⇌ 2 Fe ³⁺ + 3 H ₂ O	-4,008	30,845	(a)
Gl. 5	Magnetit	Fe ₃ O ₄ + 8 H ⁺ ⇌ 2 Fe ³⁺ + Fe ²⁺ + 4 H ₂ O	3,738	-50,46	(b)
Gl. 6	Maghämilit	Fe ₂ O ₃ + 6 H ⁺ ⇌ 2 Fe ³⁺ + 3 H ₂ O	6,386	-0	(b)
Gl. 7	Wüstit	FeO + 2 H ⁺ ⇌ Fe ²⁺ + H ₂ O	11,39	--	(a)
Gl. 8	GR I	Fe ₄ (OH) ₈ Cl + 8 H ⁺ + e ⁻ ⇌ 4 Fe ²⁺ + Cl ⁻ + 8 H ₂ O	41.66	--	(c)
Gl. 9	GR II	Fe ₆ (OH) ₁₂ SO ₄ ·2H ₂ O + 12 H ⁺ + 2 e ⁻ ⇌ 6 Fe ²⁺ + SO ₄ ²⁻ + 14 H ₂ O	58.04	--	(d)
Gl. 10	GR-III	Fe ₆ (OH) ₁₂ CO ₃ + 12 H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ 6 Fe ²⁺ + CO ₃ ²⁻ + 12 H ₂ O	58,32	--	(e)
Gl. 11	Fe(II)Carbonat-Hydroxid	Fe ₂ (OH) ₂ CO ₃ ⇌ 2 Fe ²⁺ + CO ₃ ²⁻ + 2 H ₂ O			
Gl. 12	Calcit	CaCO ₃ ⇌ Ca ²⁺ + CO ₃ ²⁻	-8.48	-2.297	(a)
Gl. 13	Aragonit	CaCO ₃ ⇌ Ca ²⁺ + CO ₃ ²⁻	-8,336	-2,589	(a)
Gl. 14	Siderit	FeCO ₃ ⇌ Fe ²⁺ + CO ₃ ²⁻	-10.89	-2.48	(a)
Gl. 15	Dolomit	CaMg(CO ₃) ₂ ⇌ Ca ²⁺ + Mg ²⁺ + 2 CO ₃ ²⁻	-17,09	-9,436	(a)
Gl. 16	Magnesit	MgCO ₃ ⇌ Mg ²⁺ + CO ₃ ²⁻	-8.029	-6.169	(b)
Gl. 17	Rhodochrosit	MnCO ₃ ⇌ Mn ²⁺ + CO ₃ ²⁻	-11.13	-1.43	(a)
Gl. 18	Brucit	Mg(OH) ₂ + 2 H ⁺ ⇌ Mg ²⁺ + 2 H ₂ O	16.792	-25.84	(b)
Gl. 19	Mackinawit	FeS + H ⁺ ⇌ Fe ²⁺ + HS ⁻	-4,648	--	(a)
Gl. 20	FeS(ppt)	FeS + H ⁺ ⇌ Fe ²⁺ + HS ⁻	-3,915	--	(a)
Gl. 21	Cr(III)-Hydroxid	Cr(OH) ₃ (s) + 3 H ⁺ ⇌ Cr ³⁺ + 3 H ₂ O	-12,11	129,49	(g)
Gl. 22	Cr/Fe-Mischhydroxid	x Cr ³⁺ + 1-x Fe ³⁺ + 3 H ₂ O ⇌ Cr _x Fe _{1-x} (OH) ₃ (s) + 3 H ⁺			
Gl. 23	Aerobe Korrosion	Fe ⁰ + 3/4 O ₂ + 3/2 H ₂ O ⇌ Fe(OH) ₃	64,63	--	(g)
Gl. 24	Anaerobe Korrosion	Fe ⁰ + 2 H ₂ O ⇌ Fe ²⁺ + H ₂ + 2 OH ⁻	-14,19	22,56	(g)
Gl. 25	Abiotische Nitratreduktion	Fe ⁰ + 1/4 NO ₃ ⁻ + 7/4 H ₂ O ⇌ Fe ²⁺ + 1/4 NH ₄ ⁺ + 5/2 OH ⁻	8,60	-145,2	(g)
Gl. 26		Fe ⁰ + 3/8 NO ₃ ⁻ + 3/4 H ⁺ + 3/8 H ₂ O ⇌ 1/2 Fe ₂ O ₃ + 3/8 NH ₄ ⁺	47,43	-277,1	(g)

		Reaktionsgleichung	log K	ΔH_r^0	Quelle
Gl. 27		$\text{NO}_3^- + 8 \text{Fe}_3\text{O}_4 + 2 \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow 12 \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{NH}_4^+$	95,16	-609	(g)
Gl. 28	Cr(VI)-Reduktion	$\text{Fe}^0 + \text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ \Leftrightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{Fe}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	77,34	-567,3	(g)
Gl. 29		$\text{Fe}^0 + \text{CrO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+ \Leftrightarrow 1/2 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 1/2 \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	71,06	-384,5	(g)
Gl. 30		$2 \text{CrO}_4^{2-} + 6 \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4 \text{H}^+ \Leftrightarrow 9 \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$	119,3	-671,7	(g)
Gl. 31	Säurekorrosion	$\text{Fe}^0 + 2 \text{HCO}_3^- \Leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2 + 2 \text{CO}_3^{2-}$	-6,828	-95,3	(g)
Gl. 32		$\text{Fe}^0 + \text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) \Leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-}$	-2,88	-66,6	(g)
Gl. 33	Dehalogenierung	$\text{Fe}^0 + \text{R-X} + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{R-H} + \text{X}^- + \text{OH}^-$			
Gl. 34	Andere Oxidationsmittel	$0.5 (n-m) \text{Fe}^0 + \text{Ox}_{(n)} \Leftrightarrow 0.5 (n-m) \text{Fe}^{2+} + \text{Rd}^{(m)*}$			

(a): PhreeqC-Datensatz (Parkhurst & Appelo, 1999), (b): Minteq-Datensatz, geliefert mit PhreeqC., (c): (Refait & Génin, 1993). (d): (Génin et al., 1996); (e): (Génin et al., 1998), (f): (Baes & Mesmer, 1976); g: (Wagman, 1982), (*n: Oxidationsmittel, m: Reduktionsmittel)

1.5 Überwachung von Fe^0 -Reaktionswänden

Nach der Installation einer Reaktionswand ist eine Überwachung (Monitoring) des Systems erforderlich, um die Funktion der Reaktionswand zu überprüfen oder aber potentielle Ursachen bei einer nicht optimalen Effizienz zu bestimmen und gezielte Gegenmaßnahmen zu ermöglichen. Um eine Orientierungshilfe zur Anwendung von Reaktionswänden zur Grundwassersanierung zu geben, wurden allgemeine Regelwerke und Richtlinien in Form von Leitfäden oder Handbüchern entwickelt (Carey et al., 2002; Gavaskar et al., 2000b; ITRC, 1999; Powell et al., 1998), die Anleitungen und Informationen zur Planung, Konstruktion sowie auch zum Monitoring enthalten. Die Anweisungen und Empfehlungen zum Monitoring (Art, Häufigkeit und Umfang der Untersuchungen, Platzierung und Anzahl von Monitoringpunkten) in diesen Leitfäden sind dabei aber eher allgemein gehalten, da aufgrund unterschiedlicher Bauweisen, hydrogeologischer Gegebenheiten und Schadstoffbelastungen jede Reaktionswand individuell betrachtet wird und ein Monitoring-Konzept den speziellen Standortgegebenheiten angepasst werden muss.

Grundsätzlich wird die Installation von Grundwassermessstellen im direkten An- und Abstrom sowie wenn möglich in der Reaktionswand, seitlich der Reaktionswand bzw. der Funnelenden bei Funnel-und-Gate Systemen und im weiteren An- und Abstrom empfohlen (Abbildung 1.7). Primäres Ziel des Monitorings ist sicherzustellen, dass Sanierungszielwerte im Abstrom erreicht werden und die Reaktionswand wie vorgesehen durchströmt wird. Hierfür erfolgt die Entnahme von Grundwasserproben und die analytische Bestimmung der Schadstoffgehalte (einschließlich möglicher Abbauprodukte) sowie die Messung der Grundwasserstandshöhen in regelmäßigen Abständen in diesen Messstellen (so genanntes „Compliance Monitoring“). Alle weitergehenden hydraulischen, geochemischen oder biochemischen Untersuchungsmethoden, wie z.B. Tracerversuche, Direktmessungen der Strö-

mungsrichtung und -geschwindigkeit, umfangreichere Grundwasseranalysen oder auch die Materialentnahme mit anschließender Untersuchung der Festphase und der mikrobiologischen Besiedlung werden auch als „Performance Monitoring“ zusammengefasst und dienen der Charakterisierung der Leistungsfähigkeit der Reaktionswand, der frühzeitigen Erfassung einer nachlassenden Effektivität oder der Problemidentifikation beim Auftreten unerwarteter Fehlfunktionen. Ein „Performance Monitoring“ wurde in den letzten Jahren fast ausschließlich an Forschungsstandorten angewendet (z.B. FRTR, 2002; Gavaskar et al., 2002; Liang, 2001; Liang, 2001). Dagegen ist das Monitoring bei kommerziellen Fe^0 -Reaktionswandanwendungen weniger umfangreich und häufig auf Grundwasserstandsmessungen sowie bei der Analyse von Grundwasserproben weitgehend auf die Schadstoffe beschränkt (z.B. Parsons, 2004; Schad & Klein, 2002).

Eine Überwachung der Systeme erfolgt an jedem Standort, wobei sich einerseits der Untersuchungsumfang angewandeter Monitoringmethoden stark unterscheidet und andererseits die Ergebnisse immer individuell und einzeln betrachtet werden. So existieren neben den allgemeinen Hinweisen zum Monitoring für einzelne Reaktionswandstandorte detaillierte und spezielle Erfahrungsberichte zum Monitoring (z.B. Beck et al., 2001; Blowes et al., 1999a; Blowes et al., 1999b; Klein & Schad, 2000; Liang, 2001; Reeter et al., 1999; Wilkin et al., 2003) oder aber es finden sich Zusammenstellungen und Übersichten zu Reinigungswandprojekten, in denen dann wiederum nur wenig detaillierte Informationen dargestellt sind (z.B. EPA, 2002; RTDF, 2005; Vidic, 2001). Insgesamt lässt sich festhalten, dass eine Zusammenführung der Ergebnisse und Erfahrungen oder aber eine vergleichende Bewertung der Monitoringbefunde von verschiedenen Standorten bisher nicht erfolgte, diese aber erforderlich ist, um bestehende Monitoringstrategien zu evaluieren und gegebenenfalls weiterzuentwickeln sowie insgesamt die Leistungsfähigkeit und Langzeiteffektivität von Reaktionswänden besser bewerten zu können.

Die Erfahrungen mit der in der gängigen Praxis angewendeten Methode, aus der Differenz der Schadstoffgehalte zwischen An- und Abstrom die Reinigungsleistung einer Reaktionswand zu berechnen, haben in den letzten Jahren insbesondere an Standorten, an denen unerwartet negative Befunde zur Funktion auftraten, gezeigt, dass dieser konventionelle Ansatz wenig hilfreich ist, mögliche Ursachen zu identifizieren. So kann bei einer Erhöhung der Schadstoffkonzentration im Abstrom, schwankender oder nur langsam zurückgehender Schadstoffgehalte an abstromigen Grundwassermessstellen in vielen Fällen nicht eindeutig entschieden werden, ob hydraulische Probleme, eine nachlassende Reaktivität oder aber eine Desorption von Schadstoffen aus dem abstromigen Aquifermaterial vorliegen. Darüber hinaus gibt die Bestimmung der Schadstoffgehalte im Zu- und Abstrom wenig Hinweise auf eine mögliche Leistungsabnahme des Systems. So können sich in Fe^0 -Reaktionswänden steile geochemische Gradienten in Form von Reaktionsfronten ausbilden, die durch die reak-

tive Füllung migrieren (Schlicker et al., 2000), die dazu führen, dass ein schneller Durchbruch der Kontamination erfolgen kann, wobei aber das konventionelle Monitoring bis kurz vor dem Versagen der Reinigungsleistung eine hohe Reinigungseffizienz anzeigen wird.

Die regelmäßige Messung der Grundwasserstände ist die gängigste Methode, um Strömungsrichtungen und Strömungsgeschwindigkeiten im Aquifer im Nahbereich einer Reaktionswand zu ermitteln. Der Konstruktion und Interpretation von Grundwassergleichenplänen sind aber aufgrund der Standortgegebenheiten häufig klare Grenzen gesetzt. Zum einen stellen Reaktionswände vergleichsweise schmale senkrecht orientierte Anisotropien dar, die entweder eine deutlich höhere (Gate, Continuous Wall) oder niedrigere (Funnel) hydraulische Leitfähigkeit aufweisen als der umgebende Aquifer, so dass die Interpolation von Grundwasserständen nicht automatisiert werden kann. Zum anderen werden die Beobachtungspegel mit dem Ziel der Überwachung der Grundwasserbeschaffenheit eher in kleiner Entfernung zur Reaktionswand (und damit auch zueinander) positioniert (z.B. ETI, 2004; Gavaskar et al., 2002), so dass Höhenpotentialunterschiede nicht immer deutlich erkannt werden können (z.B. Ebert, 2004b; Gavaskar et al., 2002). Hinzu kommt, dass der hydraulische Gradient innerhalb der Reaktionswand aufgrund der normalerweise hohen Durchlässigkeit des Materials extrem flach ist, so dass der Gradient aus der Differenz der Potentialhöhen im An- und Abstrom abgeschätzt wird (z.B. Gavaskar et al., 1998; Morrison et al., 2002; Wegner, 2002). Um das Strömungsfeld in oder im Nahbereich einer Reaktionswand besser zu charakterisieren, wurden an verschiedenen Forschungsstandorten Markierungsversuche mit konservativ transportierten Substanzen durchgeführt (z.B. Beck et al., 2001; Focht et al., 1997; Lai et al., 2004; Liang, 2001). Die Ergebnisse zeigten, dass nach heutigem Kenntnisstand eine Überprüfung der hydraulischen Funktion, eine genauere Erfassung des Einzugsbereichs einer Reaktionswand oder des Fließfeldes sowie die Bestimmung der Aufenthaltszeit innerhalb einer Reaktionswand nur mit Hilfe von Markierungsversuchen zu erreichen ist, auch wenn diese im Vergleich zu anderen Methoden zeit- und kostenintensiver sind (Gavaskar et al., 2000b; Gavaskar et al., 2002).

Um den Zustand der Reaktivität bzw. deren Veränderung in einer Fe^0 -Reaktionswand direkt zu bestimmen, wurden bisher keine Verfahren entwickelt. Da aber gerade die Wechselwirkungen zwischen Lösungsinhaltstoffen und Fe^0 -Granulat Hinweise auf die Reaktivität in einem Fe^0 -Reaktor geben können, könnten Tracerversuche mit einer Mischung aus konservativen und reaktiven Substanzen integrale Informationen zum Reaktivitätszustand von Fe^0 -Reaktionswänden liefern, wenn die Tracerdurchgänge von konservativen und reaktiven Substanzen gemeinsam interpretierbar sind. Reaktive Tracer zur integralen Erkundung des Untergrundes wurden z.B. entwickelt, um Schadstoffphasen im Aquifer zu charakterisieren, sog. "Partitioning Tracer" (Imhoff et al., 2003; Istok et al., 2002) oder aber um die Oxidationskapa-

zität in Aquiferen mit Hilfe von Redox-Tracern zu quantifizieren (Dethlefsen et al., 2004a; Veehmayer, 2000).

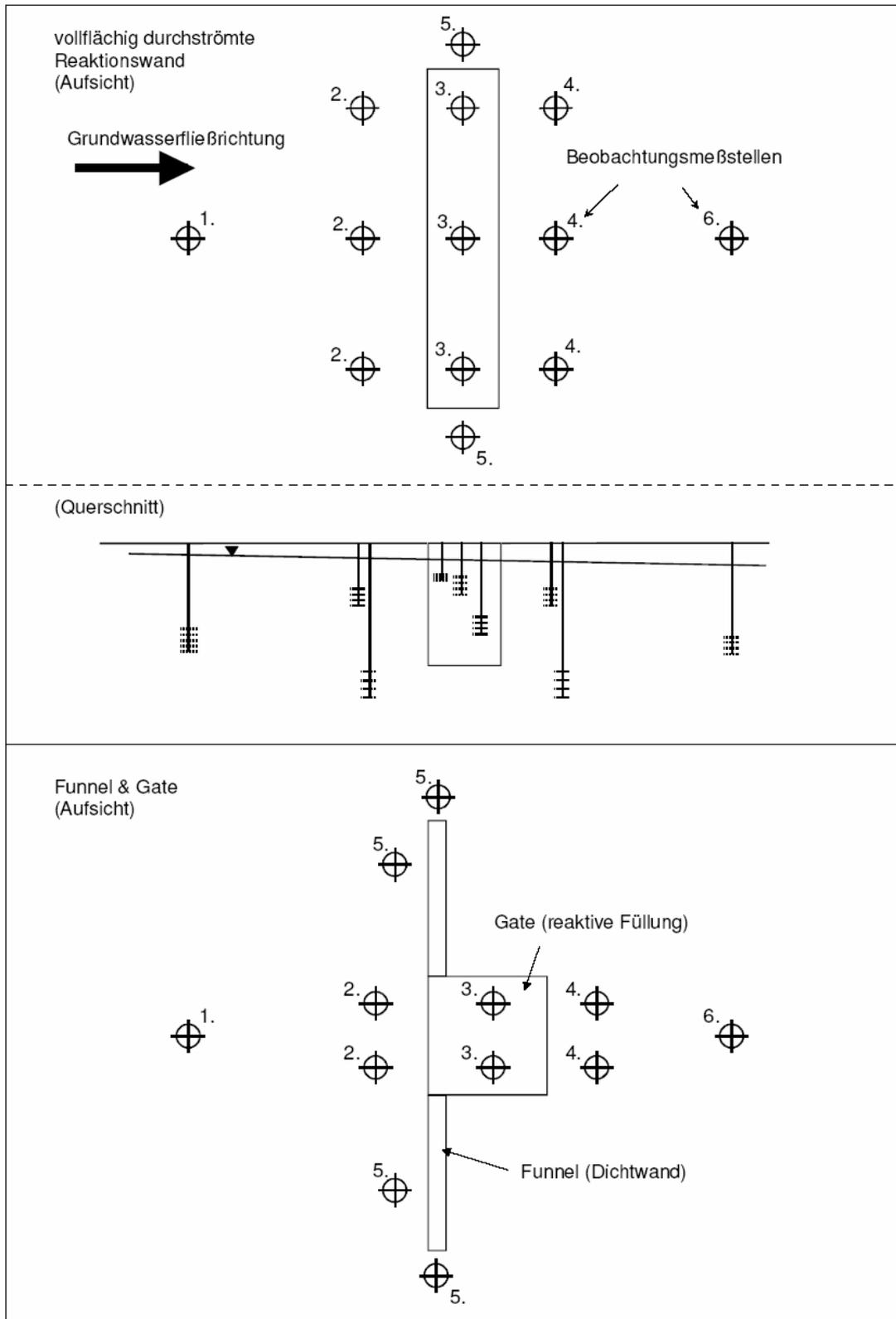


Abbildung 1.7: Beispiele für Monitoring-Netzwerke (verändert nach Environment Agency (2002)).

1.6 Zielsetzung und Gliederung der Arbeit

Ausgehend von der dargestellten Problematik, dass eine hinreichende Überwachung der Sanierungsleistung von Reaktionswänden kaum mit einfachen konventionellen Monitoringverfahren zu erreichen ist, wurde in dieser Arbeit ein neues Monitoringkonzept entwickelt, um gleichzeitig die hydraulische Funktion sowie die Reaktivität von Fe^0 -Systemen zu überprüfen. Weiterhin zeigen die vorne dargestellten Erkenntnisse, dass Fe^0 -Reaktionswände sehr komplexe Systeme sind, deren langfristige Systemleistung von verschiedenen Einflussfaktoren abhängig ist. So haben die Forschungsarbeiten zu Fe^0 -Reaktionswänden der letzten Jahre dazu geführt, dass die Wirkung vieler Grundwasserinhaltsstoffe auf die Reaktivität von Eisengranulaten erkannt und bewertet werden konnten. Für die langfristige Wirkung gelöster CO_2 -Spezies auf den Abbau organischer Schadstoffe konnte hingegen bisher keine eindeutige Beurteilung getroffen werden. Neben den Erkenntnissen zur Wirkung der Grundwasserchemie auf die Langzeitreaktivität ist für die Bewertung der langfristigen Stabilität und Funktionsfähigkeit von Fe^0 -Reaktionswänden auch die durch Mineralpräzipitationen verursachte Abnahme der Porosität bzw. Permeabilität von Bedeutung. Daher ist die Abschätzung dieser Abnahme sowohl für die Planung einer Fe^0 -Reaktionswand als auch bei bereits installierten Reaktionswänden bedeutsam.

Für die vorliegende Arbeit ergaben sich folgende Schwerpunkte:

- Identifikation geeigneter reaktiver Tracer für Fe^0 -Reaktionswände sowie die Identifikation natürlicher grundwasserbürtiger Reaktivitätsindikatoren
- Untersuchung des Einsatzes von konservativen und reaktiven Tracern zur Problemidentifikation in Fe^0 -Reaktionswänden an den Standorten Rheine und Tübingen
- Vergleichende Bewertung der Monitoringergebnisse von 19 Fe^0 -Reaktionswänden bezüglich der Änderungen der allgemeinen Grundwasserzusammensetzung innerhalb der Reaktionswände, Art und Verteilung gebildeter Mineralphasen, ermittelter Porositätsabnahmen, Höhe der Fracht anorganischer Grundwasserinhaltsstoffe sowie der Leistung und Funktionsfähigkeit
- Die detaillierte Berechnung der zeitlichen Entwicklung der Porositäts- und Permeabilitätsabnahme aufgrund der Fällung von Mineralen für die Standorte Rheine und Tübingen unter Berücksichtigung der Kopplung zwischen Porositäts-, Permeabilitäts- und Durchflussabnahme

- Prognose zur Porositäts- und Permeabilitätsabnahme für die Planung von Fe⁰-Reaktionswänden
- Untersuchung des Langzeiteinflusses gelöster CO₂-Spezies auf den Abbau von TCE

Die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen dieser Arbeit sind in Kapitel 2 bis Kapitel 5 dargestellt und lassen sich in drei Schwerpunktbereiche gliedern. Der erste Teil beschäftigt sich mit der Frage des bisher nicht eindeutig zu bewerteten Einflusses gelöster CO₂-Spezies auf den Abbau von TCE, insbesondere des Zusammenwirkens von Carbonatkonzentration, Carbonatpräzipitation, Ausmaß der Eisenkorrosion und der Abbaukinetik von TCE an Fe⁰-Granulaten. Die Ergebnisse sind in Kapitel 2 dargestellt und zur Veröffentlichung in der Fachzeitschrift *Environmental Science and Technology* eingereicht.

A. Parbs, M. Ebert, A. Dahmke:

Long-Term Effects of Dissolved Carbonate Species on the Degradation of TCE by Zero Valent Iron

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung und dem Einsatz reaktiver und konservativer Tracer in Fe⁰-Reaktionswänden und umfasst das Kapitel 3 und Kapitel 4. Diese Ergebnisse wurden bereits publiziert bzw. sind im Druck:

A. Parbs, M. Ebert, R. Köber, V. Plagentz, H. Schad, A. Dahmke:

Einsatz reaktiver Tracer zur Bewertung der Langzeitstabilität und Reaktivität von Fe⁰-Reaktionswänden (Grundwasser 3/2003)

Markus Ebert, Ralf Köber, Anika Parbs, Andreas Dahmke:

Tracer Experiments in Zero-Valent Iron Permeable Reactive Barriers (In Zero-valent Iron Reactive Materials for Hazardous Waste and Inorganics Removal; ASCE, 2006)

Als Co-Autorin hat die Verfasserin wesentlich bei der Durchführung und Auswertung der Tracerversuche am Standort Tübingen mitgewirkt.

Der dritte Teil der Gesamtarbeit befasst sich mit der Auswertung der Monitoringbefunde von 19 nationalen und internationalen Fe⁰-Reaktionswänden und dem Einfluss der Mineralpräzipitation auf die Langzeiteffektivität und der Möglichkeit, die Porositäts- und Permeabilitätsentwicklung für einen potentiellen Reaktionswandstandort im Voraus unter Annahme einfacher Randbedingungen zu prognostizieren. Bei der Berechnung der Porositäts- und Perme-

abilitätsentwicklung für die Standorte Rheine und Tübingen wird insbesondere der Frage nachgegangen, welche Einflussfaktoren berücksichtigt werden müssen und welche Vereinfachungen dieser Berechnung zu Grunde liegen. Diese Studien sind in Kapitel 5 dargestellt und zur Veröffentlichung in der Fachzeitschrift *Grundwasser* eingereicht:

A. Parbs, M. Ebert, A. Dahmke:

Einfluss der Mineralpräzipitation auf die Funktionalität und Langzeiteffektivität von Fe⁰-Reaktionswänden - Ein Review anhand von 19 Fe⁰-Reaktionswandstandorten

Im letzten Kapitel werden die Resultate dieser Arbeit abschließend diskutiert und zusammengefasst sowie hinsichtlich der Anwendung der Technologie der Fe⁰-Reaktionswände bewertet und weiterer Forschungsbedarf ausgeführt.

Das Literaturverzeichnis am Ende der Arbeit enthält sowohl Referenzen aus den Veroffentlichungen als auch aus der Rahmenarbeit.

2 Long-Term Effects of Dissolved Carbonate Species on the Degradation of TCE by Zero Valent Iron

Anika Parbs, Markus Ebert, Andreas Dahmke

2.1 Abstract

The effect of different concentrations of dissolved carbonate species (TIC) and flow rates on the reactivity of iron metal with trichloroethylene (TCE) was studied in column experiments in order to verify whether concentration or mass flux of TIC is the major key for barrier performance. First order rate coefficients for TCE degradation vary initially between 0.15 to 0.32 h⁻¹ and are positively related to TIC influent concentration. Maximal TCE rates were reached after 100 to 200 days (164 to 591 PV), varied between 0.55 to 1.1 h⁻¹ and were positively correlated to the mass flux of TIC. A decrease in TCE degradation was observed in all systems and was similar to the reference system at the end of the experiments. Enhancement of iron corrosion (0.7 to 3.5 mmol kg_{Fe}⁻¹·d⁻¹) and formation of hydrogen gas bubbles during the initial experimental phase were observed and were also positively correlated to TIC max flux. The higher gas bubble formation level has probably a more significant effect on porosity than mineral precipitations in Fe⁰-systems. Overall the results suggest that higher mass fluxes of dissolved carbonate species cause a more pronounced acceleration in CHC degradation, but also a faster inhibition in the longer-term. The faster inhibition at higher mass fluxes has serious implication for the design of F&G-systems.

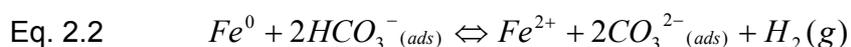
2.2 Introduction

Over the past decade zero valent iron (ZVI) based reactive barriers (PRBs) have generated increasing attention and more and more acceptance for passive groundwater remediation (Ebert, 2004; ITRC, 2005). A potential limitation of this technology is the deterioration of the Fe⁰ materials by corrosion and the subsequent precipitation of minerals that may cause cementation and decreased permeability and inhibition of the degradation process within the PRB. Furthermore, the production of hydrogen gas during anaerobic corrosion (Gillham et al., 2001; Zhang & Gillham, 2005) may lead to clogging of a ZVI PRB. The issues of mineral precipitation and gas accumulation are still a current subject of research. The impact of these processes under field conditions on contaminant degradation is likely to be a complex function of the composition of the groundwater (Ebert et al., 2006; Köber et al., 2002; Wilkin & Puls, 2003).

Especially solutions containing dissolved carbonate species are known to significantly affect the degradation efficiency in ZVI reactive media because the carbonate species H_2CO_3 and HCO_3^- accelerate corrosion of ZVI. Three different mechanisms have been proposed for the (accelerated) corrosive dissolution of ZVI in contact with aqueous CO_2 species (Schmitt, 1984; Thomas & Davies, 1977; Wieckowski et al., 1983a; Wieckowski et al., 1983b):

(i) the buffer action of the H_2CO_3/HCO_3^- system prevents an increase in pH caused by the anaerobic corrosion (Wieckowski et al., 1983a)

(ii) a direct reduction of H_2CO_3 and HCO_3^- adsorbed on the iron metal surface according to the reactions (eq. 2.1 and eq. 2.2) (Wieckowski et al., 1983a; Wieckowski et al., 1983b):



(iii) an increased solubility of hematite and iron carbonates due to the formation of stable aqueous complexes such as $FeOHCO_3$ and $Fe(CO_3)_2^{2-}$ (Bruno et al., 1992a; Bruno et al., 1992b).

The rate of direct reduction of carbonic acid and bicarbonate (eq. 2.1 and eq. 2.2) thereby depends on the thickness and the composition of the precipitate layer, which separates the adsorbed H_2CO_3 molecules and the electronic states of the metal (Wieckowski et al., 1983b). Furthermore the process of CO_2 -accelerated iron dissolution is more distinguished in acidic or neutral solution, because as pH increases the activities of carbonic acid bicarbonate decrease.

Previous studies have reported that solutions containing dissolved carbonate species can either (temporarily) accelerate or inhibit the degradation process of organic contaminants at ZVI (Agrawal et al., 2002; Dahmke et al., 2000; Klausen et al., 2003; Schlicker, 1999). The inhibition is usually explained by the formation of carbonate-bearing minerals in the reactive media. In the presence of dissolved carbonate species, the formation of Siderite ($FeCO_3$) plays an important role in corrosion protection (Legrand et al., 2000; Lopez et al., 2003). Other carbonate-bearing minerals identified in ZVI systems are calcite, aragonite, carbonate green rust and iron carbonate hydroxide (Agrawal et al., 2002; Bonin et al., 2000; Phillips et al., 2000; Vogan et al., 1999; Wilkin & Puls, 2003; Yabusaki et al., 2001). These precipitates can passivate the iron surface (Devlin & Allin, 2005; Klausen et al., 2003) and they may also reduce the permeability of a PRB (Mackenzie, 1999; Roh et al., 2000).

The effects of aqueous CO_2 on the short-term performance and longevity of ZVI PRBs are not yet understood; especially with respect to the consequences of different concentrations or mass fluxes. The aim of this study is to determine the effect of different initial TIC concentrations, water flow rates and subsequent mass fluxes on the iron corrosion and the degrada-

tion behaviour of TCE in ZVI reactive media in order to investigate whether concentration or mass flux is the major key parameter for barrier performance. Long-term column experiments were conducted over more than 2 years, thereby varying the concentration of dissolved carbonate species and water flow to cover a typical range of concentration and mass flux.

2.3 Material and Methods

Chemicals. All feed solutions were prepared using deionized water and high purity chemicals. These include $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck), NaHCO_3 (Merck), HCl (Merck), NaCl (Merck) and TCE (99 %, Häffner).

Column Setup and Operation. Six plexiglass columns (ID: 4 cm, L: 30 cm) were each fitted with three sampling ports located at 7.5, 15 and 22.5 cm from the influent end. The columns were packed with granular iron from Gotthart Maier AG (Rheinfelden, Germany, grain size: 1-3 mm, surface area: approx. $0.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) under water saturation. A layer of quartz sand (3 cm) was placed at the inlet of each column to ensure a one-dimensional flow in front of the iron treatment zone. Storage of the feed solutions in collapsible Tedlar[®] bags (20 L) avoided the loss of VOCs by volatilization or diffusion. The solutions were pumped through the columns from the bottom to the top using a peristaltic pump. A gas trap at the effluent end of the columns enabled the measurement of gas phase volume produced in the iron treatment zone and was installed 60 days after the experiment started.

Four columns (C3 to C6) were operated with a solution containing 0.15 mM TCE, different amounts of carbonate species (total inorganic carbon, TIC) and sodium chloride backgrounds (Table 2.1). Columns C3 and C5 as well as columns C4 and C6 used the same solutions while columns C3 and C4 (0.36 mL min^{-1}) as well as columns C5 and C6 (0.13 mL min^{-1}) used the same flow rate. The differences in flow rate and TIC were chosen to obtain an equal load of TIC in column C3 and C6. Column C1 and C2 acted as reference systems. Column C1 received a solution equal to column C4 or C6, but without TCE, and column C2 was fed with a solution containing only 0.15 mM TCE and 6 mM sodium chloride. The pH of the solutions was adjusted using HCl to keep calcite slightly undersaturated ($\text{SI} \sim 0.02$) and to prevent precipitations in the storage bags.

Samples from the inlet, outlet, and the three sampling ports were collected at selected intervals and analysed for VOCs, inorganics, pH, and alkalinity. All samples were filtered with a regenerated cellulose (pore size $0.2 \mu\text{m}$) and samples for cation analysis were acidified with HNO_3 (s.p.). The solid phase was sampled in intervals of 1 or 2 cm flow distance at the end of the experiment to measure the inorganic carbon and total carbon content.

Table 2.1: Mean flow rates, residence times, compositions of feed solutions and loads of TIC in column experiments C1 – C6 (concentration is given in mM, in brackets: target concentration, mean concentration and standard deviation calculated from 27 sampling events).

	C1	C2	C3	C4	C5	C6
flow rate [mL min ⁻¹]	0.34	0.36	0.35	0.38	0.13	0.14
residence time [h]	7.4	7.9	7.7	8.7	19.4	18.8
pH	7.0 ± 0.15	6.1 ± 0.41	7.34 ± 0.44	7.1 ± 0.4	7.34 ± 0.44	7.1 ± 0.4
Ca	(2.5) 2.6 ± 0.13	--	(1.0) 1.0 ± 0.03	(2.5) 2.5 ± 0.12	(1.0) 1.0 ± 0.03	(2.5) 2.5 ± 0.12
Na	(6.0) 5.9 ± 0.14	(6.0) 6.1 ± 0.09	(6.0) 6.1 ± 0.14	(6.0) 5.9 ± 0.14	(6.0) 6.1 ± 0.14	(6.0) 5.9 ± 0.14
TIC	(6.0) 6.0 ± 0.49	--	(2.5) 2.6 ± 0.29	(6.0) 5.9 ± 0.65	(2.5) 2.6 ± 0.29	(6.0) 5.9 ± 0.65
Cl	(6.0) 5.9 ± 0.21	(6.0) 5.8 ± 0.22	(6.0) 5.6 ± 0.20	(6.0) 5.8 ± 0.26	(6.0) 5.6 ± 0.20	(6.0) 5.8 ± 0.26
TIC load [mmol d ⁻¹]	2.9 ± 0.24	--	1.3 ± 0.15	3.2 ± 0.36	0.48 ± 0.05	1.2 ± 0.13
TIC mass flux [mol m ⁻² d ⁻¹]	2.3 ± 0.2	--	1.0 ± 0.1	2.5 ± 0.3	0.4 ± 0.04	1.0 ± 0.1

Analytical. pH was measured using a glass combination electrode and alkalinity was determined by titration with HCl to pH 4.3 immediately after the samples were taken. The analyses of chlorinated ethenes (TCE, cis-DCE, trans-DCE, 1,1-DCE, VC) and hydrocarbons (methane, ethene, ethane, ethyne, propene, propane, butane, butane, pentane, hexane) were performed using a Hewlett-Packard 6890 gas chromatograph equipped with a headspace autosampler and a combination of flame ionisation detector and electron collision detector (FID/ECD). Total dissolved concentrations of Ca, Fe and Na were determined by ICP-AES analysis (VARIAN VISTA AX), and chloride concentration by ion chromatography (Dionex DX 500). TIC concentration was obtained from the analytical results by thermodynamic equilibrium calculations using PHREEQC (V. 2.8) (Parkhurst & Appelo, 1999). The TIC concentration was measured in selected samples using a TIC/TOC analyzer and the results generally show a good agreement between measured and calculated TIC concentrations (+/- 5 mg/L or better than 10%). Solid phase concentration of inorganic carbon was determined using a carbon coulometer.

2.4 Results

The degradation of TCE can be adequately described by a pseudo first-order rate expression with respect to dissolved TCE concentration in columns C2-C6 indicated by high correlations between $\ln(C/C_0)$ vs. residence time. These correlations were used to calculate first-order rate coefficients k_{obs} by linear regressions. Residence times were calculated using flow rate, inflow area, and initial porosity. The formation and degradation of cis-DCE was observed in all columns, while the concentrations of 1,1-DCE, trans-DCE or VC were neglectable. Deg-

radation of cis-DCE is not discussed here because of similar findings for the development of the degradation behavior of TCE and cis-DCE (data not shown).

Column experiments C3 to C6 showed higher k_{obs} for TCE degradation at the beginning of the experiment compared to the reference system C2, and they additionally showed a continuous increase in k_{obs} during the first 100 or 200 days (Figure 2.1). Furthermore, later in the experiment decreasing degradation rates indicated a decrease in reactivity in these columns. After 250 to 450 days, the k_{obs} for columns C3-C6 became smaller than the initial rate coefficients observed in these experiments. After 400 to 750 days the TCE degradation in the TIC-fed columns became similar to the reference system, but the degradation was in no case slower than in the reference column.

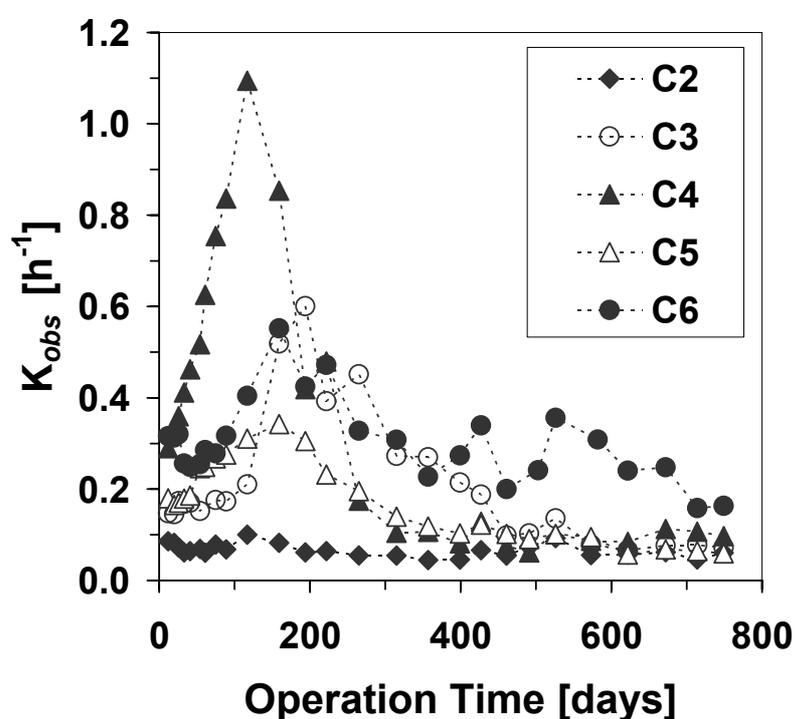


Figure 2.1: Pseudo first order rate coefficients for TCE degradation in columns C3 to C6 with different TIC-influent concentrations and different flow rates compared to the reference system (C2) fed only with TCE and NaCl containing solution.

The increase in k_{obs} was most pronounced in column C4 with the highest TIC-load, and a maximum of 1.1 h^{-1} was reached after 117 days (370 PV). The maximal k_{obs_max} was increased by a factor of approx. 16 compared to the reference system (mean k_{obs_mean} : approx. 0.07 h^{-1}) and increased by a factor of 3.7 compared to the initial rate coefficient. Columns C3 and C6, fed with nearly equal TIC load, showed similar maximal rate coefficients for TCE degradation with k_{obs_max} of 0.60 h^{-1} reached after 194 days (591 PV) and 0.55 h^{-1} reached after 159 days (164 PV), respectively. This was an 8-9-fold increase compared to the reference system and an increase by a factor of 4.1 and 1.7 compared to the initial rate coeffi-

lients observed in these columns respectively. Column C5, fed with the least TIC load, showed the less pronounced increase in reactivity, and the maximal k_{obs_max} of 0.34 h^{-1} observed after 159 days (173 PV) was an increase by a factor of approx. 5 compared to the reference system C2 and an increase by a factor of 1.9 compared to the initial rate coefficient.

The corrosive iron dissolution, accelerated by protons, bicarbonate (eq. 2.2), or carbonic acid (eq. 2.1), yields to a production of molecular hydrogen. The volume of gas trapped at the effluent of the columns indicates an increase in gas production in the presence of aqueous CO_2 -species (Figure 2.2). This observation agrees well with results of previous studies which have shown an enhancement of corrosion of ZVI by aqueous CO_2 -species producing hydrogen gas (Gu et al., 1999; Reardon, 1995). The initial gas production increased with increasing TIC load. Columns C4 and C1 with the highest TIC loads showed the highest initial gas phase release, followed by columns C6, C3, and C5. Reference column C2 showed only minor gas production due to the lack of aqueous CO_2 -species in the fed solution.

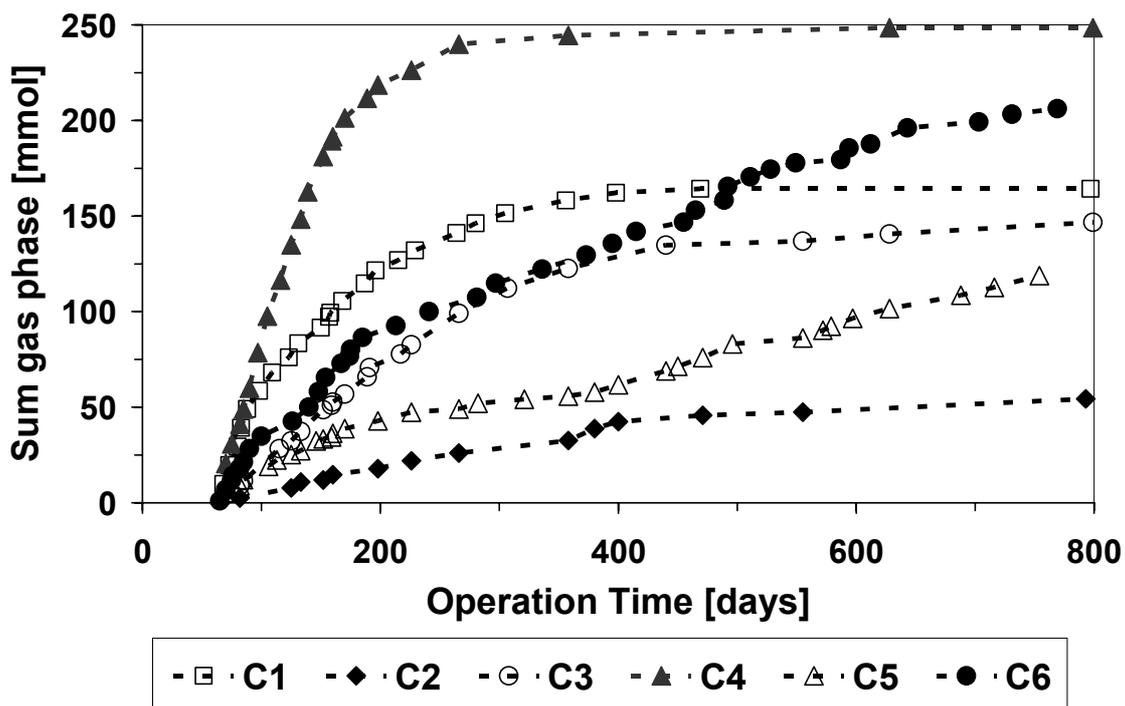


Figure 2.2: Sum of gas trapped at the effluent of columns C1-C6 (mmoles calculated using the ideal gas law).

A significant decrease in gas phase accumulation was observed later for the experiments C4, C1, C3, and throughout the last 300 days only small gas volumes were captured in the gas traps, while a continuous gas production was detected for the other columns. Interestingly, columns C3 and C6, fed with similar TIC loads, showed a similar gas production during

the first 450 days. The gas production was more continuing at smaller flow rates in experiments using the same TIC influent concentration (C5 and C3, C6 and C4). That indicates a higher initial gas release but a faster inhibition of gas production with higher TIC load in these systems. At the end of the experiment, the total amount of captured gas volume converged for columns using the same influent TIC concentration.

Assuming equilibrium conditions between the gas phase and the solution within the gas trap, and assuming further that the gas is hydrogen, an estimation of iron corrosion rates (R , in $\text{mmol kg}_{\text{Fe}}^{-1} \text{d}^{-1}$) is possible using the ideal gas law, Henry coefficients and water flow, and the amount of CHC degraded (eq. 2.3):

$$\text{Eq. 2.3} \quad R = \left[\left(V_{\text{H}_2} / V_m \right) + Q \cdot \left(K_{\text{H}_{\text{H}_2}} + \Delta\text{CHC} \right) \right] \cdot M_{\text{Fe}}^{-1}$$

with:

V_{H_2} : gas volume trapped [$\text{L} \cdot \text{d}^{-1}$]

V_m : ideal gas molar volume [$\text{L} \cdot \text{mmol}^{-1}$] (2.436 at 20°C, 1atm)

Q : water flow [$\text{L} \cdot \text{d}^{-1}$]

$K_{\text{H}_{\text{H}_2}}$: H_2 -Henry constant [$\text{mmol L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$] ($10^{-0.0967}$ at 20°C, 1 atm)

M_{Fe} : mass of iron [kg]

and with:

$$\text{Eq. 2.4} \quad \Delta\text{CHC} = 3 \cdot (TCE_{\text{in}} - TCE_{\text{out}}) + 2 \cdot (DCE_{\text{in}} - DCE_{\text{out}})$$

VC is neglected in eq. 2.4 because the concentrations were always below 5 $\mu\text{g/L}$. The highest corrosion rates were observed generally at the beginning of the observation period followed by a decrease over experiment run time (Figure 2.3). For column C2 the corrosion rate was only less pronounced and the mean corrosion rate was $0.72 \pm 0.08 \text{ mmol kg}_{\text{Fe}}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$. Columns C4 and C1 showed the highest rates between 3 - 3.5 $\text{mmol kg}_{\text{Fe}}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ corresponding to highest mass flux of aqueous CO_2 -species in these experiments. The estimated corrosion rates became comparable after 300 to 400 days and throughout the last 250 days the calculated rates were between 0.35 and 0.7 $\text{mmol kg}_{\text{Fe}}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ in all systems. The rates might be overestimated for columns C1, C3 and C4 for the second half of the experiment run time because only small (neglectable) volumes of gas were captured in the effluent gas traps and therefore the assumption of the hydrogen saturation in the effluent might be optimistic. The estimated corrosion rates for these columns would be decreased by a factor of 0.8 assuming only CHC degradation is responsible for the corrosion of ZVI.

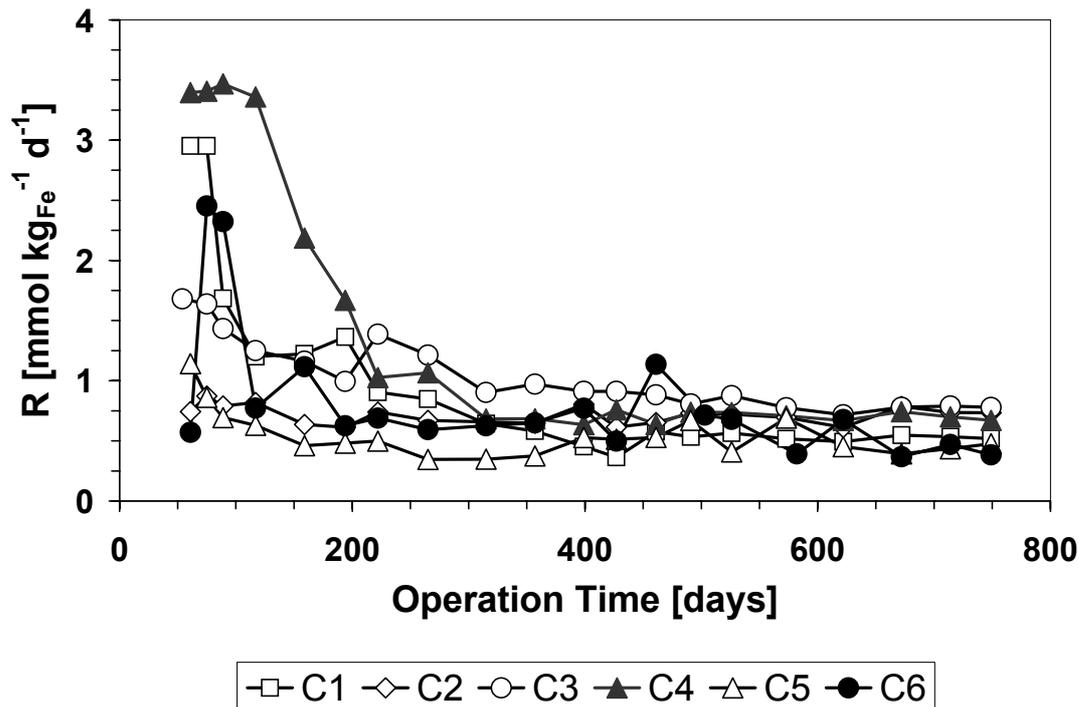


Figure 2.3: Development of iron corrosion rate (R) in experiments C1 to C6, estimated by eq. 2.3.

The decrease in TIC concentrations along the flow distance was higher than the decrease in calcium concentrations (data not shown) indicating the formation of both calcite and siderite, carbonate green rust, or iron carbonate hydroxide in the columns. Solid phase analysis proved the formation of carbonate-bearing minerals (Figure 2.4). The inorganic carbon content of the solid phase was homogeneously distributed in column C4 and concentration profiles of TIC and Ca indicated only minor mineral formation at the end of the observation period. Column C3, using equal flow but smaller TIC inflow concentration, showed an accumulation of inorganic carbon at the influent interface, followed by a homogeneously distributed but small carbon content along the further flow path. In comparing the degradation velocity in columns C4 and C3 at the end of the experiments, the results indicate, that a smaller inorganic carbon content in the solid phase results in more pronounced inhibition of TCE degradation in case of smaller influent concentration of aqueous CO_2 -species and similar flow velocity. The comparison of columns C5 and C6 gives a similar relation.

The solid phase inorganic carbon was more heterogeneously distributed in experiments using a smaller flow rate (C5, C6). Furthermore, the total amount of solid phase inorganic carbon was higher in these systems than in the experiments using the higher flow rate and equal inflow TIC concentration. Interestingly, TCE degradation was faster or similar, decrease in TIC or Ca concentration was more pronounced, and gas phase production was stronger in columns C5 and C6 than in columns C3 and C4 at the end of the experiments,

respectively. This indicates, that a smaller content of carbonate-bearing precipitations is observed in systems with higher flow rates at comparable or more pronounced inhibition of TCE degradation. The relationship between TIC influent concentration, flow velocity, and TCE degradation is well indicated when the columns using the same TIC load are compared. Columns C6 and C3 showed equal development of TCE degradation between 150 and 400 days, but later the inhibition of TCE degradation was more pronounced in column C3, using the smaller TIC influent concentration and higher flow velocity.

The mass of inorganic carbon deposited within the columns determined from solid phase-characterization agrees sufficiently with estimated mass balances based on TIC concentration profiles (Figure 2.4).

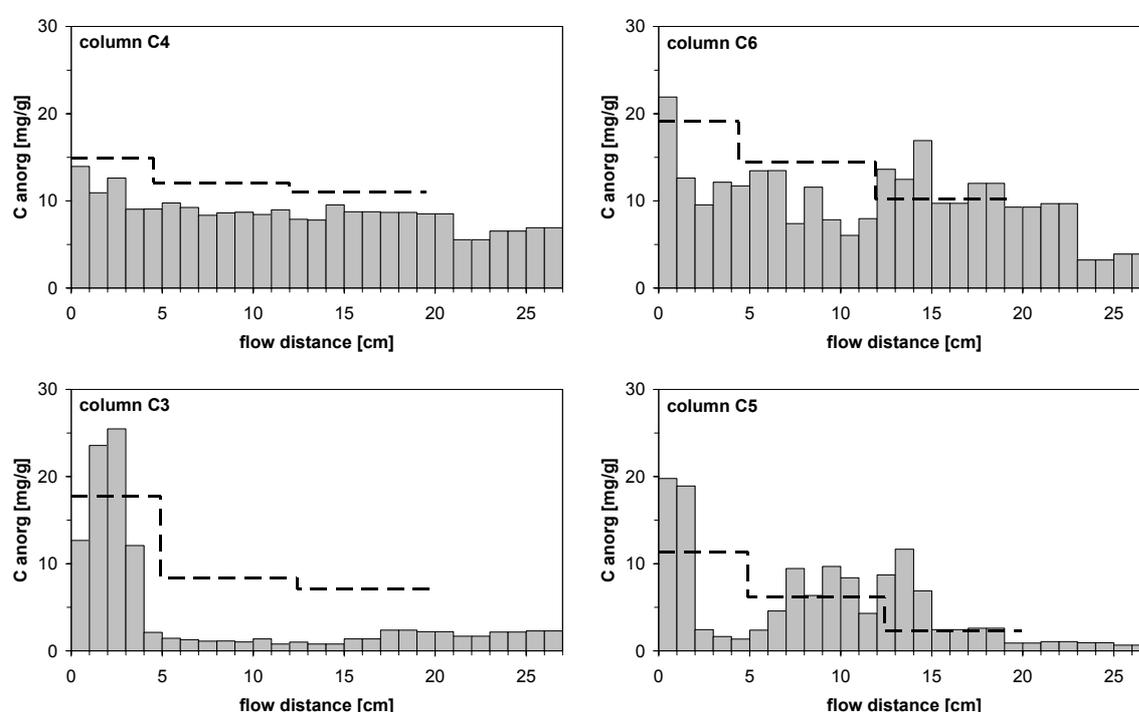


Figure 2.4: Solid phase inorganic carbon at the end of the experiments (dashed line based on mass balances calculated from water composition and flow rate; bars indicate solid-phase characterisation).

The differences in mass-balances were higher in columns using higher flow rates, maybe due to an outwash of minerals formed in solution. Despite those differences, mass-balances calculated from the dissolved constituents were used to calculate porosity loss (Table 2.2), because the solid phase inorganic carbon could be associated with Ca- or Fe-carbonate minerals (Kamolpornwijit et al., 2004; Mackenzie, 1999; Vogan et al., 1999). Assuming calcite and siderite are the major sinks for carbonate, porosity loss in the iron systems was calculated using the decrease in TIC and calcium concentration between the sampling ports. The amount of calcite is calculated from the fixation of Ca, the amount of siderite from Δ TIC-

ΔCa , and the molar volume of the pure mineral phases was used to estimate the decrease in porosity (Wilkin & Puls, 2003). Porosity reduction was highest at the inlet regions in all columns and a maximal decrease of slightly more than 40% was observed. The calculations suggest a precipitation zone moving through the columns when porosity reduction reached this maximal value, probably due to a passivation of the ZVI caused by the minerals formed at the iron surfaces.

Table 2.2: Remaining porosity after 750 days of operation and percentage decrease (in brackets) due to calcite and siderite precipitation (initial porosity: 0.5).

Column	Distance from Inlet 0.0 to 4.5 cm	Distance from Inlet 4.5 to 12 cm	Distance from Inlet 12 to 20 cm
C1	0.27 (46%)	0.37 (34%)	0.34 (32%)
C3	0.31 (38%)	0.42 (16%)	0.43 (14%)
C4	0.29 (42%)	0.37 (34%)	0.34 (32%)
C5	0.39 (22%)	0.44 (12%)	0.48 (4%)
C6	0.29 (42%)	0.36 (28%)	0.38 (24%)

2.5 Discussion

The calculation of pseudo first-order degradation rates for TCE assumes uniform flow through the reactive media, neglecting preferential flow, nonuniform porosity, and changing porosity with time. Both mineral and gas accumulation observed in the experiments decrease porosity in the systems and accelerate pore velocity at constant flow conditions. The calculated rate coefficients might underestimate the TCE degradation velocity, because a decrease in porosity is linearly correlated to first-order rate coefficients, due to linear relation between residence time and first-order rate coefficients. The distribution of solid phase inorganic carbon and concentration profiles of TIC and Ca suggested a self regulating system for carbonate precipitation, which was also shown in other studies and is probably due to a decrease in reactivity caused by the precipitates, which in turn reduces the rate of precipitate formation (Klausen et al., 2003; Vikesland et al., 2003; Zhang & Gillham, 2005). At the inlet regions of the columns between 22 and 46 % of the original porosity was lost at the end of the observation period and a loss of approx. 50% could be assumed to be the maximal value. This may have lead to an underestimation of rate coefficients by a factor of 0.54 to 0.78. However, at earlier observation times, where the maximum TCE rate coefficients were observed, the porosity loss was below 6 to 20% and located mainly at the first few centimeters of the flow distance.

The observed gas phase accumulation may have affected the porosity more strongly than the mineral precipitation during the first 200 to 300 days. The decrease in porosity caused by gas bubbles in the reactive media is not appreciable, because only discharged gas was captured at the effluent. The increase in TCE degradation rates was observed when gas phase

formation was high in all columns; therefore it can be assumed that the enhancement of first-order rate coefficients was more pronounced than calculated, due to the reduction in pore space by hydrogen gas during these periods of the experiments. On the other hand, in cases where the decrease in rate coefficients and in gas bubble formation coincided, the increasing porosity leads to an underestimation of the decreasing tendency of rate coefficients. Overall, mineral precipitation and gas bubbles may have lead to an underestimation of the degradation velocity and additionally to an underestimation of the increasing and decreasing tendencies of the degradation rates observed in the experiments. However, changes in porosity can not explain the development (increase, achievement of maximum followed by a decrease) of TCE degradation velocity in general.

The increase in TCE degradation rates was associated with an enhancement of carbonate precipitation, consumption of base buffer capacity of the solution and high corrosion intensity. The following decrease in TCE degradation rates coincided with a decreasing intensity of these parameters, which is most distinctly shown by column C4 (Figure 2.5) This indicates a general tendency in “reactivity change” which can be typically observed in ZVI systems fed with a solution of dissolved carbonate species (Klausen et al., 2003; Reardon, 1995; Schlicker, 1999). It can be deduced that dissolved carbonic acid initially enhanced Fe^0 -corrosion by creating new reactive surfaces and that this process results in an acceleration of TCE degradation as well as of iron corrosion. This process initially exceeds the inhibition due to mineral precipitation, but with longer exposure time the surface passivation prevails.

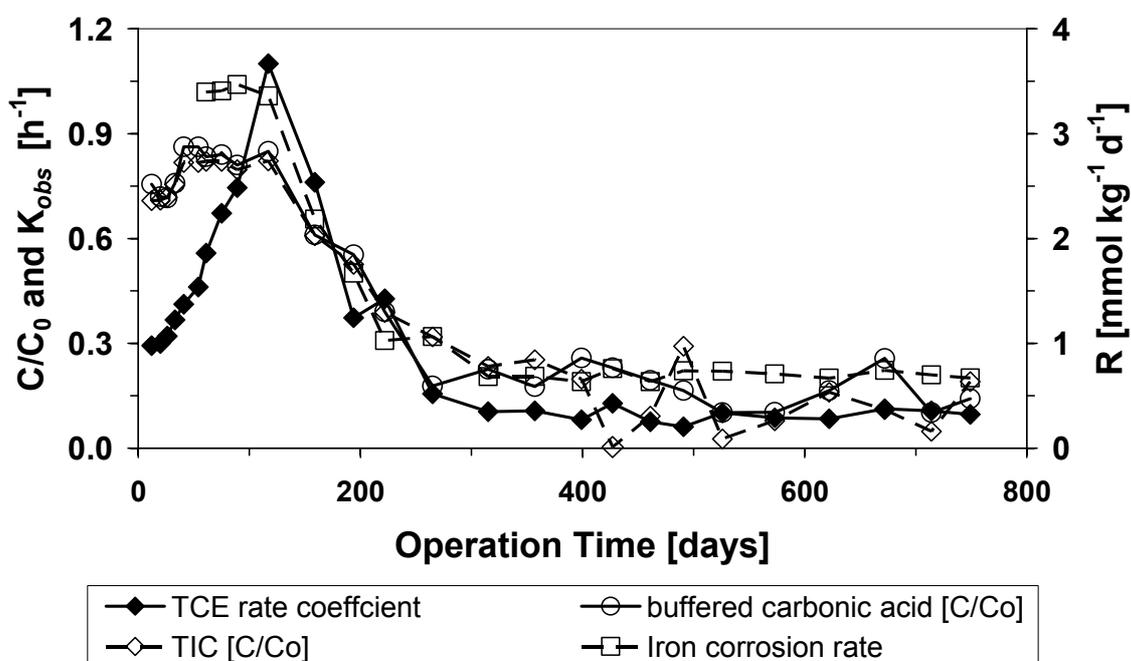


Figure 2.5: Development of TCE degradation rate, iron corrosion rate (R), buffered carbonic acid and decrease of TIC in column C4 (0.38 ml min^{-1} , 6 mM TIC).

The acceleration of iron corrosion is assumed to be caused by the reaction with carbonic acid (H_2CO_3) (Eq. 2.1) and bicarbonate (HCO_3^-) (Eq. 2.2). Other bicarbonate complexes may have a similar effect on corrosion, because the stability of the complexes is small and bicarbonate can dissociate. Eq 2.1 and Eq 2.2 indicate that the acid equivalents of dissolved CO_2 -species are related to the iron corrosion. For further correlations the sum of the carbonic acid equivalents (C_{ac}) in solution was calculated with (Eq. 2.5) from water analysis using PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 1999):

$$\text{Eq. 2.5} \quad C_{ac} [\text{meq L}^{-1}] = 2 \times \text{H}_2\text{CO}_3^0 + \text{HCO}_3^- + \text{NaHCO}_3^0 + \text{CaHCO}_3^- + \text{FeHCO}_3^-$$

A correlation between influent C_{ac} and initial TCE degradation rate coefficients indicates a strong dependency on influent concentration acid equivalents (Figure 2.6). An increase in degradation velocity was observed with higher C_{ac} influent concentration. Normalization to the initial reaction rates observed in the reference column ($K_{\text{ref_init}}$) is appropriate because the basic reactivity of a given type of iron may vary. Then, the relation between initial rate coefficients $K_{\text{obs_init}}$ and C_{ac} can be expressed as a linear function (Eq. 2.6):

$$\text{Eq. 2.6} \quad \frac{K_{\text{obs_init}}}{K_{\text{ref_init}}} = 0.39 \cdot C_{ac_{\text{influent}}} + 1$$

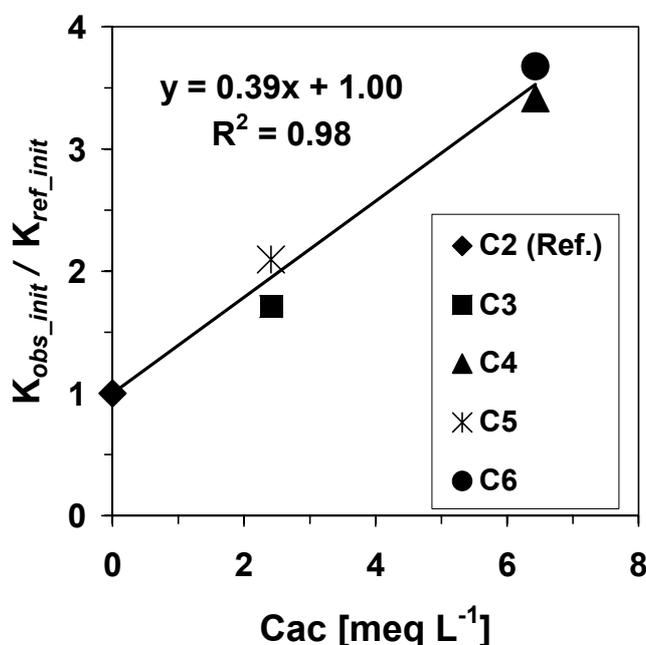


Figure 2.6: Correlation between initial TCE degradation rate coefficients ($K_{\text{obs_init}}$) normalized to initial rate coefficient observed in reference system C2 ($K_{\text{ref_init}}$) and influent concentration of carbonic acid equivalents (C_{ac}).

In contrast, the maximal TCE degradation rate coefficients are not correlated with the Cac influent concentration, but show a strong dependency on the average influent load of Cac (Figure 2.7). These results suggest that the higher the influent load of Cac , the more superior the maximal TCE degradation velocity, at least for the range observed in the experiment. The increase in rate coefficient compared to the mean rate coefficient in the reference column can be described by:

$$\text{Eq. 2.7} \quad \frac{K_{obs_max}}{K_{ref_mean}} = 4.18 \cdot Cac_{load} + 1$$

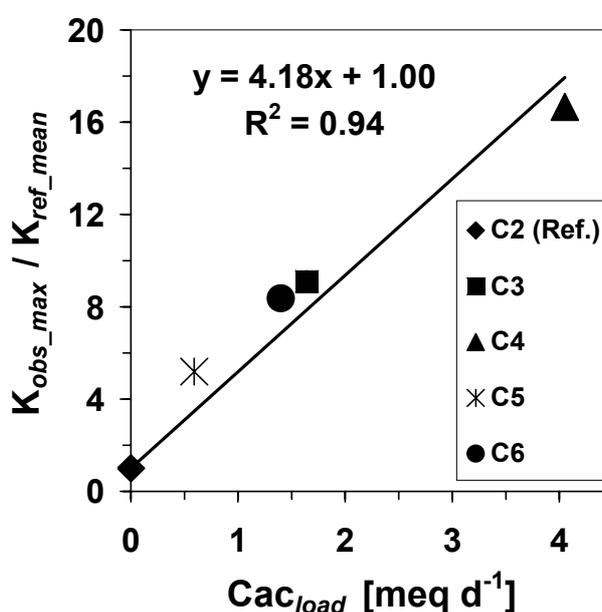


Figure 2.7: Correlation between maximal TCE degradation rate coefficients (K_{obs_max}) normalized to mean rate coefficient observed in the reference system C2 (K_{ref_mean}) and influent load of carbonic acid equivalents (Cac_{load}).

Similar correlations between Cac concentration or load and iron corrosion rates could be assumed, but cannot be proven by the experiment results because the estimated corrosion rates were already increased when the gas traps were incorporated into the experiment setup. Correlations were tested between Cac concentration or load and the (relative) time span needed to reach the maximal TCE degradation rates, the decrease in degradation rates, or the final reactivity, but the experiment results do not support such correlations. Also a general relation of the decrease in TCE degradation efficiency to the extent of carbonate precipitation or to the amount of carbonate-bearing minerals fixed in the solid phase was not possible. This is obviously indicated by the comparison of solid phase inorganic carbon (Figure 2.4) and degradation rate coefficients observed at the end of the experiments (Figure 2.1). The degradation rate coefficients were similar while the inorganic carbon content along

the flow path of the columns varied considerably. Therefore it is not surprising that correlations between the development of carbonate precipitation and the decrease in TCE degradation rates are not successful. A more pronounced iron dissolution with subsequent (hydr)oxide formation was established in the column experiments using the higher flow rate, as can be deduced from mass balances on iron corrosion and carbonate precipitation. It might be possible that the formation of those surface precipitations or the higher grade of iron dissolution was responsible for the observed relatively stronger inhibition of the degradation process in these systems. Further hypotheses could be directed to differences in mineral assemblage or crystallisation process, but the experiment results give no basis for those examinations.

2.6 Implications for PRB design

Long-term reactivity and permeability are crucial factors for longevity of ZVI PRBs. As carbonic acid or bicarbonate is present in most groundwaters, and frequently at concentrations between 1 and 6 mM (Appelo & Postma, 1994), the results indicate a strong need to consider the enhancement of corrosion as well as the acceleration and subsequent inhibition of CHC degradation due to the inflowing dissolved carbonate species in both barrier design and preliminary studies. The concentration of carbonic acid and bicarbonate affects the initial degradation velocity, which might be interesting in comparing results from different sites or different laboratory experiments, especially if test procedures for the estimation of "iron reactivity" should be developed. More important in barrier design is the effect of different mass fluxes on longevity. At a particular site, the concentration of dissolved carbonate species varies usually within a small range, but the configuration of a F&G-PRB (i.e. number and size of the gates) has a strong impact on the load per unit area. The results suggest a more pronounced acceleration in CHC degradation in case of higher mass flux of dissolved carbonate species, but also a faster inhibition. Furthermore, smaller amounts of carbonate minerals precipitated in the reactive media result in a similar reactivity compared to systems with smaller mass flux. Finally, a higher mass flux will enhance the iron corrosion and the formation of gas bubbles, at least during the initial phase of the PRB application, which may result in serious clogging effects if the gas phase is trapped in the reactive media. Overall, these effects could be responsible for performance limitations of ZVI PRBs observed in some F&G-systems and might explain the relative robustness of continuous ZVI PRBs compared to F&G-Systems.

It should also be noted that the presumption of constant Fe^0 corrosion rates, i.e. in reactive transport models or geochemical equilibrium models, may lead to an inaccurate assessment of the geochemical processes in ZVI barriers if modelling is performed in treatability studies

or performance monitoring. Column experiments for the dimensioning of PRBs are state of the art for barrier design. The results presented here suggest that the acceleration of water flow in those column experiments may lead to an overestimation of degradation rates and subsequently to an underestimation of required barrier thickness, at least if the runtime of the preliminary experiments is too short.

Acknowledgments

Research was funded by the German Federal Ministry of Education and Science as a part of the RUBIN Research Network (contract no. 02WR0208).

3 Einsatz reaktiver Tracer zur Bewertung der Langzeitstabilität und Reaktivität von Fe⁰-Reaktionswänden

Anika Parbs, Markus Ebert, Ralf Köber, Volkmar Plagentz, Hermann Schad, Andreas Dahmke

Dipl. Geol. A. Parbs, Dr. M. Ebert, Dr. R. Köber, Dipl. Geol. V. Plagentz, Prof. Dr. A. Dahmke,
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel,
Institut für Geowissenschaften, Angewandte Geologie,
Ludewig-Meyn-Str. 10,
24118 Kiel,
Telefon: 0431-8803917, Telefax: 0431-8807606,
E-Mail: ap@gpi.uni-kiel.de

Dr. Hermann Schad
I.M.E.S. GmbH
Martinstr. 1
D-88279 Amtzell
Telefon.: 07520-923600, Telefax: 07520-923604
E-mail: hermann.schad@imes-gmbh.net

3.1 Kurzfassung

Permeable Fe⁰-Reaktionswände werden zunehmend zur in-situ Behandlung von Grundwasserkontaminationen eingesetzt. Dabei beschränkt sich jedoch der Monitoring-Ansatz zum Nachweis der Funktionsfähigkeit bisher auf Konzentrationsmessungen des Schadstoffs im An- und Abstrom sowie innerhalb der Reaktionswand. Dieser konventionelle Ansatz ist aber wenig hilfreich zur Identifikation von Problemen bei nicht optimal funktionierenden Reaktionswänden. In dieser Arbeit wurde deshalb der Einsatz konservativer und reaktiver Tracer zur Problemidentifikation in Fe⁰-Reaktionswänden untersucht, da bei diesem kombinierten Verfahren zusätzlich zu den hydraulischen Eigenschaften auch die Reaktivität des Fe⁰-Materials über den gesamten Fließweg ermittelt werden kann. Die Ergebnisse verschiedener Säulenversuche zeigten, dass die Konzentrationsveränderung natürlicher Grundwasserinhaltsstoffe, wie z.B. der gesamt gelöste anorganische Kohlenstoff (TIC) oder Nitrat, nicht aber der pH-Wert, gute Indikatoren für den Reaktivitätszustand der Fe⁰-Reaktionswand darstellen und somit Hinweise auf die notwendigen zeitlichen Monitoringintervalle geben. Durch

„forced-gradient“ Tracerversuche mit Nitrat als reaktivem und Lithiumbromid als konservativem Tracer an der Fe⁰-Reaktionswand Rheine und dem „Funnel & Gate“-Fe⁰-System Tübingen konnten so unterschiedliche bautechnische Probleme und Fehler als Erklärung für die nicht optimale Effizienz der Fe⁰-Reaktionswand-Systeme eingegrenzt werden.

3.2 Abstract

Permeable Fe⁰-reactive barriers (PRBs) are increasingly used for in-situ treatment of contaminants. However, verification of functioning is up to now limited to monitoring of contaminant concentration up- and down-gradient and within the reactive barrier. This conventional approach is less helpful to identify problems in performance of PRBs. In this work the application of reactive and conservative tracers within Fe⁰-barriers for problem identification was investigated. The use of reactive tracer in addition to conservative tracer makes it possible to investigate both the hydraulic and Fe⁰- surface properties. The results from several column studies showed, that changes in the concentrations of natural groundwater constituents like total inorganic carbon (TIC) or nitrate, but not pH, are suitable indicators for the reactive state of Fe⁰-PRBs, giving details for the monitoring frequency. The results of first field applications at the Rheine site Fe⁰-PRB and at the Tübingen site Fe⁰-funnel and gate system with nitrate as reactive and lithiumbromide as conservative tracer within a forced gradient tracer test show that construction deficiencies are responsible for performance limitations.

3.3 Einleitung

Reaktionswände zur passiven in-situ Grundwassersanierung gelten zunehmend als Stand der Technik. So wurden in den letzten sieben Jahren allein in Nordamerika über 40 Anlagen gebaut und auch in Europa sind nach einer Zusammenstellung von Birke (eingereicht) 20-25 Anlagen in Betrieb. Die grundlegenden Prozesse des Abbaus oder der Immobilisierung sind insbesondere für Fe⁰-Reaktionswände durch eine Vielzahl von Untersuchungen weitgehend bekannt (z.B. Dahmke et al., 2000; Duran et al., 2000; Köber et al., 2002).

Zurzeit existieren aber nur wenige Erfahrungen hinsichtlich geeigneter Methoden zur Kontrolle des angestrebten Sanierungserfolges und Indikation des möglichen Wartungsbedarfs reaktiver Wände. So wurde z.B. von Gavaskar et al. (1997) ein mögliches Monitoringprogramm vorgestellt und am Standort Mofett Federal Airfield, Kalifornien, ausführlich erprobt (Gavaskar et al., 1998). Im Wesentlichen werden nach diesem Ansatz Grundwassermessstellen im Anstrom, in der Wand und ca. 1 m im Abstrom positioniert und an diesen in zeitlichen Abständen von ca. 3 Monaten Grundwasserproben (z.T. tiefenhorizontiert) entnommen. In den Grundwasserproben werden neben den Konzentrationen der Kontaminanten und

möglicher Abbauprodukte, die Parameter pH, Eh, Temperatur, elektrische Leitfähigkeit sowie die Gehalte der Hauptkationen und -anionen bestimmt. Das Schadstoffverhältnis zwischen An- und Abstrom wird als Indikator für die Funktionsfähigkeit der Reaktionswand angesehen und zur Berechnung der Reinigungsleistung herangezogen.

In vielen Fällen wird dieses konventionelle Vorgehen belastungsfähige Aussagen hinsichtlich der Effizienz einer Reaktionswand erlauben. Der Ansatz wird jedoch problematisch, wenn die Anströmung hydraulisch und/oder hydrochemisch nicht homogen erfolgt, Um- oder Unterströmungen auftreten oder eine Desorption von Schadstoffen im abstromigen Aquifermaterial die Bewertung der Funktionsfähigkeit erschweren (Ebert et al., 2003). So kann auch bei niedrigen Schadstoffkonzentrationen im Abstrom eine Reaktionswand partiell in ihrer Funktionstüchtigkeit eingeschränkt sein, da Passivierungen im anstromigen Bereich eines in-situ Reaktors nicht die Gesamt-Reinigungsleistung entscheidend herabsetzen müssen. Bei fortschreitender Passivierung kann es dann aber zu einem überraschenden Durchbruch der Schadstoffe kommen. Umgekehrt lassen hohe Schadstoffkonzentrationen im Abstrom (z.B. durch Desorptionsprozesse verursacht) nicht zwingend den Schluss zu, dass der Schadstoffabbau innerhalb der Reaktionswand nicht den erwarteten Abbauleistungen entspricht. Isotopenhydrochemische Laborarbeiten lassen erhoffen, dass in diesen Fällen ergänzende $\delta^{13}\text{C}$ -Untersuchungen eine bessere Bewertung ermöglichen (Dayan et al., 1999; Schüth et al., 2003; Slater et al., 2002). Eine erste Felduntersuchung an der Fe⁰-Reaktionswand Rheine zeigte aber auch deutlich die Grenzen dieses Ansatzes auf (Ebert et al., eingereicht), da ein Abbau zwar qualitativ nachgewiesen werden konnte aber die Quantifizierung der Abbauleistung mit Hilfe der Isotopenfraktionierung aufgrund der Heterogenitäten im Feldfall nicht möglich war.

Insgesamt sind die Ergebnisse aller bisherigen Monitoringansätze in ihrer Aussage nicht eindeutig und deswegen nur eingeschränkt hilfreich, wenn Sanierungszielwerte im Abstrom einer Fe⁰-Reaktionswand, z.B. durch hydraulische Probleme, Passivierung des Reaktormaterials bzw. Fehler bei der Planung oder dem Bau nicht erreicht werden. Ebenso kann mit Hilfe der bisherigen Verfahren nur bedingt eine quantitative Prognose über die Leistungsabnahme unter Feldbedingungen und somit über die verbleibende Standzeit getroffen werden.

Ein alternatives Monitoringverfahren, das diesen Limitierungen weniger stark unterliegt, stellen Untersuchungen mit konservativen und reaktiven Tracern dar. Dieser Ansatz basiert darauf, dass bestimmte Wasserinhaltsstoffe spezifisch und selektiv mit der Aquifermatrix reagieren, während andere Spezies sich konservativ verhalten. Aus dem Vergleich des Transportverhaltens konservativer und reaktiver Tracer lassen sich so neben den hydraulischen auch die hydrogeochemischen Aquifereigenschaften ableiten. Reaktive Tracer wurden z.B. bei der Quantifizierung der Oxidationskapazität in Aquiferen erfolgreich eingesetzt (Dethlefsen et al., 2004a; Veehmayer, 2000). Darüber hinaus können reaktive Tracer (sog. „Partitioning Tracer“

und „Interfacial Tracer“) auch zur Charakterisierung von Schadstoffphasen im Aquifer eingesetzt werden (Dai et al., 2001; Istok et al., 2002). Hinweise auf geeignete Stoffe, die als reaktive Tracer in Fe⁰-Reaktionswänden eingesetzt werden können, ergeben sich aus der charakteristischen Änderung der chemischen Zusammensetzung des Grundwassers bei der Passage durch eine Fe⁰-Reaktionszone. Diese ist sowohl aus Säulenversuchen (z.B. Dahmke et al., 2000; Gu et al., 1999; Köber et al., 2002) als auch aus Feldanwendungen bekannt (z.B. Duran et al., 2000; Gavaskar et al., 1998). Ein häufig beobachteter Effekt der anaeroben Eisenkorrosion ist der Anstieg des pH-Wertes, wodurch es zur Präzipitation von Calcium-, Magnesium- und Eisencarbonaten kommt. Durch die abiotische Nitratreduktion zu Ammonium (Alowitz & Scherer, 2002; Cheng et al., 1997) sowie die mikrobielle Reduktion von Nitrat und Sulfat (Gu et al., 2002b) ändert sich ebenfalls der Grundwasserchemismus. Da die Reduktion von LCKW an nullwertigem Eisen ebenfalls ein korrosiver Prozess ist, steht zu vermuten, dass eine Beziehung zwischen dem Ausmaß der LCKW-Reduktion und der Änderung des allgemeinen Grundwasserchemismus besteht. Eine Erhöhung der Konzentration grundwasserbürtiger Tracer, wie z.B. der gesamt gelöste anorganische Kohlenstoff (TIC) oder Nitrat im Abstrom einer Reaktionswand über die Zeit könnte somit als Indikator für eine Reaktivitätsverringering interpretiert werden.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, Grundwasserinhaltsstoffe zu identifizieren, die als Reaktivitätsanzeiger genutzt werden können sowie die erstmalige Anwendung des Monitoringkonzeptes „Reaktive Tracer“ an zwei unterschiedlichen Fe⁰-Reaktionswandanwendungen darzustellen. Hierzu werden zunächst Daten verschiedener Laborversuche ausgewertet, Tracerversuche in Laborsystemen vorgestellt und schließlich die Ergebnisse von Felduntersuchungen an der Reaktionswand in Rheine sowie am „Funnel & Gate“-System in Tübingen präsentiert, wo durch den kombinierten Einsatz reaktiver und konservativer Tracer Gründe für die teilweise nicht optimale Effizienz der in-situ Sanierungen aufgezeigt werden sollten.

3.4 Standorte, Material und Methodik

Zur Identifikation natürlicher Grundwasserinhaltsstoffe als mögliche Reaktivitätsanzeiger wurden die Daten von 11 Säulenversuchen ausgewertet, die mit unterschiedlichen Grundwasserzusammensetzungen, Schadstoffgehalten und verschiedenen Fe⁰-Materialien durchgeführt wurden. Da es sich bei diesen Versuchen um Dimensionierungsvorstudien für die Anwendung von Fe⁰-Reaktionswänden an insgesamt 7 Standorten handelt, mussten die vertraulichen Daten anonymisiert werden. Hinsichtlich der prinzipiellen Beschreibung betreffend der Durchführung der Säulenversuche sowie der Analytik wird auf Dahmke et al. (2000), Schlicker et al. (2000) und Wüst et al. (1999) verwiesen.

3.4.1 Laborversuche

Um einen Vergleich zwischen prognostizierten Alterungserscheinungen und realen Geländebefunden durchzuführen und die Auswirkungen einer Standzeit von 3,5 Jahren beurteilen zu können, erfolgte am Standort Rheine im unmittelbaren An- und Abstrombereich der Reaktionswand eine Kernbohrung zur Materialentnahme aus beiden Wandsegmenten (Eisenschwamm und Kies/Graugusseisengranulat, Abbildung 3.1). Das Material wurde anschließend in vier Säulenversuchen auf seine Abbauleistung getestet. Um die ehemalige Prognose zur Dimensionierung der Fe⁰-Reaktionswand auf ihre Reproduzierbarkeit hin zu überprüfen (Ebert et al., 2003), erfolgte die Herstellung zweier Referenzsäulen mit Rückstellproben vom Bau der Reaktionswand. Die Säulen (HDPE, L: 112 cm, Ø: 10 cm) wurden mit Standortwasser aus den jeweiligen Anstrompegeln der beiden Wandabschnitte unter Zudosierung des Hauptkontaminanten PCE bis zu einer Zielkonzentration von 12 mg l⁻¹ und mit Flussraten zwischen 1,6 bis 1,8 l d⁻¹ durchströmt, um bei einer effektiven Porosität von 0,5 (Eisenschwamm) und 0,4 (Graugusseisengranulat) eine Abstandsgeschwindigkeit von ca. 0,5 m d⁻¹ zu erreichen. In den Säulenversuchen mit Anstrommaterial aus der Reaktionswand und den Referenzsäulenversuchen erfolgten nach 160 ausgetauschten Porenvolumen Tracerversuche mit reaktiven und konservativen Substanzen. In diesem Versuchsstadium waren über einen längeren Zeitraum gleichmäßige Änderungen der Konzentrationsprofile entlang der Fließstrecken zu beobachten, so dass zwar kein quasi-stationärer Zustand aber eine Stabilisierung des dynamischen Systems erreicht war.

Als Tracer kamen Lithiumbromid (2,7 mM) und Natriumnitrat (7,6 mM), gelöst im Standortwasser, zum Einsatz. Die Probenahme am Säulenauslauf erfolgte durchgehend mit Hilfe eines Fraktionssammlers in Intervallen von 60 Minuten über einen Versuchszeitraum von 242 Stunden (Kies/Graugusseisengranulat) bzw. 551 Stunden (Eisenschwamm). Die Bestimmung der mittleren Durchflüsse erfolgte gravimetrisch. Die Proben wurden gefiltert (regeneriertes Celluloseacetat 0,2 µm) und die Kationenproben zur Konservierung mit HNO₃ sp. auf einen pH-Wert < 1 angesäuert. Die Analyse umfasste die Tracer sowie die Hauptanionen und -kationen (Ionenchromatographie, ICP-AES).

3.4.2 Standortbeschreibung

Zur Durchführung der Felduntersuchungen wurden die Reaktionswand Rheine und das „Funnel & Gate“-System Tübingen gewählt (Tabelle 3.1), da hier bereits intensive Monitoringuntersuchungen vorlagen und an beiden Standorten die Ergebnisse des Monitorings z.T. widersprüchlich waren und keine Erklärung für die Beobachtungen liefern konnten.

Tabelle 3.1: Kennwerte der Reaktionswand Rheine und dem „Funnel & Gate“ –System Tübingen.

	Rheine	Tübingen
Bautyp	vollflächig durchströmte Reaktionswand	„Funnel & Gate“-System
Baujahr	Juni 1998	November 1998
Bauweise	überschnittene Kernbohrungen	überschnittene Kernbohrungen (3 Gates) Lamellenverfahren (Dichtwand)
Abmessungen [m] durchströmter Querschnitt und Mächtigkeit (L x H x T)	22,5 x 3,5 x 0,66-0,88	Gate 1: 5 x 6,6 x 2,85 Gate 2: 5 m x 6,6 x 2,10 Gate 3: 5 x 5,2 x 1,90
Material	Unterteilung in 2 Segmente: Eisenschwamm(12,5 m) und Mischung aus Perlkies/Graugussgranulat (30 Vol.- %)	Eisengraugussgranulat 1-3 mm Im An- und Abstrom der Eisenzone Kies- lage (2-16mm)
Durchlässigkeitsbeiwert (initial)	10 ⁻¹ -10 ⁻² m·s ⁻¹	10 ⁻² m·s ⁻¹
Aquifertyp/ Mächtigkeit	ungespannt, Niederterrasse/ im Bereich der PRB 2,50 m	halbgespannt, fluviatile sandige Kiese z.T. schluffig/6-7 m
Aquifer- Permeabilität	10 ⁻⁴ -10 ⁻⁵ m·s ⁻¹	10 ⁻² -10 ⁻⁵ m·s ⁻¹
hydraulischer Gradient	0,004-0,005	Gate 1: 0,03 Gate 2: 0,15 Gate 3: 0,02
mittlere Abstandsgeschwindigkeit	1-10 cm·d ⁻¹	Gate 1: 10 cm·d ⁻¹ Gate 2: 35 cm·d ⁻¹ Gate 3: 14 cm·d ⁻¹
Schadstoffe (mittlere Konzentrationen im Anstrom des letzten Jahres)	PCE (3-10 mg·l ⁻¹) TCE (20-80 µg·l ⁻¹) cis-DCE (50-150 µg·l ⁻¹)	Gate1: TCE (1-3 µg·l ⁻¹), cis-DCE (30-40 µg·l ⁻¹) Gate2: ΣLCKW (< 1 µg·l ⁻¹) Gate3: cis-DCE (1-7 µg·l ⁻¹)
Leistungsfähigkeit	Eisenschwamm >99 % Mischung zwischen 75-87 %	innerhalb der reaktiven Zonen kein LCKW-Nachweis, im Abstrom von Gate 1 und 3 erhöhte Konzentrationen, TCE- Konz. z.T. höher als im Anstrom
Monitoringnetzwerk	Eine Monitoringtransekte (3 Pegel) pro Segment	linke und rechte Transekte mit jeweils 3 bzw. 4 Pegeln pro Gate

Das Monitoring am Standort Rheine erfolgte von 1998 bis Anfang 2000 vierteljährlich, später halbjährlich entlang von zwei Transekten (Abbildung 3.1) und umfasste im Rahmen der Standardgrundwasserbeprobung die Bestimmung der Parameter Eh, pH, elektrische Leitfähigkeit und Temperatur vor Ort sowie die Analyse der LCKW, Hauptkationen und -anionen. Eine ausführliche Beschreibung des Monitorings sowie deren Ergebnisse wird von Ebert et al. (eingereicht) in diesem Heft gegeben.

Das Monitoring zeigte für das Schwammeisensegment (Abbildung 3.1, Tabelle 3.1) nach einer anfänglich geringeren Abbauleistung (90-95 %) ab Januar 2002 eine stabile LCKW-Abbauleistung von 99-100 %. Für das Segment mit der Mischung aus Kies und Graugusseisengranulat (Abbildung 3.1, Tabelle 3.1) wurde in den ersten 6 Monaten der Anwendung eine hohe Abbauleistung von bis zu 100 % beobachtet, im Folgenden stellte sich ein

schlechteres aber relativ stabiles Abbauniveau zwischen 75-90 % ein. Mit dem konventionellen Monitoringprogramm konnte nicht geklärt werden, ob Reaktivitätseinbußen oder hydraulische Faktoren für die erhöhten Abstromkonzentrationen hinter diesem Segment verantwortlich sind.

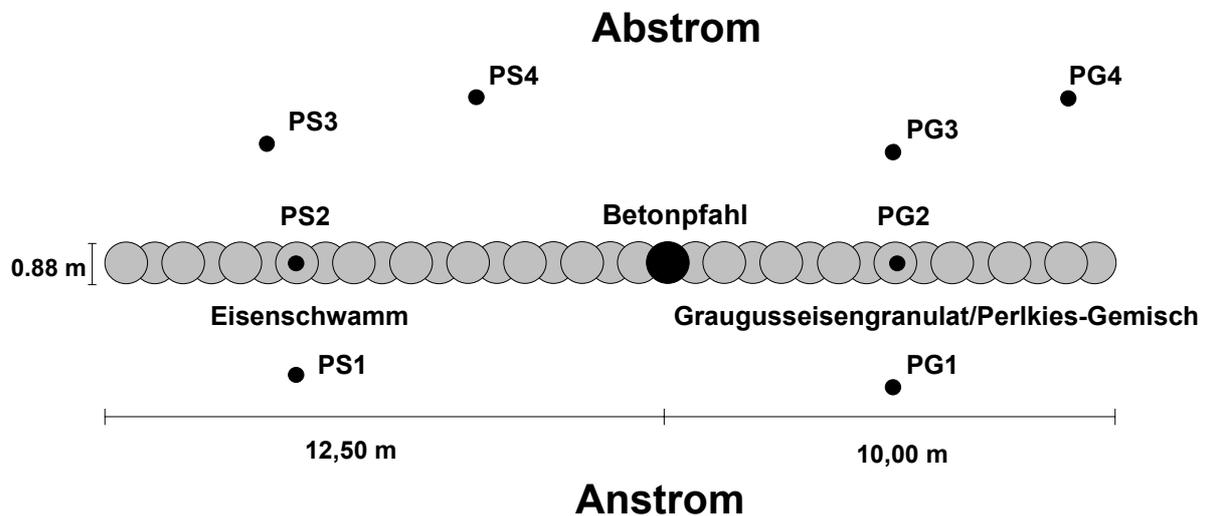


Abbildung 3.1: Schematische Aufsicht auf die Reaktionswand Rheine mit Beobachtungspegeln.

Die bisherigen Arbeiten am „Funnel & Gate“-System Tübingen umfassten das Standardmonitoringprogramm (I.M.E.S., 2002), hydrochemische Untersuchungen dargestellt in Purkhold (2001) sowie hydraulische und numerische Untersuchungen zur Durchlässigkeit der Gates (Juhasz, 2001). An Gate 1 (Abbildung 3.2) wurden ein halbes Jahr nach der Installation erhöhte LCKW-Konzentrationen im Abstrom nachgewiesen, dabei waren in der Regel die gemessenen TCE-Konzentrationen im Abstrom höher als im Zustrom. Mit der Erhöhung der LCKW-Konzentrationen zeigten auch die anorganischen Leitparameter (pH, elektr. Leitfähigkeit) im Abstrom von Gate 1 keinen Einfluss einer Eisenkorrosion mehr an. Dagegen konnten innerhalb des Gates keine LCKW nachgewiesen werden und auch der Grundwasserchemismus zeigte die charakteristische Änderung verursacht durch den Fe⁰-Kontakt an. Im Anstrombereich von Gate 1 liegt die höchste LCKW-Belastung mit 30-40 µg·l⁻¹ vor (Tabelle 3.1). Die Wasserzusammensetzung im Abstrom von Gate 1 könnte teilweise durch eine Mischung der Wässer aus Anstrom und reaktiver Zone erklärt werden (Purkhold, 2001). Die Mischungsrechnungen zeigen für Hydrogencarbonat, Nitrat, Sulfat, Magnesium und Calcium, dass das im Abstrom beprobte Wasser aus einer Mischung von 80 % Anstromwasser und 20 % Wasser aus der reaktiven Zone resultieren könnte. Lediglich die Chlorid- und Natriumbilanz weicht von diesen Mischungsrechnungen ab, wobei die Ursache hierfür noch nicht geklärt werden konnte. Bei der numerischen Auswertung von Pumpversuchsdaten (Juhasz, 2001) zeigte sich, dass die Modell-Anpassung an die im Gate 1 gemessene Absenkung nur unter der Annahme gering durchlässiger Zonen in den Übergangsbereichen zwischen AQUI-

fer/Kiesschüttung im Anstrom ($6 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$), Kiesschüttung/Eisen ($10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) sowie im Abstrom zwischen Kiesschüttung/Aquifer ($2 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) erfolgen konnte.

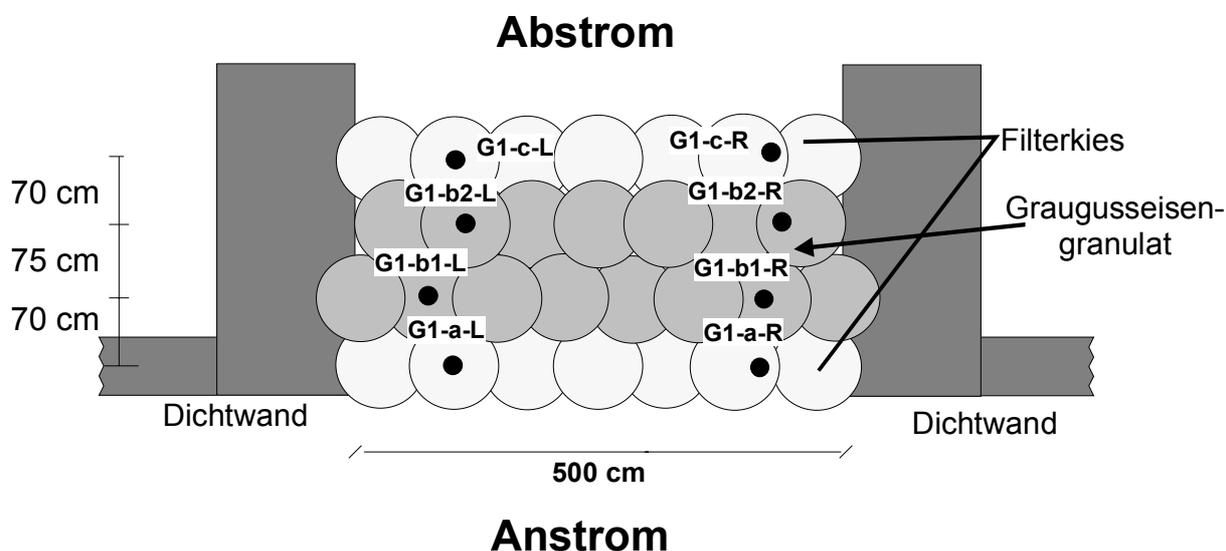


Abbildung 3.2: Schematische Aufsicht auf das Gate 1 am Standort Tübingen mit Beobachtungspegeln.

3.4.3 Feldversuche

An beiden Standorten wurde ein „forced-gradient“ Tracerversuch durchgeführt, wobei das Grundwasser kontinuierlich in einer Messstelle abgepumpt wurde. Dieses Verfahren mit konvergenter Strömung ermöglicht neben der Verkürzung der Versuchslaufzeit, der Reduzierung der Schwankung des Gradienten, auch eine sichere Wiederfindung der eingegebenen Substanzen.

In der Pilotanlage Rheine erfolgte der Tracertest in der Wandhälfte mit dem Gemisch aus Perlkies/Graugusseisengranulat, um die Ursachen der erhöhten Konzentrationen im Abstrom zu ermitteln. Nachdem sich 24 Stunden nach Pumpbeginn ein quasi-stationärer Strömungszustand ausgebildet hatte, fand die Eingabe der Tracer (Tabelle 3.2), gelöst in 280 Liter Standortwasser, über einen Zeitraum von drei Stunden in den Anstrompegel (PG1) statt. Während der Tracerzugabe und zwei Stunden darüber hinaus wurde mit Hilfe einer Tauchpumpe (MP1) eine Zirkulation im Eingabebrunnen erzeugt, um eine gleichmäßige Verteilung der Tracer über die gesamte Aquifermächtigkeit zu erreichen. Die Überwachung des Tracerdurchgangs im Pumpbrunnen erfolgte mit Hilfe einer Online-Leitfähigkeitsaufzeichnung. Die Probenahme im Beobachtungspegel in der Reaktionswand (PG2) begann 48 Stunden und im Pumpbrunnen 68 Stunden nach der Tracereingabe. In der Reaktionswand wurden drei Tiefenstufen (4, 5, 6 m unter Flur) nacheinander mit Hilfe einer Minitauchpumpe beprobt. Pro Tiefenstufe wurden 1-2 Liter Wasser gefördert. Die Wasseruntersuchung erfolgte in beiden

Beobachtungspegeln (PG2 und PG3) 3-mal täglich mit der Bestimmung des pH-Wertes und der Leitfähigkeit sowie mit der Entnahme von Proben zur Bestimmung von Kationen-, Anionen- und TIC- Konzentrationen. Einmal täglich wurde eine 3-fach-Probe zur LCKW Bestimmung entnommen. Die Proben zur Kationen-, Anionen- und TIC-Analyse wurden gefiltert (0,2 µm), die Kationenproben zur Konservierung mit HNO₃ sp. angesäuert.

Am Standort Tübingen erfolgte der Tracerversuch aufgrund der widersprüchlichen Monitoringergebnisse am Gate 1. Die Versuchsdurchführung war der am Standort Rheine angepasst, um vergleichbare Versuchsbedingungen zu erreichen. Auch hier wurde der Gradient 24 Stunden vor der Tracereingabe im Abstrompegel (G1-c-L) angelegt, bis eine quasi-stationäre Absenkung erreicht war. Die Tracer, gelöst in 500 Litern Standortwasser, wurden über 5 Stunden in der Anstrommeßstelle der linken Transekte (G1-a-L) im Kiesfilter über ein zirkulierendes System eingegeben (Zirkulationsdauer 6 Stunden). Die Aufzeichnung der Tracerdurchgänge im Pumpbrunnen begann 25 Stunden nach der Eingabe und in den Messstellen in der Eisenzone nach 3 Stunden, hier mit Hilfe eines Multilevelprobenahmesystems (Ptak et al., 2000) in drei Tiefenstufen (5, 7, 9 m unter Flur) (3 Probenahmen täglich, Messung von Leitfähigkeit, pH-Wert, Alkalität, Anionen und Kationen).

Tabelle 3.2: Kennwerte der Feldtracerversuche in Rheine und Tübingen.

	Rheine	Tübingen
Versuchslaufzeit	28 Tage	19 Tage
Eingabebrunnen	Anstrompegel (PG1)	Anstrompegel Kiesfüllung (G1AL)
Pumpbrunnen	Abstrompegel (PG3)	Abstrompegel Kiesfüllung (G1CL)
Beobachtungspegel und Tiefenhorizonte	in der Reaktionswand (PG2, 4,5,6 m unter Flur), PG3	in der reaktiven Füllung (G1B1L, G1B2L, 5, 7, 9 m unter Flur), G1CL
Tracermengen	1 kg NaNO ₃ , 1kg LiBr	1 kg NaNO ₃ , 1kg LiBr
mittlere Pumprate	1,63 l·min ⁻¹ (± 0,58)	6,7 l·min ⁻¹ (±0,72)
mittlerer hydraulischer Gradient	0,0575 (PG1-PG3) 0,0054 (PG1-PG2) 0,093 (PG2-PG3)	0,03-0,05 (G1AL-G1CL)
Absenkungsbeträge	PG3~31 cm, PG2~7 cm, PG1~5 cm	G1CL~12 cm, G1AL~8 cm, G1B1L~11 cm, G1B2L~11,5 cm

3.5 Ergebnisse

3.5.1 Natürliche reaktive Tracer

Die Auswertung der Datensätze der 11 Säulenversuche zur Dimensionierung von Fe^0 -Reaktionswänden zeigt, dass ein Zusammenhang zwischen dem LCKW-Abbaugrad und der Änderung der Grundwasserzusammensetzung besteht. Die Abnahme des relativen TIC-Gehaltes entlang der Fließstrecke in den Säulenversuchen um 80-90 % korreliert dabei mit einem LCKW-Abbau bis zu 50 % (Abbildung 3.3). Für die unterschiedlichen Säulenversuche konnten mit einer exponentiellen Approximation für das Verhältnis zwischen den relativen TIC- und LCKW-Konzentrationen Korrelationskoeffizienten von 0,6 - 0,85 bestimmt werden.

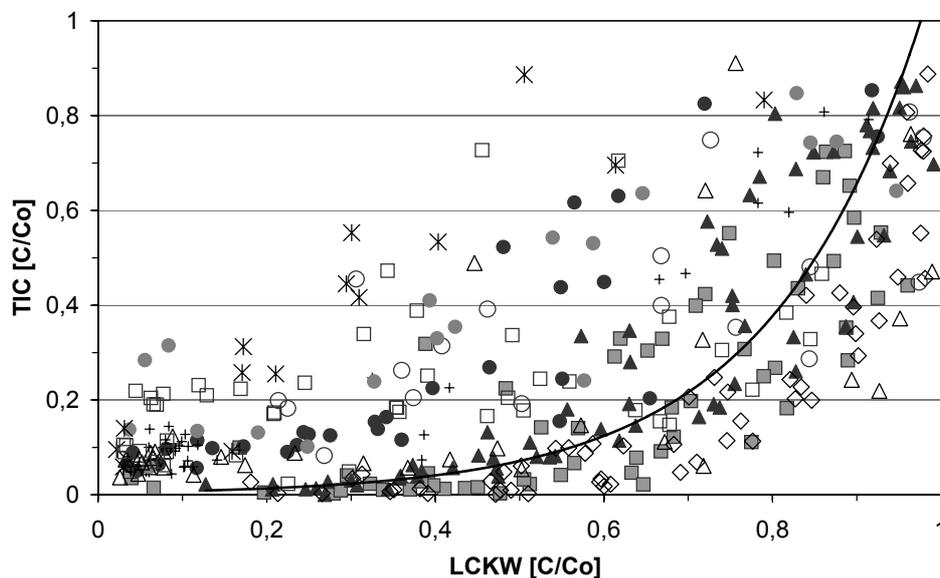


Abbildung 3.3: Relative TIC-Konzentrationen gegen relative LCKW-Konzentrationen (Redoxequivalente) entlang der Fließstrecke in verschiedenen Säulenversuchen, gekennzeichnet durch unterschiedliche Symbole (mit C_0 als Zulaufkonzentration und C als Konzentration am jeweiligen Beprobungspunkt entlang der Fließstrecke). Korrelationskoeffizient für einen Säulenversuch mit $R^2=0,77$ (exponentielle Anpassung).

Eine Abhängigkeit besteht auch zwischen dem LCKW-Abbaugrad und der Abnahme der relativen Konzentrationen von Nitrat, Chromat und Phosphat (Abbildung 3.4), deren Reduktion bzw. Festlegung ebenfalls von der Eisenreaktivität abhängig sein sollte. Der vollständige Rückgang der relativen Nitrat- sowie der Chromatkonzentrationen entlang der Fließstrecke in den Säulenversuchen korrespondiert dabei mit einem LCKW-Abbau von 20-30 % bzw. von 50 %. Dagegen korreliert die Abnahme der relativen Phosphat-Gehalte unterhalb von 0,3 nahezu linear mit einer LCKW-Abnahme von 80 % auf unter 10 %. Der Zusammenhang zwischen dem LCKW-Abbaugrad und der Änderung der pH-Werte ist dagegen nicht eindeutig (Abbildung 3.5). In den verschiedenen Säulenversuchen konnte sowohl ein pH-Anstieg von

bis zu 4 Einheiten, als auch eine pH-Absenkung von bis zu 1,5 Einheiten oder auch keine pH-Wert Änderung mit zunehmendem LCKW-Abbau beobachtet werden.

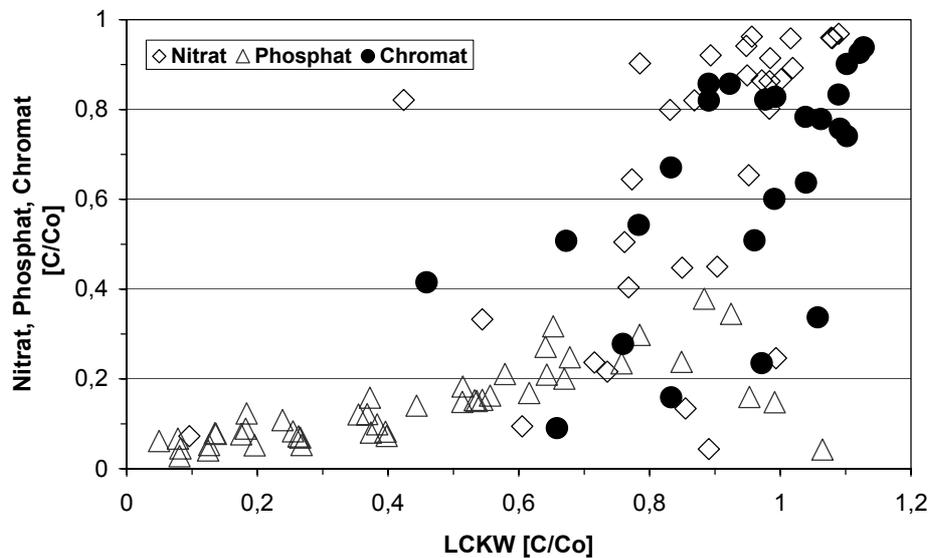


Abbildung 3.4: Relative Nitrat-, Phosphat- und Chromat-Konzentrationen gegen relative LCKW-Konzentrationen (Redoxäquivalente) entlang der Fließstrecke in verschiedenen Säulenversuchen (mit C_0 als Zulaufkonzentration und C als Konzentration am jeweiligen Beprobungspunkt entlang der Fließstrecke).

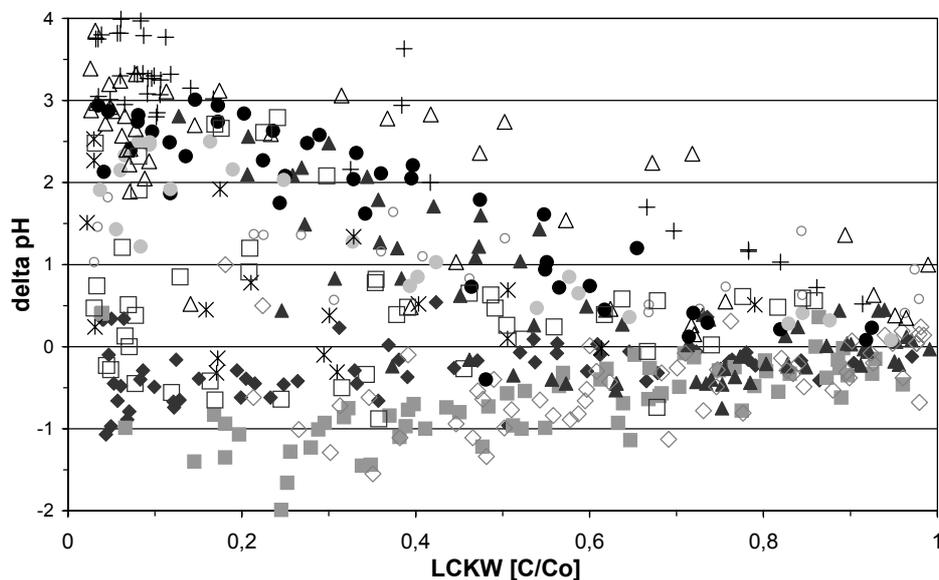


Abbildung 3.5: Delta pH gegen relative LCKW-Konzentrationen (Redoxäquivalente) entlang der Fließstrecke in verschiedenen Säulenversuchen, gekennzeichnet durch unterschiedliche Symbole (mit delta pH als Differenz zwischen pH-Werten entlang der Fließstrecke und Zulauf pH).

3.5.2 Reaktive Tracer im Laborversuch

In der Abbildung 3.6 und Abbildung 3.7 sind die Durchbruchkurven von Bromid, Lithium, Natrium und Nitrat aus den Säulenversuchen mit dem Kies/Eisen-Gemisch (Standort Rheine) dargestellt. Die Anpassung der Modellkurven an die Bromiddurchgangskurven erfolgte mit einem eindimensionalen analytischen Transportmodell, mit einer effektiven Porosität von 0,38 (Anstrom) und 0,41 (Referenzsystem) sowie Dispersivitäten von 0,3 cm und 0,6 cm. Lithium und Natrium wurden gegenüber Bromid um den Faktor 1,1 retardiert. Die Verzögerung des Lithium- und Natriumdurchgangs lässt sich auf Kationenaustauschprozesse zurückführen, was durch einen zeitlich kurzen Anstieg der Calciumkonzentrationen von durchschnittlich 0,1 auf 0,3 $mmol \cdot l^{-1}$ und der Magnesiumkonzentrationen von 0,2 auf 0,5 $mmol \cdot l^{-1}$ vor dem Lithium- und Natrium-Anstieg angezeigt wird (Daten nicht dargestellt). Ein geringer temporärer Anstieg der Chloridkonzentrationen von 1,9 $mmol \cdot l^{-1}$ auf 2,1 $mmol \cdot l^{-1}$ vor dem Bromid-Anstieg weist auf Anionenaustauschprozesse hin. Der Austausch von Bromid gegen Chlorid war aber vernachlässigbar klein, so dass in diesem Experiment Bromid als konservativer Tracer angesehen werden konnte.

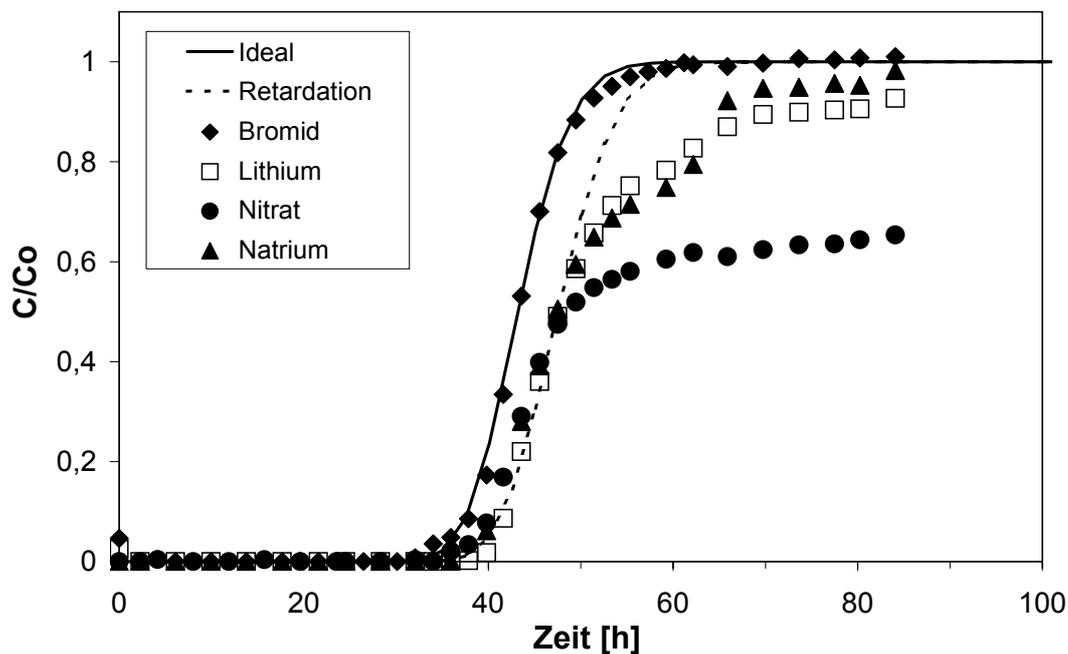


Abbildung 3.6: Bromid-, Lithium-, Natrium- und Nitrat-Durchgangskurven im Säulenversuch mit Kies/Eisengranulat Gemisch (Anstrom). Die Bromid-Durchgangskurve wurde mit einem 1-D analytischen Transportmodell angepasst, mit $n_e=0,38$ und einer Dispersivität von 0,6 cm. Die Li- und Na-Durchbruchskurven sind gegenüber Bromid retardiert mit $R = 1,1$.

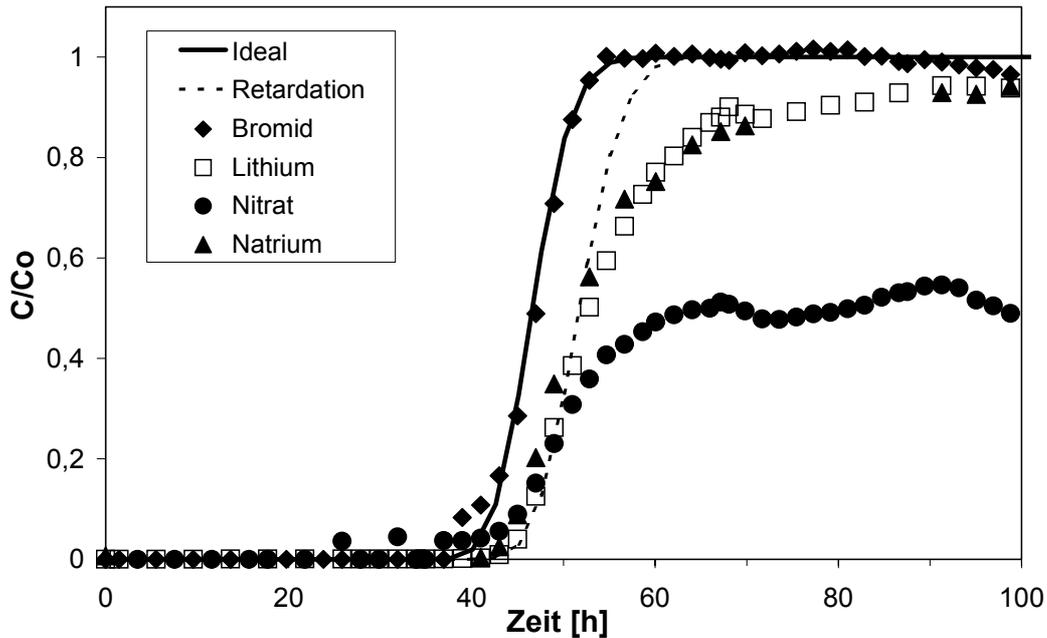


Abbildung 3.7: Bromid-, Lithium-, Natrium- und Nitrat-Durchgangskurven im Säulenversuch des Referenzsystems (Kies/Eisengranulat Gemisch). Die Bromid-Durchgangskurve wurde mit einem 1-D analytischen Transportmodell angepasst, mit $n_e=0,41$ und einer Dispersivität von $0,3 \text{ cm}$. Die Li- und Na-Durchbruchskurven sind gegenüber Bromid retardiert mit $R = 1,1$.

Vor dem Tracerversuch wurde eine PCE-Abbauratenkonstante pseudo 1.Ordnung ($k_{PCE,obs}$) von $3 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ für den Säulenversuch mit dem Kies/Eisen-Gemisch aus dem Anstrombereich der Reaktionswand (GGV) und im Referenzsystem (GGF) ein $k_{PCE,obs}$ von $6 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ bestimmt. Die 2-fach höhere Ratenkonstante im Referenzsystem korreliert mit einer um 10-15% höheren Nitratreduktion während des Tracerversuchs. So erreichte die Abstrom-Nitratkonzentration im Referenzsystem bis zu 55% und im Säulenversuch mit dem gealterten Material bis zu 65% der Eingabekonzentration. Nach Beendigung des Tracerexperimentes wurden in beiden Säulenversuchen 3-fach kleinere Abbauraten beobachtet (Tabelle 3.3), was auf eine passivierende Wirkung des Nitrats zurückgeführt werden kann. Beim Säulenversuch mit Eisenschwamm aus der Reaktionswand (ESV) sowie im zugehörigen Referenzversuch (ESF) konnte innerhalb der Versuchslaufzeit kein Nitratdurchbruch beobachtet werden. Der höhere Nitratumsatz korreliert auch hier mit den im Vergleich zu den anderen Säulenversuchen insgesamt höheren PCE-Abbauratenkonstanten. Die Nitratreduktion führte in den Versuchen mit Eisenschwamm ebenfalls zu einer Verlangsamung des PCE-Abbaus, aufgrund der insgesamt höheren Reaktivität innerhalb dieser Systeme war die Auswirkung aber wesentlich schwächer ausgeprägt. So verkleinerten sich die Ratenkonstanten pseudo 1. Ordnung nur um $1 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ (ESF) bzw. $3 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ (ESV) auf $6 \cdot 10^{-4}$ bzw. $5 \cdot 10^{-4}$ (Tabelle 3.3).

Tabelle 3.3: PCE-Abbauratenkonstanten pseudo-1.Ordnung ($k_{PCE_{obs}}$) vor und nach dem Tracerversuch und Massenbilanz der Tracerdurchgänge. Die NH₄⁺-Wiederfindung im Verhältnis zum Nitratverlust ergibt den Anteil der abiotischen Nitratreduktion am Verlust und im Verhältnis zur Nitrateingabe ein Maß der Reaktivität.

	PCE k_{obs} [·10 ⁻⁴ min ⁻¹]		Σ NO ₃ ⁻ - Eingabe [mmol]	Σ NO ₃ ⁻ - Abstrom [mmol]	Σ NH ₄ ⁺ - Auslauf [mmol]	NO ₃ ⁻ - Verlust [%]	Anteil [%] NH ₄ ⁺ an	
	Beginn	Ende					NO3-- Verlust	NO3-- Input
GGF	6	2	98	62	23	37	64	24
GGV	3	1	130	92	28	29	74	21
ESF	7	6	250	0	184	100	74	74
ESV	8	5	195	0	140	100	72	72

Die Massenbilanz der Tracerversuche zeigt, dass zwischen 64 % und 74 % des Nitratverlustes auf die abiotische Reduktion an Fe⁰ zurückzuführen ist. Die Bilanzlücke kann mit einer mikrobiell katalysierten Nitratreduktion zu N₂O bzw. N₂ mit H₂ als Elektronendonator erklärt werden (Till et al., 1998). Bezogen auf die Nitrateingabe kann der Ammoniumaustrag (24 % in GGF, 21 % in GGV, 74 % in ESF und 72 % in ESV) als Maß für die Reaktivität genutzt werden. Der enge Zusammenhang von LHKW-Abbauraten und abiotischen Nitratreduktionskapazitäten bzw. -raten wird deutlich in einer Gegenüberstellung der Ratenkonstanten pseudo 1. Ordnung für beide Reaktionen (Abbildung 3.8). Auch wenn die derzeitige Datenlage noch nicht ausreicht, die bestehende Korrelation hinreichend zu verifizieren (linear o. exponentiell) oder zu quantifizieren bzw. einem funktionalen Zusammenhang zuzuordnen, wird doch deutlich, dass eine gemeinsame positive Abhängigkeit der Nitrat- sowie LCKW-Reduktion von der Reaktivität des Eisens besteht.

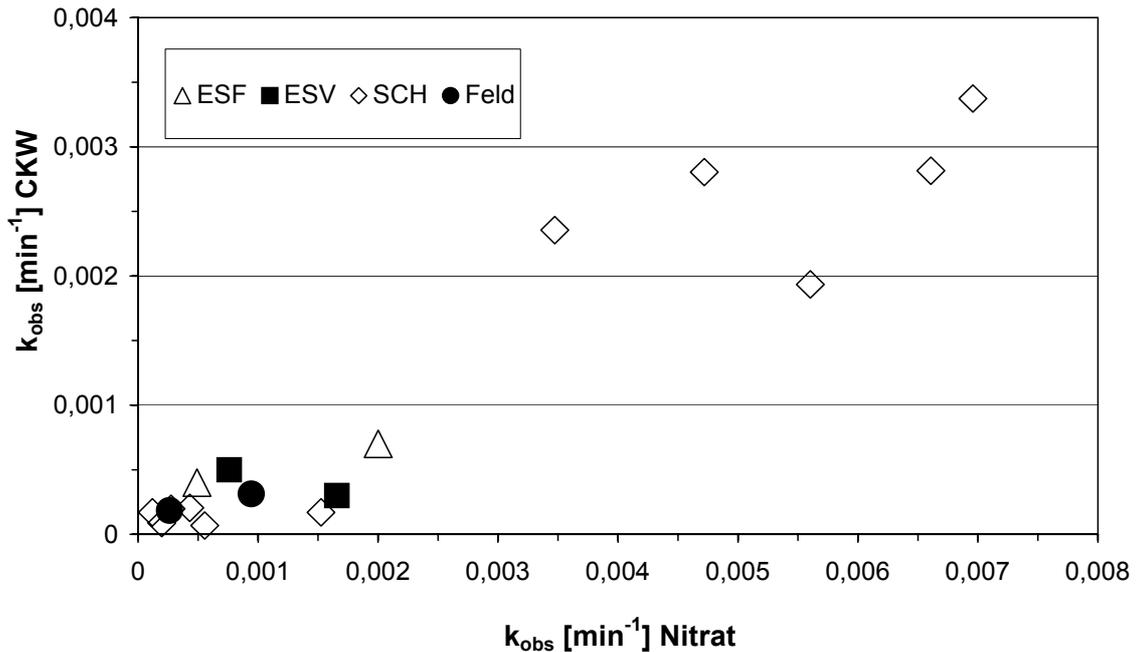


Abbildung 3.8: Abbauratenkonstanten (k_{obs}) pseudo-1.Ordnung für Nitrat gegen Abbauratenkonstanten (k_{obs}) pseudo-1.Ordnung für die Summe LCKW in den Säulenversuchen mit Eisenschwamm (ESF, ESV), PCE im Feldversuch Rheine (Feld) sowie TCE im Säulenversuch (SCH) (Daten aus Schlicker et al., 2000).

3.5.3 Feldanwendungen

Die Tracerdurchgangskurven von Lithium, Bromid, Nitrat und Ammonium im Beobachtungspiegel innerhalb der Reaktionswand Rheine zeigten keine wesentliche Anionen- oder Kationen-Retardation (Daten nicht dargestellt). Eine erste vereinfachte Auswertung mit homogenen Randbedingungen der Durchgangskurven von Bromid und Lithium, ergibt eine Aufenthaltszeit von rund einem Tag innerhalb der reaktiven Füllung bis zum Beobachtungspiegel PG2. Die abiotische Reduktion des Nitrats war durch einen Anstieg der Ammoniumkonzentrationen gekennzeichnet. Die Höhe des Nitratsatzes lässt sich aus der Differenz zwischen dem Bromid- und Nitrat-Durchgang und unter Berücksichtigung der molaren Eingabemengen berechnen. Bis zum Beobachtungspiegel in der Mitte der Reaktionswand kann so ein Nitratverlust von 30 bis 35 % bestimmt werden. Der Vergleich der Massendurchgänge von Bromid und $\Sigma(\text{Nitrat} + \text{Ammonium})$ zeigt, dass Nitrat, wie in den Säulenversuchen, hauptsächlich abiotisch an den Fe⁰-Oberflächen reduziert wurde. Die entstandene Ammoniummenge von 0,4-0,8 mmol·l⁻¹ ergibt im Mittel eine Nitratreduktion von 0,5 mmol·l⁻¹ während einer Aufenthaltszeit von rund einem Tag im vorderen Abschnitt der Reaktionswand bis PG2. Im Abstrom der Reaktionswand (PG3) zeigte sich eine deutliche Retardation der Kationen gegenüber den Anionen (Abbildung 3.9). Die Retardation kann auf Austausch- bzw. Sorptionsprozesse im nachgeschalteten Aquifer zurückgeführt werden, da hier ein Kationenaustausch aufgrund des erhöhten pH-Wertes begünstigt wird. Aus den Durchgangskurven

im Pumpbrunnen kann ein Nitratverlust von rund 55 % gegenüber Bromid bestimmt werden. Der Vergleich der Massendurchgänge von Bromid und $\Sigma(\text{Nitrat} + \text{Ammonium})$ zeigt auch hier, dass Nitrat hauptsächlich abiotisch reduziert wurde. Im Vergleich zum Tracerdurchgang im vorderen Abschnitt ergibt sich für den hinteren Bereich der Reaktionswand kein auffallend höherer Nitratumsatz, was auf eine nicht stärker erhöhte Reaktivität schließen lässt.

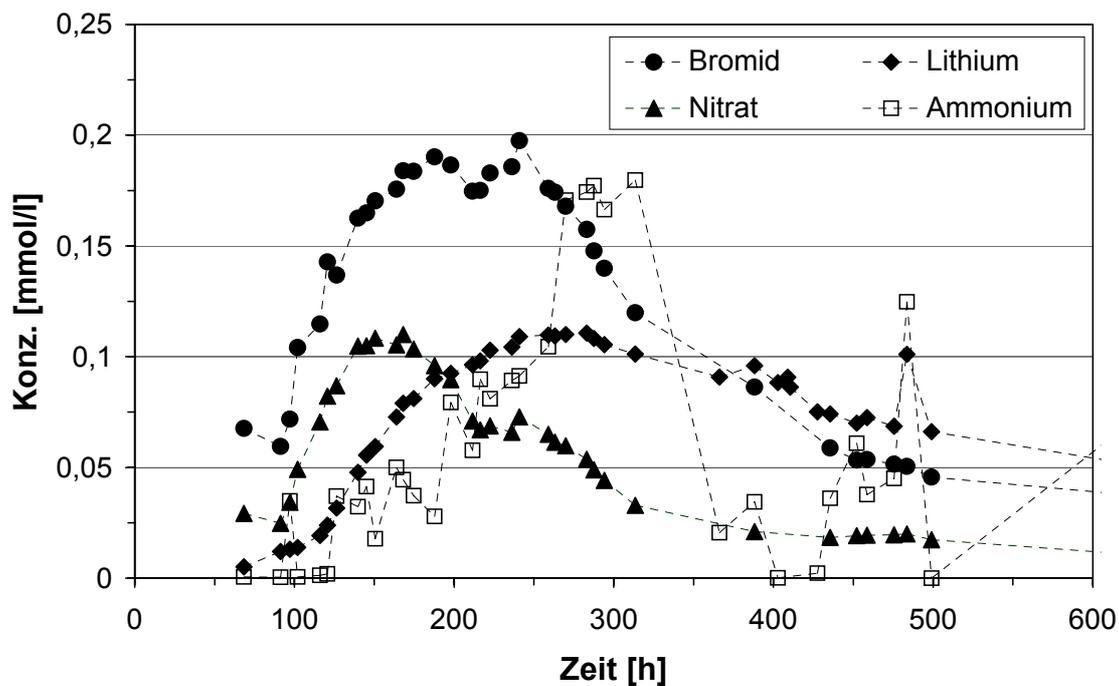


Abbildung 3.9: Bromid-, Lithium-, Nitrat-, Ammonium-Durchgangskurven im Pumpbrunnen (Reaktionswand Rheine).

Am Standort Tübingen zeigen die Durchgangskurven von Bromid und Nitrat im ersten Beobachtungspegel innerhalb der Eisenzone (G1-b1-L) sowie im Pumpbrunnen (G1-c-L) während des Versuches am Gate 1 (Abbildung 3.10), dass der Haupttracerdurchgang in der G1-c-L-Meßstelle zum Zeitpunkt der ersten Probenahme nach 25 Stunden schon erfolgt war, bevor der Tracer in G1-b1-L nachgewiesen werden konnte. Im Pumpbrunnen konnten daher die Durchgangskurven nur unvollständig aufgezeichnet werden. Dieses schränkt zwar prinzipiell die Aussagemöglichkeiten ein, zeigt aber deutlich, dass ein präferentieller Fließpfad von der Eingabemesstelle (G1-a-L) zum Pumpbrunnen mit einer minimalen Abstandsgeschwindigkeit von $2 \text{ m} \cdot \text{d}^{-1}$ unter den Versuchsbedingungen mit erhöhtem Gradienten bestand. Der Nachweis von Ammonium mit einer mittleren Konzentration von $0,05 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ im Pumpbrunnen (Daten nicht dargestellt) lässt auf einen Kontakt des Grundwassers zu Fe^0 auf diesem Strömungspfad schließen. Eine Abschätzung der Fe^0 -Reaktivität ist aber aufgrund der unvollständigen Durchgangskurven nicht möglich.

Die Auswertung der Tracerdurchgangskurven in den Messstellen G1-b1-L (Abbildung 3.10) und G1-b2-L (Abbildung 3.11) zeigt, dass ein weiterer Fließpfad im Gate entlang der

Beobachtungstransecte verlief. In der Messstelle G1-b1-L wurde für die Tiefenstufen von 7 und 9 m ein Nitratverlust gegenüber Bromid von 40-50 % ermittelt. In der Messstelle G1-b2-L wurde Nitrat in keiner der drei Tiefenstufen gefunden. Der Nachweis erhöhter Ammoniumkonzentrationen (5 m: $\sim 0,09 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, 7 m: $\sim 0,16 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, 9 m: $\sim 0,19 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$) zeigt, dass das Nitrat vollständig reduziert wurde, und somit eine deutliche Reaktivität in der Eisenzone vorliegt.

Die Durchgangskurven weisen darüber hinaus auf ein heterogenes Strömungsfeld innerhalb des Gates hin. So konnten Lithium, Bromid und Nitrat in der Messstelle G1-b1-L in 5 m Tiefe nicht nachgewiesen werden und in der Messstelle G1-b2-L variierten die Ankunftszeiten von Bromid und Lithium sowie der Verlauf der Durchgangskurven mit den Tiefenstufen. In 5 und 7 m Tiefe wurde ein Anstieg der Bromidkonzentrationen nach etwa 100 Stunden beobachtet, in der Tiefenstufe von 9 m erfolgte der Bromid-Anstieg dann erst nach ca. 180 Stunden. Innerhalb der Versuchslaufzeit konnte kein Abfallen der Bromid- und Lithiumkonzentrationen in 7 m Tiefe und in 9 m Tiefe gerade der Anstieg beobachtet werden. Aus den Bromiddurchgängen ergibt sich eine mittlere Abstandsgeschwindigkeit (50 % des Massendurchganges) von $0,19 \text{ m}\cdot\text{d}^{-1}$ bis zur Messstelle G1-b2-L sowie $0,3 \text{ m}\cdot\text{d}^{-1}$ bis zur Messstelle G1-b1-L.

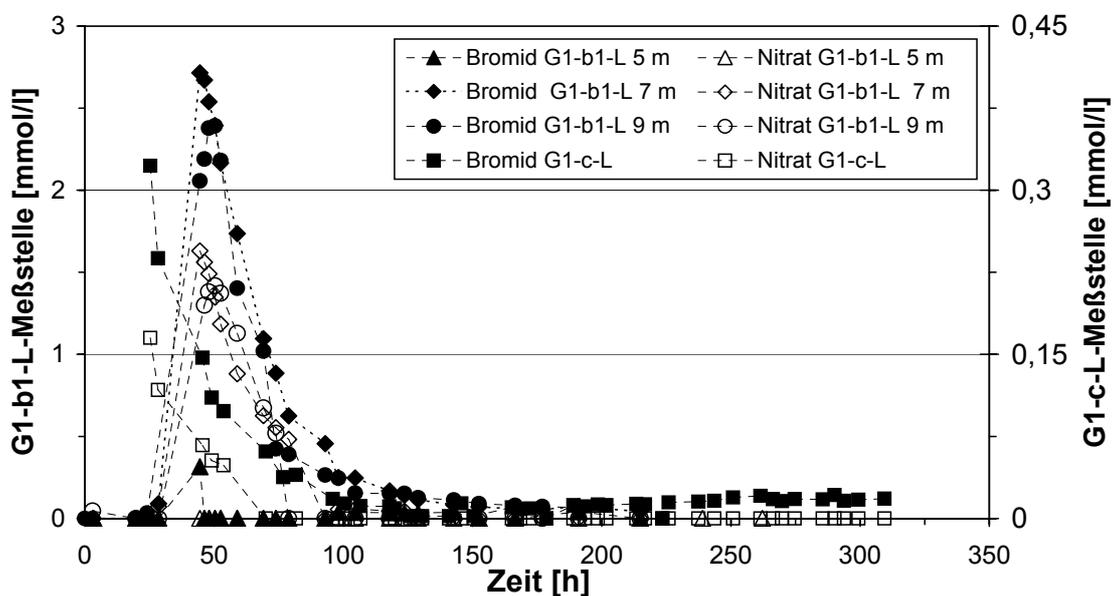


Abbildung 3.10: Bromid- und Nitrat-Durchgangskurven in der G1-b1-L-Meßstelle (5, 7, 9 m Tiefe) und in der G1-c-L-Meßstelle (Pumpbrunnen) (Gate 1 Tübingen).

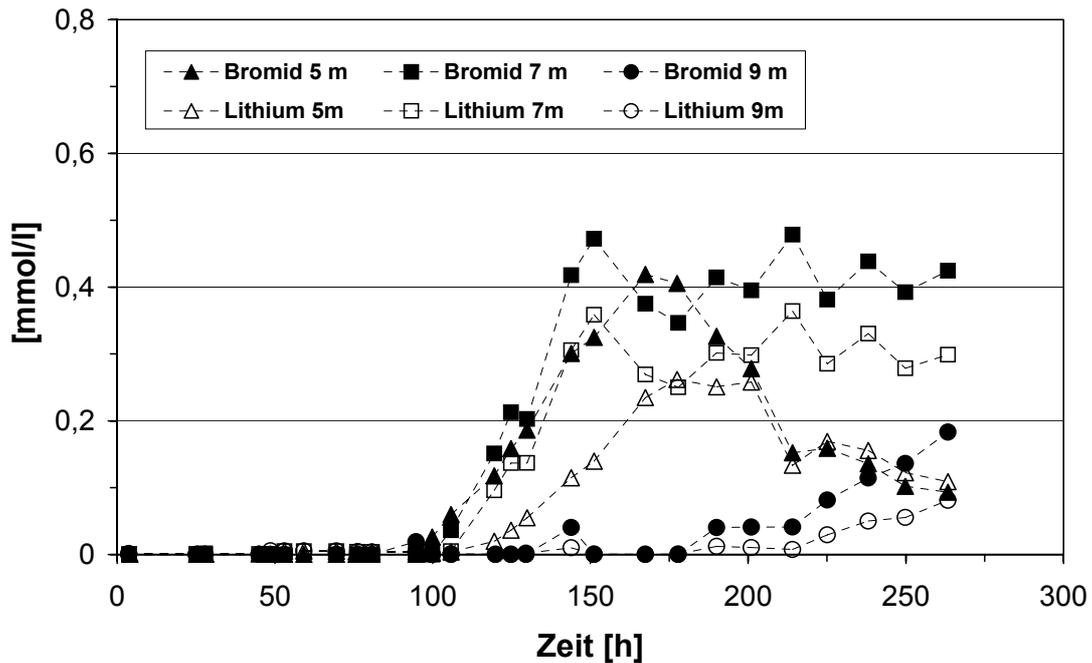


Abbildung 3.11: Bromid- und Lithium-Durchgangskurven in der G1-b2-L-Meßstelle (5, 7, 9 m Tiefe) (Gate 1 Tübingen).

3.6 Diskussion und Schlussfolgerungen

Die Auswertung der Labor- und Feldversuche zeigt, dass neben den konventionellen Monitoringmethoden der Einsatz reaktiver Tracer wertvolle Informationen zur Leistungsfähigkeit von Fe^0 -Reaktionswandsystemen bzw. zur Problemidentifikation gibt. Als natürliche Tracer sind dabei TIC, Nitrat, Phosphat, Chromat und pH untersucht worden. Eine Korrelation zwischen der Abnahme der relativen Konzentrationen (C/C_0) natürlicher Tracer und dem LCKW-Abbaugrad entlang der Fließstrecke in Säulenversuchen konnte für TIC, Nitrat, Phosphat und Chromat aufgezeigt werden. Die Deutung der pH-Wert-Erhöhung im Abstrom einer Fe^0 -Reaktionswand als Reaktivitätsanzeiger (Kjeldsen et al., 2002) ist dagegen nur unter Einschränkungen möglich, da ein hoher LCKW-Umsatz nicht unbedingt durch einen pH-Anstieg charakterisiert ist und umgekehrt ein pH-Anstieg z.B. auch durch eine mikrobielle Sulfat-Reduktion erfolgen kann. Die Abnahme der TIC-Konzentrationen in Fe^0 -Reaktionsräumen ist nicht allein abhängig von der Erhöhung des pH-Wertes. In Verbindung mit einem hohen LCKW-Umsatz kommt es zur vermehrten Bildung von $Fe(II)$, was bei einer entsprechend verstärkten Fällung von $Fe(II)$ -(Hydr)oxiden sogar zu einer pH-Absenkung führen kann, gleichzeitig aber auch zur Übersättigung und Präzipitation von $Fe(II)$ -Carbonatphasen führt. In solchen Systemen kann dann bei gleichbleibenden oder sinkenden pH-Werten dennoch eine Abnahme der TIC-Konzentrationen beobachtet werden. Da die Präzipitation von Carbonatphasen, ebenso wie die LCKW-Reduktion, in jedem Fall nur erfolgt, wenn die Reaktivität

der Fe⁰-Oberflächen gegeben ist, kann umgekehrt eine Erhöhung der TIC-Konzentrationen im Abstrom einer Fe⁰-Reaktionswand im Verhältnis zur Anstromkonzentration als Anzeiger einer Reaktivitätsverringerung interpretiert werden. Über die Zeit ansteigende TIC-Konzentrationen im Abstrom sollten deshalb immer ein Anlass sein, die Monitoringintervalle zeitlich zu verkürzen, da ein Durchbrechen der Schadstoffe zu erwarten ist. Als zusätzlich dotierter Tracer eignet sich TIC wahrscheinlich nicht, da durch stark erhöhte Hydrogencarbonat-Eingaben die Fe⁰-Reaktivität kurzzeitig gesteigert wird, was auf die Dissoziation von HCO₃⁻ und die damit verbundene Freisetzung von H⁺ zurück zu führen ist (Klausen et al., 2003), langfristig aber mit irreversiblen Carbonatpräzipitationen und einer damit einhergehenden Passivierung zu rechnen ist. Da die Ausprägung dieser Prozesse von der Reaktivität des Fe⁰ abhängig ist, sollte eine Auswertung und die Interpretation von TIC-Durchgangskurven ausgesprochen schwierig sein.

Wenn Phosphat oder auch Chromat im Grundwasser enthalten ist, können diese ebenfalls als Reaktivitätsanzeiger genutzt werden, da auch die Präzipitation von Fe-Phosphatphasen oder die Reduktion von Chromat mit anschließender Festlegung von Cr(III) nur erfolgt, wenn die Reaktivität des Eisens gegeben ist. Als zusätzlich dotierte Tracer sollten beide in der Feldanwendung nicht eingesetzt werden, da sie irreversible und inhibierende Deckschichten ausbilden (Schlicker et al., 2000) und Chromat zudem toxisch, mutagen und kanzerogen wirkt.

In den durchgeführten Säulenversuchen („Rheine“) mit Nitrat als reaktivem und Bromid als konservativem Tracer zeigte sich, dass eine positive Abhängigkeit zwischen der Reaktivität des Eisens und der Nitratreduktion sowie ein enger Zusammenhang zwischen den LCKW-Abbauraten und den Nitratreduktionsraten besteht. Dies deckt sich mit den Untersuchungen von Schlicker et al. (2000), nach denen Nitrat mit TCE um reaktive Plätze bei der Reduktion am Eisen konkurriert. Dabei zeigte sich, dass in Bereichen, in denen die Reduktion des anorganischen Oxidationsmittels inhibiert war, auch kein TCE-Abbau beobachtet werden konnte. Ansteigende Nitratkonzentrationen im Abstrom einer Reaktionswand können damit sicher als Indikator einer nachlassenden Reaktivität genutzt werden. Eine dauerhafte Verminderung der Fe⁰-Reaktivität durch den kurzzeitigen Einsatz von Nitrat als zusätzlich dotierter reaktiver Tracer ist nicht anzunehmen, da die abiotische Nitratreduktion zwar zur Bildung von inhibierenden Fe(III)-Mineralphasen führt (Gillham et al., 2002), Schlicker et al. (2000) aber aufzeigen konnten, dass dieser Prozess bei einer kurzzeitigen Eingabe hoher Nitratkonzentrationen reversibel ist und die passivierenden Fe(III)-Oxidschichten sich zu elektronenleitenden Magnetitschichten umwandeln. Bei Feldanwendungen ist eher die mikrobiologische Reduktion von Nitrat als problematisch zu bewerten, die zu einer Überbewertung der Fe⁰-Reaktivität führen kann. Zur Unterscheidung der abiotischen und biotischen Nitratreduktion kann aber die Ammonium-Bildung herangezogen werden, die nach Untersuchungen von Cheng et al.

(1997) der abiotischen Nitratreduktion zuzuordnen ist, während bei den biotischen Reduktionsprozessen hauptsächlich N₂ entsteht. In den durchgeführten Feldversuchen zeigte sich darüber hinaus, dass die mikrobielle Nitratreduktion nur einen untergeordneten Einfluss auf die Abnahme der Nitratkonzentrationen hatte.

Die ersten Feldapplikationen von Nitrat als reaktivem Tracer in Rheine und Tübingen belegen das hohe Potential dieser Methode zur Bewertung der Reaktivität von Fe⁰-Reaktionswänden. An beiden Standorten konnte mit dieser Methode der Grund für die nicht optimale Effizienz der Reaktionswand-Systeme gefunden und andere bisher vermutete Ursachen ausgeschlossen werden. Am Standort Rheine ist eine verringerte Reaktivität im Segment mit dem Gemisch aus Kies und Graugusseisengranulat als Ursache für die Erhöhung der LCKW-Abstromkonzentrationen anzunehmen. Offen bleibt allerdings die Frage, inwieweit die Fe⁰-Reaktivität innerhalb des gesamten Fe⁰/Kies-Gemisches vermindert ist, oder ob aufgrund einer heterogenen Verteilung des Eisengranulates in der Mischung mit Kies einzelne Fließpfade eine stärkere Passivierung der Fe⁰-Oberflächen aufweisen und somit Bereiche unterschiedlicher Reaktivitäten existieren. Einige Indizien wie der anfänglich fast vollständige LCKW-Abbau und die dann geringeren aber relativ konstanten Abbauraten deuten auf eine Passivierung von Bereichen mit geringerem Fe⁰-Anteil hin, die auf eine Entmischung von Fe⁰-Partikeln und Quarzkies während des Schüttungsprozesses zurückgeführt werden könnten. Eine Umströmung oder eine verminderte Permeabilität des untersuchten Reaktionswandsegmentes kann aber ausgeschlossen werden, da zum einen die Durchgangskurven eindeutig belegen, dass sich die Tracer durch die Reaktionswand bewegten. Zum anderen spiegeln die beobachteten Absenkungsbeträge die höhere Durchlässigkeit des Reaktionswandmaterials wieder, da sich ein flacherer Gradient im Anstrom zwischen PG1 und PG2 und ein steilerer im Abstrom zwischen PG2 und PG3 ausbildete.

Am Standort Tübingen zeigte der Tracerversuch, dass das Eisengranulat innerhalb des Gates eine deutliche Reaktivität aufweist. Dieser Befund bestätigt damit die vorherigen Untersuchungen (I.M.E.S., 2002; Purkhold, 2001), die innerhalb des Gates eindeutige Indikatoren für eine LCKW-Reduktion ergaben, wie z.B. geringe TIC- und Sulfat-Konzentrationen, erhöhte Wasserstoff-Gehalte und deutlich reduzierte LCKW-Konzentrationen. Die bisher als Ursache für die geringe Effizienz angenommene Permeabilitätseinbuße im Gate 1 ist nach den Ergebnissen der vorgestellten Untersuchungen aber unwahrscheinlich. Für die erhöhten LCKW-Abstromkonzentrationen sind nach den jetzigen Befunden eher präferentielle Fließpfade innerhalb des Gates verantwortlich. Damit bestätigen sich die überschlägigen Mischungsrechnungen, nach denen die Abstrom-Konzentrationen von Calcium, Nitrat, Sulfat, Magnesium und Hydrogencarbonat aus einer Mischung der Wässer aus Anstrom und reaktiver Zone resultieren. Die Abweichung der Chlorid- und Natrium-Bilanz in den Mischungsrechnungen bedarf aber noch einer Klärung. Ebenfalls nicht vollständig verstanden ist der

Grund für das Auftreten der präferentiellen Fließwege. Zu vermuten sind an diesem Standort bautechnisch verursachte Probleme oder auch ungleichförmige Setzungsprozesse, die aus den großen Dichteunterschieden zwischen dem Fe⁰-Füllmaterial, den Dichtwandmassen und dem Aquifermaterial resultieren können und bei „Funnel & Gate“-Systemen besonders deutliche Auswirkungen haben. Insgesamt passt dieser Befund zu den allgemeinen Erfahrungen (EPA, 2002; Vidic, 2001), dass „Funnel & Gate“-Systeme in der bautechnischen Planung und Ausführung häufig problematischer sind als durchgehende vollflächig durchströmte Reaktionswände.

Als Fazit lässt sich festhalten, dass mit der Methode der reaktiven Tracer ein wichtiges Werkzeug für die Bewertung und Beurteilung der Leistungsfähigkeit von Fe⁰-Reaktionswänden vorhanden ist, das die konventionellen Monitoringverfahren ergänzt. Der Einsatzbereich dieser Methode liegt zum einen bei den natürlichen reaktiven Tracern, insbesondere TIC, für die Bewertung des Zustandes der Fe⁰-Reaktionswand bevor Schadstoffe durchbrechen, so dass Monitoringintervalle und andere Eingriffsmaßnahmen danach ausgelegt werden können. Zum anderen lassen sich mit zusätzlich dotierten Tracern wie Nitrat die Ursachen bei Reaktionswänden mit nicht optimaler Leistung gut eingrenzen, wobei die bisherigen Geländeuntersuchungen auf bautechnische Probleme hinweisen.

Danksagung

Die Untersuchungen wurden durch das BMBF (Rubin-Teilprojekt 02WR0208) gefördert. Die Autoren danken der Innovativen Messtechnik Weiss, der I.M.E.S GmbH, dem Zentrum für Angewandte Geologie der Universität Tübingen und der Hornbach Baumarkt AG für ihre Unterstützung am Standort Tübingen sowie dem Ingenieurbüro Mull & Partner für ihre Unterstützung am Standort Rheine. Für die Durchführung der Analytik danken wir dem Laborteam der Angewandten Geologie des Instituts für Geowissenschaften, Universität Kiel. Den studentischen Hilfskräften sei für ihre Mithilfe bei den Experimenten und Analysen gedankt.

4 Tracer Experiments in Zero-Valent Iron Permeable Reactive Barriers

Markus Ebert¹, Ralf Köber², Anika Parbs³, Andreas Dahmke⁴

4.1 Abstract

The use of reactive tracers combined with conservative tracers offers potential for reactivity information integrated along a certain flow path. In column experiments, several substances were tested to examine their transport behaviours inside a porous medium packed with zero-valent iron (ZVI). The results showed that tritium was only conservatively transported and that salt tracers commonly used in field testing can be significantly retarded. Therefore, the combination of weakly sorbing anions and cations is suggested for use in tracer testing. Natural gradient tracer tests conducted at permeable reactive barrier (PRB) sites have uncovered more complex flow patterns than those derived from other monitoring methods and have been proved to be the only method for a detailed examination of the flow velocity in PRB's. The results of forced gradient tracer testing presented here and completed on the basis of conservative and reactive tracers at two PRB sites indicate the potential of this method for uncovering reactivity issues. A small degree of reactivity is responsible for partial performance limitations in one section of the Rheine site PRB, probably due to a desegregation of iron and gravel. Preferential flow and flow bypassing are responsible for the performance limitations of the Tübingen site PRB uncovered by forced gradient and natural gradient tests.

¹Assistent Professor, Institute of Geosciences, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Ludewig-Meyn Straße 10, 24118 Kiel, Germany, Tel: +49 431 880 4609, Fax: +49 431 880 7606, Email: me@gpi.uni-kiel.de

²Scientist, Institute of Geosciences, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Ludewig-Meyn Straße 10, 24118 Kiel, Germany, Email: rk@gpi.uni-kiel.de

³Ph.D. Student, Institute of Geosciences, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Ludewig-Meyn Straße 10, 24118 Kiel, Germany, Email: ap@gpi.uni-kiel.de

⁴Professor and Chair of Applied Geosciences, Institute of Geosciences, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel Ludewig-Meyn Straße 10, 24118 Kiel, Germany, Email: ad@gpi.uni-kiel.de

4.2 Introduction

Groundwater flow through a permeable reactive barrier (PRB) is a basic requirement for the remediation technology. For this reason, the hydraulic performance of PRB's must be continually evaluated to monitor any potential changes in groundwater hydraulics which may affect the performance of a PRB. The hydraulics of a PRB can change over time for several reasons, including the precipitation of minerals within the PRB and a decrease in the hydraulic conductivity of the reactive media. Typical minerals found in zero-valent iron (ZVI) reactive zones are green rust minerals (Klausen et al., 2003; Wilkin & Puls, 2003), siderite (Agrawal & Tratnyek, 1996; Phillips et al., 2000), calcite and aragonite (Roh et al., 2000; Wilkin et al., 2003), iron sulphides (Gu et al., 1999; Phillips et al., 2003; Wilkin et al., 2003), and mixed Fe(II/III) (hydr)oxides, such as magnetite (Farrell et al., 2000; Klausen & Tröber, 1995; Odziemkowski et al., 1998), lepidocrocite (Gu et al., 1999), or akaganite (Phillips et al., 2003). The formation of these mineral phases reduces the void space of the reactive media, and their effect on porosity and hydraulic conductivity can be only estimated by the molar volume of pure minerals and correlations such as the Kozeny-Carmen equation (e.g. Li et al., 2005; Mackenzie, 1999; Morrison, 2003; Wilkin & Puls, 2003). In addition, the formation of hydrogen gas bubbles through the anaerobic corrosion of ZVI (Ebert et al., 1999; Gillham et al., 2001; Liang, 2001; Matheson & Tratnyek, 1994; Reardon, 1995; Sorel et al., 2001) may decrease porosity more than mineral formation does and is usually more difficult to detect. Tracer experiments using conservative tracers are the best method for determining effective porosity in porous media, even in laboratory column experiments or under field conditions (Stephens et al., 1998).

Construction methods also may cause unexpected poor hydraulic performance of a PRB, including smearing of low-permeability materials across the interface of the PRB during construction, mixing of aquifer material with the reactive media, or the incomplete degradation of a bio-polymer (Vogan, 2003). Moreover, other external factors can affect the hydraulic performance of a PRB, including the addition or shutdown of groundwater extraction in the area of the PRB, changes in regional groundwater flow (excessive rainfall, drought, etc.), and changes in land use (e.g. property development which reduces or changes infiltration and groundwater flow) (ITRC, 2005). In general, water-level measurements are the most cost-effective tool for characterizing the bulk flow of groundwater at a PRB site. Limitations of this method arise primarily from small groundwater gradients and small distances between monitoring wells. If the water table can be characterized by water-level measurements, the capture zone of a PRB may be determined, but hydraulic conductivity and effective porosity must be known to calculate flow velocity within the PRB and in its vicinity as well. The monitoring of the reactivity of a PRB requires flow velocity because residence time must be calculated. At many PRB sites several methods were evaluated to determine hydraulic conductivity or

flow velocity, including slug or pump tests (e.g. Blowes et al., 1999b; Gavaskar et al., 2002; Juhasz, 2001; Molylan, 2003), in-situ and down-hole flow measurements (e.g. Gavaskar et al., 2000b; Gavaskar et al., 2002; Liang, 2001), tracer experiments, (e.g. Lai et al., 2004; Li et al., 2005; Muza et al., 2003; Parbs et al., 2003; Puls et al., 1996; Reeter et al., 1999; Vogan et al., 1999; Zhang, 2001), and groundwater modelling (e.g. Gavaskar et al., 2002; Juhasz, 2001; Laase et al., 2000; Li et al., 2005; Mayer et al., 2001; Naftz et al., 2002). Overall, tracer tests have proved to be a very useful tool for determining flow velocity, flow direction and the extent of groundwater captured by PRB's. A recent report on PRB technology stated that "Tracer tests provide the best flow information but are difficult and expensive to conduct" (ITRC, 2005).

Advantages of tracer tests are primarily the detailed examination of flow patterns including vertical or horizontal heterogeneities, the assessment of residence times within reactive media, a comprehensive characterization of the capture zone, and the recognition of potential flow bypasses. Disadvantages are primarily increased time expenditure, the large number of samples which must be analysed, and the possible missing of tracer peaks due to an inadequate monitoring network, too small sampling density or unexpected flow patterns. In case of salt tracers (such as bromide) continuous monitoring is possible using down-hole, ion-selective electrodes. Continuous monitoring with probes such as these increases the probability of capturing tracer peaks and reduces laboratory costs. Ion-selective probes are expensive, but their cost may be justified by reduced laboratory requirements and increased chances of success. Forced-gradient tracer tests reduce the time required for tracer breakthrough and also increase the probability of capturing tracer peaks. A forced-gradient tracer test modifies natural flow patterns and is not useful for the characterization of capture zones, but can be useful for an investigation of the hydro-geochemical properties of the reactive media (Ebert et al., 2002b; Parbs et al., 2003). The strategy for tracer testing depends on the monitoring objective. If the only objective is to determine the flow path of groundwater from a specific location upgradient of the PRB, simple tracer tests may be conducted with injection in one upgradient well and monitoring for tracer arrival in the reactive cell. However, if detailed delineation of the capture zone upgradient of the PRB is required, multiple tracer tests using various tracers and an extensive monitoring network are then needed.

Bromide is the most frequently used tracer in field studies (e.g. Liang, 2001; Muza et al., 2003; Puls et al., 1996; Reeter et al., 1999; Vogan et al., 1999) or laboratory investigations (e.g. Kamolpornwijit et al., 2003; Liang, 2001; Parbs et al., 2003). Other tracers are iodide and noble gases (Liang, 2001), lithium (Lai et al., 2004) and combinations of salt tracers (Parbs et al., 2003). Increasing contaminant concentrations downgradient of a PRB are not necessarily related to hydraulic considerations, because performance limitations of a ZVI PRB may also arise from a loss in reactivity due to the aging of iron surfaces. Decreasing

iron reactivity is well known from laboratory studies (e.g. Agrawal et al., 2002; Ebert, 2004b; Gillham et al., 2001; Klausen et al., 2003; Odziemkowski & Gillham, 1997; Schlicker et al., 2000; Vikesland et al., 2003). Under field conditions it may be difficult to discern the underlying reasons causing an increase in downgradient contaminant concentrations. Combined tracer tests with conservative and reactive substances have proved to be a potential tool for an investigation of this subject (Ebert et al., 2003a; Parbs et al., 2004; Parbs et al., 2003). Reactive tracer tests are known from the characterization of NAPL distribution (e.g. Davis et al., 2002; Imhoff et al., 2003; Istok et al., 2002; Rao et al., 2000) or the determination of the reactive surface area of Fe(III) minerals in the subsurface (Dethlefsen et al., 2004b; Veeh-mayer, 2000). The interpretation of breakthrough curves (BTC's) of species with known interactions with the solid phase (or NAPL) as compared to conservative tracer transport yields information integrated along the flow path. This concept is also applicable for the estimation of reactive sites in Fe⁰ columns, so that BTC's of oxidants, such as nitrate, chromate, or oxidizing organic substances, can be interpreted in terms of reactive sites (Ebert et al., 2003a; Parbs et al., 2003; Schlicker et al., 2000). However, at least one conservative tracer is required in each test for the determination of changing porosities and residence times or as a reference for reactive tracers. Since the transport behaviour of several substances in ZVI columns was investigated in laboratory experiments, the following sections first examine results from tracer experiments in laboratory columns and then present examples of tracer tests at various PRB sites.

4.3 Tracer Experiments in Laboratory Columns

Deuterium (²H₂O) or tritium water (³H₂O) were proved to be the most conservative or so-called ideal tracers in ZVI columns (Ebert et al., 2002b; Eykholt et al., 1995; Mackenzie, 1999; Vikesland et al., 2003). In column experiments with solutions containing various amounts of natural groundwater constituents, the reapplication of a tritium tracer showed a loss of porosity between 6% and 26% during 1,100 days due to mineral precipitation and gas bubble formation (Vikesland et al., 2003). Furthermore, the experiments indicated an increase in dispersion length from <0.2 cm to a maximum of 1 cm and a migration of the tracer into immobile pore water regions. Other column experiments with deuterium tracers showed a decrease in porosity between 5% and 10% during 210 exchanged pore volumes with 40 mg/L of CaCO₃ solution (Mackenzie, 1999). Here, the loss in porosity was evenly distributed along the entire column and was more pronounced than estimated from pore water concentration profiles and stoichiometric calculations. Experiments with fluorescent dyes (e.g. fluorescein, rhodamine), as classical groundwater tracers, have shown strong retardation or degradation (Eykholt et al., 1995; Liang, 2001), and these tracers are unsuitable for hydraulic

studies in iron-reactive media. Particle tracers (microspheres) also appear to be unsuitable for this purpose because they are transported only in macropores, or the particles are attached to the matrix (Zhang, 2001). Tetrafluoroborate has shown conservative transport behaviour in column experiments at residence times below 50 minutes (Eykholt et al., 1995), but decomposes significantly to borate and fluoride in the case of longer residence times in ZVI columns (Wüst, 2000). The most frequently used tracer, bromide, has been found to work well in an iron-reactive medium when a retardation factor of 1.2 is incorporated, which, in turn, is also suggested for field applications (Gavaskar et al., 2000b; Gavaskar et al., 1998). Other studies found a nearly conservative transport of bromide (Focht et al., 1997; Powell et al., 1998) or variable retardation (Ebert et al., 2002b; Ebert et al., 2003a; Parbs et al., 2003). The potential variability of bromide retardation is interesting because of the wide usage of bromide in hydraulic studies of iron-reactive media.

In parallel column experiments using the same iron granules (Gotthart Maier iron) and groundwater from the Bernau site (Hein et al., 2002c), a tracer experiment with 3 mM LiBr (added to the groundwater) was performed after 154 exchanged pore volumes (Ebert & Dahmke, 2001). The primary difference between the experiments was the trichloroethylene (TCE) concentration with nominal 100 mg/L and 300 mg/L in Column 1 and Column 2. With TCE half life times of 4.9 h and 9.8 h (Ebert, 2004b), approximately 90 mg/L and 190 mg/L TCE were degraded before the tracer injection began in Column 1 and Column 2. The interpretation of BTC's using an analytical solution of the one-dimensional transport equation (Figure 4.1) results in an effective porosity (n_e) of 0.4 for both columns if lithium is used. The retardation factor (R) of bromide in comparison to lithium was 1.05 and 1.43 in Column 1 and Column 2, and an application of bromide BTC's would only mimic a difference in effective porosity by a factor of 1.36. Furthermore, too large or too small porosities would be calculated assuming conservative bromide transport (n_e 0.41 and 0.56) or a fixed retardation factor of 1.2 (n_e 0.35 and 0.47).

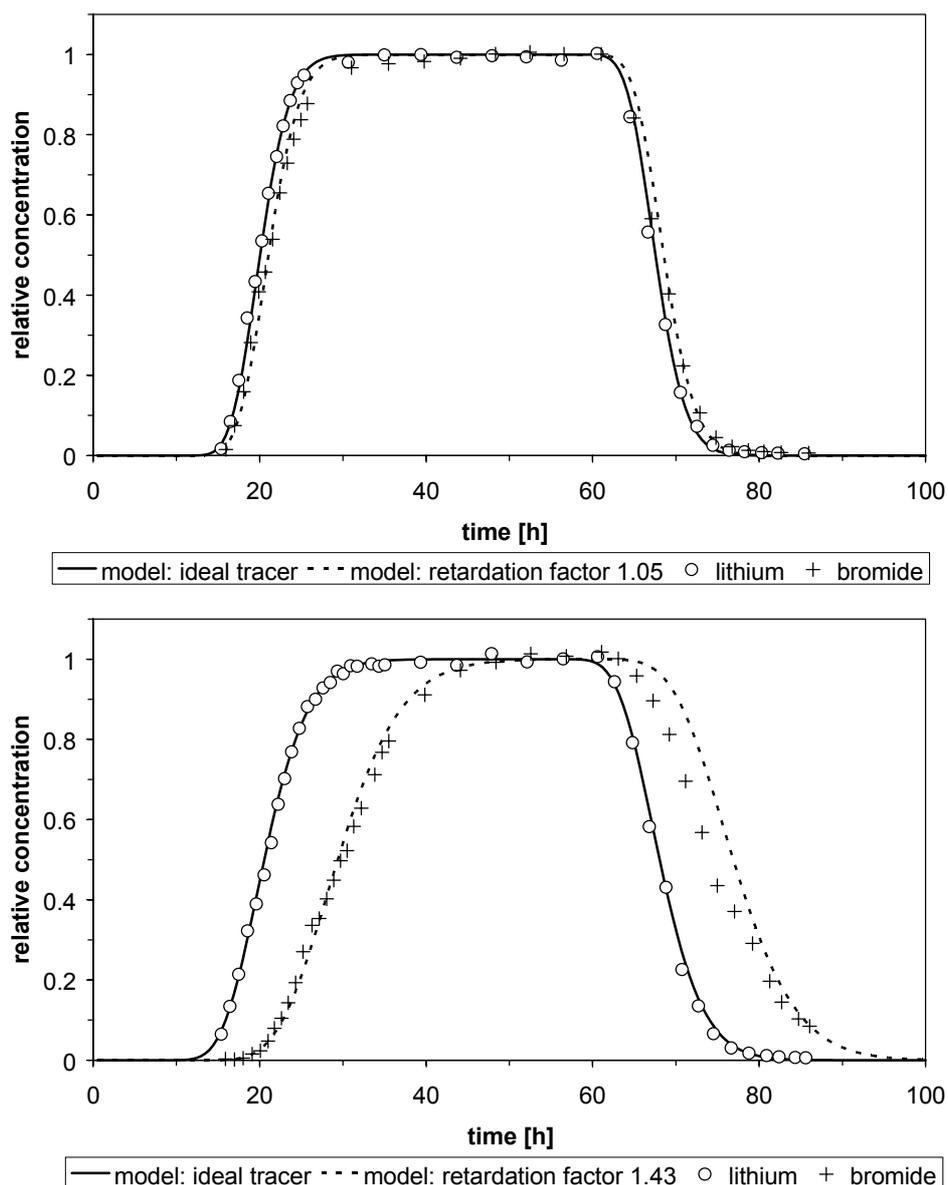


Figure 4.1: BTC of lithium and bromide (3 mM) in parallel column experiments with ZVI and groundwater from a contaminated site. Bromide retardation compared to lithium was 1.05 in the experiment with 100 mg/L TCE (top) and 1.43 in the column with 300 mg/L (bottom) (modified from Ebert et al. 2002b; Ebert and Dahmke 2001).

Another series of column experiments indicated a comparable variability in bromide retardation (for a more detailed description cf. Ebert et al., 2003a). Three parallel column tracer experiments were conducted using tritium at the beginning and then using a mixture of LiBr (3mM) and NaBF₄ (3 mM) in a background solution of 3 mM NaCl and 20 mg/L TCE. The BTC's of tritium and lithium showed a conservative transport of the small cation and indicated the same effective porosities (0.51 and 0.52), whereas bromide was retarded by a factor of 1.48 (Figure 4.2). Chloride concentration increased and then decreased as bromide broke through the column. This chloride pre-peak suggests an anion exchange process as responsible for bromide retardation.

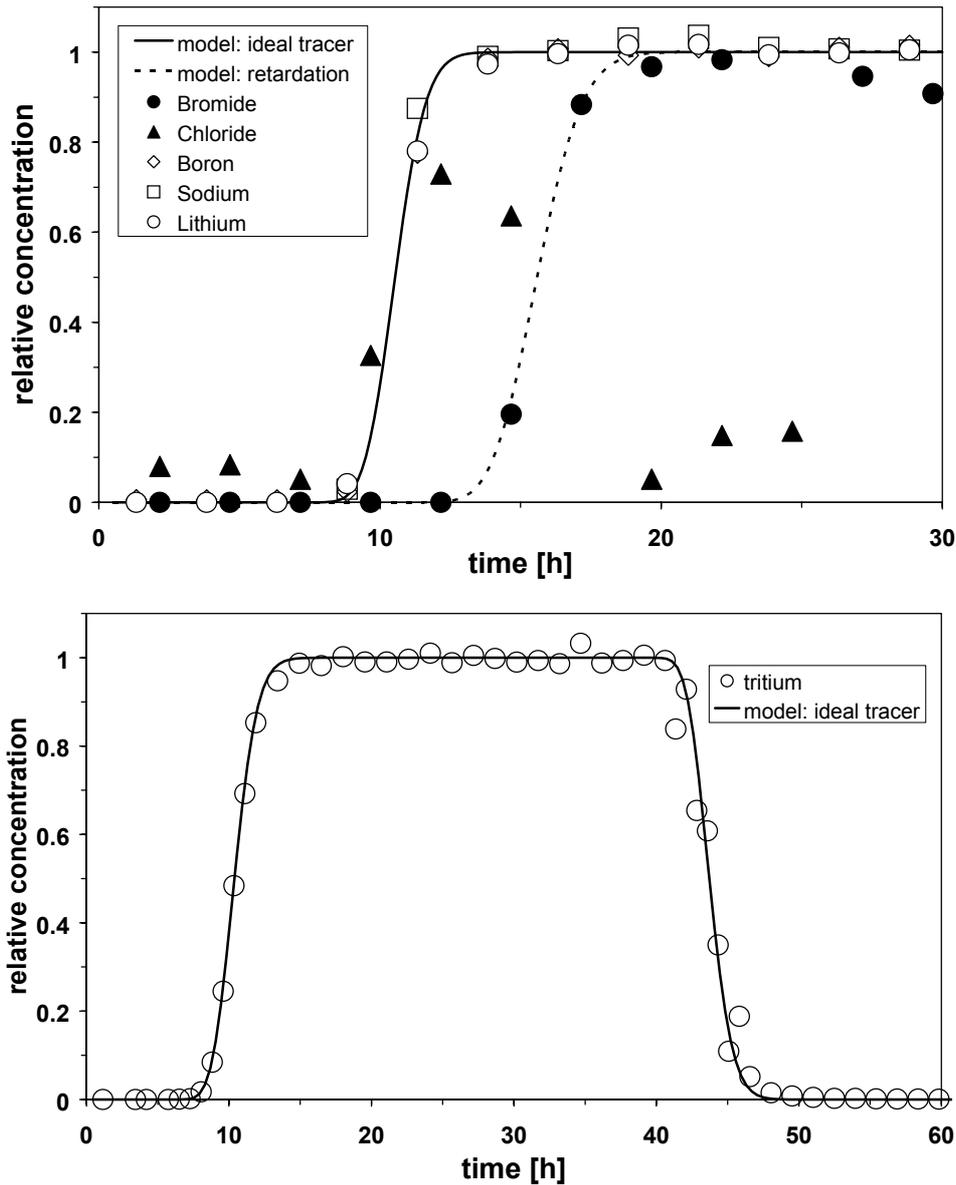


Figure 4.2: Tritium, lithium, bromide, boron, and background-corrected sodium and chloride BTC in one of the three parallel column experiments. Analytical models use porosities of 0.51 and 0.52 and dispersivities of 0.22 for tritium and 0.1 cm and the other ions. The retardation factor for bromide is 1.48 (modified from Ebert et al. 2002b).

A further tracer test using LiBr (3 mM), NaBF₄ (3 mM) NaNO₃ (1.6 mM), and K₂CrO₄ (3 mM) was performed in the three columns after 250 exchanged pore volumes with various solutions (20 mg/L TCE in 3 mM NaCl, 3 mM chromate solution, and groundwater). The results of this tracer test show a diverse transport behaviour of the dissolved species depending on column history (Figure 4.3). In the reference system (NaCl) bromide was retarded in comparison to lithium by a factor of 1.13, and, in the groundwater system, bromide and lithium broke through the column at the same time. Furthermore, a retardation of lithium was observed in the chromate column, while bromide, together with nitrate, broke through the col-

umn first. A one-dimensional transport model fits a significant loss in porosity of approximately 20% only for the chromate system. In this column, chromate was reduced and Cr(III) was precipitated, probably in forms of hydroxides, and Fe(III) hydroxides were precipitated (e.g. Blowes et al., 1997; Kjeldsen et al., 2001; Powell et al., 1995a; Schlicker et al., 2000). During tracer experiments, pH in the chromate column was still increased, possibly due to small amounts of chromate reduction or buffering effects. Under these conditions, namely higher pH and hydroxide surfaces, typically cation exchange takes place. A comparison of the bromide BTC's from the three parallel columns and an interpretation using constant retardation factors would delude a porosity reduction of 24% in the columns with NaCl background and of 32% in the columns with groundwater background. Even a decrease in effective porosity can not be ruled out for these columns due to the lack of an ideal tracer (e.g. tritium) in the second test series, this is not supported by the model fit of the BTC's of lithium or sodium, which indicate effective porosities of 0.51 and 0.5 (Figure 4.3).

Another result of these experiments was a qualitative correlation between the reactivity of iron and the retardation and abiotic reduction of nitrate (Ebert et al., 2003a). Similar correlations were also shown in other column experiments with contaminated groundwater and various types of ZVI granules (Parbs et al., 2003) or artificial solutions containing nitrate and TCE (Schlicker et al., 2000).

Thus far, it is not clear what causes variations in the transport behaviour of bromide in ZVI-reactive media. These variations may be dependent on corrosion rates, surface properties of the established mineral assemblage, or simply on pH effects. In any case, bromide on its own does not seem to be an adequate tracer for the determination of hydrodynamic conditions in an iron PRB. Furthermore, in column experiments using only bromide as a tracer (e.g. Kamolpornwijit et al., 2003), an interpretation of BTC's in terms of changing porosity may lead to erroneous results. Lithium or sodium appears to be better suited as conservative tracers in operating barriers. However, it must be taken into account that high pH in effluent groundwater in field applications may lead to significant cation sorption effects with the aquifer matrix. For field applications the combination of weakly sorbing large anions and small cations was therefore suggested as an adequate tracer for monitoring hydraulics in the vicinity of a ZVI PRB (Ebert, 2004b; Parbs et al., 2004; Parbs et al., 2003).

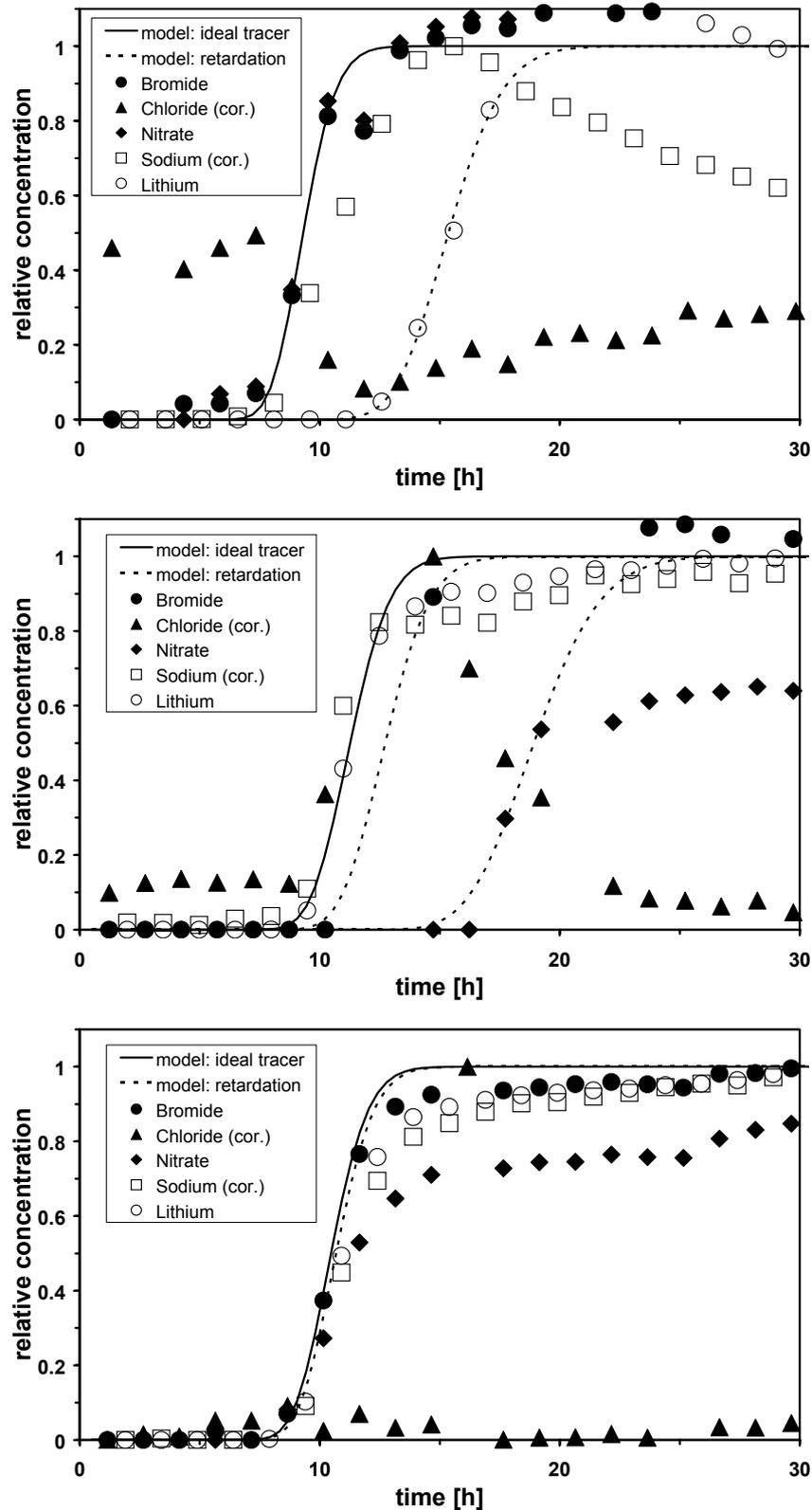


Figure 4.3: BTC's of various tracers in the reference column (top), the chromate column (centre) and the groundwater column (bottom) after 250 exchanged pore volumes. Analytical solution of the one-dimensional transport equation is used for fitting the BTC's (modified from Ebert et al. 2002b). Ideal tracer BTC's indicate effective porosities of 0.51, 0.41, and 0.5 and an equal dispersivity of 0.2 cm in the reference, chromate, and groundwater columns.

4.4 Tracer Experiments at PRB Sites

At the NAS Moffett Field funnel-and-gate PRB (Gavaskar et al., 2002) (3 m in width, 3 m flow-through thickness with 0.6m pea gravel zone up- and downgradient of a 1.8 m iron-reactive cell), tracer tests using sodium bromide were conducted to evaluate flow patterns within the reactive cell and within the upgradient capture zone as well (Gavaskar et al., 1998; Gupta et al., 1998). Bromide was injected into the upgradient pea gravel zone. The results showed that the tracers spread laterally within the pre-treatment zone before moving into the reactive zone, because the conductivity of the pea gravel in the pre-treatment zone was greater than that of the reactive media. At this site, the tracer tests demonstrated that flow moved in the expected downgradient direction. It also showed that flow through the reactive cell was highly heterogeneous, and residence times between 10 d and 30 d were calculated, which were well below those estimated from site characterization and modelling or from water-level measurements. However, despite very extensive monitoring, it was not possible to achieve an acceptable mass balance for the tracer, and the tracer was not detected in monitoring wells in the downgradient aquifer. Therefore, the presence of other pathways for flow was not able to be ruled out. Another tracer injection in a well in the upgradient aquifer was only of partial successes. The tracer appeared in the upgradient pea gravel zone but not in the iron-reactive cell.

At the Monticello funnel-and-gate PRB (Liang, 2001; Morrison et al., 2002; Morrison et al., 2001; Muza et al., 2003) (gate width 31 m, thickness 3.5 m, height 4.1 m, pea gravel/iron-mixture zone upgradient and pea gravel zone downgradient) a multi-component tracer test was performed (Liang, 2001). Noble gases (helium, neon, argon) combined with bromide or iodide were injected. A simultaneous injection of various tracer mixtures directly upgradient of the barrier centre (neon, iodide and argon) and the lateral regions (bromide and helium) was chosen in order to assess variability in transport characteristics along the barrier and to examine the degree of mixing within and around the barrier. However, the gas tracers were not able to be detected in the monitoring wells, probably due to degassing phenomena during groundwater sampling. The results of the iodide and bromide BTC's suggest significant variability in transport velocities, transport directions, and residence times across the barrier. Furthermore, transport behaviour indicates significant heterogeneity within the barrier itself. Residence times varied between 22 h and 90 h and were highest in the central region of the barrier. The BTC's of iodide also indicate a vertical heterogeneity in the central barrier with faster flow velocities apparently in the shallower zone. Overall, transport rates and directions were found to be quite heterogeneous at this site and do not agree with estimations from hydraulic gradients or hydraulic modelling (20 h residence time) (Liang, 2001). At the Oak Ridge Y-12 drain-and-gate PRB (e.g. Liang, 2001; Phillips et al., 2000; Phillips et al., 2003; Watson et al., 1999; Watson et al., 2002) (gate width 8 m, thickness 0.6 m, height 9 m) tracer

tests using bromide were performed 10 months, two years, and four years after construction (FRTR, 2002). All tests indicated significant decreased flow in the upper and medium part in the upgradient interface region of the PRB. Coring and mineral phase characterizations suggest that extensive clogging is responsible for the flow patterns observed at that particular site (Gu et al., 2002a; Phillips et al., 2000; Phillips et al., 2003). Forced iron corrosion and cementation with Fe(III) hydroxides is probably due to comparatively high groundwater flow velocity (2-3 m/d) and high nitrate background (~3 mM). 2.5 years after construction, 30% - 80 % of the Fe^0 was replaced by Fe(III) (hydr)oxides in the clogged zone (Phillips et al., 2000).

A tracer test completed at the Vapokon site (funnel-and-gate PRB with gate width 15 m, thickness 0.8 m, height 9 m, 1m gravel packs up- and downgradient) using lithium as conservative tracer indicated a preferential flow in the reactive media, but verified the absence of bypassing flow (Lai et al., 2004; Lai et al., 2005; Lo et al., 2003). The natural gradient tracer test was performed over a time period of 10 months. The collection of more than 13,000 groundwater samples in multi-level screening monitoring wells made it possible to evaluate lithium transport in a sophisticated manner. Tracer injections took place in three wells directly upgradient of the gravel pack at a distance of approximately 3.5 m to the reactive cell. The results show a flow direction exactly along the centre line of the PRB, just downgradient of the injection wells. The progress of the lithium plume indicated pronounced lateral changes in the flow direction in the upgradient gravel pack before the tracer entered the iron-reactive cell. Afterwards, the tracer travelled preferentially across the PRB but showed a tendency toward a downwards direction. Overall, the tracers were injected in the shallower portion of the upgradient aquifer and emerged laterally shifted from the deeper portion of the aquifer on the downgradient side. This indicates heterogeneities in horizontal as well as vertical directions. Furthermore, first moment analysis of the lithium BTC's resulted in horizontal flow velocities of 99.5 m/y within the PRB, but only approximately 6.86 m/y upgradient in the immediate vicinity of the PRB. The formation of mineral phases probably induces preferential flow and is responsible for the decreased flow velocity in the upgradient zone suggested by the groundwater chemistry (Lai et al., 2004). Further natural gradient tracer tests were conducted at other PRB sites with more or less success (e.g. Beck et al., 2001; Focht et al., 1997; Puls et al., 1996; Vogan et al., 1999; Zhang, 2001). The results, if achieved, usually indicated more complex flow patterns than those derived from water-level measurements and estimated (evenly distributed) hydraulic conductivities. Forced gradient tracer tests using conservative and reactive tracer were performed at the Rheine site PRB and the Tübingen Site PRB, with the objective of determining the reasons for the partial performance limitations observed at these sites.

4.4.1 Rheine Site PRB

The Rheine site PRB was constructed in 1998 (Ebert et al., 1999; Möller, 1998) using two types of iron particles, i.e. an iron sponge (ISPAT, Hamburg, Germany, trade name Re-Sponge®) and a mixture of 30 vol.% grey cast iron (Gotthart Maier AG, Rheinfelden, Germany) and gravel (Figure 4.4). The monitoring results indicate an effective function of the iron sponge section for more than seven years (Figure 4.5). Initially the downgradient contaminant concentrations were higher after installation than expected from laboratory experiments performed with iron sponge before the PRB was constructed. Tetrachloroethylene (PCE) concentrations along the iron sponge monitoring transect became coincident with the forecast from the column experiments after a period of several months (Ebert et al., 2003). This lag in response time can be explained by desorption processes downgradient of the PRB. Currently, downgradient contaminant concentrations are below 10 µg/L. Furthermore, the overall degradation efficiency of the iron sponge was >99.5% and, thus far, decreasing reactivity has not been indicated. In contrast to the efficiently working iron sponge section, the section containing a mixture of gravel and grey cast iron showed a significantly decreasing reactivity six months after installation (Figure 4.5). Initial degradation efficiency was >98% and decreased to ~80% one year after installation. Performance was stable, between 70% and 80%, during the past six years. Remediation efficiency is lower than expected from known material properties (Ebert et al., 2004a), even though no column experiments were performed to characterize the reactivity of this particular mixture. Normal performance monitoring was insufficient to identify probable reasons for the concentration patterns observed (Ebert et al., 2003). At this particular site the question arose as to whether or not downstream contaminant concentrations are caused by flow bypasses, fast passivation or by construction problems, namely, a segregation of iron particles and gravel and the formation of layers with only small amounts of iron.

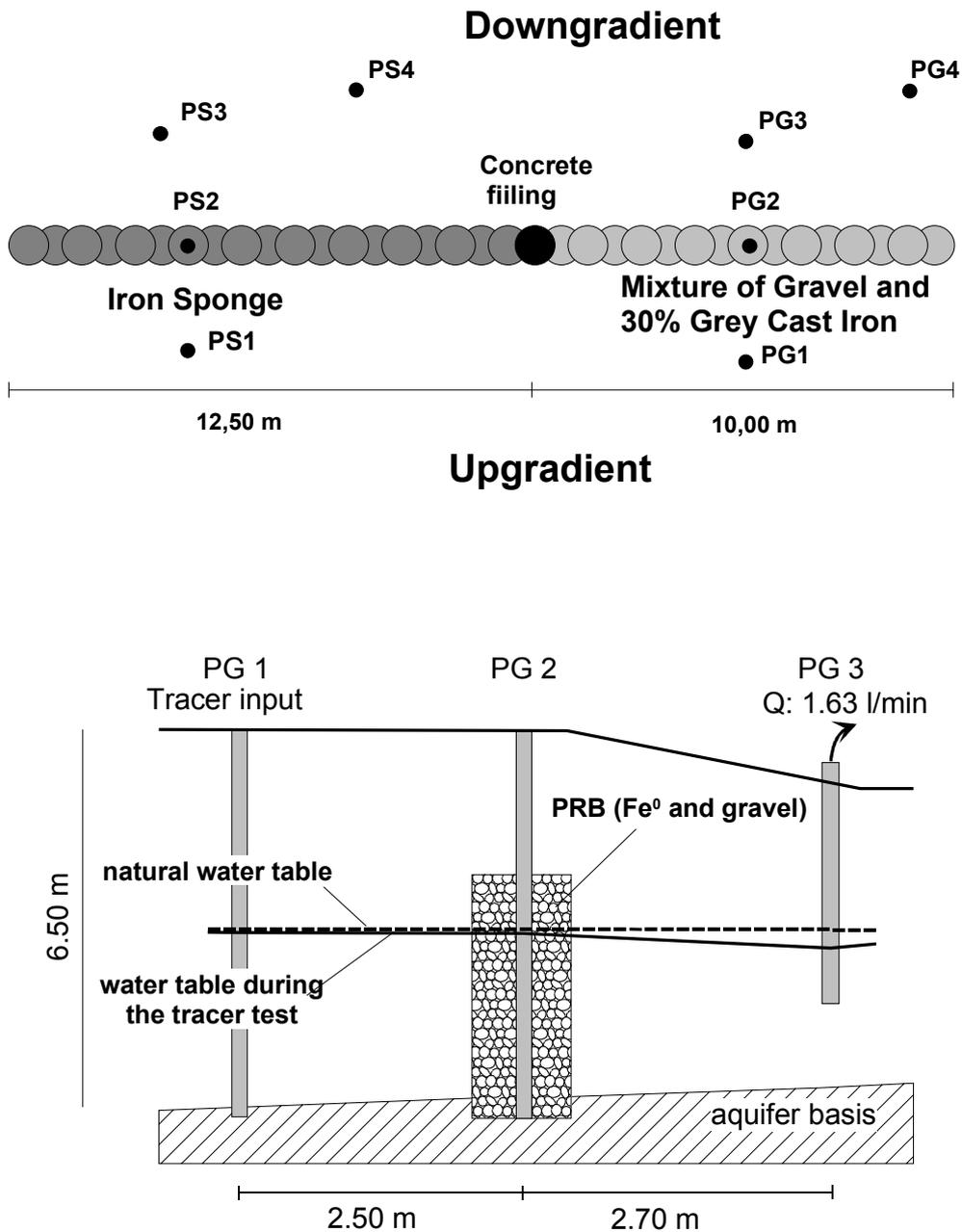


Figure 4.4: Plan view (top) and side view (bottom) of the Rheine site PRB. Pumping in well PG 3 caused water table drawdown during the forced gradient tracer test, Δh was 1.4 cm between PG 1 and PG 2 and 25 cm between PG 2 and PG 3.

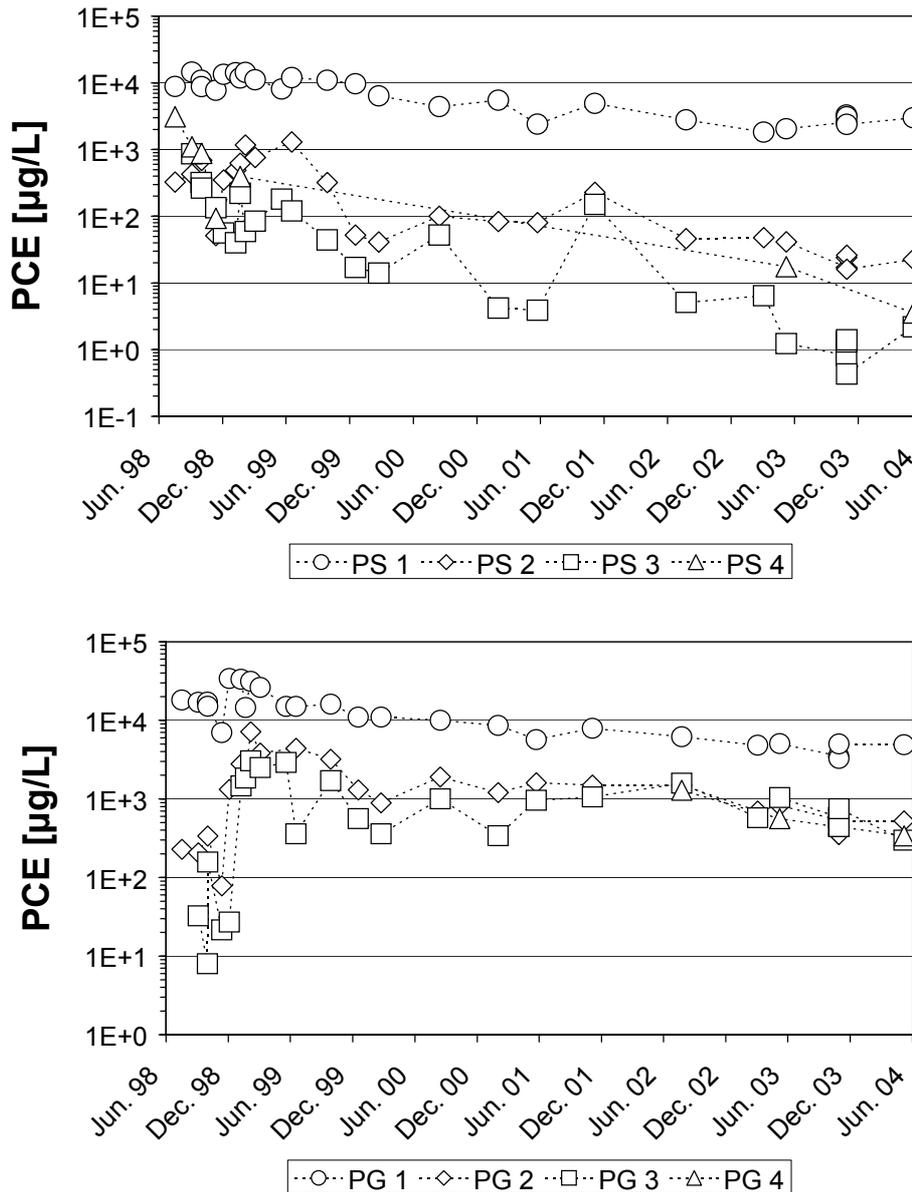


Figure 4.5: Time series of PCE at the Rheine site PRB for the iron sponge (top) and the iron-gravel-mixture (bottom) transect. (Other chlorinated hydrocarbons are of minor importance and degradation efficiency is comparable to PCE).

A forced gradient tracer test using nitrate as a reactive tracer was conducted along the monitoring transect of interest (PG 1, PG 2, PG 3) (Parbs et al., 2004; Parbs et al., 2003) (Figure 4.4). One kg of technical grade NaNO_3 (11.8 mol) and LiBr (11.5 mol) in 0.28 m^3 groundwater was injected in the upgradient monitoring well at a rate of 1.5 L/min. A recirculation pump in the injection well ensured a uniform tracer distribution over the aquifer thickness for five hours. The mean pump rate in well PG 3 was 1.6 L/min (± 0.6) over a time span of 28 d (starting 24 h before tracer injection), and sample collection took place in PG 2 at three depth levels and in the pumped water. The forced gradient technique was used because the test is then less time-consuming, and the flow system is able to be controlled more carefully. Flow

velocity is faster and the tracer broke through the transect earlier than it would have under natural gradient conditions due to the higher gradient. Drawdown at the downstream monitoring well (=pumping well) increases the chance of capturing the tracer peak because of flow directions control. Furthermore, the forced gradient tracer test is, at the same time, a pumping test. Figure 4.6 shows the BTC's of the tracers in the PRB monitoring well (in 5 m depth) as well as in the pumping well. The results indicate a similar breakthrough time for anions and cations within the PRB, but point out a retardation of the cations compared to the anions in the downgradient aquifer. Here, pH is higher than in the upgradient aquifer and suggests cation exchange conditions (Ebert et al., 2003). An interpretation of the bromide and lithium BTC's using simple boundary conditions indicates a residence time of approximately one day within the PRB up to the monitoring point. The molar input of bromide and nitrate was nearly equal and, therefore, the difference between bromide and nitrate breakthrough shows the loss of nitrate. Nitrate reduction by ZVI was primarily abiotic, as indicated by increasing ammonium concentration (e.g. Cheng et al., 1997; Rahman & Agrawal, 1997; Schlicker et al., 2000; Till et al., 1998; Westerhoff & James, 2002). The difference between bromide and nitrate was ~25% within the PRB monitoring well (PG 2), and only ~50% nitrate was found as compared to bromide in the downgradient well (PG 3). The similar nitrate reduction in both sections of the PRB points to no significantly higher reactivity in the rear part than in the front part, assuming a homogeneous iron content in the PRB sections located in front of the central monitoring well (PG 2) and behind it. However, a reduction of approximately 0.5 mM nitrate during one day of residence time within the reactive zone is comparatively small. These findings imply that a lower total reactivity is responsible for the higher contaminant concentration downgradient of the mixture section of the Rheine PRB.

From these results we can not distinguish between an issue of total passivation along single flow pathways and a slight homogeneous passivation of all iron surfaces. However, other investigations, including solid phase characterization (Stender, 2002) and column experiments using material from coring (Ebert et al., 2002a), showed only minor passivation of the grey cast iron itself. Therefore, an inhomogeneous mixture of cast iron and gravel caused by construction technique probably combined with heterogeneities in contaminant load are the most frequently assumed reasons for decreasing remediation efficiency in this part of the PRB. In any case, a flow bypass of the PRB can be ruled out.

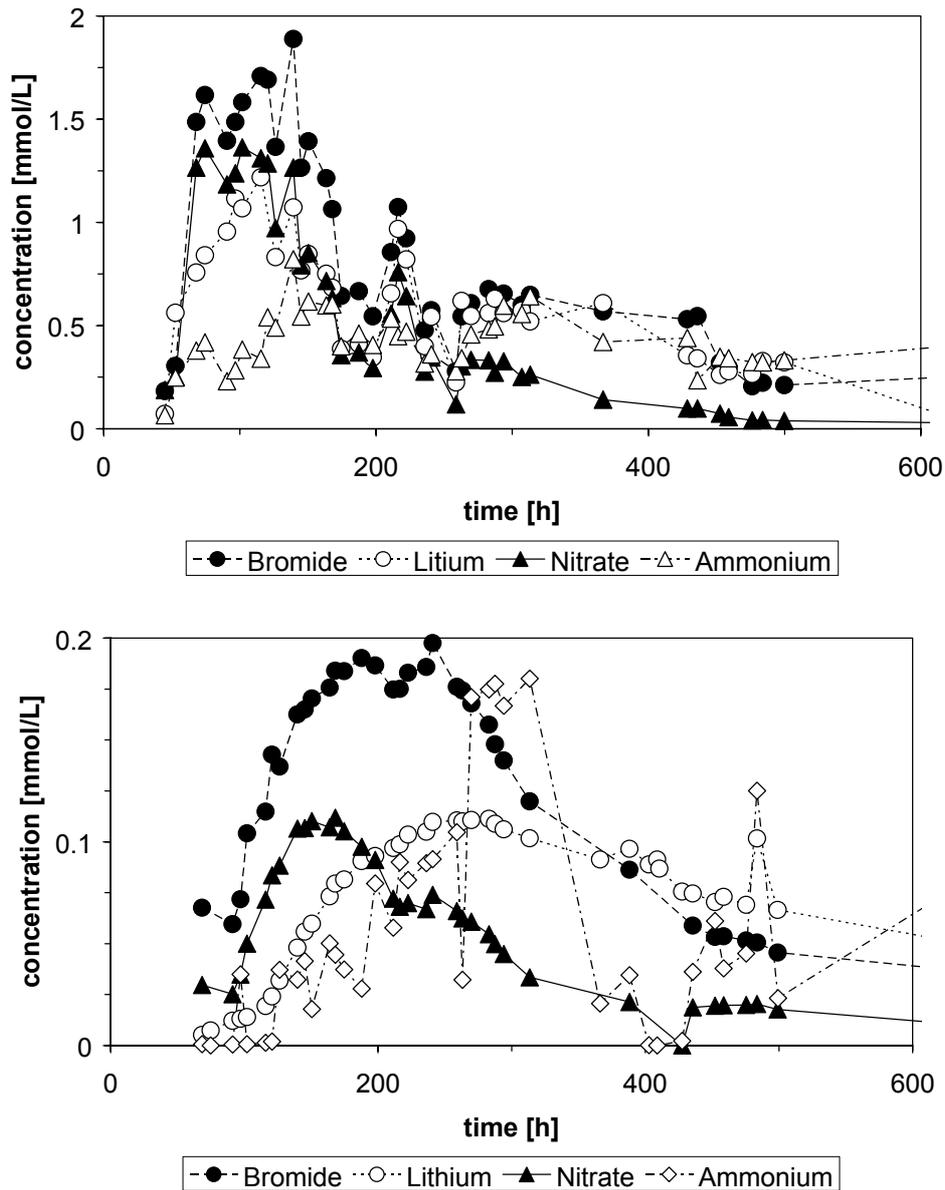


Figure 4.6: BTC's at the monitoring well within the PRB at 5 m depth (top) and at the downgradient pumping well during the forced gradient tracer test at the Rheine site PRB (modified from Ebert et al. 2003a, Parbs et al. 2003).

4.4.2 Tübingen Site PRB

The funnel-and-gate PRB at the Tübingen site (installed 1998) contains three gates filled with Gotthart Maier iron (e.g. Klein & Schad, 2000; Schad & Klein, 2002; Schad & Teutsch, 1998) and a funnel approximately 210 m long (Figure 4.7). Each gate contains two monitoring transects with wells in the up- and downgradient gravel pack and one or two within the iron-reactive cell. In addition, monitoring wells and compliance wells are installed in the vicinity of the gates. Monitoring results show the proper functioning of the three gates during the first 6 to 12 months after construction (Figure 4.8).

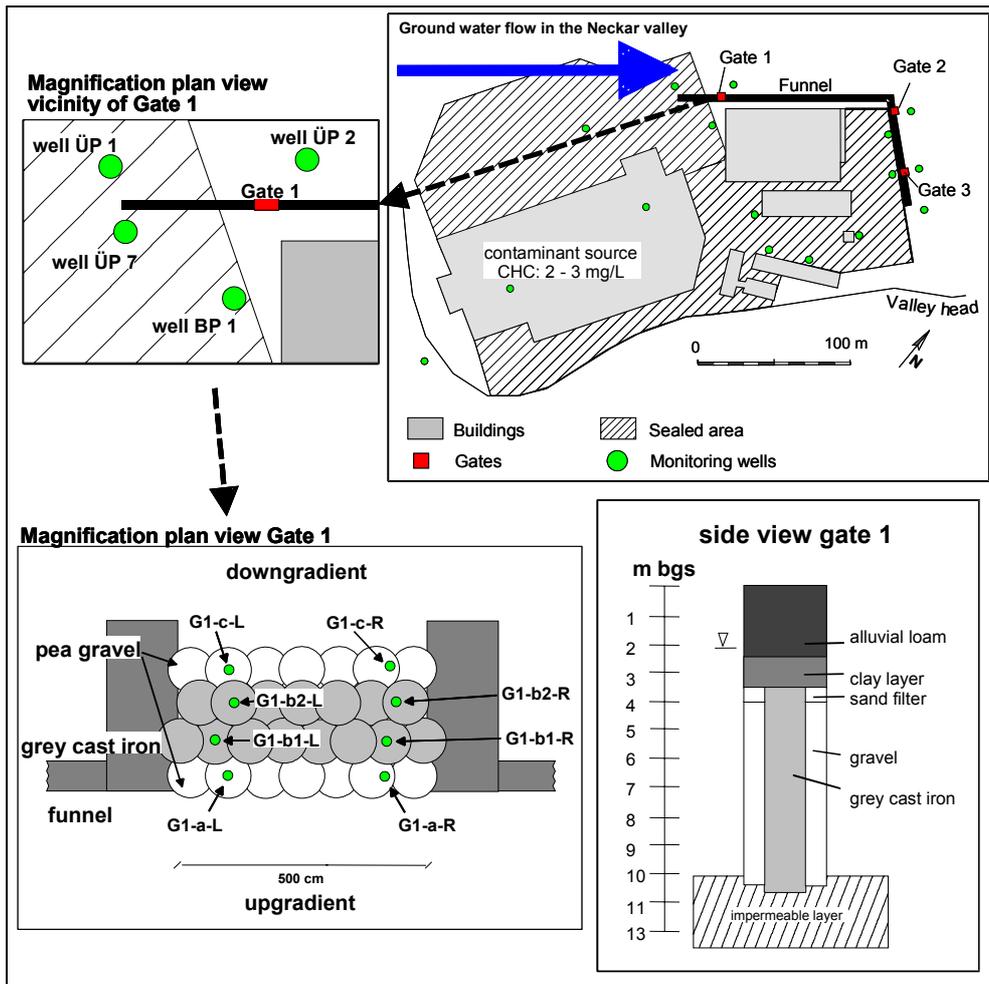


Figure 4.7: Plan view of the Tübingen site PRB, of gate 1 and side view of gate 1.

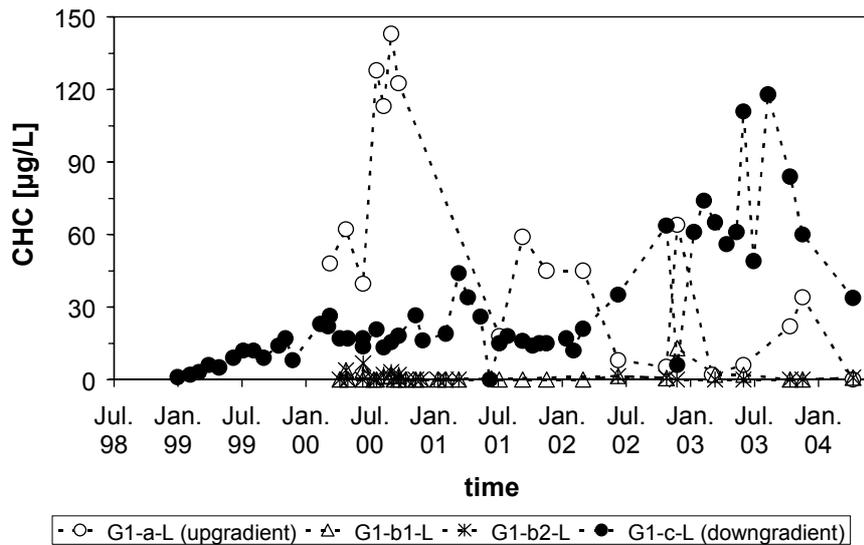


Figure 4.8: Time series of chlorinated hydrocarbons (CHC, main contaminant cis-DCE) along the left monitoring transect at gate 1 of Tübingen site PRB. Up- and downgradient monitoring wells (G1-a-L and G1-c-L) are located in the gravel zone in ~35 cm distance to the iron-reactive cell.

Later, contaminant concentrations measured along the monitoring transects point to some issues on PRB performance. A typical concentration profile along a compliance transect shows contaminants at the up- and downgradient monitoring points but not within the iron-reactive cell. The composition of the groundwater ~0.5 m downgradient of the reactive cell does not indicate any contact to iron, neither in contaminant concentrations nor in inorganic groundwater constituents. Although a significant hydraulic gradient (approx. 3%) indicates a flow through the gates, the geochemical patterns of the groundwater are in fact nearly equal up- and downgradient of the reactive cell (e.g. Parbs et al., 2003; Purkhold, 2001; Schad & Klein, 2003a). Furthermore, an assessment of bulk flow in the upgradient aquifer is not possible from water-level measurements due to the configuration of the monitoring network in combination with small hydraulic gradients (Schad & Klein, 2002; Schad & Klein, 2003a). Water-level measurements downgradient of the PRB also give no indications of water flow through the gates because the laterally-directed groundwater flow in the Neckar valley is dominant. Furthermore, low background concentrations of chlorinated hydrocarbons are "normal" in this groundwater. Overall, an identification of reasons for the performance limitations observed, i.e. clogging and flow bypass, mixing of treated and untreated groundwater in the downgradient gravel pack, preferential flow along pathways where degradation was inhibited, was not possible on the basis of the standard monitoring results. For this reason, tracer tests were conducted, i.e. two forced gradient tests at gate 1 and a natural gradient tracer test in the vicinity of gate 1.

For the first forced gradient tracer test in November 2002 (Parbs et al., 2003) the hydraulic gradient between wells G1-a-L and G1-c-L was increased by pumping 6.7 L/min (± 0.7) over a time period of 20 days (here, water must be treated by activated carbon). Tracer injection in G1-a-L began after 24 h pumping using 1 kg NaNO₃ and LiBr in 0.5 m³ groundwater at a rate of 1.6 L/min. A recirculation pump in the injection well ensured uniform tracer distribution over the aquifer thickness for six hours. Sample collection in the reactive cell (G1-b1-L and G1-b2-L) at three depth levels (i.e. 5, 7, and 9 m b.s.) using a multi-level low-flow sampling system (Ptak et al., 2000) began three hours after injection and on the following day in the pumping well. The results indicate the existence of at least two flow regions. One is a preferential flow pathway with only minor reactivity and the other is through the reactive iron (Figure 4.9). Although only the rear part of the BTC's was captured in the pumping well due to the unexpected preferential flow, a comparison of bromide BTC's shows an earlier breakthrough in the downgradient well than that in the wells within the reactive cell. Furthermore, the loss in nitrate suggests only minor ZVI reactivity at the preferential flow pathway but a continuous reactivity along the other flow region. A mass balance between the loss of nitrate and recovering of ammonium is difficult because of the later appearance of ammonium or lithium as compared to bromide, indicating a retardation of the cations (Figure 4.9, Figure

4.10). Moreover, a partial biotic reduction of nitrate to N_2 (Till et al., 1998) can not be ruled out. In addition to the obvious preferential flow regions, the bromide BTC's in the reactive cell indicate a higher flow velocity in the upper part of the gate (Figure 4.10). In addition, the retardation of lithium as compared to bromide was variable and less pronounced in the middle part of the reactive cell. This indicates heterogeneities in hydraulics and in geochemical conditions as well within the iron-reactive cell. However, based on these results, preferential flow along less reactive pathways was favoured to cause the performance limitations observed (Diels et al., 2003; Parbs et al., 2004; Parbs et al., 2003; Till et al., 1998).

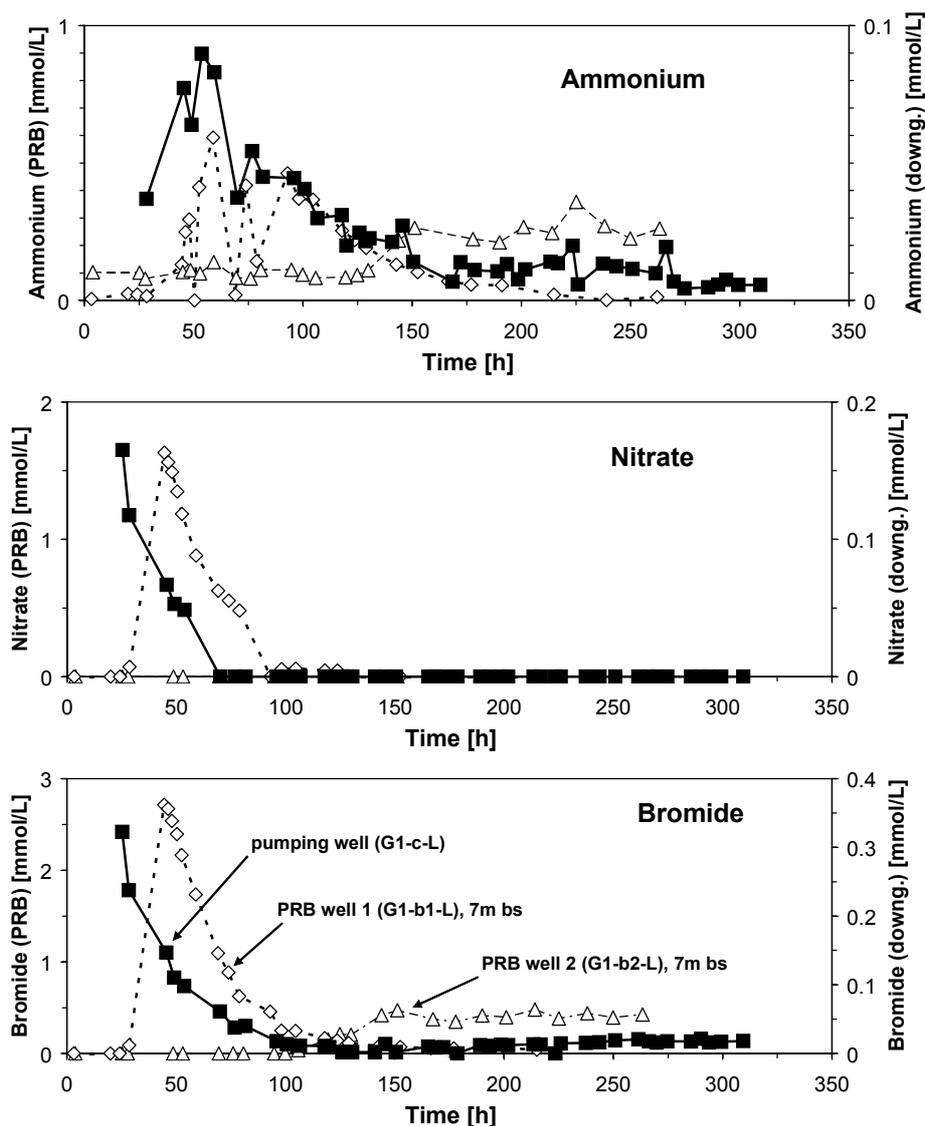


Figure 4.9: BTC of bromide, nitrate and ammonium in the pumping well (G1-c-L: -■-) and in monitoring wells within the reactive cell at depth level of 7 m b.s. (G1-b1-L: -◇-; G1-b2-L: -△-) during the first forced gradient tracer test at the Tübingen site PRB in November 2002.

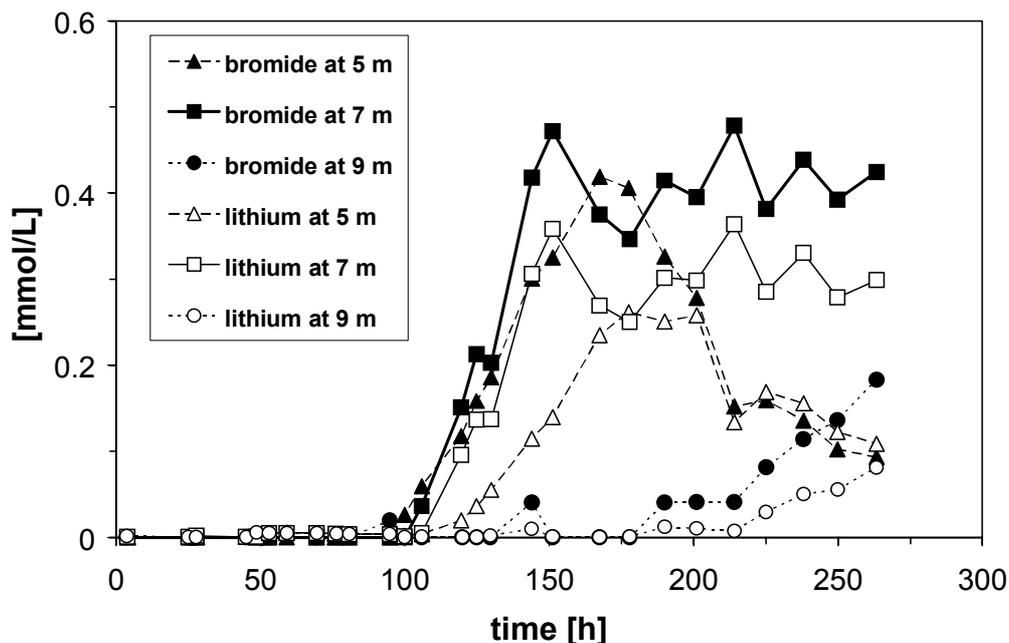


Figure 4.10: BTC of bromide and lithium in well G1-b2-L in 5, 7, and 9 m below surface during the first forced gradient tracer test at the Tübingen site PRB (modified from Parbs et al. 2003).

A further forced gradient tracer test at the gate 1 was conducted in September 2003 with the objective of localizing the preferential pathways. Therefore the set-up was modified using ten peristaltic pumps to create the drawdown and continuous water sampling by an auto sampler (Ebert, 2004b). The total pump rate was similar to the first tracer test and the injection procedure, but the recirculation pump ensured a tracer distribution over the aquifer thickness for 24 hours. Overall, the boundary conditions were quite similar for both tests with the exception of an ~1m lower level in natural water table during the second test and extensive sampling begun before tracer injection, in other monitoring wells as well as within the gate. Surprisingly, the tracers did not appear in any of the monitoring wells nor in the multi-level-pumping well over a time span of 12 days but, rather, disappeared from the injection well in two days. Another tracer mixture was then injected (NaCl, NaNO₃, LiBr) after the total pump rate was doubled, resulting in a hydraulic gradient of approximately 13%. Nevertheless, only poor BTC's of the tracers were detected, and a significant preferential flow path, as observed in the first tracer test, was not observed. A comparison of bromide BTC's in G1-b1-L as detected in November 2002 and September 2003 indicates a decrease in hydraulic conductivity by a factor of approximately 30, assuming constant porosity (Figure 4.11). The causes the different results of the tracer tests remain unclear. A few days before the first test was performed, samples were taken from the PRB by coring. A forced release of gas bubbles due to vibrations during coring (Schad, 2004a) as well as fracturing caused by coring may have been responsible for increased hydraulic conductivity and preferential flow during the first

tracer test. However, tracer tests indicated a variable and heterogeneous system, and the results (primarily of the second test) suggest only a minor flow through the gates. This is also supported by the results of a natural gradient test performed temporally between the others. Uranin, an alkaline salt of fluorescein, was injected in a well upgradient of the gate (BP 1) and appeared faster and in higher concentrations in a well lateral of the funnel (ÜP 7) than it did in the monitoring wells directly upgrade of the gate, i.e. G1-a-L and G1-a-R (Figure 4.12). Furthermore, the appearance of the dye tracer in the monitoring wells outside the funnel-and-gate system (ÜP 1 and ÜP 2) was also faster and the tracer was detected in the downgradient gravel pack (G1-c-L and G1-c-R). This indicates that groundwater without residence in an iron-reactive cell was sampled in downgradient monitoring wells because of the strong reaction between uranin and ZVI (Eykholt et al., 1995; Liang, 2001). Only a flow bypass of the funnel-and-gate system may sufficiently explain these results of the natural gradient tracer test. Overall, the three tracer tests have shown hydraulic performance limitations and have uncovered a flow bypass of the barrier, which was not able to be recognized from the other monitoring results. While these interpretations are sufficient to demand and to initiate countermeasures (i.e. a further gate using other iron granules is planned), further investigations must be addressed to fully understand the confusing results of the forced gradient tracer test.

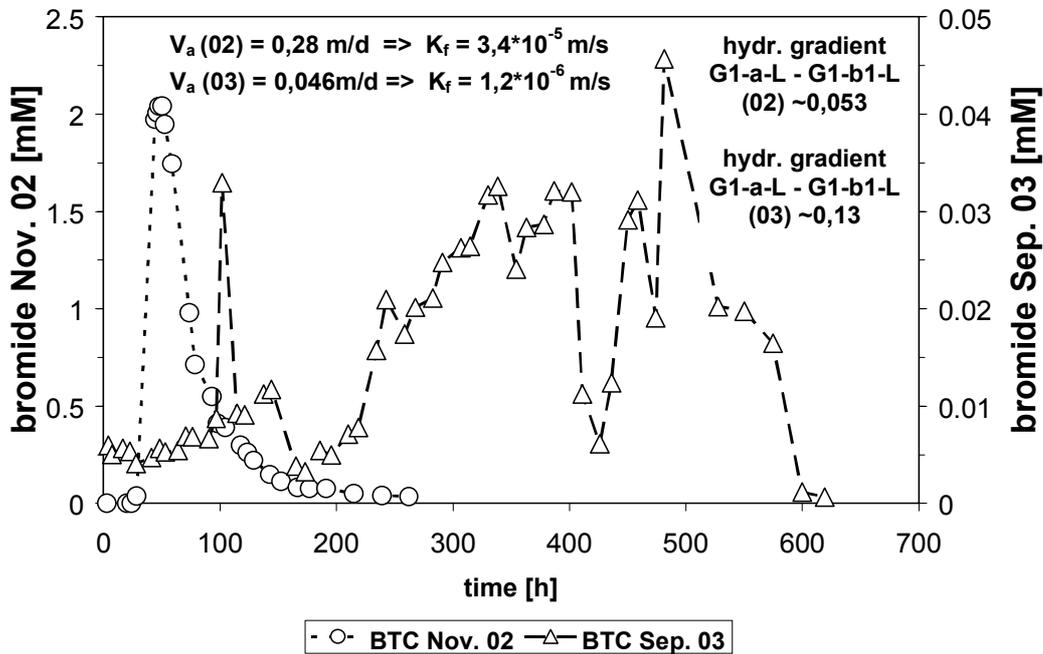


Figure 4.11: BTC's of bromide in well G1-b1-L in 7 m depth level.

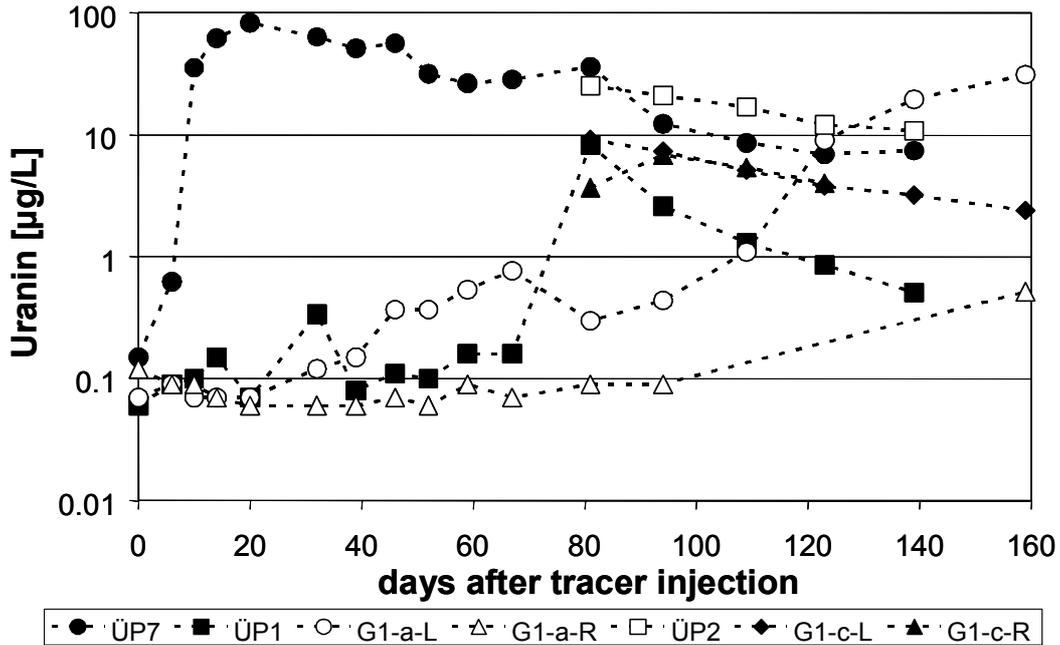


Figure 4.12: BTC's of uranin during natural tracer test at the Tübingen site PRB (location of the monitoring wells in Fig. 7).

4.5 Conclusions

The overall experience from tracer tests conducted at PRB sites is that complex flow patterns can be expected in each PRB and that, in general, other monitoring strategies are not appropriate for uncovering variability in the actual local flow. Furthermore, tracer tests are the only established method for the verification of residence times within an iron-reactive barrier. One of the main issues concerning tracer tests in ZVI PRB's is the absence of a tracer which has been proved to be conservatively transported under all geochemical conditions. The variability of residence times in PRB's determined from tracer test results may be partly due to the potential variability of anion and cation retardation in iron-reactive media. The comparison of observed variations of residence times in PRB's and of bromide retardation factors indicates that these effects are of minor importance, because observed retardations varied only by a factor of approximately 1.5. A consideration of an unsteady bromide retardation may be more important when effective pore volumes are determined, particularly in column experiments, because porosity reduction and the variation of bromide retardation is in the same order of magnitude. While tritium tracers are an option in column experiments, a field application of tritium may be difficult at most sites due to its radioactivity. Therefore salt tracers or preferred mixtures of salt tracers are, thus far, the best option at field sites.

It is trivial, but the quality of results from tracer tests depends strongly on monitoring efforts and network configuration, i.e. sampling density, analytical suite, screening intervals of the

monitoring wells. Nevertheless, extensive monitoring will not guarantee the capture of tracers because unexpected flow patterns can exist. The forced gradient method increases the chance of capturing tracers but modifies natural bulk flow and is less suitable for investigations of the capture zone or regional flow patterns. In combination with reactive tracers, this method has the potential for uncovering reactivity issues within the reactive media, as shown by tracer tests at the Rheine site and Tübingen site PRB's. Continuous pumping reduces the time needed for tracer tests, but other resource requirements increase, e.g. power supply, analytical suite, reserve pumps, and manpower. An attempt to reduce the resource requirements of tracer tests is the usage of automatic sampling devices or down-hole in-situ ion selective probes, but then additional power supply is required and also a weatherproof installation. However, tracer tests will be always more expensive than other monitoring methods, require an advanced planning, extensive monitoring, and high number of samples. Therefore, tracer tests will not be a standard option for ZVI PRB performance monitoring at most sites, but in some cases tracer tests will be the only option for determining the reasons for performance limitations and for designing countermeasures. Furthermore, if a detailed examination of flow patterns, residence times, or capture zone is required, there is no other method available.

Acknowledgments

Research at the Rheine site and Tübingen site was funded by the German Federal Ministry of Education and Science (02WR0208) as a part of the RUBIN research network. Investigations at the Tübingen site were performed in cooperation with IMES GmbH, Amtzell, Germany, and at the Rheine site in cooperation with M&P GmbH, Hanover, Germany. Monitoring results were partly produced by the consultants.

5 Einfluss der Mineralpräzipitation auf die Funktionalität und Langzeiteffektivität von Fe⁰-Reaktionswänden - Ein Review anhand von 19 Fe⁰-Reaktionwandstandorten

Anika Parbs, Markus Ebert, Andreas Dahmke

Dipl. Geol. A. Parbs, Dr. M. Ebert, Prof. Dr. A. Dahmke

Christian-Albrechts-Universität zu Kiel,

Institut für Geowissenschaften, Angewandte Geologie,

Ludewig-Meyn-Str. 10,

24118 Kiel,

Telefon: 0431-8803917, Telefax: 0431-8807606

E-Mail: ap@gpi.uni-kiel.de

5.1 Kurzfassung

Anhand von 19 Fe⁰-Reaktionswänden wird eine vergleichende Bewertung der Monitoringbefunde bezüglich der Änderungen der allgemeinen Grundwasserzusammensetzung innerhalb der Reaktionswände, Art und Verteilung gebildeter Mineralphasen, ermittelter Porositätsabnahmen, Höhe der Fracht anorganischer Grundwasserinhaltsstoffe sowie der Leistung und Funktionsfähigkeit vorgestellt. Die Ergebnisse zeigen eine außerordentliche Analogie in den Änderungen der Grundwasserzusammensetzung innerhalb der Reaktionswände unabhängig von Fließgeschwindigkeiten, Aufenthaltszeiten und Konzentrationen anorganischer Inhaltsstoffe. Auch Art und Verteilung der Mineralpräzipitate zeigen keine großen Varianzen, die höchsten Mineralakkumulationen treten immer unmittelbar im Anstrombereich der Reaktionswände auf den ersten 10 bis 30 cm Fließstrecke auf. Aus den Vergleichen lässt sich ableiten, dass aufgrund der Porositätsverminderung durch Mineralfällungen bei Mineralisierungsgraden von über 200 kg·a⁻¹·m² die Standzeit von Fe⁰-Reaktionswänden auf wenige Jahre begrenzt ist, unabhängig von der Bauweise der Reaktionswand. Darüber hinaus zeigen die Ergebnisse einer detaillierten Berechnung der zeitlichen Entwicklung der Porositäts- und Permeabilitätsabnahme für die Standorte Rheine und Tübingen, dass der Einfluss von Mineralpräzipitaten auf die Durchlässigkeit einer Reaktionswand nur unter Berücksichtigung der Kopplung zwischen Porositäts-, Permeabilitäts- und Durchflussabnahme abgeschätzt werden kann. Vor dem Hintergrund dieser Befunde wird ein Ansatz vorgestellt die Porositäts- und Permeabilitätsentwicklung für einen potentiellen Reaktionswandstandort im Voraus unter Annahme einfacher Randbedingungen zu prognostizieren.

5.2 Abstract

A comparative evaluation of the monitoring results of 19 Fe⁰-permeable reactive barriers (PRBs) is introduced concerning changes of groundwater composition within the Fe⁰-PRBs, kind and distribution of mineral phases that precipitate, determined porosity reductions, extent of the load of inorganic groundwater constituents and the overall performance. The findings show that the changes in groundwater composition within the PRBs are extremely similar, independent of flow velocities, residence times and concentrations of inorganic substances. Also kind and distribution of mineral precipitates do not show great variances with the largest mineral accumulations within the first 10 to 30 cm from the entrance face of the PRBs. From these comparisons it can be conducted that, loads of dissolved inorganic ions higher than 200 kg·a⁻¹·m² limit the long-term performance of Fe⁰-PRBs up to a few years due to porosity losses caused by mineral precipitation, independent of the type of construction. Moreover, detailed calculations of porosity and hydraulic conductivity decreases of the PRBs at the Rheine and Tübingen sites show that the influence of mineral fouling on the hydraulic permeability of a PRB can only be estimated taking the interaction between reduction in porosity, permeability and flow rate into account. Overall due to these findings the possibility is presented to pre-estimate the porosity and permeability development for a potential PRB.

5.3 Einleitung

Reaktionswände (PRBs) wurden in den letzten Jahren zunehmend zur passiven in-situ Grundwassersanierung eingesetzt. Die Anzahl beläuft sich heute weltweit auf 200, wobei vor allem elementares Eisen als Reaktionsmaterial (120 Anwendungen) zur Behandlung von organischen und anorganischen Schadstoffen eingesetzt wird (ITRC, 2005). Reaktionswände haben viele Vorteile im Hinblick auf die Kosteneffizienz im Vergleich mit Verfahren, die einen ständigen Energie- und Wartungsbedarf bei der Wasserförderung und oberirdischen Aufbereitung haben (ex-situ Verfahren). Andererseits haben eine Reihe von Untersuchungen gezeigt, dass die Anwendung von Fe⁰-PRBs aufgrund von vielfältigen Wechselwirkungen zwischen Inhaltsstoffen des Grundwassers und nullwertigem Eisen auch Limitierungen unterworfen ist (Dahmke et al., 2000). Durch die Wechselwirkung zwischen Porenlösung und Fe⁰-Granulat kommt es zur Bildung von Sekundärmineralen, die zu einer Verminderung des Porenraumes (z.B. Li et al., 2005; Mackenzie, 1999; Wilkin & Puls, 2003) und der reaktiven Fe⁰-Oberflächen (z.B. Agrawal et al., 2002; Köber et al., 2002; Schlicker et al., 2000) führen und somit die Langzeitfunktionalität von Fe⁰-Reaktionswänden beeinflussen.

Neben Fe(II/III)-misch(hydr)oxiden wie Magnetit (z.B. Furukawa et al., 2002; Odziemkowski et al., 1998) oder Green Rust-Phasen (Kamolpornwijit et al., 2004; Vogan et al., 1999; Willi-

ams & Scherer, 2001) und höher oxidierten Fe(III)-Phasen wie Maghemit (z.B. Phillips et al., 2000), Goethit (Blowes et al., 1997), Akaganeit (z.B. Phillips et al., 2000) und Lepidokrokit (z.B. Furukawa et al., 2002; Gu et al., 1999) können in Kontakt zu carbonathaltigen Wässern zusätzlich Siderit (Mackenzie, 1999; Phillips et al., 2000), Fe(II)carbonat-Hydroxid (z.B. Klausen et al., 2003; Wilkin & Puls, 2003), Calcit und Aragonit (z.B. Roh et al., 2000; Wilkin & Puls, 2003) ausgefällt werden. Die Bildung von Fe(II)-Sulfiden wie Mackinawit oder Markasit (z.B. Gavaskar et al., 1998; Gu et al., 2002a; Wilkin et al., 2003) kann bei einsetzender mikrobieller Sulfatreduktion erfolgen, während die Bildung von Pyrit von untergeordneter Bedeutung ist (Wilkin et al., 2003).

Feststoffuntersuchungen aus verschiedenen PRBs haben gezeigt, dass die höchsten Mineralakkumulationen unmittelbar im Anstrombereich der Reaktionswände auf den ersten 10 bis 30 cm Fließstrecke auftreten (Gavaskar et al., 2002; Naftz et al., 2002; Phillips et al., 2000). Die damit verbundene Abnahme der Porosität und die daraus resultierende Verminderung der hydraulischen Durchlässigkeit kann zu einer stärkeren heterogenen Durchströmung und zur Ausbildung präferentieller Fließwege innerhalb der Reaktionswand (Eykholt et al., 1999), einer Abnahme der Aufenthaltszeit und langfristig zu einer verminderten Durchströmung und Umströmung des Systems führen (Li et al., 2005).

Neben der Bildung von Sekundärmineralen kann auch die Akkumulation von Gasen die hydraulische Durchlässigkeit einer PRB vermindern (Gillham et al., 2001; Hein, 2003; Liang et al., 1997). Der Einfluss einer freien Gasphase auf die Funktion von Fe⁰-Reaktionswänden wird derzeit aktuell diskutiert (ITRC, 2005; Zhang & Gillham, 2005), wobei nicht nur Wasserstoff als Produkt der anaeroben Korrosion zu berücksichtigen ist, sondern auch Methan (Ebert, 2004b) oder Stickstoff (Kamolpornwijit et al., 2003) als Folge mikrobiologischer Prozesse.

Für verschiedene Fe⁰-Reaktionswandstandorte wurde versucht, die Porositätsverminderung auf der Grundlage der Änderung des Grundwasserchemismus bei der Passage durch die reaktive Zone (Kiellerich et al., 2000; McMahan et al., 1999; Wilkin et al., 2003), auch in Verbindung mit geochemischen Gleichgewichtsmodellen oder mehrdimensionalen Strömungs-Transport-Reaktions-Modellen (Blowes & Mayer, 1999c; Li et al., 2005; Mayer et al., 2001; Naftz et al., 2000; Rowland, 2002; Yabusaki et al., 2001) sowie anhand von Festphasenuntersuchungen (Morrison, 2003; O'Hannesin, 2002; Wilkin et al., 2003) abzuschätzen, wobei die gleichzeitige Abnahme der hydraulischen Durchlässigkeit und damit der Durchflussrate über die Zeit bisher wenig berücksichtigt wurde (Li et al., 2005).

Das Ziel dieser Arbeit ist eine detaillierte Darstellung der zeitlichen Entwicklung der Präzipitatvolumenzunahme und die daraus resultierende Abnahme der Porosität sowie deren Einfluss auf die hydraulische Durchlässigkeit der Reaktionswände Tübingen und Rheine. Darüber hinaus werden die Leistungsdaten verschiedener nationaler und internationaler Fe⁰-

PRBs im Hinblick auf ermittelte Porositätsabnahmen, Fließgeschwindigkeiten und Frachten anorganischer Grundwasserinhaltsstoffe untersucht und die, im Kontakt zum Fe⁰ typischen Änderungen in der Wasserzusammensetzung an den Standorten miteinander verglichen, um Gemeinsamkeiten aufzuzeigen und allgemeingültige Aussagen hinsichtlich der Abschätzung der Porositäts- und Permeabilitätsverminderung ableiten zu können.

5.4 Methodik

5.4.1 Standorte

Die Auswertungen umfassen die vollflächig durchströmten Reinigungswände („continuous reactive barrier“ = CRB) Rheine (RH), Borden Aquifer (BO), Kopenhagen Freight Yard (FY), U.S. Coast Guard Support Center, Elizabeth City (EZ), Somersworth Sanitary Superfund Site (SO), Seneca Army Depot Activity (SA), sowie die Funnel-and-Gate-Systeme (F&G) Tübingen, Beka (TU), Fry Canyon (FC), Area 5, Dover Air Force Base (DO), Moffett Federal Airfield (MF), Sunnyvale (SU), Former Mill Site, Monticello (MO), Lowry Air Force Base (LA), Denver Federal Center (DF), New York (NY). Mit gelenkten Grundwasserstrom wurden außerdem die Drain-and-Gate-Systeme (D&G) an den Standorten Oak Ridge Y-12 Site, Pathway 2 (Y12) und Vapokon (VA) sowie die Reaktoren Bernau (BE) und Monkstown, Nord Irland (MT) in die Auswahl aufgenommen. Detaillierte Informationen zu den einzelnen Standorten (Bau, Monitoring, Leistung) finden sich bei (Beck et al., 2001; Blowes et al., 1999b; Ebert et al., 2003; FRTR, 2002; Gavaskar et al., 2000a; Gavaskar et al., 1998; Gu et al., 2002a; Hein et al., 2002a; Kiilerich et al., 2000; Lai et al., 2005; Morrison, 2003; Naftz et al., 2002; O'Hannesin, 2003; O'Hannesin, 2002; O'Hannesin & Gillham, 1998; Parbs et al., 2003; Parsons, 2004; Phillips et al., 2000; Schad & Klein, 2004; Sivavec et al., 2002; Sorel et al., 2002; Stender, 2002; Vogan et al., 1999; Warner et al., 2004; Watson et al., 2002; Wilkin & Puls, 2003; Wilkin et al., 2003). Darüber hinaus sind Feststoffuntersuchungen, um Art, Menge sowie Verteilung von Präzipitaten zu bestimmen, an den Standorten RH, TU, BO, DO, MF, EZ, SO, Y12, MO, LA, DF, NY und MF durchgeführt worden.

Insgesamt wird mit diesen Reaktionswandstandorten eine weite Spanne hydrogeochemischer und hydrogeologischer Standorteigenschaften, Bauweisen sowie Grundwasserbelastungen mit organischen und anorganischen Kontaminanten erfasst. Die eingesetzten Eisengranulate unterscheiden sich in Typ und Körnung, so wurden Eisen-Granulate der Firmen Conelly, Peerless, Master Builder, Gotthart Maier AG sowie Eisenschwamm (ReSponge®) und Eisenschwamm pellets verwendet. Die Grundwasserbelastungen an den Standorten reichen von unter 100 µg·l⁻¹ bis zu 300 mg·l⁻¹ chlorierter Kohlenwasserstoffe (CKW). Bei anorganischen Kontaminanten wie Chromat, Uran oder Nitrat liegen Belastungen im µg l⁻¹ Bereich bis 10er mg·l⁻¹ Bereich vor. Die Gesamtsalzgehalte (TDS) in den Grundwässern rei-

chen von 200 mg·l⁻¹ bis über 3000 mg·l⁻¹ (Tabelle 5.1). Die Reaktionswänden wurden überwiegend in Porengrundwasserleitern errichtet, aber auch Klufftgrundwasserleiter sind in der Zusammenstellung enthalten. Die hydraulischen Durchlässigkeiten der Aquifere reichen von gut durchlässig ($k_f 10^{-2} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) bis zu schwach durchlässig ($k_f 10^{-9} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), wobei Abstandsgeschwindigkeiten von 0,01 bis 5,7 m·d⁻¹ auftreten.

5.4.2 Grundwasserchemie

Zur Untersuchung der Änderung der Grundwasserzusammensetzung entlang der Fließstrecke in Fe⁰-Reaktoren wurden die charakteristischen Wasserzusammensetzungen aus dem Anstrom und den Reaktionswänden zusammengetragen (Tabelle 5.2). Die Datengrundlage basiert auf repräsentativen Einzelanalysen oder Mittelwerten aus Konzentrationszeitreihen.

Tabelle 5.2: Konzentrationen anorganischer Parameter im Anstrom und in der Fe⁰-Sektion der PRBs (Datengrundlage: repräsentative Einzelanalysen, Mittelwerte aus Zeitreihen).

Standort	Anstrom											Eisen											
	pH	Ca (mg/l)	Fe (mg/l)	Mg (mg/l)	Na (mg/l)	K (mg/l)	Allk ^a (mg/l)	Cl (mg/l)	SO ₄ (mg/l)	NO ₃ (mg/l)	Si (mg/l)	pH	Ca (mg/l)	Fe (mg/l)	Mg (mg/l)	Na (mg/l)	K (mg/l)	Allk ^a (mg/l)	Cl (mg/l)	SO ₄ (mg/l)	NO ₃ (mg/l)	Si (mg/l)	
RH (a) (1)	6,9	138	0,05	9	37	14	375	45	77	45	6,2	11,5	33	0,39	0,1	41	13	143	52	0,0	0,0	0,2	
RH (b) (1)	7,2	104	0,12	6	46	11	251	48	76	37	4,5	9,8	10	0,34	2	35	12	63	41	3,4	0,0	0,3	
U Gate 1 (2)	7,1	147	0,03	37	35	1,5	458	63	83	7	4	10,7	14	<0,01	13	27	2	63	31	4	0,0	0,1	
BE (3)	7,6	134	1,8	13	35	1,8	NB	102	145	<20	9	10,8	76	2,9	8	32	6,5	NB	117	109	<20	0,5	
BO (4)	8,1	278	<0,5	3	1	0,8	206	2	609	KD	KD	8,7	102	7	3,5	3	2	116	40	143	KD	KD	
FC (5)	7,3	360	1,37	100	230	17	426	90	1315	NB	6,7	8,2	120	9,8	60	200	9	125	90	640	NB	3,1	
FY (6)	7,7	130	4,3	29	160	KD	610	180	110	0,2	KD	9,4	3,6	0,2	22	170	KD	330	180	9,8	0,2	KD	
DO (7)																							
Gate 1	4,8	4,5	<0,05	5,7	11,5	KD	7	28	6,7	7,6	13	10,8	4,2	<0,05	<0,5	22	KD	62	9,4	<0,5	<0,5	1,5	
Gate 2	5,7	4,5	0,15	10	49	KD	28	14	49/123 ^b	2,5	12	10,9	8	<0,05	<0,5	39	KD	85	12	48	<0,5	1,3	
MF (8)	7	170	0,11	66	41	1,6	450	43	410	1,1	20	11	1	<0,05	<0,5	52	3,2	80	39	3,2	0,05	1	
EZ (9)	5,8	16,4	<0,04	9	50	3	80	51	49	0,9	11	9,5	5,3	0,05	3,2	29	3,1	38	25	<0,1	<0,1	0,2	
SO (10)	6,5	KD	6,5	KD	KD	KD	KD	KD	KD	KD	KD	9,8	KD	<5,0	KD	KD	KD	KD	KD	KD	KD	KD	
SU (11)	7,2	KD	KD	KD	KD	KD	KD	KD	400	KD	KD	11	KD	KD	KD	KD	KD	KD	KD	0,0	KD	KD	
Y12 (12)	6,5	200	12	30	KD	KD	600	130	240	160	KD	10	50	<1,0	4	KD	KD	200	140	0	0	KD	
MO (13)	6,8	266	0,01	88	347	22	353	134	1190	62	KD	10,0	57	0,05	63	290	14	43	144	880	<0,04	KD	
LA (14)	6,9	290	0,3	86	480	6	645	100	1000	4	24	11,4	0,7	<0,05	0,5	370	10	341	82	250	0,05	0,9	
DF (15)																							
Gate 1	7,3	100	0,19	18	179	0,4	535	52	234	3,2	15	10,3	1,2	<0,04	3,9	184	0,6	426	60	<1,0	<1,0	0,3	
Gate 2	7,8	114	<0,01	31	167	0,3	486	66	286	2,9	15	9,9	4,1	<0,01	25	162	0,95	365	69	126	1,1	0,3	
Gate 3	7,1	88,4	0,44	17	167	0,6	719	81	<1	<0,1	15	9,6	2,6	0,08	4,3	155	0,89	486	111	<1	<0,1	0,43	
VA (16)	7,4	102	6,6	13	31	3,2	310	100	30	0,17	KD	10,6	19	0,0	5,53	KD	KD	43	80	2	0,03	KD	
SA (17)	6,1	126	0,03	15	13	1,2	337	NB	NB	NB	NB	9,7	38	0,08	9,9	9,8	0,96	83	NB	NB	NB	NB	
NY (18)	7,4	91	<0,1	13	29	1,9	291	47	17	KD	KD	8,6	15	<0,1	4,2	23	1	57	43	<5,0	KD	KD	
MT (19)	7,6	38	3,9	17	12	2,3	138	31	37	NB	NB	9	18	2,4	5	33	3,5	42	68	<5,0	NB	NB	

(1) und (2) eigene Daten; (3) Hein (2004); (4) O'Hannesin und Gillham (1998); (5) Wilkowske et al. (2002); (6) Kielerich et al. (2000); (7) Gavaskar et al. (2000a); (8) Gavaskar et al. (2002); (9) Wilkin et al. (2003); (10) Sivavec et al. (2002); (11) Warner et al. (2004); (12) Watson et al. (2002); (13) Metzler (2004); (14) Gavaskar et al. (2002); (15) Wilkin et al. (2003); Wilkin und Puls (2003); (16) Lo et al. (2003); (17) Parsons (2004); (18) Vogan et al. (1999); (19) Beck et al. (2001), KD: keine Daten verfügbar, NB: nicht bestimmt, ^aAlkalität als HCO₃, ^bSulfatkonzentrationen in vorgeschalteter Kies/Pyrit-Zone

5.4.3 Berechnung der Porositätsabnahme in Fe⁰-Reaktionswänden

Die Berechnung des Volumenzuwachses aufgrund der Mineralfällung wird unter Verwendung der molaren Volumina der Mineralphasen (Tabelle 5.3) und stöchiometrischer Transfergleichungen (Gl. 5.1-Gl. 5.11) berechnet. Demnach ist der kleinste Porositätsverlust bei der Bildung von Sulfidmineralen, Siderit, Aragonit und Calcit mit vergleichsweise kleinerem molarem Volumen zu erwarten, größere Volumenzuwächse dagegen bei der Bildung von Green-Rust-Phasen, Fe(II)carbonat-Hydroxiden und Fe(III)-Hydroxiden (Wilkin & Puls, 2003).

Tabelle 5.3: Molare Volumina und Dichten von Mineralphasen, die als Fällungsprodukte in Fe⁰-Reaktionswänden auftreten können (verändert aus Wilkin & Puls, 2003).

Phase	Formel	Molgewicht [g·mol ⁻¹]	Dichte [g·cm ⁻³]	Mol. Volumen [cm ³ ·mol ⁻¹]
Calcit	CaCO ₃	100.09	2.71 ^a	36.9
Aragonit	CaCO ₃	100.09	2.95 ^a	33.9
Siderit	FeCO ₃	115.86	3.96 ^a	29.3
CO ₃ -Green-Rust (III)	Fe ₆ (OH) ₁₂ CO ₃	599.17	3.5 ^b	171.2
Fe(II)-Carbonat-Hydroxid	Fe ₂ (OH) ₂ CO ₃	205.72	3.65 ^c	56.4
Brucit	Mg(OH) ₂	58,32	2,39	24,4
Mackinawit	FeS	87.91	4.1 ^d	21.4
Pyrit	FeS ₂	119.98	5.02 ^a	23.9
SO ₄ -GR	Fe ₆ (OH) ₁₂ SO ₄	635.23	3.5 ^b	181.5
Eisen	Fe	55.85	7.0 ^a	7.98
Magnetit	Fe ₃ O ₄	231.54	5.18 ^a	44.7
Maghemit	Fe ₂ O ₃	159.69	5.26 ^a	30.4
Goethit	FeOOH	88.85	4.37 ^a	20.3
Ferrihydrit	Fe(OH) ₃	106.87	3.1 ^b	34.5
Fe(II)-Hydroxid	Fe(OH) ₂	89.86	3.4 ^a	26.4

^a Hurburt und Klein (1977), ^b geschätzt, ^c Erdös und Altdorfer (1976), ^d Vaughan und Craig (1978)

$$\text{Gl. 5.1: } \Delta V_{\text{Calcit}} = V_m \text{ Calcit} = 36,93 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Gl. 5.2: } \Delta V_{\text{Brucit}} = V_m \text{ Brucit} = 24,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Gl. 5.3: } \Delta V_{\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Siderit}} = (V_m \text{ Siderit}) - (V_m \text{ Fe}^0) = 21,28 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Gl. 5.4: } \Delta V_{\text{Fe}^0 \rightarrow \text{FeS}} = (V_m \text{ FeS}) - (V_m \text{ Fe}^0) = 13,46 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Gl. 5.5: } \Delta V_{\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Green Rust III}} = \frac{1}{6} (V_m \text{ Green Rust III}) - (V_m \text{ Fe}^0) = 20,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Gl. 5.6: } \Delta V_{\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe(II)CO}_3\text{-Hydroxid}} = \frac{1}{2} (V_m \text{ Fe(II)CO}_3\text{-Hydroxid}) - (V_m \text{ Fe}^0) = 20,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Gl. 5.7: } \Delta V_{\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe(OH)}_2} = (V_m \text{ Fe(OH)}_2) - (V_m \text{ Fe}^0) = 26,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Gl. 5.8: } \Delta V_{Fe^0 \rightarrow \text{Magnetit}} = \frac{1}{3}(V_m \text{ Magnetit}) - (V_m Fe^0) = 6,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Gl. 5.9: } \Delta V_{Fe^0 \rightarrow \text{Maghemit}} = \frac{1}{2}(V_m \text{ Maghemit}) - (V_m Fe^0) = 7,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Gl. 5.10: } \Delta V_{Fe^0 \rightarrow \text{Ferrihydrit}} = (V_m \text{ Ferrihydrit}) - (V_m Fe^0) = 26,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Gl. 5.11: } \Delta V_{Fe^0 \rightarrow \text{Goethit}} = (V_m \text{ Goethit}) - (V_m Fe^0) = 12,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Bei der Berechnung des Volumenzuwachses auf der Basis von Grundwasseranalysen wird eine Reihe von Vereinfachungen angenommen, so wird die Abnahme der Calciumkonzentration mit der Bildung von Calcit korreliert (z.B. Liang et al., 2003) und eine Abnahme der Magnesiumkonzentration mit Brucit assoziiert (Yabusaki et al., 2001). Da der molare Verlust von Ca und anderen Carbonatbildnern in der Regel kleiner ist als die Abnahme der TIC-Gehalte, wird aus der Differenz die Fällung von Siderit abgeschätzt (z.B. Kiilerich et al., 2000). Als Hauptsulfatsenke treten in Reaktionswänden Eisenmonosulfide auf (z.B. Rowland, 2002; Wilkin & Puls, 2003), daher wird aus der Abnahme der Sulfatkonzentration die Bildung von FeS berechnet. Aufgrund des hohen Redoxpotentials von Nitrat und Sauerstoff führt die abiotische Reduktion von Nitrat sowie die Sauerstoffreduktion zur Bildung von Fe(III)-(Hydr)oxiden. Das Ausmaß der abiotischen Nitratreduktion kann aus der Höhe der Ammoniumbildung abgeleitet werden, da bei der abiotischen Nitratreduktion an Fe^0 hauptsächlich Ammonium gebildet wird (Alowitz & Scherer, 2002; Cheng et al., 1997), wohingegen es bei einem mikrobiellen Umsatz zur Bildung von N_2 oder N_2O kommt (Kielmoes et al., 2000; Till et al., 1998). Zwar sind die Endprodukte der abiotischen Nitrat- und Sauerstoffreduktion nicht klar zu benennen, die Bildung der Mineralphasen Maghemit und Ferrihydrit sind aber wahrscheinlich (Schlicker, 1999; Yabusaki et al., 2001). Als Senke für die Lösung von Eisen aus der CKW-Reduktion ist die Bildung von Magnetit anzunehmen da die Mineralphase $Fe(OH)_2$ thermodynamisch instabil und zu Magnetit umgewandelt wird (Odziemkowski et al., 1998). Die Volumenzunahme aus den molaren Konzentrationsänderungen im Grundwasser lässt sich nach Gl. 5.12 abschätzen. Sind andere Oxidationsmittel, wie z.B. Chromat oder Uran im Grundwasser enthalten, müssen diese ebenfalls berücksichtigt werden.

Gl. 5.12:

$$\sum V = \frac{Q}{1000} \cdot \left(\begin{array}{l} \Delta Ca^{2+} \cdot \Delta V_{Calcit} + \Delta Mg^{2+} \cdot \Delta V_{Brcit} + (\Delta TIC - \Delta Ca^{2+}) \cdot \Delta V_{Fe^0 \rightarrow Siderit} \\ + \Delta SO_4^{2-} \cdot \Delta V_{Fe^0 \rightarrow FeS} + \frac{3}{4} \cdot \Delta O_2 \cdot \Delta V_{Fe^0 \rightarrow Ferrihydrit} \\ + \frac{3}{8} \cdot (\Delta NH_4^+) \cdot \Delta V_{Fe^0 \rightarrow Maghemit} + \Delta CKW \cdot \Delta V_{Fe^0 \rightarrow Magnetit} \end{array} \right)$$

mit:

$$Q = \text{Fluss} [m^3 \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}]$$

$$\sum V = \text{Volumenzuwachs} [cm^3 \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}]$$

$$V = \text{Molare Volumen} [cm^3 \cdot mol^{-1}] \text{ nach Gl. 5.1 – Gl. 5.11}$$

$$\Delta CKW = \text{Konzentrationsänderung in Elektronenäquivalent pro Liter}$$

Bei der Berechnung des Volumenzuwachses durch die Bildung Fe(II/III)-haltiger Minerale wird auch die Lösung von elementarem Eisen durch die Dehalogenierung, aerobe Korrosion, abiotische Nitratreduktion oder auch die Reduktion anderer Oxidationsmittel berücksichtigt. Das Ausmaß der anaeroben Korrosion kann nur über eine Bilanz der Wasserstoffproduktion erfolgen, wobei die H₂-Zehrung durch die mikrobiologischen Prozesse berücksichtigt werden muss. Da aber die Bildung der Mineralphasen FeCO₃ und FeS eine zusätzliche Fe²⁺-Senke darstellen, führt die Vernachlässigung einer zusätzlichen Lösung von Fe⁰ durch die anaerobe Korrosion zu einem tolerierbarem Fehler in der Berechnung der Volumenzunahme durch die Bildung von Sekundärmineralen.

Eine Abschätzung der Porositätsverminderung wurde bisher für die Standorte BO, FC, MF, EZ, Y12, MO, LA, DF, VA durchgeführt. Neben den vereinfachenden Annahmen zu den Reaktionsprodukten erfolgte die Berechnung auf der Grundlage der Änderung der Wasserzusammensetzung unter den Randbedingungen eines gleichmäßigen Durchflusses sowohl über die Fläche als auch die Zeit sowie einer gleichmäßigen Verteilung der Grundwasserinhaltsstoffe, was auch bei der Extrapolation von Befunden aus Festphasenuntersuchungen impliziert wird.

5.4.4 Berechnung der Permeabilitätsabnahme in Fe⁰-Reaktionswänden

Der mit einer Porositätsabnahme einhergehende Rückgang der hydraulischen Durchlässigkeit führt zu einer Verminderung des Durchflusses durch die Reaktionswand über die Zeit. Die Abnahme der Durchflussrate kann über die Änderung des *kf*-Wertes und des hydraulischen

schen Gradienten in der Reaktionswand bestimmt werden. Zur Abschätzung der Abnahme der hydraulischen Durchlässigkeit kann die Kozeny-Carmen-Gleichung verwendet werden (Gl. 5.13) (Li et al., 2005; Morrison, 2003):

$$\text{Gl. 5.13: } k_f = \frac{1}{5M^2} \cdot \left(\frac{\rho_w \cdot g}{\mu} \right) \cdot \frac{n^3}{(1-n)^2}$$

mit

$n = \text{Porosität}$

$M = \text{spezifische Oberfläche } [m^2 \cdot g^{-1}]$

$\rho_w = \text{Dichte des Wassers } [g \cdot cm^{-3}]$

$g = \text{Gravitationskonst. } [kg \cdot m \cdot s^{-2}]$

$\mu = \text{Viskosität des Wassers } [Pa \cdot s]$

Mit Annahme konstanter spezifischer Oberflächen, Dichte und Viskosität lässt sich Gl. 5.14 herleiten, mit der der k_f -Wert in Abhängigkeit zur Änderung des Porenvolumens berechnet werden kann (Li et al., 2005):

$$\text{Gl. 5.14: } k_{f_t} = k_{f_{start}} \cdot \frac{\left[\frac{n_{start} - \Delta n_t}{n_{start}} \right]^3}{\left[\frac{1 - n_{start} + \Delta n_t}{1 - n_{start}} \right]^2}$$

mit

$k_{f_{start}} = \text{initialer } k_f \text{ - Wert } [m \cdot s^{-1}]$

$n_{start} = \text{initiale Porosität}$

$k_{f_t} = k_f \text{ - Wert zum Zeitpunkt } t [m \cdot s^{-1}]$

$\Delta n_t = \text{Porositätsänderung zum Zeitpunkt } t$

5.5 Ergebnisse

5.5.1 Änderungen der Wasserzusammensetzung entlang der Fließstrecke in Fe⁰-Reaktoren

Im Kontakt zum Fe⁰ kommt es zu typischen Änderungen der Wasserzusammensetzung, wobei die treibende Kraft die Korrosion des Eisens ist, in dessen Folge es zu Mineralneubildungen und mikrobiologischen Umsätzen kommt. Die deutlichsten Änderungen treten im pH-Wert, der Calcium-, Magnesium-, TIC- und Sulfat-Konzentration auf. Bei pH-Werten im Zu- strom zwischen 5,7 und 8,1 werden in den Reaktionswänden pH-Werte zwischen 11,5 und 8,4 gefunden. Unabhängig von der pH-Wert Änderung (Abbildung 5.1a) und ebenfalls unabhängig von der verwendeten Eisensorte, der Bauweise, der Strömungsgeschwindigkeit und bei einer Spannweite der Aufenthaltszeiten von 27 bis 393 Stunden bis zum Beprobungs- punkt innerhalb der PRBs kommt es an allen Standorten zur ausgeprägten Verringerung der Calcium-Konzentrationen (mit Ausnahme des Standortes DO), wobei auch bei höheren Cal- cium-Zustromkonzentrationen von über 300 mg·l⁻¹ die Calcium-Verluste bei 70 % bis 100 % liegen (Abbildung 5.1b). Am Standort DO, mit Calcium-Zustromgehalten von ca. 5 mg·l⁻¹, konnte eine leichte Freisetzung von Calcium beobachtet werden. Im Mittel aller Standorte erfolgt eine rund 80 %ige Festlegung der zuströmenden Calcium Masse. Für TIC zeigt sich, ebenfalls unabhängig vom Standort, ein mittlerer Verlust von 75 % (Abbildung 5.1c), wobei am Standort DF die TIC-Abnahmen im Vergleich zu den anderen Standorten geringer sind, was auf eine nachlassende Reaktivität des Eisens zurückgeführt wird (Wilkin & Puls, 2003). Die Abnahme der Magnesium-Konzentrationen ist an den Standorten unterschiedlich stark ausgeprägt, wobei ebenfalls keine Abhängigkeit zum pH-Wert in der Reaktionswand erkenn- bar ist (Abbildung 5.1d). So konnte z.B. für die Reaktionswände MF und LA bei Magnesium- Zustromkonzentrationen von 66 bzw. 86 mg·l⁻¹ ein vollständiger Verlust innerhalb der Eisen- füllung beobachtet werden, dagegen sind an den Standorten FC und MO mit Zustrom- gehalten von 100 bzw. 88 mg·l⁻¹ nur Verluste von 40 % bzw. 28 % zu verzeichnen. Im Mittel erfolgt eine Festlegung von 60 % der zuströmenden Magnesium Masse. Eine Abnahme der Sulfatkonzentrationen konnte an allen Standorten beobachtet werden, wobei in der Regel anfänglich (1 bis 2 Betriebsjahr) kleinere Sulfatabnahmen festzustellen waren. An den Standorten wurden im Mittel Sulfat-Zustromgehalte von rund 20 bis 1300 mg·l⁻¹ bestimmt. Innerhalb der Eisenfullungen reichen die Sulfat-Abnahmen von 7 bis 750 mg·l⁻¹. Bei Sulfat- gehalten bis 600 mg·l⁻¹ im Anstrom wurde überwiegend ein vollständiger Sulfat-Verlust beo- bachtet (85 % bis 100 %) und erst bei Zustromgehalten deutlich über 800 mg·l⁻¹ verbleiben höherer Sulfatgehalte im Grundwasser (Abbildung 5.1e). Nitrat wird dagegen an allen Stand- orten vollständig dem Grundwasser entzogen (Abbildung 5.1f).

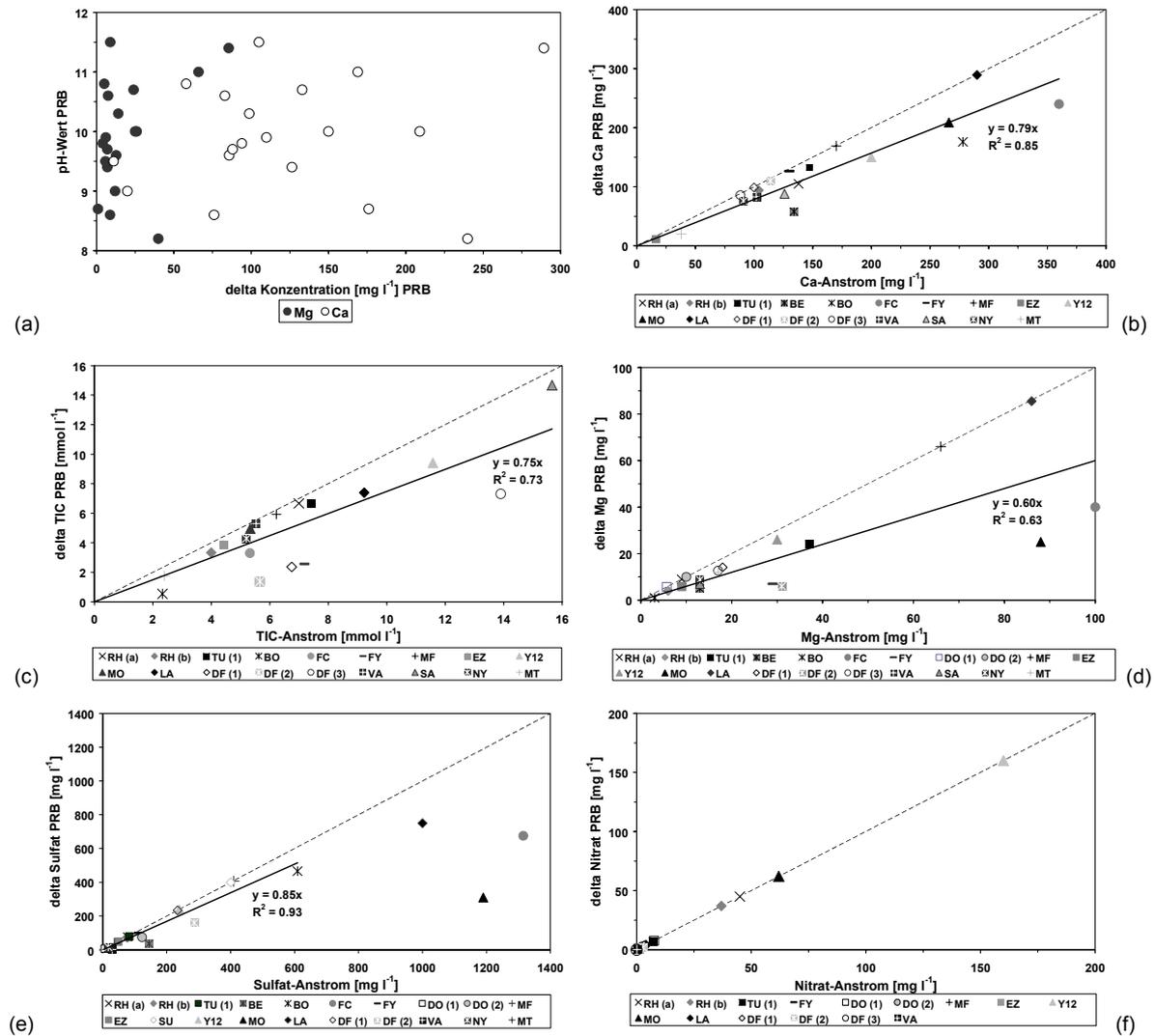


Abbildung 5.1 a-f: Abnahme der Magnesium und Calcium Konzentrationen zwischen Zu- und Abstrom (delta-Konzentration) als Funktion der pH-Werte in den PRBs (a); Abnahme der Konzentration von Calcium (b), TIC (c), Magnesium (d), Sulfat (e), Nitrat (f) innerhalb der Fe⁰-Zone im Vergleich zur Zustrom-Konzentration; gestrichelte Linie: vollständiger Verlust des Zustromgehaltes innerhalb der reaktiven Zone; lineare Regression: mittlerer Verlust über alle Standorte.

5.5.2 Entwicklung der Porositäts- und Permeabilitätsabnahme an den Standorten Rheine und Tübingen

Die Berechnung der zeitlichen Entwicklung der Präzipitatvolumenzunahme und die daraus resultierende Porositätsabnahme, der Abnahme der hydraulischen Durchlässigkeit und der Durchflussrate für die Reaktionswände Rheine und Tübingen erfolgte nach Gl. 5.12 und Gl. 5.14. Da Untersuchungen von Feststoffproben an beiden Standorten gezeigt haben, dass die höchsten Mineralakkumulationen unmittelbar im Anstrombereich auftraten, wurde eine homogene Mineralpräzipitation auf den ersten 15 cm angenommen.

Für den mit Schwammeisen gefüllten Abschnitt der Reaktionswand Rheine ergibt sich eine Volumenzunahme aus den Mineralphasen Calcit, Brucit, Siderit, FeS, Magnetit und Maghemit von $0,56 \text{ m}^3$ über eine Betriebszeit von ca. 6 Jahren (Abbildung 5.2), wobei die Volumenzunahme für die Bildung von Maghemit durch die abiotische Nitratreduktion nur $0,0003 \text{ m}^3$ und von Magnetit als Senke für die Lösung von Eisen aus der CKW-Reduktion $0,002 \text{ m}^3$ für diesen Zeitraum betragen (Daten nicht dargestellt). Die Entstehung von Ferrihydrit aufgrund der aeroben Korrosion ist bei Sauerstoffgehalten im Zustrombereich von unter $0,1 \text{ mg l}^{-1}$ außerordentlich gering. Aus diesen Ergebnissen lässt sich eine Abnahme der Porosität von anfänglichen $0,55$ auf $0,39$ abschätzen ($\Delta n \sim 0,027 \text{ a}^{-1}$). Die Porosität, der k_f -Wert und die Durchflussmenge wurden bei der Berechnung in jährlichen Zeitabständen aktualisiert, wobei ein konstanter hydraulischer Gradient von $0,003$ zwischen An- und Abstrom entlang der Monitoring Transekte (Mittelwert aus den Wasserstandsmessungen der letzten 6 Jahre) für den gesamten Berechnungszeitraum von 30 Jahren angenommen wurde.

Da die Änderungen der Porosität und hydraulischen Durchlässigkeit sich nur auf einen Teilabschnitt der Reaktionswand beziehen, muss eine Mittelung der k_f -Werte über die gesamte Reaktionswandbreite erfolgen, um den effektiv wirksamen k_f -Wert zu erhalten. Wird der hydraulische Gradient nicht direkt in der Reaktionswand bestimmt, sondern wie hier am Standort Rheine zwischen An- und Abstrom, muss auch der k_f -Wert des Aquifers auf dieser Strecke in die Bestimmung des effektiv wirksamen k_f -Wertes mit einfließen. Für das Schwammeisensegment am Standort Rheine lässt sich extrapolieren, dass bei einer mittleren hydraulischen Durchlässigkeit des Aquifers von $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ erst nach rund 20 Jahren Standzeit die effektive wirksame hydraulische Durchlässigkeit auf die des Aquifer zurückgeht mit der Folge einer verminderten Durchströmung sowie einer Umströmung.

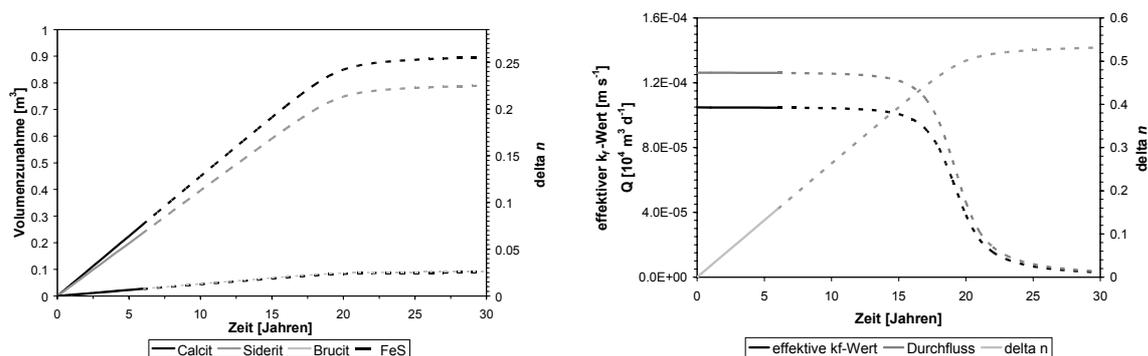


Abbildung 5.2: links: Entwicklung der Präzipitatvolumenzunahme und Porositätsabnahme bei Annahme einer homogenen Fällung auf 15 cm Fließstrecke in der PRB Rheine, Schwammeisensegment; rechts: Gesamtporositätsabnahme, Änderung des Durchflusses in der PRB und Änderung der effektiven hydraulischen Durchlässigkeit entlang der Schwammeisensegment Transekte (gestrichelte Linien: Extrapolation).

Am Standort Tübingen wurde erst 16 Monate nach Bau mit der Grundwasserbeprobung der Monitoringpegel im Anstrom und der Fe⁰-Sektion begonnen, so dass die Bilanzierung der Mineralneubildung für diesen Zeitraum nur auf der Grundlage später gewonnener Daten abgeschätzt werden kann. Die Porosität, der effektive *kf*-Wert und die Durchflussmenge wurden bei der Berechnung am Standort Tübingen (Gate 1) in monatlichen Zeitintervallen aktualisiert, wobei auch die Änderung des hydraulischen Gradienten zwischen An- und Abstrom (Messung der Wasserstände erfolgte monatlich) bei der Berechnung berücksichtigt wurde. Unter Annahme eines initialen *kf*-Wertes von 10⁻³ m·s⁻¹ und einem anfänglich beobachteten hydraulischen Gradienten von 0,007 zwischen An- und Abstrom des Gates 1 lässt sich ein initialer Durchfluss von 20 m³·d⁻¹ bestimmen, was auch ungefähr den Planungsgrößen der Reaktionswand entspricht (Schad, 1997). Für die Berechnung der Mineralneubildung am Gate 1 zeigt sich, dass schon nach einer 12-monatigen Betriebszeit das Gesamtvolumen der Mineralneubildung rund 1,03 m³ beträgt und sich daraus ein Porositatsverlust von anfänglich 0,5 auf 0,09 ableiten lässt (Abbildung 5.3). Die Durchflussrate hat sich mit zunehmender Porositäts- und Permeabilitätsabnahme im ersten Betriebsjahr auf 2,3 m³·d⁻¹ verringert.

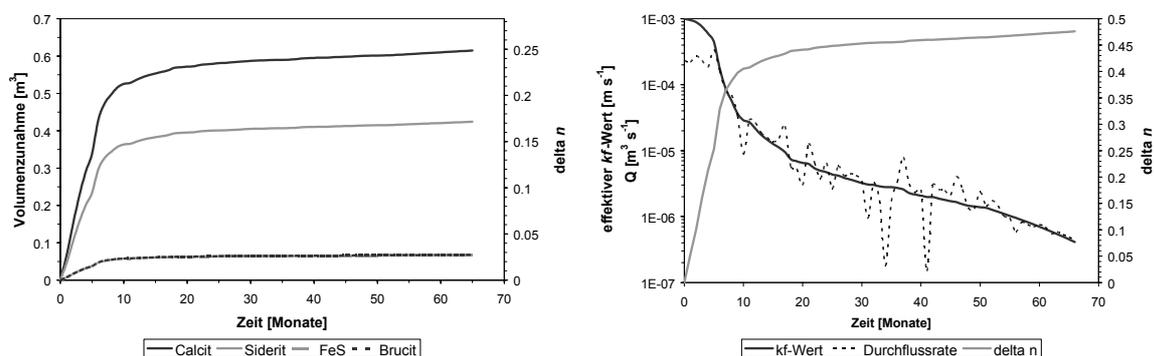


Abbildung 5.3: links: Entwicklung der Präzipitatvolumenzunahme und Porositätsabnahme unter Annahme einer homogenen Fällung auf 15 cm Fließstrecke in der PRB Tübingen (Gate 1); rechts: Gesamtporositätsabnahme, Änderung des Durchflusses und Änderung der effektiven hydraulischen Durchlässigkeit.

Befunde von Feststoffproben aus dem Anstrombereich des Gates, die vier Jahre nach der Installation durchgeführt wurden, zeigten dagegen eine um den Faktor 10 kleinere Präzipitatvolumenzunahme. Da aber innerhalb des ersten Betriebsjahres eine schnelle Leistungsabnahme des Gates beobachtet werden konnte (Parbs et al., 2003) sowie eine Umströmung des Systems durch einen Tracerversuch aufgezeigt werden konnte (Parbs et al., 2004) und aktuellere Monitoringdaten (Ebert et al., 2004a) auf eine freie Gasphase in der Fe⁰-Schüttung hinweisen, ist die mangelnde Durchströmung des Gates vermutlich auf eine Kombination aus Gasclogging und Mineralpräzipitation zurückzuführen. Es wird aber ebenfalls deutlich, dass die hohen Durchflüsse durch das Gate in jedem Fall innerhalb eines kurzen Zeitraumes nicht

nur die Porosität sondern gleichfalls die Permeabilität auch ohne eine freie Gasphase drastisch vermindert hatzen, mit der Folge eines verringerten Durchflusses.

5.5.3 Einfluss der Mineralpräzipitation auf die Funktionsfähigkeit von Fe⁰-Reaktionswänden

Anhand von Grundwasseranalysen oder Festphasenuntersuchungen wurden Porositätsabnahmen um 0,006 bis zu 0,4 a⁻¹ für unterschiedliche Fe⁰-PRBs berechnet. In Abbildung 5.4 sind die Porositätsabnahmen und die Fracht gelöster anorganischer Inhaltsstoffe pro Jahr für die Standorte dargestellt. Es zeigt sich generell, dass mit höheren Mineralisierungsgraden und –frachten eine schlechtere Leistung beobachtet wird oder wie im Falle des F&G-Systems TU nach kurzer Zeit die Funktionsfähigkeit nicht mehr gegeben ist. Die Unterschiede zwischen zuströmender Fracht und die daraus resultierende Porositätsabnahme an den Standorten sind darin begründet, dass z.T. unterschiedliche Fallungstrecken angenommen wurden, nicht alle Mineralphasen berücksichtigt wurden und auch, ob die Berechnung auf Basis von Grundwasser- oder Festphasenanalysen erfolgte.

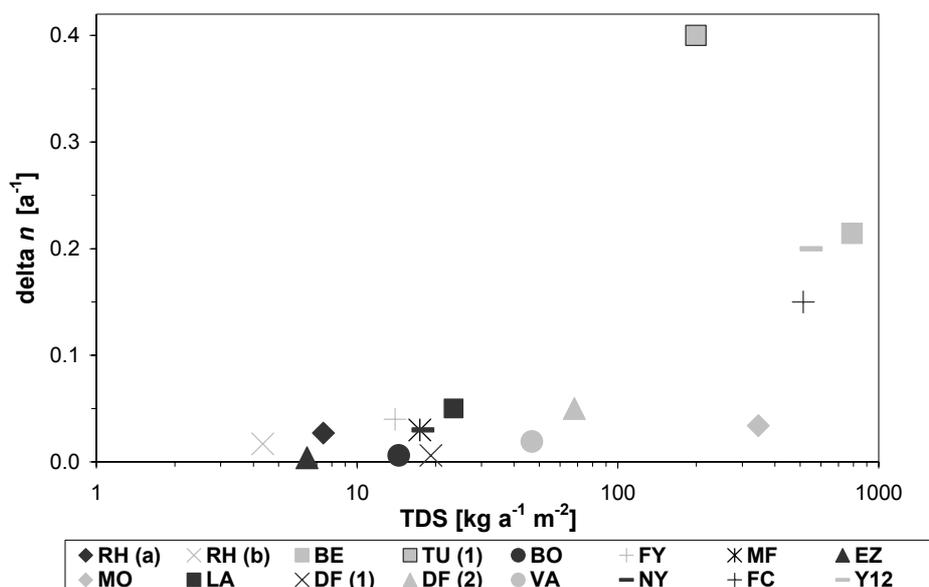


Abbildung 5.4: Porositätsabnahmen und Fracht gelöster anorganischer Inhaltsstoffe (TDS: Gesamtsalzgehalt) pro Jahr normiert auf eine Anstromflache von 1 m² für unterschiedliche Fe⁰-Reaktionswandstandorte (grau/schwarz: Versagen der Funktion nach kurzer Zeit; grau: Funktion schlechter als erwartet; schwarz: Funktion wie erwartet).

Am D&G-System Y-12 ist mit Grundwasserfliegeschwindigkeiten von 2-3 m·d⁻¹ in Verbindung mit hohen Nitratkonzentrationen eine Porositätsabnahme von bis zu 0,2 a⁻¹ im Anstrombereich (0 - 25 cm) (Sarr, 2001) sowie eine verminderte hydraulische Leistung des Systems (FRTR, 2002) zu verzeichnen. Festphasenuntersuchungen, die 2,5 Jahre nach der

Installation durchgeführt wurden, wiesen eine starke Zementierung und Verblockung im Anstrom auf. Aufgrund dieser Befunde wurde eine Verkürzung der Standzeit der Reaktionswand auf 5 bis 10 Jahre prognostiziert (Gu et al., 2002a; Phillips et al., 2000). Am Standort FC mit hohen Konzentrationen gelöster Grundwasserinhaltsstoffe (bis zu 2,3 g l⁻¹) und einer Porositätsverminderung von 0,15 a⁻¹ bezogen auf 15 cm Fließstrecke (Naftz et al., 2000) konnte innerhalb der ersten 39 Monate eine Verlängerung der benötigten Reaktionsstrecke zur Uranfestlegung beobachtet werden (Naftz et al., 2002), was auf eine nachlassende Reaktivität des Eisens zurückgeführt wurde. Einschränkungen in der Funktionalität konnten bis zu diesem Zeitpunkt noch nicht beobachtet werden, nach Rowland (2002) ist aber eine hydraulische Leistungseinbuße aufgrund der zunehmenden Präzipitation zu erwarten. Am Standort BE mit einer Porositätsabnahme von 0,2 a⁻¹ wurden innerhalb des ersten Betriebsjahres erhebliche, nicht erwartete, Funktionseinschränkungen beobachtet aufgrund der Bildung von Mineralfällungen und auch Gasblasen, die zu signifikanten Permeabilitätsverlusten führten und eine Regeneration des Systems erforderten (Hein, 2002b). Am Standort MO konnte ein Aufstau und eine gewisse Umströmung des Funnels sowie eine Abnahme der effektiven Reaktivität innerhalb der ersten 7 Monate um 35 % in der anstromigen Kies/Fe⁰-Zone und eine Porositätsabnahme um 0,034 a⁻¹ für diese Zone bestimmt werden, wobei nur die Mineralphasen CaCO₃, UO₂ und V₂O₃ bei der Berechnung berücksichtigt wurden (Morrison, 2003). Für das Gate 2 am F&G-System DF mit einer Porositätsabnahme von 0,05 a⁻¹ konnte nach 2-jähriger Betriebszeit eine nachlassende Leistung mit einem partiellen Schadstoffdurchbruch sowie teilweise ein Grundwasseraufstau im Anstrom aufgezeigt werden. Dagegen zeigt das Gate 1 keine Funktionseinschränkungen ($\Delta n = 0,006 \text{ a}^{-1}$). Für das gesamte System wird ein Nachlassen der hydraulischen Leistungsfähigkeit innerhalb der nächsten 5 Jahre prognostiziert (Wilkin & Puls, 2003). An der Reaktionswand VA ist generell die Funktion des Systems gegeben. Trotzdem konnte schon nach 3-jähriger Standzeit eine Erhöhung des hydraulischen Gradienten um 55 % sowie eine Abnahme der Abbauleistung der Metabolite beobachtet werden, was auf eine Porositätsabnahme um 0,019 a⁻¹ aufgrund der Mineralphasen Calcit und FeS in Verbindung mit einer Reaktivitätsabnahme im Anstrombereich zurückgeführt wird (Lo et al., 2003).

An den Reaktionswänden mit geringeren Frachten von gelösten Grundwasserinhaltsstoffen ist generell eine gute Funktionalität gegeben. So wird für die Reaktionswand EZ bei einer Porositätsverkleinerung bezogen auf die ersten 10 cm Fließstrecke um ca. 0,004 a⁻¹ eine hydraulische Funktionsfähigkeit von bis zu 30 Jahren extrapoliert (Blowes & Mayer, 1999c; Mayer et al., 2001; Wilkin et al., 2003). Nur die Reaktionswand FY und das Segment mit der Mischung aus Fe⁰-Granulat und Kies am Standort RH funktionieren schlechter als erwartet, trotz kleineren Fließgeschwindigkeiten und geringerem Mineralisierungsgrad. So wurde für den Standort FY ein Rückgang der hydraulischen Durchlässigkeit um den Faktor 7 innerhalb einer Stand-

zeit von 18 Monaten beobachtet, während bei einer berechneten Porositätsabnahme von $0,012 \text{ a}^{-1}$ (Kiilerich et al., 2000) nur ein Rückgang um den Faktor 1,1 zu erwarten ist (Li et al., 2005). Die stärkere Verminderung der hydraulischen Durchlässigkeit wird auf die Akkumulation von Gasen zurückgeführt, die im Zusammenhang mit einer nicht idealen Ausrichtung der Reaktionswand, zu einer Umströmung der Barriere führt (Vidic, 2001). Am Standort RH ist vermutlich eine verringerte Fe⁰-Reaktivität aufgrund einer heterogenen Verteilung des Eisengranulates in der Mischung mit Kies, die während des Schüttungsprozesses erfolgte, als Ursache für die geringere Effizienz in diesem Segment verantwortlich (Parbs et al., 2003).

5.6 Prognose zur Porositäts- und Permeabilitätsabnahme für die Planung von Fe⁰-Reaktionswänden

Aufgrund der vergleichbaren Befunde an den verschiedenen Fe⁰-Reaktionswandstandorten bezüglich der Art und Verteilung gebildeter Mineralphasen und v.a. der Änderung der Wasserzusammensetzung kann mit Hilfe der Gl. 5.12 und Gl. 5.14 und der mittleren Änderungen der Grundwasserzusammensetzung (Abbildung 5.1) für einen potentiellen Reaktionswandstandort die Porositäts- und Permeabilitätsentwicklung im Voraus abgeschätzt werden. Als Beispiel ist das in Abbildung 5.5 und Abbildung 5.6 für ein Grundwasser mit Konzentrationen für Calcium von $4 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, TIC $8 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, Magnesium von $1 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ und Sulfat von $2 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ dargestellt. Die Abnahme der Porosität und der relativen hydraulischen Durchlässigkeit (Verhältnis zwischen initialen k_f -Wert und k_f -Wert zum Zeitpunkt t) über die Zeit ist dabei signifikant von der Höhe des Durchflusses und der angenommenen Reaktionsstrecke der Mineralfällung abhängig. Diese Berechnungen können vor dem Hintergrund der getroffenen Annahmen nur erste Abschätzungen sein, geben aber sicher Hinweise auf das Risikopotential für die Anwendung einer Fe⁰-Reaktionswand. Dabei ist zu berücksichtigen, dass das Ausmaß der anaeroben Korrosion und der damit einhergehenden Mineralneubildung nicht vollständig, v.a. aber, dass die Bildung einer freien Gasphase und deren Einfluss auf die Porosität und Permeabilität gänzlich vernachlässigt wird.

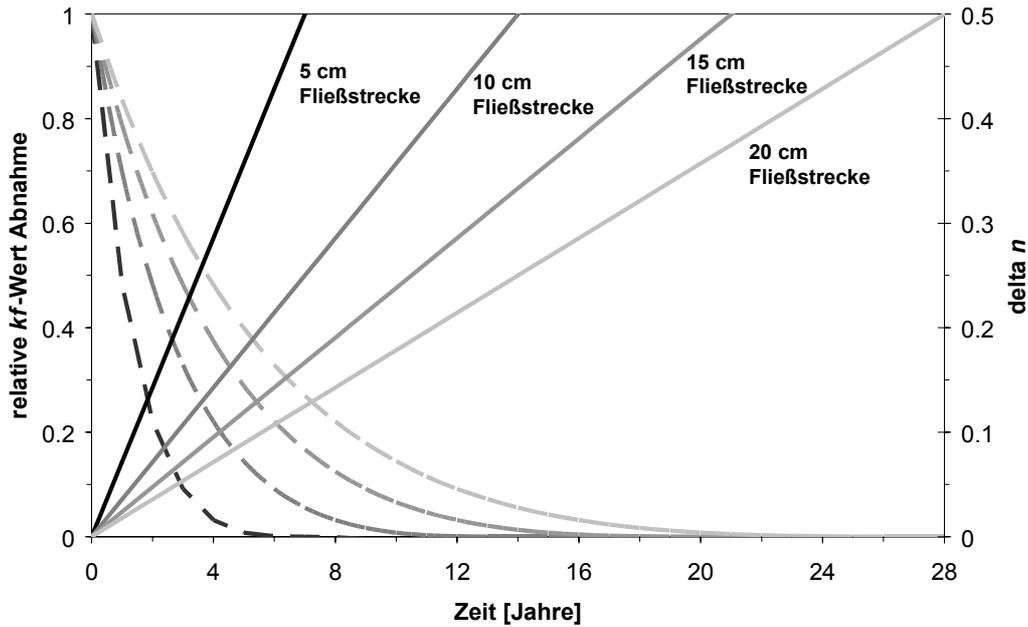


Abbildung 5.5: Summe Gesamt-Porositätsabnahme (durchgezogene Linie) (Calcit, Brucit, Siderit, FeS) und relative Abnahme der hydraulischen Durchlässigkeit (kf_t/kf_{start} , gestrichelte Linie) ber die Zeit für unterschiedliche Reaktionsstrecken der Mineralfällung in Grundwasserfließrichtung, bezogen auf eine Fläche von 1 m^2 , initiale Fe⁰-Porosität: 0,5, Q : $10 \text{ m}^3 \text{ a}^{-1}$, initialer kf -Wert Fe⁰: $0,01 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

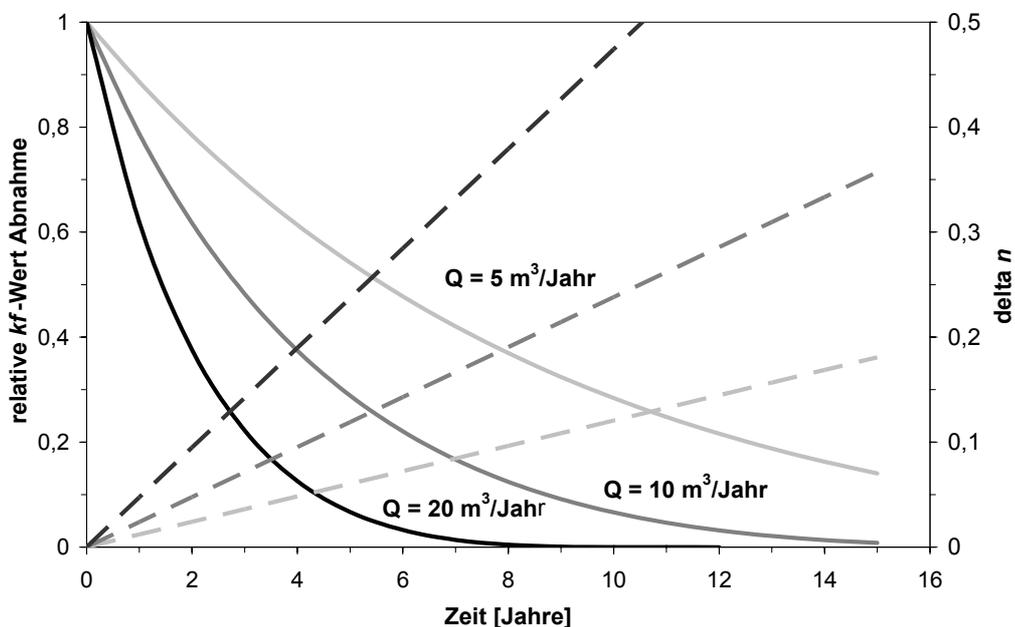


Abbildung 5.6: Relative Abnahme der hydraulischen Durchlässigkeit (kf_t/kf_{start} , durchgezogene Linien) und Porositätsabnahme (gestrichelte Linien) ber die Zeit bei unterschiedlichen Durchflussmengen (Q), bezogen auf eine Fläche von 1 m^2 , einem Porositatsverlust auf den ersten 15 cm durch die Sekundärminerale Calcit, Brucit, Siderit und FeS (initialer kf -Wert Fe⁰: $0,01 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$; initiale Fe⁰-Porosität: 0,5).

5.7 Diskussion und Schlussfolgerung

Die Auswertungen der zeitlichen Entwicklung der Porositäts- und Permeabilitätsabnahme an den Reaktionswänden Rheine und Tübingen sowie die Ergebnisse der Abschätzung des Porositätsverlustes an anderen Reaktionswandstandorten zeigen, dass das Ausmaß der Mineralpräzipitation die Funktionalität sowie die Lebenszeit einer Reaktionswand signifikant herabsetzen kann. Die Höhe der Porositätsabnahme ist dabei eine Funktion der Grundwasserchemie und der Durchflussmenge, d.h. umso höher die Fracht gelöster mineralbildender Grundwasserinhaltsstoffe, umso stärker ist auch die Mineralakkumulation. Dabei lässt sich generell feststellen, dass die Reaktionswände mit einer Zustromfracht von mehr als $65 \text{ kg}\cdot\text{a}^{-1}\cdot\text{m}^2$ relativ schnell, innerhalb der ersten Betriebsjahre, nicht erwartete Funktionseinschränkungen aufzeigten.

An Reaktionswandstandorten mit sehr hohen Frachten ($\geq 200 \text{ kg}\cdot\text{a}^{-1}\cdot\text{m}^2$), wie z.B. Tübingen, Y-12 oder Bernau hat die Volumenzunahme durch Mineralpräzipitate einen größeren Einfluss auf die hydraulische Leistung der Reaktionswände als auf die Fe^0 -Reaktivität. Eine signifikante Verminderung der hydraulischen Durchlässigkeit kann somit die Lebensdauer einer Reaktionswand erheblich verkürzen, noch bevor die Reaktivität des Materials verbraucht ist. Darüber hinaus kann die Bildung einer freien Gasphase alleinig wie am Standort Freight Yard mit einer geringen Fracht ($< 20 \text{ kg}\cdot\text{a}^{-1}\cdot\text{m}^2$) oder zusätzlich zu einer ohnehin schon höheren Mineralpräzipitation wie am Standort Bernau oder Tübingen die hydraulische Funktionalität der Barriere in kurzer Zeit (1 bis 2 Jahre nach der Installation) signifikant vermindern.

Die Befunde hinsichtlich der Effizienz der Reaktionswände Denver Federal Center (Gate 2) oder Vapokon weisen darauf hin, dass an Standorten mit Frachten um die 50 bis $80 \text{ kg}\cdot\text{a}^{-1}\cdot\text{m}^2$ sowohl Permeabilitätsänderungen als auch die Passivierung der Fe^0 -Oberflächen die Reinigungsleistung von Reaktionswänden insgesamt mindern kann und somit sehr wahrscheinlich Standzeiten von weit über 10 Jahren nicht erreicht werden können. Dagegen zeigen die Erfahrungen im Hinblick auf die Langzeitleistung und -stabilität an den Reaktionswandstandorten mit geringen Durchflüssen und/oder geringem Mineralisierungsgrad eine sehr gute Effizienz, mit Standzeitprognosen von bis zu 30 Jahren, wenn eine fehlerfreie Installation erfolgt ist und kein Gaslogging auftritt.

Darüber hinaus lassen sich aus den Berechnungen der zeitlichen Entwicklung der Präzipitativolumenzunahme und der daraus resultierenden Porositäts- und Permeabilitätsabnahme für die Reaktionswände in Rheine und Tübingen aufzeigen, dass die Annahme konstanter Durchflüsse über die Zeit bei dieser Berechnung sowohl auf der Grundlage der Änderung der Wasserzusammensetzung als auch bei der Extrapolation von Befunden aus Festphasenuntersuchungen nur bei geringeren Durchflussraten und Konzentrationen anorganischer Grundwasserinhaltsstoffe über längere Zeiträume angenommen werden darf, da sich durch die Abnahme der Porosität auch die der hydraulischen Durchlässigkeit im Anstrombereich

der Barriere vermindert und damit auch der Durchfluss mit zunehmender Mineralakkumulation kleiner wird. Da aber eine Verminderung des Durchflusses gleichzeitig auch eine Verminderung des Volumenzuwachses durch die Bildung von Sekundärmineralen zu Folge hat, muss die Porosität, der k_f -Wert und die Durchflussmenge bei der Berechnung kontinuierlich aktualisiert werden, wobei mit steigendem Durchfluss die Zeitschritte bei der Anpassung auf Monate oder Tage verkürzt werden sollten. Trotzdem stellt diese Berechnung, auch unter der Beachtung der Änderung der Permeabilität sowie des Durchflusses über die Zeit noch immer eine Vereinfachung des Systems dar, da mögliche räumliche Variabilitäten des Durchflusses sowie der Grundwasserinhaltsstoffe über die Fläche nicht berücksichtigt werden (Li et al., 2005; Morrison, 2003; Wilkin et al., 2003). Zur Erfassung dieser räumlichen Variabilitäten und deren Einfluss auf die Entwicklung der Porositäts- und Permeabilitätsabnahme in einer Reaktionswand ist eine detaillierte Auflösung des Fließfeldes, unter genauer Kenntnisse der k_f -Wert-Verteilung im Aquifer, insbesondere im Anstrombereich einer Reaktionswand erforderlich.

Der Vergleich der Änderungen der Grundwasserzusammensetzung zeigte eine außerordentliche Gleichsinnigkeit unabhängig von den jeweiligen Standortbedingungen. Da auch die Art und Verteilung von Sekundärmineralen keine großen Varianzen erkennen lässt, erscheint die vorgestellte Möglichkeit zur Prognose der Porosität- bzw. Permeabilitätsabnahme für die Planung von Reaktionswänden sinnvoll, auch wenn in dem deutlich nichtlinearen Zusammenwirken von Korrosionsreaktionen, Mineralfällungen, Porositätsabnahme, Permeabilitätsänderung, Durchfluss und Oberflächenpassivierung sicher noch ein Bedarf für weitere Forschungsarbeiten besteht. Außer Frage steht dabei, dass die Zusammenhänge zwischen anaerober Korrosion, Wasserstoffproduktion und -zehrung sowie der mikrobiellen Wechselwirkung im Fokus stehen werden. Hier werden Methoden benötigt, Gasvolumen und -verteilungen in den Fe⁰-Schüttungen zu erkennen und zu charakterisieren.

Danksagung

Die Untersuchungen wurden durch die Förderung durch das BMBF im Rahmen des RUBIN-Forschungsverbundes, Teilprojekt 02WR0208, ermöglicht. Die Autoren danken der Innovativen Messtechnik Weiss, der IMES GmbH, dem Zentrum für Angewandte Geologie der Universität Tübingen und dem Ingenieurbüro Mull & Partner für ihre Unterstützung an den Standorten Tübingen und Rheine. Für die Überlassung von Informationen und Literatur zu US-amerikanischen Reaktionswandstandorten danken die Autoren Stephanie O'Hannesin (EnviroMetal Technologies, Inc.), Cynthia Paul (National Risk Management Research Laboratory), Scott Warner (Geomatrix) und insbesondere Donald Metzler (US. Department of Energy) sowie Eric Hausmann (New York State DEC) für die Überlassung unveröffentlichter Daten bzw. Berichte. Den Mitarbeitern im Labor des Geowissenschaftlichen Institutes der

Uni Kiel sei für die Unterstützung bei der Analytik gedankt und den studentischen Hilfskräften für ihre Mithilfe bei den Experimenten sowie Analysen.

6 Diskussion und Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, methodische Ansätze zur Überprüfung der Funktionsweise von Fe^0 -Reaktionswänden zu entwickeln sowie den Einfluss von Mineralpräzipitaten und im Grundwasser gelöster Carbonate auf die Langzeiteffektivität zu beurteilen. Zu diesem Zweck wurden Feldversuche an zwei Reaktionswänden, Laborversuche sowie Daten von eigenen, nationalen und internationalen Feldstandorten umfassend ausgewertet.

Ein Schwerpunkt lag auf dem Ansatz, mit Hilfe von reaktiven Tracern das Monitoring von Reaktionswänden zu verbessern und Hinweise auf mögliche Ursachen für unerwartet auftretende negative Befunde zur Funktion oder aber Informationen über die Reaktivität der untersuchten Systeme zu erlangen. Die hier gezeigten Arbeiten sind bisher die einzigen Versuche, in denen das Konzept "reaktive Tracer" auf Reaktionswände angewendet wurde. Die gewonnenen Ergebnisse an den beiden Fe^0 -Reaktionswandstandorten Rheine und Tübingen zeigen, dass Tracerversuche mit reaktiven und konservativen Substanzen ein innovatives Untersuchungskonzept für Reaktionswände darstellen und so als wichtiges Monitoringelement für die Bewertung und Beurteilung der Leistungsfähigkeit von Fe^0 -Reaktionswänden genutzt werden können. Als geeigneter reaktiver Tracer in Fe^0 -Reaktionswänden konnte Nitrat identifiziert werden. Es wird vergleichsweise schnell an Fe^0 abiotisch überwiegend zu Ammonium reduziert (Alowitz & Scherer, 2002; Cheng et al., 1997) und konkurriert mit den chlorierten Kohlenwasserstoffen (CKW's) um die gleichen Reaktionsplätze (Schlicker et al., 2000). Eine dauerhafte Verminderung der Fe^0 -Reaktivität durch den kurzzeitigen Einsatz von Nitrat als zusätzlich dotierter reaktiver Tracer ist dabei nicht anzunehmen, da die Bildung von inhibierenden Fe(III) -Mineralphasen bei einer kurzzeitigen Eingabe hoher Nitratkonzentrationen reversibel ist (Gillham et al., 2002; Schlicker et al., 2000). Zur Unterscheidung der abiotischen und biotischen Nitratreduktion kann die Ammonium-Bildung herangezogen werden, die der abiotischen Nitratreduktion zuzuordnen ist, während bei den biotischen Reduktionsprozessen hauptsächlich N_2 entsteht.

Darüber hinaus können im Grundwasser enthaltene Reaktivitätsindikatoren (natürliche reaktive Tracer), insbesondere gelöste CO_2 -Spezies (TIC), es ermöglichen, frühzeitig eine nachlassende PRB-Reaktivität zu erkennen, so dass Monitoringintervalle und andere Eingriffsmaßnahmen entsprechend ausgelegt bzw. angepasst werden können. Als zusätzlich dotierter Tracer eignet sich TIC nicht, da zum einen durch eine stark erhöhte Hydrogencarbonat-Eingabe die Fe^0 -Reaktivität gesteigert wird und zum anderen mit irreversiblen Carbonatpräzipitationen und einer damit einhergehenden Passivierung zu rechnen ist.

Nach den bisherigen Kenntnissen können nur tritiiertes oder deuteriertes Wasser als ideale nicht reaktive Tracer in Fe^0 -Systemen betrachtet werden (Ebert et al., 2003a; Eykholt et al., 1995; Vikesland et al., 2003), wobei ein Feldeinsatz mit isotopisch markiertem Wasser bisher

nicht beschrieben ist. Für Bromid konnte ein annähernd konservatives Transportverhalten oder aber konstante Retardation im Vergleich zum Transport von tritiiertem Wasser oder Kationen wie Lithium und Natrium in Fe^0 -Säulenversuchen nicht bestätigt werden. Es wurde eine unterschiedlich starke Retardation ($R: 1,06 - 1,48$) von Bromid beobachtet, sowohl bei (wiederholter) Eingabe von Bromid in gleiche Versuchs-Systeme mit unterschiedlich stark passiviertem Eisen, als auch in Versuchen mit gleichem Fe^0 -Granulat aber unterschiedlichen Zulauf-Lösungen oder unterschiedlich starker CKW-Reduktion. Da die beobachtete Anionen-Retardation in Versuchen mit einer höheren Reaktivität bzw. erhöhter Korrosion tendenziell stärker war, ist neben einer pH-Wertabhängigkeit eine Abhängigkeit der Retardation von der Bildungsrate neuer Oberflächenpräzipitate wahrscheinlich, so dass Bromid allein kein geeigneter Tracer zur Untersuchung von Fließfeldern in Eisenschüttungen ist und daher eine Kombination von schlecht sorbierenden kleinen Kationen (Na^+ , Li^+) und großen Anionen (Br^-) verwendet werden sollte.

Am Standort Rheine konnte als Ursache für eine Erhöhung der CKW-Abstromkonzentrationen durch den Einsatz von Nitrat als reaktivem und Lithiumbromid als konservativem Tracer am Segment mit dem Gemisch aus Fe^0 -Granulat und Kies eine verringerte Reaktivität aufgezeigt werden, die vermutlich durch eine nicht homogene Schüttung des Gemisches verursacht wird, und eine Umströmung des Abschnittes als Ursache für die erhöhten Schadstoffkonzentrationen im Abstrom ausgeschlossen werden.

Die Ergebnisse einer ersten Applikation des Verfahrens am Gate 1 des F&G-Systems Tübingen zeigten zum einen ein unerwartetes schnelles partielles Durchbrechen der Tracer und zum anderen konnte aufgrund der Umwandlung von Nitrat zu Ammonium die bestehende Reaktivität des Eisens aufgezeigt werden. Diese Befunde ließen darauf schließen, dass präferentielle Fließpfade innerhalb des Gates für eine erhöhte Schadstoffkonzentration im Abstrom verantwortlich sind. Zur Lokalisation dieser Fließwege wurde der Versuch mit einem modifizierten Versuchsaufbau ein Jahr später wiederholt. Die präferentiellen Fließpfade konnten aber nicht wieder gefunden werden, es wurde im Gegenteil eine um den Faktor 10 kleinere hydraulische Durchlässigkeit im Eingangsbereich der Fe^0 -Zone des Gates bestimmt. Als Ursache dieser signifikanten Verkleinerung der hydraulischen Durchlässigkeit sind Gaslogging-Effekte wahrscheinlich, da wenige Tage vor dem ersten Tracerversuch Rammkernbohrungen im Gate 1 durchgeführt wurden und möglicherweise die Erschütterungen zu einer Freisetzung des Gases führten, was zu einer gegenüber den "normalen Bedingungen" veränderten Verteilung der Permeabilitäten geführt haben kann. Diese Überlegung wird durch weitere Monitoringdaten unterstützt, die auf eine freie Gasphase in der Fe^0 -Schüttung hinweisen. Durch einen weiteren Tracerversuch mit Uranin im Anstrom auf das Gate 1 konnte gezeigt werden, dass der Hauptabstrom des Grundwassers in Richtung des Funnelendes erfolgte und nur ein geringer Teil auf das Gate 1 zuströmte. Die Ergebnisse dieses Tracer-

versuches sind somit konsistent mit den niedrigeren hydraulischen Durchlässigkeiten, die mit dem zweiten Tracerversuch im Gate 1 aufgezeigt werden konnten.

Mit Hilfe von konservativen Tracerversuchen konnte auch an anderen Fe^0 -Reaktionswänden ein stärker heterogenes Strömungsfeld innerhalb oder auch im Nahbereich einer Reaktionswand identifiziert werden, welches mit anderen Monitoringmethoden nicht charakterisiert werden konnte (Focht et al., 1997; Gavaskar et al., 1998; Lai et al., 2004; Liang, 2001; Vogan et al., 1999).

Insgesamt lässt sich festhalten, dass eine Überprüfung der hydraulischen Funktion, eine genauere Erfassung des Einzugsbereichs einer Reaktionswand oder des Fließfeldes sowie die Bestimmung der Aufenthaltszeit innerhalb einer Reaktionswand nur mit Hilfe von Markierungsversuchen zu erreichen sind, auch wenn diese im Vergleich zu anderen Methoden zeit- und kostenintensiver sind. Treten im Abstrom erhöhte Schadstoffgehalte auf und soll der Nachweis erbracht werden, ob diese auf eine Um-, Unter- oder Überströmung der Reaktionswand zurückzuführen sind, möglicherweise verursacht durch eine Herabsetzung der hydraulischen Durchlässigkeit aufgrund von Mineralpräzipitaten oder Gasblasen oder aber präferentielle Fließwege vorliegen, die zu einer verkürzten Aufenthaltszeit führen, ist ebenso der Einsatz konservativer Tracer erforderlich. Um darüber hinaus noch Hinweise zur Reaktivität bzw. deren Veränderung in einer Fe^0 -Reaktionswand zu erhalten, können reaktive Tracer wie Nitrat eingesetzt werden.

Es wird aber auch deutlich, dass selbst bei hohem Aufwand nicht immer eindeutige Aussagen zu treffen sind. So erbrachten im Fall des Standortes Tübingen die Tracerversuche zwar einen Erkenntniszugewinn, andererseits wurden aber auch weitere Fragen zur Standortssituation aufgeworfen. Durch umfangreichere Grundwasseranalysen und die Berechnung der Gasdrücke in der Fe^0 -Schüttung (Dahmke et al., 2006) konnte für die Reaktionswand Tübingen aufgezeigt werden, dass ein Potential für das Auftreten einer freien Gasphase gegeben ist. Welche Gasvolumina sich möglicherweise wo in einer Fe^0 -Reaktionswand akkumulieren, kann aber nicht abgeleitet werden, da Methoden zur direkten Bestimmung der Gasmengen oder -verteilung bzw. zum Nachweis der Existenz einer freien Gasphase in der Fe^0 -Schüttung bisher nicht existieren. Der Einfluss von Gasblasen auf die Änderung der Porosität bzw. Permeabilität in Fe^0 -Reaktoren ist bislang wenig konkret untersucht, auch wenn insgesamt die potentielle Bedeutung der Gasbildung für die Langzeitfunktion von Fe^0 -Reaktionswänden aktuell erkannt wurde und Gegenstand gegenwärtiger Forschungsarbeiten ist (ITRC, 2005; Kamolpornwijit et al., 2003; Zhang & Gillham, 2005).

Da zusätzlich zur Bildung einer freien Gasphase eine erhöhte Mineralakkumulation im anstromigen Bereich der reaktiven Füllung am Standort Tübingen aufgrund der höheren Fracht gelöster mineralbildender Grundwasserinhaltsstoffe berechnet werden konnte, ist die

Abnahme der Durchströmung der Gates und die Umströmung des Systems wahrscheinlich auf eine Kombination beider Faktoren zurückzuführen.

Durch die Zusammenführung der Erkenntnisse und Erfahrungen mit dem Monitoring bei Fe^0 -Reaktionswänden an insgesamt 19 nationalen und internationalen Fe^0 -Reaktionswand Standorten konnte gezeigt werden, dass eine Verringerung der hydraulischen Durchlässigkeit allein auf die Bildung einer freien Gasphase zurückgeführt werden kann oder auf eine Kombination von erhöhter Mineralakkumulation (Fracht anorganischer Grundwasserinhaltsstoffe $\geq 200 \text{ kg}\cdot\text{a}^{-1}\cdot\text{m}^2$) und Gasentwicklung, was eine signifikante Einschränkung der hydraulischen Funktionalität der Systeme in kurzer Zeit (1 bis 2 Jahre nach der Installation) zur Folge hatte. Insgesamt konnte an Fe^0 -Reaktionswandstandorten mit sehr hohen Mineralfrachten ($\geq 200 \text{ kg}\cdot\text{a}^{-1}\cdot\text{m}^2$) festgestellt werden, dass die Permeabilitätsverminderung durch Mineralfällungen als standzeitlimitierend für Fe^0 -Reaktionswände anzusehen ist und diese auf wenige Jahre begrenzt sein kann, auch wenn kein Gaslogging auftritt. An Standorten mit Frachten um die 50 bis 80 $\text{kg}\cdot\text{a}^{-1}\cdot\text{m}^2$ konnten sowohl Permeabilitäts- als auch Reaktivitätsabnahmen durch die Passivierung der Fe^0 -Oberflächen identifiziert werden, aufgrund derer sich Standzeiten von weit über 10 Jahren nicht erreichen lassen. Dagegen zeigen die Langzeitleistungen und -stabilitäten an den Reaktionswandstandorten mit geringen Durchflüssen oder geringem Mineralisierungsgrad eine sehr gute Effizienz, mit Standzeitprognosen von bis zu 30 Jahren, wenn eine fehlerfreie Installation erfolgt ist und kein Gaslogging auftritt.

Die detaillierte Berechnung der zeitlichen Entwicklung der Präzipitatvolumenzunahme und die daraus resultierende Porositäts- und Permeabilitätsabnahme für die Reaktionswände in Rheine und Tübingen zeigte, dass der Einfluss von Mineralpräzipitaten auf die hydraulische Durchlässigkeit einer Reaktionswand über die Zeit nur unter Berücksichtigung der Kopplung zwischen Porositäts-, Permeabilitäts- und Durchflussabnahme abgeschätzt werden darf. Diese Berechnung stellt trotzdem auch unter der Beachtung der Änderung der Permeabilität sowie des Durchflusses über die Zeit noch immer eine Vereinfachung des Systems dar, da mögliche räumliche Variabilitäten des Durchflusses sowie der Grundwasserinhaltsstoffe über die Fläche nicht berücksichtigt werden. Zur Erfassung dieser räumlichen Variabilitäten und deren Einfluss auf die Entwicklung der Porositäts- und Permeabilitätsabnahme in einer Reaktionswand ist eine detaillierte Auflösung des Fließfeldes unter genauer Kenntniss der k_f -Wert Verteilung im Aquifer, insbesondere im Anstrombereich einer Reaktionswand erforderlich.

Aufgrund der vergleichbaren Befunde an den verschiedenen Fe^0 -Reaktionswandstandorten bezüglich der Art und Verteilung der gebildeten Mineralphasen und v.a. der Änderung der Wasserzusammensetzung unabhängig von den jeweiligen Standortbedingungen bietet die in dieser Arbeit vorgestellte Methode die Möglichkeit, für einen potentiellen Reaktionswand-

standort die Porositäts- und Permeabilitätsentwicklung im Voraus abzuschätzen, auch wenn in dem deutlich nichtlinearen Zusammenwirken von Korrosionsreaktionen, Mineralfällungen, Porositätsabnahme, Permeabilitätsänderung, Durchfluss und Oberflächenpassivierung sicher noch ein Bedarf für weitere Forschungsarbeiten besteht.

Um den ambivalenten Effekt gelöster CO_2 -Spezies auf den Abbau organischer Schadstoffe an Fe^0 nicht nur qualitativ sondern auch quantitativ zu beschreiben, wurde ein Versuchskonzept entworfen, welches es ermöglichte, den Langzeiteinfluss von Carbonatkonzentration und Strömungsgeschwindigkeit auf den Schadstoffabbau von Trichlorethen (TCE) an Fe^0 -Granulat zu untersuchen. Die Ergebnisse der Säulenversuche zeigten, dass die Gegenwart gelöster CO_2 -Spezies anfänglich zu einer Steigerung der Eisenkorrosion durch die Bildung neuer reaktionswirksamer Oberflächen und damit zu einer Beschleunigung des TCE-Abbaus führte, wobei das Ausmaß der Reaktivitätssteigerung den Prozess der Passivierung der Fe^0 -Oberflächen durch die gleichzeitige Bildung passivierender Ca- bzw. Fe-Carbonate anfänglich überstieg, mit längerer Versuchslaufzeit aber die Inhibierung der reaktiven Oberflächen und damit die Verlangsamung des TCE-Abbaus dominierte. Die korrosionsfördernde Wirkung ist darauf zurückzuführen, dass an der Eisenoberfläche sorbierte H_2CO_3 bzw. HCO_3^- -Moleküle direkt als Oxidationsmittel wirken (Wieckowski et al., 1983a; Wieckowski et al., 1983b). Weiterhin konnte aufgezeigt werden, dass eine höhere TIC-Zulaufkonzentration zu einer stärkeren Zunahme der initialen TCE-Abbauraten führte. Der Zusammenhang zwischen Carbonat-Zulaufkonzentration und initialen TCE-Ratenkoeffizienten konnte anhand einer linearen Funktion beschrieben werden. Dagegen korrelierten die beobachteten maximalen TCE-Abbauraten nicht mit der Carbonat-Zulaufkonzentration, sondern zeigten eine Abhängigkeit zur Gesamtmenge TIC, die pro Zeiteinheit eingegeben wurde, so dass eine lineare Funktion zur Beschreibung des Zusammenhanges zwischen dem TIC Masseneintrag und den beobachteten maximalen TCE-Ratenkonstanten aufgestellt werden konnte. Ein Zusammenhang zwischen der Verlangsamung des TCE-Abbaus mit längerer Versuchslaufzeit und der Masse gefällter Carbonat Minerale konnte hingegen nicht aufgezeigt werden.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass ein höherer TIC Massenfluss zu einer Beschleunigung des Abbaus von TCE führt, aber auch zu einer schnelleren Inhibierung der Systeme. Der Effekt unterschiedlicher Massenflüsse auf die Langzeitstabilität von Fe^0 -Reaktionswänden ist für die Planung und Dimensionierung von Reaktionswänden zu berücksichtigen. So variieren an einem bestimmten Standort die TIC-Konzentrationen nur in einem geringen Bereich, aber die Konfiguration eines Funnel-und-Gate-Systems (Anzahl und Größe der Gates) bestimmt die Höhe der Fracht pro Fläche. Weiterhin zeigten die Ergebnisse, dass eine erhöhte TIC Fracht außerdem die Eisenkorrosion und die Bildung von Wasserstoffgasblasen forcierte, so dass signifikante Permeabilitätsverringerungen als sekundärer

Effekt erhöhter TIC-Gehalte aufgrund eines Gascloggings an Fe⁰-Reaktionswänden auftreten können.

7 Literaturverzeichnis

- Agrawal, A., Ferguson, W. J., Gardner, B. O., Christ, J. A., Bandstra, J. Z. & Tratnyek, P. G. (2002): Effects of Carbonate Species on the Kinetics of Dechlorination of 1,1,1-Trichloroethane by Zero-Valent Iron. *Environ. Sci. Technol.*, 36(20), 4326-4333.
- Agrawal, A. & Tratnyek, P. G. (1996): Reduction of Nitroaromatic Compounds by Zero-Valent Iron Metal. *Environ. Sci. Technol.*, 30(1), 153-160.
- Alowitz, M. J. & Scherer, M. M. (2002): Kinetics of Nitrate, Nitrite, and Cr(VI) Reduction by Iron Metal. *Environ. Sci. Technol.*, 36(3), 299-306.
- Appelo, C. A. J. & Postma, D. (1994): *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. Balkema, Rotterdam.
- Arnold, W. A. & Roberts, A. L. (2000): Pathways and Kinetics of Chlorinated Ethylene and Chlorinated Acetylene Reaction with Fe(0) Particles. *Environ. Sci. Technol.*, 34(9), 1794-1805.
- Baes, C. F. & Mesmer, R. E. (1976): *The Hydrolysis of Cations*. Wiley Interscience, New York.
- Bayer, P. (2003): *Modelling, Economic Assessment and Optimisation of In-Situ Groundwater Remediation Systems*. Zentrum für Angewandte Geowissenschaften, Universität Tübingen. PhD Thesis. S. 78.
- Beck, P., Harries, N. & Sweeney, R. (2001): Design, Installation and Performance Assessment of a Zero Valent Iron Permeable Reactive Barrier in Monkstown, Northern Ireland. *Technology Demonstration Report: TDP3*. S. 120.
- Birke, V. (eingereicht): *Feldanwendungen von Reinigungswandsystemen 2003: Stand der Technik und Entwicklungstendenzen*. Grundwasser.
- Birke, V., Burmeier, H., Niederbacher, P. & Wegner, M. (2004): Zur Abreinigungsleistung durchströmter Reinigungswände (PRB): Hinweise und Rückschlüsse für die Sanierungspraxis und weitere Entwicklung. *altlasten spektrum*, 6.
- Blowes, 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.
- Blowes, D. W., Gillham, R. W., Ptacek, C. J., Puls, R. W., Bennett, T. A., O'Hannesin, S. F., Hanton-Fong, C. J. & Bain, J. G. (1999a): *An In Situ Permeable Reactive Barrier for the Treatment of Hexavalent Chromium and Trichloroethylene in Ground Water: Volume 1, Design and Installation*. EPA - Office of Research and Development. EPA/600/R-99/095a. S. 111.
- Blowes, D. W., Puls, R. W., Gillham, R. W., Ptacek, C. J., Bennett, T. A., Bain, J. G., Hanton-Fong, C. J. & Paul, C. J. (1999b): *An In Situ Permeable Reactive Barrier for the Treatment of Hexavalent Chromium and Trichloroethylene in Ground Water: Volume 2, Performance Monitoring*. EPA - Office of Research and Development. EPA/600/R-99/095b. S. 207.
- Blowes, D. W. & Mayer, U. K. (1999c): *An In Situ Permeable Reactive Barrier for the Treatment of Hexavalent Chromium and Trichloroethylene in Ground Water: Volume 3, Multicomponent Reactive Transport Modeling*. EPA - Office of Research and Development. EPA/600/R-99/095c. S. 39.
- Blowes, D. W., Ptacek, C. J. & Jambor, J. L. (1997): In-situ Remediation of Chromate Contaminated Groundwater Using Permeable Reactive Walls: Laboratory Studies. *Environ. Sci. Technol.*, 31(10), 3348-3357.
- Blowes, D. W. & Ptacek, C. J. (1992): *Geochemical Remediation of Groundwater by Permeable Reactive Walls: Removal of Chromate by Reduction with Iron-Bearing Solids*, Third International Conference on Groundwater Quality Research, Subsurface Restoration Conference, June 21-24, Dallas, TX.
- Bonin, P. M. L., Jedral, W., Odziemkowski, M. S. & Gillham, R. W. (2000): Electrochemical and Raman Spectroscopic Studies of the Influence of Chlorinated Solvents on the Corrosion Behavior of Iron in Borate Buffer and in Simulated Groundwater. *Corrosion Science*, 42(11), 1921-1939.
- Bonin, P. M. L., Odziemkowski, M. s. & Gillham, R. W. (1998): Influence of Chlorinated Solvents on Polarization and Corrosion Behavior of Iron in Borate Buffer. *Corrosion Science*, 40(8), 1391-1409.
- Bruno, J., Stumm, W., Wersin, P. & Brandberg, F. (1992a): On the Influence of Carbonate in Mineral Dissolution: I. The Thermodynamics and Kinetics of Hematite Dissolution in Bicarbonate Solutions at T = 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 1139-1147.

- Bruno, J., Wersin, P. & Stumm, W. (1992b): On The Influence of Carbonate in Mineral Dissolution: II. The Solubility of FeCO_3 (s) at 25°C and 1 atm Total Pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 1149-1155.
- Bürger, C., Finkel, M. & Teutsch, G. (2003): Reaktionswandsysteme und "Pump-and-Treat" - Ein Kostenvergleich. *Grundwasser*, 3, 169-180.
- Burris, D. R., T. J. C. & Manoranjan, V. S. (1995): Sorption of Trichloroethene and Tetrachloroethene in a Batch Reactive Metallic Iron-Water System. *Environ. Sci. Technol.*, 29(11), 2850-2855.
- Butler, E. C. & Hayes, K. F. (2000): Kinetics of the Transformation of Halogenated Aliphatic Compounds by Iron Sulfide. *Environ. Sci. Technol.*, 34(3), 422-429.
- 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. S. 140.
- Cheng, F., Muftikian, R., Fernando, Q. & Korte, N. (1997): Reduction of Nitrate to Ammonia by Zero-Valent Iron. *Chemosphere*, 35(11), 2689-2695.
- Dahmke, A., Ebert, M., Dethlefsen, F., Köber, R., Parbs, A., Plagentz, V., Schäfer, D. & Silva-Send, N. (2006): Bewertung und Weiterentwicklung von Voruntersuchungs-Monitoring- und Qualitätsmanagementansätze für Reaktionswände - Eine vergleichende Labor- und Standortstudie unter besonderer Berücksichtigung vollständiger, stoffspezifische Bilanzen des Schadstoffumsatzes beim Einsatz reaktiver Wände. Universität Kiel. Unveröffentlichter Endbericht zum Forschungsvorhaben 02WR0208.
- Dahmke, A., Ebert, M., Köber, R., Schäfer, D., Schlicker, O. & Wüst, W. (2000): Konstruktion und Optimierung von passiven geochemischen Barrieren zur in-situ Sicherung und Sanierung CKW-kontaminierter Aquifere. BMBF. Endbericht. 02-WT9546/2. S. 229.
- Dahmke, A. (1997): Aktualisierung der Literaturstudie "Reaktive Wände" pH-Redox-reaktive Wände. Landesanstalt für Umweltschutz. S. 72.
- Dai, D., Barranco, J., F.T. & Illangasekare, T. H. (2001): Partitioning and Interfacial Tracers for Differentiating NAPL Entrapment Configuration: Column-Scale. *Environ. Sci. Technol.*, 35(24), 4894-4899.
- Davis, B. M., stok, J. D. & Semprini, L. (2002): Push-Pull Partitioning Tracer Tests using Radon-222 Quantify Non-Aqueous Phase Liquid Contamination. *J. Cont. Hydrol.*, 58(1), 129-146.
- Dayan, H., Abrajano, T., Sturchio, N. C. & Winsor, L. (1999): Carbon Isotopic Fractionation During Reductive Dehalogenation of Chlorinated Ethenes by Metallic Iron. *Organic Geochemistry*, 30(8A), 755-763.
- Deng, B. & Burris, D. R. (1998): Effect of Iron Corrosion Inhibition on Trichloroethylene Reduction, *in* G. B. Wickramanayake & R. E. Hinchee (eds), The First International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, May 18-21, Monterey, CA. Battelle. 341-346.
- Dethlefsen, F., Meckenstock, R., Veehmayer, M. & Dahmke, A. (2004a): Determination of Bioavailable Fe(III) Content in Column Experiments with the Reactive Tracer Phosphate. *Environmental Geology*, 46, 896-904.
- Dethlefsen, F., Bliss, F., Wachter, T. & Dahmke, A. (2004b): Oxidationskapazitätsbestimmung durch reaktive Tracer. *Grundwasser*, 9, 12-20.
- Devlin, J. F. & Allin, K. O. (2005): Major Anion Effects on the Kinetics and Reactivity of Granular Iron in Glass-Encased Magnet Batch Reactor Experiments. *Environ. Sci. Technol.*, 39(6), 1868-1874.
- Diels, L., Bastiaens, L., O'Hannesin, S. F., Cortiona, J. L., Alvarez, P. J., Ebert, M. & Schad, H. (2003): Permeable Reactive Barriers: A Multidisciplinary Approach of a New Emerging Sustainable Groundwater Treatment Technology, Proc., Consoil 2003: 8th International FZK/TNO Conference on Contaminated Soil (CD-Rom), Gent, Belgium, 3607-3618.
- Dries, J., Bastiaens, L., Springael, D. & Diels, L. (2001): Kinetics of Trichloroethene (TCE) Reduction by Zero Valent Iron: Effect of Medium Composition, *in* S. Thornton & S. Oswald (eds), Groundwater Quality 2001, 18-21 June, Sheffield, UK. 77-79.
- Duran, J. M., Vogan, J. & Stening, J. R. (2000): Reactive Barrier Performance in a Complex Contaminant and Geochemical Environment, *in* G. B. Wickramanayake, A. R. Gavaskar & A. S. C. Chen (eds), The Second International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, May 22-25, Monterey, CA. Battelle Press. 401-408.
- Eberhardt, C. & Grathwohl, P. (2002): Time Scales of Organic Contaminant Dissolution from Complex Source Zones: Coal Tar Pools vs. Blobs. *Journal of Contaminant Hydrology*, 58, 45-66.

- Ebert, M., Köber, R., Parbs, A., Plagentz, V., Schäfer, D. & Dahmke, A. (2006): Assessing Degradation Rates of Chlorinated Ethylenes in Column Experiments with Commercial Iron Materials Used in Permeable Reactive Barriers. *Environ. Sci. Technol.*, 40(6), 2004-2010.
- Ebert, M., Parbs, A., Plagentz, V., Schäfer, D. & Dahmke, A. (2004a): Long-Term Monitoring and Performance Assessment of PRBs in Germany, *in* A. R. Gavaskar & A. S. C. Chen (eds), *The Fourth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, Monterey, CA. Battelle Press, Columbus, OH.
- Ebert, M. (2004b): Elementares Eisen in permeablen reaktiven Barrieren zur in-situ Grundwassersanierung - Kenntnisstand nach zehn Jahren Technologieentwicklung. Christian-Albrechts-Universität. Habilitationsschrift. S. 279.
- 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 am Standort Rheine nach 5-jähriger Betriebszeit. *Grundwasser*, 3, 157-168.
- Ebert, M., Köber, R., Parbs, A., Schäfer, D., Dahmke, A. (2003a): Ionic Tracers for the Reactivity Assessment of Fe(0) PRB's, *Consoil 2003: 8th International FZK/TNO Conference on Contaminated Soil*, 12.-16. Mai 2003, Gent, Belgien. 1582-1590.
- Ebert, M., Dahmke, A., Köber, R., Silva-Send, N. & Parbs, A. (2002a): Bewertung und Weiterentwicklung von Voruntersuchungs- Monitoring- und Qualitätsmanagementansätze für Reaktionswände - eine vergleichende Labor- und Standortstudie unter besonderer Berücksichtigung vollständiger, stoffspezifische Bilanzen des Schadstoffumsatzes beim Einsatz reaktiver Wände. Universität Kiel. Unveröffentlichter Zwischenbericht zum Forschungsvorhaben 02WR0208.
- Ebert, M., Dahmke, A., Silva-Send, N. (2002b): Inhibiting Substances as Tracers for the Reactivity Assessment of Fe(0) PRB's, *in* A. R. Gavaskar & A. S. C. Chen (eds), *The Third International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, Monterey, CA. Battelle Press, Columbus, OH. Paper 2A-10; (electronic resource).
- Ebert, M. & Dahmke, A. (2001): Voruntersuchung zur Materialeignung und Dimensionierung einer Fe⁰-basierenden in-situ-Sanierungsmaßnahme am Standort "Bernau. Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.
- Ebert, M., Möller, W. & Wegner, M. (1999): F+E-Vorhaben Reaktive Wand in Rheine -aktuelle Ergebnisse. *altlasten spektrum*, 2, 109-112.
- Ebert, M., Steinbach, A., Michaelis, W. & Dahmke, A. (eingereicht): Carbon Isotope Fractionation of Tetrachlorethene (PCE) During Dehalogenation at Zero Valent Iron and its Application to Performance Monitoring of PRBs. *Chemosphere*.
- EPA. (2002): *Field Applications of In Situ Remediation Technologies - Permeable Reactive Barriers*. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Technology Innovation Office, Washington, DC. Jan. 2002. S. 30.
- 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. S. 32.
- Erdös, V. & Altorfer, H. (1976): Ein dem Malachit ähnliches basisches Eisencarbonat als Korrosionsprodukt von Stahl. *Werkstoffe und Korrosion*, 27, 304-312.
- ETI. (2004): *Monitoring of Iron Permeable Reactive Barriers*. Environmental Technologies Inc., Waterloo, Ontario.
- Eykholt, G. R., Baghel, S. S., Sivavec, T. M., Mackenzie, P. D., Haitko, D. & Horney, D. (1995): Conservative Flow Tracers for Iron Column Studies, 209th American Chemical Society National Meeting, Anaheim, CA. Division of Environmental Chemistry. 818-821.
- Eykholt, G. R., Elder, C. R. & Benson, C. H. (1999): Effects of Aquifer Heterogeneity and Reaction Mechanism Uncertainty on a Reactive Barrier. *Journal of Hazardous Materials*, 68, 73-96.
- Farrell, J., Kason, M., Melitas, N. & Li, T. (2000): Investigation of the Long-Term Performance of Zero-Valent Iron for Reductive Dechlorination of Trichloroethylene. *Environmental Science & Technology*, 34(3), 514-521.
- Focht, R. M., Vogan, J. L. & O'Hannesin, S. F. (1997): Hydraulic Studies of In-Situ Permeable Reactive Barriers, *International Containment Technology Conference and Exhibition*, 9-12 February, St. Petersburg, FL. 975-981.
- FRTR. (2002): Evaluation of Permeable Reactive Barrier Performance. S. 45, <http://www.frtr.gov>.

- Furukawa, Y., Kim, J.-W., Watkins, J. & Wilkin, R. T. (2002): Formation of Ferrihydrite and Associated Iron Corrosion Products in Permeable Reactive Barriers of Zero-Valent Iron. *Environ. Sci. Technol.*, 36(24), 5469-5475.
- Gavaskar, A., Gupta, N., Sass, B., Fox, T., Janosy, R., Cantrell, K. & Olfenbuttel, R. (1997): Design Guidance for Application of Permeable Reactive Barriers to Remediate Dissolved Chlorinated Solvents. Battelle. S. 173.
- Gavaskar, A., Gupta, N., Sass, B., Janosy, R. & Hicks, J. (2000b): Design Guidance for Application of Permeable Reactive Barriers for Groundwater Remediation. Battelle. Final Report. S. 167.
- Gavaskar, A., Gupta, N., Sass, B., Yoon, W.-S., Janosy, R., Drescher, E. & Hicks, J. (2000a): Design, Construction, and Monitoring of the Permeable Reactive Barrier in Area 5 at Dover Air Force Base. Battelle. S. 150.
- 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. S. 239.
- 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. S. 172.
- Génin, J. M., Olowe, A. A., Refait, P. & Simon, L. (1996): On the Stoichiometry and Pourbaix Diagram of Fe(II)-Fe(III) Hydroxy-Sulfate or Sulfate-Containing Green Rust 2: An Electrochemical and Mössbauer Spectroscopy Study. *Corros. Sci.*, 38, 1751-1762.
- Génin, J. M., Olowe, A. A., Refait, P. & Simon, L. (1998): Thermodynamic Equilibria in Aqueous Suspensions of Synthetic and Natural Fe(II)-Fe(III) Green Rust: Occurrences of the Mineral in Hydromorphic Soils. *Environ. Sci. Technol.*, 32(8), 1058-1068.
- Gillham, R. W., Major, L., Wadley, S. L. S. & Warren, J. (1998): Advances in the Application of Zero-Valent Iron for the Treatment of Groundwater Containing VOCs, *Groundwater Quality '98*, September 1998, Tübingen. IAHS-Publication. 475-481.
- Gillham, R. W. & O'Hannesin, S. F. (1994): Enhanced Degradation of Halogenated Aliphatics by Zero-Valent Iron. *Ground Water*, 32(6), 958-967.
- Gillham, R. W., Ritter, K., Zhang, Y. & Odziemkowski, M. O. (2002): Factors in the Long-Term Performance of Granular Iron PRBs, *Groundwater Quality: Natural and Enhanced Restoration of Groundwater Pollution.-Proceedings of the Groundwater Quality 2001 Conference*, June 2001, Sheffield, UK. IAHS Publ. 421-426.
- Gillham, R. W., Ritter, K., Zhang, Y. & Odziemkowski, M. S. (2001): Factors in the Long-Term Performance of Granular Iron PRBs, 2001 International Containment & Remediation Technology Conference and Exhibition, 10-13 June 2001, Orlando, Florida, USA. DOE/EM Report Number 0620: Paper-ID 514.
- Gu, B., Liang, L., Dickey, M. J., Yin, X. & Dai, S. (1998): Reductive Precipitation of Uranium(VI) by Zero-Valent Iron. *Environ. Sci. Technol.*, 32(21), 3366-3373.
- Gu, B., Phelps, T. J., Liang, L., Dickey, M. J., Roh, Y., Kinsall, B. L., Palumbo, A. V. & Jacobs, G. K. (1999): Biochemical Dynamics in Zero-Valent Iron Columns: Implications for Permeable Reactive Barriers. *Environ. Sci. Technol.*, 33(13), 2170-2177.
- Gu, B., Watson, D. B., Phillips, D. H. & Liang, L. (2002a): Biogeochemical, Mineralogical, and Hydrological Characteristics of an Iron Reactive Barrier Used for Treatment of Uranium and Nitrate. *In Handbook of Groundwater Remediation Using Permeable Reactive Barriers: Applications to Radionuclides, Trace Metals, and Nutrients*, eds. D. L. Naftz, S. J. Morrison, J. A. Davis & C. C. Fuller, Academic Press. New York, S. 306-343.
- Gu, B., Watson, D. B., Wu, L., Phillips, D. H., White, D. C. & Zhou, J. (2002b): Microbiological Characteristics in a Zero-Valent Iron Reactive Barrier. *Environmental Monitoring and Assessment*, 77, 293-309.
- Gui, J. & Devine, T. M. (1995): A SERS Investigation of the Passive Films Formed on Iron in Mildly Alkaline Solutions of Carbonate/Bicarbonate and Nitrate. *Corrosion Science*, 37(8), 1177-1189.
- Gupta, N., Sass, B. M., Gavaskar, A. R., Sminchak, J. R., Fox, T. C. & Snyder, F. A. (1998): Hydraulic Evaluation of a Permeable Barrier Using Tracer Tests, Velocity Measurements, and Modeling, *in G. B. Wickramanayake & R. E. Hinchey (eds), The First International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, May 18-21, Monterey, California. 157-162.

- Hein, P. (2002b): Anwendung eines horizontalen Fe⁰-Reaktionswandsystems zur in-situ-Abreinigung von LHKW-verunreinigtem Grundwasser, Bernau bei Berlin, RUBIN Statusseminar, 30. Nov. 2002, Hannover.
- Hein, P. (2003): Anwendung eines horizontalen Fe⁰-Reaktionswandsystems zur in-situ-Abreinigung von LHKW-verunreinigtem Grundwasser, Bernau bei Berlin, RUBIN Statusseminar, 18. Nov. 2003, Hannover.
- Hein, P. (2004): Schriftliche Mitteilung.
- Hein, P., Freygang, M. & Vigelan, L. (2002c): Horizontaler Eisengranulatreaktor zur in-situ-Abreinigung von LHKW-kontaminiertem GW in Bernau bei Berlin. *altlasten spektrum*, 2, 89-90.
- Hein, P., Vigelahn, L., Hutmacher, M. & Oviedo, I. (2002a): Horizontales Fe(0)-Reaktionswandsystem in Bernau - Prognose abiotischer Abbauleistungen, Optimierung von Durchsatz und Verweilzeit. *TerraTech*, 3, 51-54.
- Helland, B. R., Alvarez, P. J. J. & Schnoor, J. L. (1995): Oxygen Controlled Product Formation in CCl₄ Dechlorination Using Zero-Valent-Iron, 209th American Chemical Society National Meeting, Anaheim, CA. Division of Environmental Chemistry 732-734.
- Hurlburt, C. S. & Klein, C. (1977): *Manual of Mineralogy*. John Wiley & Sons, New York.
- I.M.E.S. (2002): Funnel-and-Gate am Standort BEKA in Tübingen: 4. Bericht zu laufenden Kontrolluntersuchungen zur Überwachung der Sanierungsmaßnahme am Standort. S. 52.
- Imhoff, P. T., Pirestani, K., Jafarpour, Y. & Spivey, K. M. (2003): Tracer Interaction Effects during Partitioning Tracer Tests for NAPL Detection. *Environ. Sci. Technol.*, 37(7), 1441-1447.
- Istok, J. D., Field, J. A., Schroth, M. H., Davis, B. M. & Warakanath, V. (2002): Single-well "Push-Pull" Partitioning Tracer Test for NAPL Detection in the Subsurface. *Environ. Sci. Technol.*, 36(12), 2708-2716.
- ITRC. (2005): *Permeable Reactive Barriers: Lessons Learned/New Direction*. The Interstate Technology & Regulatory Council. S. 118.
- ITRC. (1999): *Technical / Regulatory Guidelines - Regulatory Guidance for Permeable Reactive Barriers Designed to Remediate Chlorinated Solvents*. 2nd ed. The Interstate Technology & Regulatory Council.
- Juhasz, A. (2001): *Field and Numerical Experiments to Determine the Hydraulic Properties of Gates Applied at the Funnel and Gate System at the Beka Site in Tübingen*. Universität Tübingen. Master Thesis. S. 72.
- Kaesche, H. (1990): *Korrosion der Metalle*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York.
- Kamolpornwijit, W., Liang, L., Moline, G. R., Hart, T. & West, O. R. (2004): Identification and Quantification of Mineral Precipitation in Fe⁰ Filings from Column Study. *Environ. Sci. Technol.*, 38(21), 5757-5765.
- Kamolpornwijit, W., Liang, L., West, O. R., Moline, G. R. & Sullivan, A. B. (2003): Preferential Flow Path Development and its Influence on Long-Term PRB Performance: Column Study. *Journal of Contaminant Hydrology*, 66, 161-178.
- Kielmoes, J., Boever, P. D. & Verstraete, W. (2000): Influence of Denitrification on the Corrosion of Iron and Stainless Steel Powder. *Environ. Sci. Technol.*, 34(4), 663-671.
- Kiilerich, O., Larsen, J. W., Nielsen, C. & Deigaard, L. (2000): Field Results from the Use of a Permeable Reactive Wall, *in* G. B. Wickramanayake, Gavaskar, A.R., Chen, A.S.C. (eds), *The Second International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, Monterey, CA, May 22-25, 2000. Battelle. 377-384.
- Kjeldsen, P., Fuglsang, I. A., Birkelund, V. & Klindt, J. E. (2002): Full-scale Demonstration of Permeable Reactive Barrier Technology using Zero-Valent Iron, *Third International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, May 2002, Monterey, CA. Battelle.
- Kjeldsen, P., Loch, T. & Karvonen, A. P. (2001): Removal of TCE and Chromate in a Permeable Reactive Barrier using Zero-Valent Iron, *Proc., 2001 International Containment & Remediation Technology Conference and Exhibition (CD-Rom)*, Orlando, Florida, Paper-ID 121.
- Klausen, J. & Tröber, S. P. (1995): Reduction of Substituted Nitrobenzenes by Fe(II) in Aqueous Mineral Suspensions. *Environ. Sci. Technol.*, 29(9), 2396-2404.
- 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 Effects on Reduction of Organohalides and Nitroaromatic Compounds. *Environmental Science & Technology*, 37, 1208-1218.

- Klein, R. & Schad, H. (2000): Results from a Full Scale Funnel-and-Gate System at the BEKA site in Tübingen (Germany) Using Zero-Valent Iron, *ConSoil 2000*, 18-22 Sept., Leipzig, Germany. Thomas Telford, London. 917-923.
- Köber, R., Ebert, M., O.Schlicker & Dahmke, A. (2002): Degradation of Chlorinated Ethenes by Fe(0) - Inhibition Processes and Mineral Precipitation. *Environmental Geology*, 41(6), 644-452.
- Kohn, T., Livi, K. J. T., Roberts, A. L. & Vikesland, P. J. (2005): Longevity of Granular Iron in Groundwater Treatment Processes: Corrosion Product Development. *Environ. Sci. Technol.*, 39(8), 2867-2879.
- Laase, A. D., Korte, N. E., Baker, J. L., Dieckmann, P., Vogan, J. L. & Focht, R. L. (2000): Evaluation of the Kansas City Plant Iron Wall, in G. B. Wickramanayake, Gavaskar, A.R., Chen, A.S.C. (eds), *The Second International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, Monterey, CA, May 22-25, 2000. Battelle. 417-424.
- Lai, C. K., Lo, I. M. C. & Kjeldsen, P. (2004): Investigation of Flow Pattern of Groundwater through a Fe(0) PRB, in A. R. Gavaskar & A. S. C. Chen (eds), *The Fourth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, Monterey, CA. Battelle, Columbus, OH.
- Lai, K. C.-K., Lo, I. M.-C. & Kjeldsen, P. (2005): Remediation of Chlorinated Aliphatic Hydrocarbons in Groundwater using Fe⁰ PRB, in G. A. Boshoff, and Bone, B. D. (eds), *Permeable Reactive Barriers*, IAHS Publication 298, IAHS Press, Wallingford, UK, 12-22.
- Lee, W. & Batchelor, B. (2002a): Abiotic Reductive Dechlorination of Chlorinated Ethylenes by Iron-Bearing Soil Minerals. 1. Pyrite and Magnetite. *Environ. Sci. Technol.*, 36(23), 5147-5154.
- Lee, W. & Batchelor, B. (2002b): Abiotic Reductive Dechlorination of Chlorinated Ethylenes by Iron-Bearing Soil Minerals. 2. Green Rust. *Environ. Sci. Technol.*, 36(24), 5348-5354.
- Legrand, L., Savoye, S., Chausse, A. & Messina, R. (2000): Study of Oxidation Products Formed on Iron in Solutions Containing Bicarbonate/Carbonate. *Electrochim. Acta*, 46, 111-117.
- LfU. (1997): Statusbericht Altlasten - 10 Jahre Altlastenbearbeitung in Baden-Württemberg. Landesanstalt für Umweltschutz, Karlsruhe.
- Li, L., Benson, C. H. & Mergener, E. A. (2005): Impact of Mineral Fouling on the Hydraulic Behavior of Continuous-Wall Permeable Reactive Barriers. *Ground Water*, 43(4), 582-596.
- Liang, L., Korte, N. E., Moline, G. R., West, O. R. (2001): Long-Term Monitoring of Permeable Reactive Barriers. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN. Environmental Sciences Division Publication No. 5062. S. 55.
- Liang, L., Korte, N. E., Moline, G. R., West, O. R. (2001): Long-Term Monitoring of Permeable Reactive Barriers. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN. Feb. 2001. Progress Report. S. 55.
- Liang, L., Sullivan, A. B., West, O. R., Moline, G. R. & Kamolpornwijit, W. (2003): Predicting the Precipitation of Mineral Phase in Permeable Reactive Barriers. *Environmental Engineering Science*, 20(6), 635-653.
- Liang, L., West, O., Korte, N. & Goodlaxson, J. D. (1997): The X-625 Groundwater Treatment Facility: A Field-Scale Test of Trichloroethylene Dechlorination Using Iron Filings for the X-120/X-749 Groundwater Plume. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN. Environmental Sciences Division Publication No. 4667.
- Lo, I. M. C., Lai, C. K. & Kjeldsen, P. (2003): Field Monitoring of the Performance of the Permeable Reactive Barrier at Vapokon Site, Denmark, RTDF Permeable Reactive Barriers (PRBs) Action Team Meeting, October 15-16, 2003, Niagara Falls, NY. <http://www.rtdf.org/public/permbarr/minutes/101603/index.htm>. 95-112.
- Long, G. G., Kruger, J., Black, D. R. & Kuriyama, M. (1983): EXFAS Study of the Passive Film on Iron. *J. Electrochem. Soc.*, 130, 240-242.
- Lopez, D. A., Perez, T. & Simison, S. N. (2003): The Influence of Microstructure and Chemical Composition of Carbon and Low Alloy Steels in CO₂ Corrosion. A State-of-the-Art Appraisal. *Materials and Design*, 24, 561-575.
- MacDonald, J. A. & Kavanaugh, M. C. (1994): Restoring Contaminated Groundwater: An Achievable Goal? *Environ. Sci. Technol.*, 28(8), 362A-368A.
- Mackay, D. M. & Cherry, J. A. (1989): Groundwater Contamination: Pump-and-Treat Remediation. *Environ. Sci. Technol.*, 23, 630-636.

- Mackenzie, P. D., Horney, D. P., Sivavec, T. M. (1999): Mineral Precipitation and Porosity Losses in Granular Iron Columns. *Journal of Hazardous Materials*, 68, 1-17.
- Matheson, L. J. & Tratnyek, P. G. (1994): Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal. *Environmental Science & Technology*, 28, 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. *Wat. Res. Res.*, 37(3091-3108).
- McMahon, P. B., Cdennehy, K. F. & Sanstrom, M. W. (1999): Hydraulic and Geochemical Performance of a Permeable Reactive Barrier Containing Zero-Valent Iron, Denver Federal Center. *Ground Water*, 37(3), 396-404.
- McMurty, D. C. & Elton, R. O. (1985): New Approach for In-Situ Treatment of Contaminated Groundwater. *Environ. Progress*, 4(3), 168-663.
- Metzler, D. R. (2004): Schriftliche Mitteilung.
- Möller, W. (1998): Bau einer "Reaktiven Wand" als F+E-Vorhaben in Rheine. *Terra Tech*, 4.
- Molyan, J. (2003): Evaluation of the Permeable Reactive Wall at the Northeast Corner Operable Unit, Lake City Army Ammunition Plant (LCCAP), Missouri, RTDF Permeable Reactive Barriers (PRBs) Action Team Meeting, October 15-16, 2003, Niagara Falls, NY. <http://www.rtdf.org/public/permbarr/minutes/101603/index.htm>. 25-41.
- Morrison, S. (2003): Performance Evaluation of a Permeable Reactive Barrier Using Reaction Products as Tracers. *Environ. Sci. Technol.*, 37(10), 2302-2309.
- Morrison, S. J., Carpenter, C. E., Metzler, D. R., Bartlett, T. R. & Morris, S. A. (2002): Design and Performance of a Permeable Reactive Barrier for Containment of Uranium, Arsenic, Selenium, Vanadium, Molybdenum, and Nitrate at Monticello, Utah. *In Handbook of Groundwater Remediation Using Permeable Reactive Barriers : Applications to Radionuclides, Trace Metals, and Nutrients*, eds. D. L. Naftz, S. J. Morrison, J. A. Davis & C. C. Fuller, Academic Press. New York, S. 372-401.
- Morrison, S. J., Metzler, D. R. & Carpenter, C. E. (2001): Uranium Precipitation in a Permeable Reactive Barrier by Progressive Irreversible Dissolution of Zerovalent Iron. *Environ. Sci. Technol.*, 35(2), 385-390.
- Muza, R., Mushovic, P. & Morrison, S. J. (2003): Evaluating Performance of the Monticello PRB Treating Uranium and Metals. *Technology News and Trends*, 7, 1-2.
- Naftz, D. L., Fuller, C. C., Davis, J. A., Morrison, S. J., Feltcorn, E. M., Rowland, R. C., Freethey, G. W., Wilkowske, C. & Piana, M. (2002): Field Demonstration of Three Permeable Reactive Barriers to Control Uranium Contamination in Groundwater, Fry Canyon, Utah. *In Handbook of Groundwater Remediation Using Permeable Reactive Barriers : Applications to Radionuclides, Trace Metals, and Nutrients*, eds. D. L. Naftz, S. J. Morrison, J. A. Davis & C. C. Fuller, Academic Press. New York, S. 402-435.
- Naftz, D. L., Fuller, C. C., Davis, J. A., Piana, M. J., Morrison, S. J., Freethey, G. W. & Rowland, R. C. (2000): Field Demonstration of PRBs to Control Uranium Contamination in Groundwater, *in G. B. Wickramanayake, Gavaskar, A.R., Chen, A.S.C (eds), The Second International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, Monterey, CA, May 22-25, 2000. Battelle. 281-290.
- Odziemkowski, M. S. & Gillham, R. W. (1997): Surface Redox Reactions on Commercial Grade Granular Iron (Steel) and Their Influence on the Reductive Dechlorination of Solvent. *Micro Raman Spectroscopic Studies*, 213th Am. Chem. Soc. Nat. Meeting, San Francisco, CA. Division of Environ. Chemistry. 177-180.
- Odziemkowski, M. S., Schuhmacher, T. T., Gillham, R. W. & Reardon, E. J. (1998): Mechanism of Oxide Film Formation on Iron in Simulating Groundwater Solutions: Raman Spectroscopic Studies. *Corrosion Science*, 40(3), 371-389.
- O'Hannesin, S. F. (2003): 10 years of North American Experience in Granular iron PRB Technology for VOC Groundwater Remediation, Consoil 2003: 8th International FZK/TNO Conference on Contaminated Soil, 12.-16. Mai 2003, Gent, Belgien. 1568-1571.
- O'Hannesin, S. F. (2002): In Situ Monitoring of the Ten-Year Old PRB at CFB Borden, Ontario, RTDF Permeable Reactive Barriers (PRBs) Action Team Meeting, November 6-7, 2002, Washington, D.C. <http://www.rtdf.org/public/permbarr/minutes/110702/summary.html>.
- O'Hannesin, S. F. & Gillham, R. W. (1998): Long-Term Performance of an In-Situ "Iron-Wall" for Remediation of VOCs. *Ground Water*, 36(1), 164-170.

- Orth, W. S. & Gillham, R. W. (1996): Dechlorination of Trichloroethene in Aqueous Solution Using Fe⁰. *Environ. Sci. Technol.*, 30(1), 66-71.
- Pankow, J. F. & Cherry, J. A. (1996): *Dense Chlorinated Solvents and Other DNAPLs in Groundwater: History, Behavior, and Remediation*. Portland, Oreg., Waterloo Press.
- Parbs, A., Ebert, M., Köber, R., Plagentz, V. & Dahmke, A. (2004): Field Application of Reactive Tracers for Performance Assessment of Zero-Valent Iron PRBs, in A. R. Gavaskar & A. S. C. Chen (eds), *The Fourth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, Monterey 24-27, 2004. Battelle.
- 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*, 3, 146-156.
- Parkhurst, D. L. & Appelo, C. A. J. (1999): *User's guide to PHREEQC (version 2.8) - a Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations*. U.S. Geological Survey, Denver.
- Parsons. (2004): *Quarterly Groundwater Monitoring Report Ash Landfill Round 23, August 2004*. S. 20.
- Phillips, D. H., Gu, B., Watson, D., Roh, Y., Liang, L. & Lee, S. Y. (2000): Performance Evaluation of a Zerovalent Iron Reactive Barrier: Mineralogical Characteristics. *Environ. Sci. Technol.*, 34(9), 4169-4176.
- Phillips, D. H., Watson, D. B., Roh, Y. & Gu, B. (2003): Mineralogical Characteristics and Transformations During Long-Term Operation of a Zero-valent Iron Reactive Barrier. *Journal Environmental Quality*, 32, 2033-2045.
- Powell, R. M., Powell, P. D. & Puls, R. W. (2002): *Economic Analysis of the Implementation of Permeable Reactive Barriers for Remediation of Contaminated Groundwater*. U.S. EPA, National Risk Management Research Laboratory, Cincinnati, OH. Jun. 2002. EPA/600/R-02/034. S. 31.
- 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 Technology for Contaminant Remediation*. EPA/600/R-98/125. S. 93.
- Powell, R. M., Puls, R. W., Hightower, S. K. & Clark, D. A. (1995): Corrosive and Geochemical Mechanisms Influencing In Situ Chromate Reduction by Metallic Iron, 209th American Chemical Society National Meeting, Anaheim, CA. Division of Environmental Chemistry 784-787.
- Powell, R. M., Puls, R. W., Hightower, S. K. & Sabatini, D. A. (1995a): Coupled Iron Corrosion and Chromate Reduction: Mechanisms for Subsurface Remediation. *Environ. Sci. Technol.*, 29(8), 1913-1922.
- Ptak, T., Schirmer, M. & Teutsch, G. (2000): Development and Performance of a New Multilevel Groundwater Sampling System, *Proceedings of the Second International Conference On Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, May 2000, Monterey, CA. Battelle.
- Puls, R. W., Paul, C. J., Powell, R. M. & Kerr, R. S. (1996): Remediation of Chromate-Contaminated Ground Water Using Zero-Valent Iron: Field Test at USCG Support Centre, Elizabeth City, North Carolina, *Proceedings of the 1996 HSRC/WERC Joint Conference on the Environment*, Albuquerque, New Mexico.
- Purkhold, C. D. (2001): *Hydrochemische Untersuchungen am Funnel-and-Gate-System auf dem BE-KA-Gelände in Tübingen*. Diplomarbeit. S. 80.
- Rahman, A. & Agrawal, A. (1997): Reduction of Nitrate and Nitrite by Iron Metal: Implications for Groundwater remediation, 213th Am. Chem. Soc. Nat. Meeting. 157-159.
- Rao, P. S. C., Annable, M. D. & Kim, H. (2000): NAPL Source Zone Characterization and Remediation Technology Performance Assessment: Recent Developments and Applications of Tracer Techniques. *J. Contam. Hydrol.*, 45, 63-78.
- Reardon, E. J. (1995): Anaerobic Corrosion of Granular Iron: Measurement and Interpretation of Hydrogen Evolution Rates. *Environ. Sci. Technol.*, 29(12), 2936-2945.
- Reeter, C., Gavaskar, D., Gupta, N. & Sass, B. (1999): Performance Evaluations at the Moffett Field and Department of Defense Permeable Barrier Sites. 4th USA/CIS Joint Conference: Hydrological Issues of the 21st Century: Ecology, Environment and Human Health, November 7-10, San Francisco, California, 24-30.
- Refait, P. & Génin, J. M. (1993): The Oxidation of Ferrous Hydroxid in Chloride-Containing Aqueous Media and Pourbaix-Diagrams of Green Rust I. *Corros. Sci.*, 33, 797-819.

- Ritter, K., Odziemkowski, M. S., Simpgraga, R., Gillham, R. W. & Irish, D. E. (2003): An In Situ Study of the Effect of Nitrate on the Reduction of Trichlorethylene by Granular Iron. *Journal of Contaminant Hydrology*, 65, 121-136.
- Roberts, A. L., Totten, L. A., Arnold, W. A., Burris, D. R. & Campbell, T. J. (1996): Reductive Elimination of Chlorinated Ethylenes by Zero-Valent Metals. *Environ. Sci. Technol.*, 30(8), 2654-2659.
- Rochmes, M. & Woll, T. (1998): Sanierung eines LCKW-Schadens mit "Funnel-and-Gate" Technik. *TerraTech*, 5, 45-48.
- Roh, Y., Lee, S. Y. & Elless, M. P. (2000): Characterization of Corrosion Products in the Permeable Reactive Barriers. *Environmental Geology*, 40(1-2), 184-194.
- Rowland, R. C. (2002): Sulfate-Reducing Bacteria in the Zero-Valent Iron Permeable Reactive Barrier at Fry Canyon, Utah. *In Handbook of Groundwater Remediation Using Permeable Reactive Barriers: Applications to Radionuclides, Trace Metals, and Nutrients*, eds. D. L. Naftz, S. J. Morrison, J. A. Davis & C. C. Fuller, Academic Press. New York, S. 282-305.
- RTDF.: (2005): <http://www.rtdf.org>, Stand Febr. 2005.
- Sarr, D. (2001): Zero-Valent Iron Permeable Reactive Barriers - How long will they last? *Remediation*, 11(2), 1-18.
- Schad, H. (2004a): Lessons Learned After 5 Years Application of PRBs in Germany, First International Symposium on Permeable Reactive Barrier, Belfast, Northern Ireland, 14-16 March, 2004.
- Schad, H. (1997): Machbarkeitsstudie: Einsatz von nullwertigem Eisen in Kombination mit dem Funnel-And-Gate Verfahren zur in-situ Sanierung der Grundwasserunreinigung durch LCKW am Standort BEKA in Tübingen. unveröffentlicht.
- Schad, H. & Klein, R. (2002): Funnel and Gate am Standort BEKA in Tübingen: 4. Bericht zu laufenden Kontrolluntersuchungen zur Überwachung der Sanierungsmaßnahme am Standort. IMES GmbH. Gutachten, unveröffentlicht. S. 52.
- Schad, H. & Klein, R. (2003a): Funnel and Gate am Standort BEKA in Tübingen: 5. Bericht zu laufenden Kontrolluntersuchungen zur Überwachung der Sanierungsmaßnahme am Standort. IMES GmbH. Gutachten, unveröffentlicht. S. 45.
- Schad, H. & Klein, R. (2004): Funnel and Gate Standort BEKA in Tübingen: Bericht zu Untersuchungen zur Funktion des Funnel-and-Gate-Systems. IMES GmbH. Gutachten, unveröffentlicht. S. 26.
- 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*, 3, 140-145.
- Schad, H. & Teutsch, G. (1998): Reaktive Wände - Aktueller Stand der Praxisanwendung. *Geotechnik*, 21, 73-82.
- Schlegel, H. G. (1992): *Allgemeine Mikrobiologie*. Thieme, Stuttgart.
- Schlicker, O. (1999): Der Einfluss von Grundwasserinhaltsstoffen auf die Reaktivität und Langzeitstabilität von Fe⁰-Reaktionswänden. Christian-Albrechts-Universität. Dissertation. S. 89.
- 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.
- Schmitt, G. (1984): Fundamental Aspects of CO₂ Corrosion, *in* R. H. Hausler & H. P. Godard (eds), *Proceedings of the CORROSION/83 Symposium on CO₂ Corrosion in the Oil and Gas Industry*. National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX. 10-19.
- Schüth, C., Taubald, H., Bolano, N. & Maciejczyk, K. (2003): Carbon and Hydrogen Isotope Effects During Sorption of Organic Contaminations on Carbonaceous Materials. *Journal of Contaminant Hydrology*, 64(3-4), 269-281.
- Sivavec, T., Krug, T., Berry-Spark, K. & Focht, R. (2002): Performance Monitoring of a Permeable Reactive Barrier at the Somersworth, New Hampshire Landfill Superfund Site. American Chemical Society, Washington DC.
- Slater, G. F., Lollar, B. s., King, R. A. & O'Hannesin, S. (2002): Isotopic Fractionation During Reductive Dechlorination of Trichlorethene by Zero-Valent Iron: Influence of Surface Treatment. *Chemosphere*, 49, 587-596.
- Sontheimer, H., Spindler, P. & Rohmann, U. (1980): *Wasserchemie für Ingenieure*. DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Inst. d. Univ. Karlsruhe (TH).

- Sorel, D., Warner, S. D., Longino, B. L., Honniball, J. H. & Hamilton, L. A. (2001): Dissolved Hydrogen Measurements at a Permeable Zero-Valent Iron Reactive Barrier, Proc., 221st Nat. Meet. Am. Chem. Soc., Div. Environ. Chem., San Diego, Ca., 1175-1180.
- Sorel, D., Warner, S. D., Longino, B. L., Honniball, J. H. & Hamilton, L. A. (2002): Performance Monitoring and Dissolved Hydrogen Measurements at a Permeable Zero Valent Iron Reactive Barrier. American Chemical Society, Washington DC.
- 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.
- Stender, T. (2002): Vergleichende Untersuchungen von Graugusseisengranulat- und Eisenschwammproben aus der Reaktionswand Rheine. Christian-Albrechts-Universität Kiel. Diplomarbeit. S. 99.
- Stephens, D. B., Hsu, K.-C., Prieksat, M. A., Ankeny, M. D., Blandford, N., Roth, T. L., Kelsey, J. A. & Whithworth, J. R. (1998): A Comparison of Estimated and Calculated Effective Porosity. *Hydrogeology Journal*, 6, 156-165.
- Su, C. & Puls, R. (1999): Kinetics of Trichloroethene Reduction by Zerovalent Iron and Tin: Pretreatment Effect, Apparent Activation Energy, and Intermediate Products. *Environ. Sci. Technol.*, 33(1), 163-168.
- 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.
- Thomas, J. G. N. & Davies, J. D. (1977): Influence of Hydrogen Carbonate and Chloride Ions on the Stability of Oxide Films on Mild Steel in Near-Neutral Solutions. *Br. Corros.*, 12(2), 108-114.
- Till, B. A., Weathers, L. J. & Alvarez, P. J. (1998): Fe(0)-Supported Autotrophic Denitrification. *Environ. Sci. Technol.*, 32(5), 634-639.
- UBA. (2005): Bundesweite Übersicht zur Altlastenstatistik, Umweltbundesamt, http://www.umweltbundesamt.de/altlast/web1/deutsch/1_3.htm.
- Vaughan, D. J. & Craig, J. R. (1978): Mineral Chemistry of Metal Sulfides. Cambridge University Press, London.
- Veehmayer, M. K. (2000): Ein neuer Ansatz zur Ermittlung des Eisenoxid-Gehaltes von Aquiferen. Christian-Albrechts-Universität. Dissertation. S. 132.
- Vidic, R. D. (2001): Permeable Reactive Barriers: Case Study Review. GWRTAC. TE-01-01.
- Vikesland, P. J., Klausen, J., Zimmermann, H., Roberts, A. L. & Ball, W. P. (2003): Longevity of Granular Iron in Groundwater Treatment Processes: Changes in Solute Transport Properties over Time. *Journal of Contaminant Hydrology*, 64, 3-33.
- Vogan, J. (2003): Summary of Field performance of permeable reactive barrier, RTDF Permeable Reactive Barriers (PRBs) Action Team Meeting, October 15-16, 2003, Niagara Falls, NY. 9-22. <http://www.rtdf.org/public/permbarr/minutes/101603/index.htm>.
- Vogan, J. L., Focht, R. M., Clark, D. K. & Graham, S. L. (1999): Performance Evaluation of a Permeable Reactive Barrier for Remediation of Dissolved Chlorinated Solvents in Groundwater. *Journal of Hazardous Materials*, 68, 97-108.
- Wagman, D. D. e. a. (1982): The Nbs Tables of Chemical Thermodynamics Properties. Selected Values for Inorganic and C1 and C2 Organic Substances in SI Units. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 11, 394.
- Warner, S. D., Longino, B. L., Zhang, M., Bennett, P., Szerdy, F. S. & Hamilton, L. A. (2004): The First Commercial Permeable Reactive Barrier Composed of Granular Iron - Hydraulic and Chemical Performance at 10 Years of Operations, First International Symposium on Permeable Reactive Barrier, Belfast, Northern Ireland, 14-16 March, 2004.
- Watson, D., B., Gu, B., Phillips, D. H. & Lee, S. Y. (1999): Evaluation of Permeable Reactive Barriers for Removal of Uranium and Other Inorganics at the Department of Energy Y-12 Plant, S-3 Disposal Ponds. Environmental Sciences Division, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- Watson, D., Phillips, D. H. & Gu, B. (2002): Performance Evaluation of In-Situ Iron Reactive Barriers at the Oak Ridge Y-12 Site. Environmental Sciences Division, Oak Ridge National Laboratory. FY 2000- Milestones Report.
- Wegner, M. (2002): Reaktive Wand Rheine -Statusbericht, RUBIN Statusseminar, 30. Nov. 2002, Hannover.

- Westerhoff, P. & James, J. (2002): Nitrate Removal in Zero-Valent Iron Packed Columns. *Water Research*, 37, 1818-1830.
- Wieckowski, A., Ghali, E., Szklarczyk, M. & Sobkowski, J. (1983a): The Behaviour of Iron Electrode in CO₂-Saturated Neutral Electrolyte - I. Electrochemical Study. *Electrochim. Acta*, 28(11), 1619-1626.
- Wieckowski, A., Ghali, E., Szklarczyk, M. & Sobkowski, J. (1983b): The Behaviour of Iron Electrode in CO₂-Saturated Neutral Electrolyte - II. Radiotracer Study and Corrosion Considerations. *Electrochim. Acta*, 28(11), 1627-1633.
- Wilkin, R. T. & Puls, R. W. (2003): Capstone Report on the Application, Monitoring, and Performance of Permeable Reactive Barriers for Ground-water Remediation: Volume 1 - Performance Evaluation at Two Sites. U.S. EPA, Cincinnati, OH 45268. S. 140.
- Wilkin, R. T., Puls, R. W. & Sewell, G. W. (2003): Long-Term Performance of Permeable Reactive Barriers Using Zero-Valent Iron: Geochemical and Microbiological Effects. *Ground Water*, 41(4), 493-503.
- Wilkowske, C. D., Rowland, R. C. & Naftz, D. L. (2002): Selected Hydrologic Data for the Field Demonstration of Three Permeable Reactive Barriers Near Fry Canyon, Utah, 1996-2000. U.S. Geological Survey. 01-361.
- Williams, A. G. B. & Scherer, M. M. (2001): Kinetics of Cr(VI) Reduction by Carbonate Green Rust. *Environmental Science & Technology*, 35(17), 3488-3494.
- Wüst, W. (2000): Geochemische Untersuchungen zur Sanierung CKW-kontaminierter Aquifere mit Fe(0)-Reaktionswänden. Stuttgart. Dissertation. S. 147.
- Wüst, W. F., Köber, R., Schlicker, O. & Dahmke, A. (1999): Combined Zero- and First-Order Kinetic Model of the Degradation of TCE and *cis*-DCE with Commercial Iron. *Environ. Sci. Technol.*, 33(23), 4304-4309.
- Yabusaki, S., Cantrell, K., Sass, B. & Steefel, C. (2001): Multicomponent Reactive Transport in an In Situ Zero-Valent Iron Cell. *Environ. Sci. Technol.*, 35(7), 1493-1503.
- Zhang, B. P., Johnson, W. P., Piana, M. J., Fuller, C. C., Naftz, D. L. (2001): Potential Artefacts in Interpretation of Differential Breakthrough of Colloids and Dissolved Tracers in the Context of Transport in a Zero-Valent Iron Permeable Reactive Barrier. *Ground Water*, 39, 831-840.
- Zhang, Y. & Gillham, R. W. (2005): Effects of Gas Generation and Precipitates on Performance of Fe(0) PRBs. *Ground Water*, 43(1), 113-121.

LEBENS LAUF

Persönliche Daten

Name Anika Parbs
geboren am 23.09.1974 in Neumünster

Berufserfahrung

11.1996 – 12.2001 Tätigkeiten als wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Geowissenschaften der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel und am Forschungszentrum für marine Geowissenschaften der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (Geomar)

04.2002 – 03.2005 Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Geowissenschaften der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel in der Arbeitsgruppe Angewandte Geologie

05.2005 – 12.2006 Wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Universität Lüneburg, Fachbereich Bauingenieurwesen (Wasserwirtschaft und Umwelttechnik), Suderburg

Hochschulausbildung

09.1995 – 02.2002 Studium der Geologie und Paläontologie an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Diplomarbeit Teil 1: Vergleich von 1-D- und 2-D-Versuchsansätzen zur Abschätzung der Schadstoffkonzentrationen im Sickerwasser (Sickerwasserprognose)

Teil 2: Geologische Kartierung des Gebietes südwestlich von Steinling (NO-Bayern)

02.2002 Diplom (Dipl. Geol.)

seit 04.2002 Doktorandin am Institut für Geowissenschaften der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel in der Arbeitsgruppe Angewandte Geologie

Schulbildung

1981 – 1985 Grundschule in Bordesholm

1985 – 1994 Gymnasium Alexander-von-Humboldt-Schule in Neumünster

07.1994 Allgemeine Hochschulreife