

*Bewertung und Weiterentwicklung von Voruntersuchungs-,  
Monitoring- und Qualitätsmanagementansätzen für  
Reaktionswände*

Teilprojekt

Vollständige, stoffspezifische Bilanzen  
des Schadstoffumsatzes beim Einsatz reaktiver Fe-Wände  
mit Hilfe <sup>14</sup>C-markierter LCKW

Mahin Farahbakhsh  
Reinhard Wienberg

Projektförderung:	BMBF
Projektträger:	PTWT, Projektträger des BMBF für Wassertechnologie Forschungszentrum Karlsruhe
Förderkennzeichen:	02WR0208
Berichtersteller:	Dr. Mahin Farahbakhsh Dr. Frank Dethlefsen Dr. Mandana Gnoth Dipl.-Ing Sibylle Schwarz Dipl.-Ing. Michael Voß Dr. Reinhard Wienberg

Hamburg, August 2005

## Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart Abschlussbericht
3a. Titel des Berichts Vollständige, stoffspezifische Bilanzen des Schadstoffumsatzes beim Einsatz reaktiver Fe-Wände mit Hilfe <sup>14</sup> C-markierter LCKW	
3b. Titel der Publikation	
4a. Autoren des Berichts (Name, Vorname(n)) Mahin Farahbakhsh, Reinhard Wienberg, Frank Dethlefsen, Mandana Gnoth, Sibylle Schwarz, Michael Voß	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.03.2005
	6. Veröffentlichungsdatum
4b. Autoren der Publikation (Name, Vorname(n))	7. Form der Publikation
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Dr. Reinhard Wienberg Umweltechnisches Labor Gotenstrasse 4 20097 Hamburg <u>als Unterauftragnehmer der</u> Christian-Albrechts-Universität zu Kiel Institut für Geowissenschaften Angewandte Geologie Ludewig-Meyn-Str. 10 D-24118 Kiel	9. Ber.Nr. Durchführende Institution
	10. Förderkennzeichen *) 02WR0208
	11a. Seitenzahl Bericht 100
	11b. Seitenzahl Publikation
	12. Literaturangaben 54
13. Fördernde Institution (Name, Adresse)  Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF)  53170 Bonn	14. Tabellen 5
	15. Abbildungen 51
16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Technik und Umwelt, Projektträgerschaft PtWT+E <u>über:</u> Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Institut für Geowissenschaften, Angewandte Geologie	
18. Kurzfassung. Ziel war es, den Umsatz und Verbleib <sup>14</sup> C-markierter LCKW für den Einsatz eisenreaktiver Wände im Labormaßstab vollständig und stoffspezifisch zu bilanzieren. Es wurden Säulenversuche unter ständigem Durchfluss einer <sup>14</sup> C-Tetrachlorethenlösung betrieben. Parallel wurde ein Referenz-Säulenversuch mit nicht radioaktivem PCE durchgeführt. Die Wiederfindung der Radioaktivität war mit fast 90 % des <sup>14</sup> C-PCE hoch. In der <i>Gasphase</i> fanden sich etwa 35 bis 49 % der Radioaktivität wieder: Identifizierten Substanzen waren Ethan und Ethen, daneben auch nicht umgesetztes PCE, sowie Methan, Propen und Propan. In der <i>Wasserphase</i> wurden 17 – 28 % wieder gefunden, dabei wurde als Hauptkomponente PCE selbst, daneben die Reaktionsprodukte TCE, cis-DCE, Ethan und Ethen u.a. identifiziert. Ein relevanter Anteil der gesamten Radioaktivität befindet sich in der <i>Festphase</i> (Kurzzeitversuch: ca. 37 %; Langzeitversuch ca. 14 %). Ein Teil davon wird bei 105 °C freigesetzt und davon ist wiederum ein Teil extrahierbar. Der nicht flüchtige Anteil ist mit keinem organischen Lösemittel extrahierbar. Von letzterem wird ein Teil durch das Auflösen des Eisens in konz. HCl freigesetzt und ist wahrscheinlich als Ergebnis biologischer Aktivität als Karbonat am Eisen gebunden. Die nicht extrahierbare Radioaktivität wird unter Hitzebehandlung in einem breiten Temperaturbereich freigesetzt. Die nicht karbonatisch gebundene Radioaktivität kommt wahrscheinlich aus verschiedenen Spezies. Die Existenz nicht flüchtiger und gleichzeitig nicht extrahierbarer Bestandteile wird mit der Entstehung von σ-Bindungen zwischen PCE, seinen Dechlorierungsprodukten und ihren Polymerisaten unterschiedlicher Kettenlängen einerseits und dem Eisen andererseits erklärt. Die Bindungsformen unterscheiden sich deutlich in ihrer Bindungsstärke und Freisetzbarkeit z.B. bei erhöhten Temperaturen.	
19. Schlagwörter Reaktive Wände, Fe <sup>0</sup> , <sup>14</sup> C, Tetrachlorethen, radioaktiv markierte LCKW, vollständige Bilanzen, Dechlorierung, gebundene Rückstände, Labor-Säulenversuche	
20. Verlag	21. Preis

\*) Auf das Förderkennzeichen des BMBF soll auch in der Veröffentlichung hingewiesen werden.

## Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. Type of Report Project Report	
3a. Report Title Complete and substance-specific balances of the conversion and remain of <sup>14</sup> C-labelled chlorinated VOCs in the laboratory with regard to the application of Fe <sup>0</sup> -reactive walls.		
3b. Title of Publication		
4a. Author(s) of the Report (Family Name, First Name(s)) Mahin Farahbakhsh, Reinhard Wienberg, Frank Dethlefsen, Mandana Gnath, Sibylle Schwarz, Michael Voß		5. End of Project 31.03.2005
4b. Author(s) of the Publication (Family Name, First Name(s))		6. Publication Date
		7. Form of Publication
8. Performing Organization(s) (Name, Address) Dr. Reinhard Wienberg Umwelttechnisches Labor Gotenstrasse 4 20097 Hamburg <u>As contractor of:</u> Christian-Albrechts-Universität zu Kiel Institut für Geowissenschaften Angewandte Geologie Ludewig-Meyn-Str. 10 D-24118 Kiel		9. Originator's Report No.
		10. Reference No. 02WR0208
		11a. No. of Pages Report 100
		11b. No. of Pages Publication
		12. No. of References 54
13. Sponsoring Agency (Name, Address)  Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF)  53170 Bonn		14. No. of Tables 5
		15. No. of Figures 51
16. Supplementary Notes		
17. Presented at (Title, Place, Date)		
18. Abstract. The goal of the experiments was to balance the conversion and remain of <sup>14</sup> C-labelled chlorinated VOCs in the laboratory completely and substance-specifically with regard to the application of Fe <sup>0</sup> -reactive walls. Flow-through column experiments were conducted using <sup>14</sup> C-PCE solutions in water. Parallel a reference column experiment with not radioactive PCE was accomplished. The recovery of the radioactivity was high and amounted to 90 % of the <sup>14</sup> C-PCE. 35 to 49 % of the radioactivity was found in the <i>gaseous phase</i> . Substances identified were Ethene and Ethane, minor components were not transformed PCE, Methane, Propene und Propane. In the <i>water phase</i> , 17 to 28 % of the radioactivity was recovered. Besides PCE as the main component the transformation products TCE, cis-DCE, Ethene, Ethane and others were identified. A relevant portion of the entire radioactivity is found in the <i>solid iron phase</i> (short-term experiment: approx. 37 %; long-term experiment: approx. 14 %). Some of it is volatile at 105 °C and a part of this is extractable. The not volatile portion is not extractable with any organic solvent. A part of the latter is released by dissolving the iron in concentrated HCl and is probably bound as carbonate at the iron as a result of biological activity. The not extractable radioactivity is released by heat treatment in a broad temperature range. The not carbonaceous bound radioactivity probably evolves from different species. The existence of non volatile and simultaneously not extractable components can be explained by the emergence of σ -bounds between PCE, its dechlorination products and polymers of different chain length and the solids. The bound species differ clearly in its bonding strength and releaseability e.g. at increased temperatures.		
19. Keywords Reactive walls, Fe <sup>0</sup> , <sup>14</sup> C, tetrachloroethene, radiolabeled chlorinated VOC, complete balances, dechlorination, bound residues, laboratory column experiments		
20. Publisher		21. Price

## Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	3
1.1	Aufgabenstellung .....	3
1.2	Planung und Ablauf des Vorhabens.....	4
1.3	Zusammenarbeit .....	5
2	Material und Methoden .....	6
2.1	Verwendete Materialien.....	6
2.1.1	Verwendetes Eisen.....	6
2.1.2	Verwendete Radiochemikalien .....	6
2.1.3	Elutionsmittel .....	8
2.1.4	Extraktionsmittel und andere verwendete Chemikalien .....	8
2.2	Analytik.....	8
2.2.1	Radiochemische Analytik.....	8
2.2.1.1	Szintillationsmessung.....	8
2.2.1.2	Bestimmung der $^{14}\text{C}$ -Aktivität durch Probenverbrennung....	10
2.2.1.3	Radio-HPLC-Methodik und Probenanreicherung .....	12
2.2.2	Gaschromatographische Bestimmungen.....	17
2.2.3	Bromidbestimmungen.....	17
2.3	Säulenversuchsanlagen.....	18
2.3.1	Beschreibung der Säulenversuchsanlage .....	18
2.3.1.1	Förderung der kontaminierten wässrigen Phase (Unterdruck bzw. Überdruck) .....	19
2.3.1.2	Technik der Gasabscheidung.....	21
2.3.1.3	Zudotierung des inaktiven sowie des $^{14}\text{C}$ -Tetrachlorethens	22
2.4	Durchführung der Säulenversuche.....	23
2.4.1	Hydrodynamische Eigenschaften .....	24
2.4.2	Mathematische Beschreibung der Durchbruchkurven .....	25
2.4.3	Probenahme während des Säulenversuches .....	28
2.4.4	Feststoffuntersuchungen nach Beendigung der Säulenversuche	29
2.4.5	Versuchsmethode für Untersuchungen zur Bindungskinetik .....	32

3	Ergebnisse.....	34
3.1	Hydraulische Eigenschaften der Versuchssäulen .....	34
3.2	Umsatz und Verbleib von Tetrachlorenchloroethen in der flüssigen Phase.....	39
3.2.1	Kinetik des Kohlenstoffaustrag aus der Flüssigphase .....	39
3.2.2	Einzelstoffe in der Flüssigphase .....	48
3.2.2.1	Gaschromatographische Analysen der Flüssigphase .....	48
3.2.2.2	Radiochemische Untersuchungen der Flüssigphase .....	50
3.3	Tetrachlorenchloroethen und seine Folgeprodukte im Gas .....	53
3.3.1	Kohlenstoffeintrag in die Gasphase .....	53
3.3.2	Einzelstoffe in der Gasphase.....	55
3.3.2.1	Gaschromatographische Analysen der Gasphase.....	55
3.3.2.2	Radiochemische Untersuchungen der Gasphase .....	56
3.4	An der Eisen-Festphase fixierter, tetrachlorenchloroethenbürtiger Kohlenstoff .	60
3.4.1	Kohlenstofffestlegung an der Festphase .....	60
3.4.2	Versuche zur Extraktion der Radioaktivität aus dem Eisenschwamm mit verschiedenen Lösungsmitteln.....	62
3.4.3	Flüchtigkeit der am Eisenschwamm gebundenen Radioaktivität .	63
3.4.4	Aufschluss und Auflösung des Eisens mit Säure.....	65
3.4.5	Thermische Stabilität der am Eisen gebundenen Radioaktivität..	69
3.4.6	Untersuchungen zur Bindungskinetik des <sup>14</sup> C- tetrachlorenchloroethenbürtigen Kohlenstoffs an das Eisen.....	71
3.5	Bilanzierung der Radioaktivitäten.....	73
4	Diskussion der Ergebnisse .....	76
4.1	Verteilung der Radioaktivität in Gas-, Wasser- und Feststoffphase .....	76
4.2	Schadstoffe und Abbauprodukte in Gas- und Wasserphase.....	77
4.3	Schadstoffe und Abbauprodukte gebunden am Eisen .....	78
4.3.1	Zusammenfassung der Ergebnisse über die am Eisen gebundene Radioaktivität .....	78
4.3.2	Hypothesen zur Bindungsformen.....	80
4.3.2.1	Säureflüchtiger Anteil .....	81
4.3.2.2	Andere am Eisen gebundene Anteile .....	82
5	Zusammenfassung .....	90
6	Literatur .....	93

# 1 Einleitung

## 1.1 Aufgabenstellung

Um die Wirksamkeit, aber auch das Risiko und die Umweltverträglichkeit für den Einsatz von Fe-reaktiven Wänden zum Abbau der LCKW abschätzen zu können, ist die Aufstellung einer vollständigen, stoffspezifischen Bilanz des Schadstoffumsatzes und das Wissen um die entstehenden Endprodukte beim Einsatz dieser Wände notwendig. Mit Hilfe einer völlig aufgehenden Kohlenstoffbilanz sind die Schadstoffe zu erfassen, die mit reaktiven Wänden behandelt werden, mitsamt allen ihren Abbauprodukten einschließlich aller denkbaren Reaktions- und Nebenreaktionsprodukte. Damit soll beigetragen werden zu einer

- detaillierten Analyse und Bilanzierung des Schadstoffabbaus auch unter Langzeitaspekten,
- wissenschaftlich begründeten Ableitung möglicher Qualitätskriterien für die Bewertung von Reinigungswänden.

Eine vollständige, stoffspezifische Bilanzierung ist grundsätzlich möglich durch die Verfolgung des Schadstoffabbaus mit Hilfe *zudotierter radioaktiv markierter Schadstoffe*. Naturgemäß beschränken sich diese Versuche allerdings auf das (für radioaktive Stoffe zugelassene) Labor. Kohlenstoffbilanzen mit  $^{14}\text{C}$ -markierten Stoffen bieten die Möglichkeit einer annähernd 100%igen Bilanzierung. Im Rahmen dieses Vorhabens wurden in einer auf die Maßstäbe des radioaktiven Arbeitens angepassten Anlage bilanzierende Säulenversuche mit  $^{14}\text{C}$  radioaktiv markierten, leichtflüchtigen Chlorkohlenwasserstoffen durchgeführt. Die Stoffströme in der Anlage wurden so erfasst und getrennt, dass sie für eine radiochemische Einzelstoffanalyse mittels Radio-HPLC zur Verfügung stehen. Damit besteht die Möglichkeit, Informationen über die entstehenden Reaktionsprodukte zu erhalten.

Dieses Verfahren ermöglicht einen Nachweis eines Schadstoffabbaus weit unterhalb der üblichen Grenzen. Keine andere Methode erlaubt eine so weitgehende Bilanz, da meistens analytisch nicht erfassbare Anteile des Stoffumsatzes als Bilanzlücke in die Ergebnisse eingehen. Es ergeben sich im Einzelnen folgende Ziele:

- durch den Einsatz von isotoopenmarkierten Substanzen den schlüssigen Beweis zu führen, dass eine  $\text{CO}_2$ -Species oder ein anderes Folgeprodukt von der Ausgangssubstanz stammt,
- die Schadstoffe und ihre Reaktionsprodukte in allen jeweils relevanten Medien zu erfassen (z.B. Problem der Ausgasung bei leicht flüchtigen Substanzen),

- die Schadstoffe und ihre Reaktionsprodukte auch dann zu erfassen, wenn sie nur schwer- oder nicht extrahierbar an den Feststoffen vorliegen, was nur mit Hilfe von Isotopen nachweisbar ist,
- die Bildung relevanter Mengen an Metaboliten qualitativ zu erkennen, eindeutig den Ausgangssubstanzen zuzuordnen, und dann auch weitgehend zu quantifizieren,
- in der Kohlenstoffbilanz die entstehenden CO<sub>2</sub>-Species von den vorhandenen bzw. aus natürlichen Umsetzungsprozessen organischen Materials entstehenden CO<sub>2</sub>-Species zu differenzieren.

Die Untersuchungen ergaben in der Bilanz einen deutlichen Anteil an gebundenen Rückständen. Da es gerade die Natur dieser Spezies ist, mit organischen Lösemitteln nicht extrahierbar zu sein, ist eine weitergehende direkte Strukturaufklärung nicht oder nur unter extremen Aufwand möglich. Es war daher das Ziel dieser Untersuchungen, diese Rückstände mit indirekten Methoden zu charakterisieren, verschiedene schärfere Extraktionsverfahren anzuwenden, ihre thermische Stabilität zu beschreiben und ihre Freisetzung bei Langzeit-Auflösungsversuchen zu ermitteln. Diese Versuche sollten eine Basis für wohlbegründete Hypothesen zur Natur dieser gebundenen Rückstände ergeben.

## 1.2 Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Vorhaben wurde folgendermaßen durchgeführt:

1. Erarbeitung einer Applikation für die Trennung und Detektion des Tetrachlorethens sowie seiner Dechlorierungsprodukte mit der Radio-HPLC.
2. Planung und Herstellung eines auf das Arbeiten mit radioaktiven Stoffen angepassten Säulensystems mit saugender Wasser- und Gasförderung. Erprobung des Systems bis zur Funktionsfähigkeit. 10-tägiger Versuchslauf unter Einsatzbedingungen. Aufgrund von gemeinsamen Diskussionen mit der Universität Kiel und Befürchtungen, dass durch den Unterdruck Ausgasungsartefakte entstehen könnten, wurde dieses System nicht weiter betrieben.
3. Planung und Herstellung eines auf das Arbeiten mit radioaktiven Stoffen angepassten Säulensystems mit drückender Wasser- und Gasförderung. Erprobung des Systems bis zur Funktionsfähigkeit.
4. Durchführung von Tracerversuchen mit verschiedenen Füllungen zur Kennzeichnung der hydrodynamischen Eigenschaften dieser Säulen.

5. Durchführung eines 25-tägigen bilanzierenden Säulenversuches mit deionisiertem Wasser und unter Einsatz von  $^{14}\text{C}$ -LCKW.
6. Anschließende Untersuchungen an den Feststoffen. Auf Grund des unerwarteten Auftretens gebundener Rückstände Untersuchungen zur genaueren (indirekten) Charakterisierung dieser Rückstände.
7. Durchführung zweier weiterer Säulenversuche (252 Tage) mit neuer Säulenfüllung und mit Standortwasser. Je eine Säule wurde mit radioaktiven und mit inaktiven LCKW durchgeführt, letztere für die parallellaufende konventionelle GC-Analytik an der Universität Kiel.
8. Da es sich zeigte, dass die Empfindlichkeit der Radio-HPLC für die Wasserproben nicht ausreichte, Entwicklung einer Methode zur Anreicherung der Zielsubstanzen im Vakuum sowie einer 2-dimensionalen HPLC-Methode mit Schadstoffanreicherung auf einer Säule und anschließender Probentrennung wie unter 1. auf einer zweiten Säule.
9. Nach Abschluss der Säulenversuche umfangreiche Untersuchungen zur Charakterisierung der gebundenen Rückstände mit Extraktionsversuchen, Langzeit-Auflösungsversuchen und Versuchen zur Thermischen Stabilität der Rückstände.
10. Entwicklung einer Durchflussapparatur zur Untersuchung der Bindungskinetik. Versuche mit Schwammeisen sowie mit Hartgussstrahlmittel.
11. Auswertung - Berichterstattung

### 1.3 Zusammenarbeit

Das Projekt wurde als Unterauftrag im Rahmen des Verbundvorhabens RUBIN, und dort des Teilvorhabens „Bewertung und Weiterentwicklung von Voruntersuchungs-, Monitoring- und Qualitätsmanagementansätzen für Reaktionswände“ der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Institut für Geowissenschaften, Angewandte Geologie, Prof. Dr. A. Dahmke und PD Dr. Markus Ebert durchgeführt. Die Gaschromatographischen Analysen an Wasser- und ausgewählten Gasproben wurden an der Universität Kiel ausgeführt. Die Beschaffung und Bereitstellung des Eisens aus der Reaktionswand Rheine sowie des Standortwassers erfolgte ebenfalls durch die Universität Kiel. Alle anderen hier beschriebenen Arbeiten wurden im umwelttechnischen Labor Dr. R. Wienberg ausgeführt.

## 2 Material und Methoden

### 2.1 Verwendete Materialien

#### 2.1.1 Verwendetes Eisen

Eingesetzt wurde Eisen-Schwamm (ES) von der Firma ISPAT Hamburger Stahlwerke GmbH, das aus dem Anstrombereich der Fe-reaktiven Wand Rheine entnommen wurde (Bohrung ES-V). Dieses Eisen enthält in ursprünglicher Form nach den Angaben des Herstellers 90 bis max. 92 % Eisen (Fe) und 1,0 bis 2,5 % Kohlenstoff (C). Die restlichen Anteile enthalten Si Al, Ca und Mg.. Als Korndurchmesser gibt der Hersteller an: > 20 mm: 12%; 4 – 20 mm: 80%; < 20 mm: 8%. Als Schüttdichte (=Trockenrohddichte) wird 1,7 bis 2,2 kg/l angegeben. Vor dem Einsatz in den Säulenversuchen wurden Schwammeisenpartikel, deren Durchmesser kleiner als 0,5 mm und größer als 8,0 mm waren, durch Sieben abgetrennt. Das gesiebte Material besaß eine Schüttdichte (=Trockenrohddichte) von  $\rho_d = 2,2 \text{ kg/l}$  (Bestimmung durch mehrfaches Auswiegen von 250 ml bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Materials). Die Korndichte des Eisens,  $\rho_K$ , ergibt sich bei o.g. Zusammensetzung aus den spezifischen Dichten der Einzelkomponenten zu etwa  $\rho_K = 7,5 \text{ kg/l}$ . Die Gesamtporosität  $n$  berechnet sich zu  $n = 1 - \rho_d / \rho_K = 0,71$ .

Bei den Untersuchungen der Bindungskinetik wurde zusätzlich Hartgussstrahlmittel der Firma Würth, Bad Friedrichshall, mit einem Nenndurchmesser von 1-1,6 mm verwendet. Der Hersteller gibt folgende Daten zur Zusammensetzung dieses kugelförmigen Eisengranulats an: C: 3,00 - 3,40 %, Si: 0,80 - 1,20 %, Mn: 0,80 - 1,00 %, S: < 0,12 %, P: 0,15 - 0,45 %. Die Korndichte wird zu  $\rho_K = 7,4 \text{ kg/l}$ , das Schüttdichte zu  $\rho_d = 4,2 \text{ kg/l}$  angegeben. Als Gesamtporosität ergibt sich daraus  $n = 0,43$ .

#### 2.1.2 Verwendete Radiochemikalien

[1,2- $^{14}\text{C}$ ]-Tetrachlorethen, Sigma-Aldrich, Molekulargewicht: 165,8 g/mol, spezifische Aktivität:  $4,44 \times 10^7 \text{ Bq/mmol}$ , radiochemische Reinheit nach der Angabe des Herstellers: > 95 %, nach eigener Bestimmung (und nachfolgender Bestätigung des Herstellers): ca. 80 %. Die radioanalytische Überprüfung ergab als Nebenbestandteile 18,4 % Trichlorethen und 2,3 % polare Bestandteile (zur Aufreinigung siehe 2.3.1.3).

$^3\text{H}_2\text{O}$  (Tritiertes Wasser), Amersham Life Science, Spez. Aktivität: 37 MBq/ml.

Tabelle 1 Ergebnisse Grundwasserprobenahme „Rheine Nov. 01“ ES = Eisenschwamm, GG = Graugusseisengranulat-Perlkies-Gemisch, 1 = Anstrom, 2 = Reaktionswand, 3 = Abstrom)

Parameter	[-]	ES 1	ES 2	ES 3 **)	GG 1	GG 2	GG 3
Pegelhöhe	m +NN	36.521	36.549	36.072	36.524	36.516	35.989
GW-Stand	m u ROK	3.57	3.58	3.13	3.58	3.58	3.6
GW	m +NN	32.951	32.969	32.942	32.944	32.936	32.389
T	°C	13.4	15		14.7	14.8	14.3
pH	[-]	7 bis 8 *)	10 bis 12 *)		7.18	9.9	8.98
EH	[mV]				315	-624	-143
EH-SHE	[mV]						
spez. Leitf.	[µS/cm]	846	667		733	241	244
O <sub>2</sub>	[mg/l]		< 0.1		0.2	< 0.1	[-]
Na	[mg/l]	40	44	39	48	34	32
K	[mg/l]	12.7	13.1	9.1	9.5	9.3	9.1
Ca	[mg/l]	125	26.9	22.5	108	4.2	9.8
Mg	[mg/l]	7.8	0.02	0.59	5.2	1.5	0.44
Mn	[mg/l]	0.196	< 0.001	0.07	0.009	0.003	0.08
Fe	[mg/l]	0.05	0.05	0.03	0.01	0.02	0.01
Si	[mg/l]	6.2	0.07	8.2	4.7	0.13	1.3
TC	[mg/l]						
TIC	[mg/l]	65.4	3.13	12.3	54.2	5.93	9.84
Chlorid	[mg/l]	53.9	59.2	52.1	57.0	41.7	41.5
Nitrat	[mg/l]	39.4	< 1	< 1	26.7	< 1	< 1
Sulfat	[mg/l]	73.3	< 5	< 5	72.2	< 5	< 5
VC	[µg/l]	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
1,1-DCE	[µg/l]	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
trans-1,2-DCE	[µg/l]	1.1	< 1	< 1	1.7	< 1	< 1
cis-1,2-DCE	[µg/l]	68.4	8.3	9.3	116	53.1	51.7
TCE	[µg/l]	40.4	3.9	1.4	66.8	16.2	20.9
PCE	[µg/l]	4930	228	150	7920	1500	1060
H <sub>2</sub>	[mg/l]	< 0.002	1.48	0.006	< 0.002	0.32	< 0.002
Methan	[µg/l]	5.0	1540	2080	132	404	438
Ethen	[µg/l]	nn	11.1	4.5	nn	54.3	52.5
Ethin	[µg/l]	nn	nn	0.9	nn	2.9	nn
Ethan	[µg/l]	nn	11.3	8.1	nn	27.3	29.6
Propen	[µg/l]	nn	4.0	3.1	nn	4.0	3.5
Propan	[µg/l]	nn	1.1	1.0	nn	4.0	4.0
i-Butan	[µg/l]	nn	nn	nn	nn	nn	nn
i-Buten	[µg/l]	nn	2.8	2.4	nn	4.6	3.5
n-Butan	[µg/l]	nn	0.9	nn	nn	2.5	3.5
cis-2-Buten	[µg/l]	nn	0.4	nn	nn	2.8	2.2
trans-2-Buten	[µg/l]	nn	2.7	2.3	nn	3.5	3.3
n-Pentan	[µg/l]	nn	1.8	nn	4.6	5.3	nn
n-Hexan	[µg/l]	nn	nn	nn	nn	nn	nn

\*\*) Pegel PS3 war nicht ordnungsgemäß zu beproben, der Pegel lieferte nicht ausreichend Wasser. Die Probe wurde aus dem abgepumpten Wasser analysiert, es dürfte sich weitgehend um Standwasser handeln.

\*) Messung mit pH-Papier (witterungsbedingter Geräteausfall)

### 2.1.3 Elutionsmittel

Als Elutionsmittel wurden sowohl deionisiertes Wasser (DW), als auch Standortwasser (SW) aus dem Anstrombereich des Eisenschwamm Rheine (ES1) „Pegel 1“ (PS1) verwendet. Das Standortwasser wurde in der Universität Kiel, Institut für Geowissenschaften, Arbeitsgruppe von Prof. Dahmke nach verschiedenen Parametern analysiert. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 1 aufgelistet.

### 2.1.4 Extraktionsmittel und andere verwendete Chemikalien

Die gesamten Extraktions- bzw. Lösungsmittel und nicht radioaktiven Chemikalien wurden bei den üblichen Labor-Chemikalienlieferanten (Merck, Sigma-Aldrich, Fluka; Reinheitsgrad jeweils p.A.) beschafft.

Als Paraffinöl wurde dickflüssiges Paraffinöl DAB der Firma Carl Roth eingesetzt. Es handelt sich dabei um eine für medizinische Zwecke aufgereinigte Mischung von Alkanen mit durchschnittlichen 20 C-Atomen im Molekül. Die Dichte liegt nach Herstellerangaben zwischen 0,87 und 0,88 g/ml, die Viskosität beträgt 220-260 mm<sup>2</sup>/s, der Kochpunkt liegt über 370 °C.

Die Laufmittel für HPLC- Messungen waren HPLC-Grade Substanzen. Bei dem Wasser als Laufmittel wurde hochreines Wasser - deionisiertes Wasser, das anschließend mit Hilfe einer NANOpure-II-Anlage von der Firma Barnstead auf HPLC-Grad gereinigt worden war – eingesetzt.

## 2.2 Analytik

### 2.2.1 Radiochemische Analytik

#### 2.2.1.1 Szintillationsmessung

Der Einsatz radioaktiv markierter Substanzen ( $^{14}\text{C}$ ,  $^3\text{H}$ ) für die Versuche bietet den Vorteil einer einfachen Analytik mit einer besonders hohen Empfindlichkeit. Somit ist auch ein Nachweis geringer Konzentrationen relativ einfach möglich. Die chemischen Eigenschaften der markierten Substanzen unterscheiden sich in bilanzierenden Abbaubersuchen nicht gegenüber unmarkierten, so dass auch hier keine Unterschiede im Verhalten der eingesetzten Stoffe zu erwarten sind. Zwar sind reaktionskinetische Effekte auch bei Chlorethenen und bei verschiedenen Kohlenstoff-Isotopen vielfach

beschrieben und Grundlage für Untersuchungen zur Herkunft einer Kontamination in Situ (z.B. [1], [2]), allerdings liegen die daraus resultierenden Verschiebungen in der Isotopenzusammensetzung im Promille-Bereich und sind daher für die Laborexperimente ohne feststellbare Auswirkung.

Die Halbwertszeit von  $^{14}\text{C}$  beträgt 5760, diejenige von  $^3\text{H}$  12 Jahre. Dadurch ist auch bei längerer Versuchsdauer kein nennenswerter Substanzverlust durch Zerfall zu erwarten.

Das Prinzip der Szintillationsmessung besteht darin, dass die ausgestrahlten Teilchen (hier  $\beta$ -Strahlung, Elektronen) mit Molekülen zusammenstoßen und dabei Licht aussenden. Die radioaktive Substanz wird in einem Szintillationscocktail, der aus einem aromatischen Lösungsmittel und einem Szintillator besteht, gelöst oder suspendiert. Es kommt zu Kollisionen zwischen den emittierten  $\beta$ -Teilchen und den Lösungsmittelmolekülen, wobei das Lösungsmittelmolekül eine bestimmte Energiemenge aufnimmt und in einen angeregten Zustand übergeht. Die Zusammenstöße wiederholen sich so oft, bis das  $\beta$ -Teilchen soviel Energie verloren hat, dass es eingefangen wird. Die aufgenommene Energie kann entweder auf ein anderes Lösungsmittelmolekül übertragen oder als Phosphoreszenz abgestrahlt werden. Diese Strahlung hat eine sehr kurze Wellenlänge (260-340 nm) und wird vom Gerät nicht gemessen. Der Szintillationscocktail enthält deshalb eine zweite Komponente, den Szintillator. Der Szintillator ist eine fluoreszierende Verbindung, die die Phosphoreszenz-Strahlung des Lösungsmittels aufnimmt und Licht einer höheren Wellenlänge (340-400 nm) aussendet. Diese Fluoreszenzstrahlung kann vom Szintillationszähler verarbeitet werden [3].

Nicht jedes Strahlenereignis führt zu einer Fluoreszenzstrahlung des Szintillators, ein Teil der Strahlung wird durch in der Probe enthaltene chemische Stoffe oder Farbstoffe gelöscht. Dies wird als chemischer Quench bzw. Farbquench bezeichnet, und es muss eine Quenchkorrektur erfolgen.

Die Quenchkorrektur der zu vermessenden Lösungen erfolgte geräteintern mit Hilfe von Quenchkurven, die aus mehreren Lösungsansätzen gleicher Radioaktivität, jedoch mit unterschiedlichen Anteilen des jeweiligen Quenchverursachers (org. Lösungsmittel für den chemischen Quench und gelöste färbende Stoffe für den Farbquench) erstellt wurden, sowie gleichzeitig mit Hilfe eines externen Standards. Der Einfluss von Säure und Salzgehalt auf den Quench wurde zusätzlich überprüft.

Die Messung der Proben erfolgt gegen einen Blindwert, wobei die Blindprobe in ihrer Zusammensetzung der Probe ohne den radioaktiven Stoff entspricht. Der Blindwert

wird vom Gerät als Hintergrundstrahlung von den Ergebnissen der Proben abgezogen. Die Proben werden 10 Minuten, höchstens aber bis zum Erreichen von 10 000 Zählimpulsen gemessen.

*Verwendetes Gerät:* Liquid Szintillation Analyser Tri Carb-1600 TR, Szintillationscocktail: Pico-Fluor TM 40. Probengefäße: 6 ml und 20 ml Szintillation-Vials aus Polyethen, Fa. Canberra-Packard, Frankfurt/Main.

### 2.2.1.2 Bestimmung der $^{14}\text{C}$ -Aktivität durch Probenverbrennung

#### *Feststoffproben:*

Bei den Eisen-Feststoffproben wurden, neben Aufschlüssen und Extraktionen, die mit diesen Verfahren nicht gewinnbaren Anteile durch Probenverbrennung bestimmt. Dazu wurden 2-5 g Probe in ein Verbrennungsschiffchen eingewogen und in einer Spezialapparatur im Sauerstoffstrom verbrannt. Dabei wurden die kohlenstoffhaltigen Substanzen, also auch die radioaktiv markierten, zu  $\text{CO}_2$  bzw.  $^{14}\text{C}$ - $\text{CO}_2$  oxidiert, das Gas in einer quarternären, alkylierten Ammoniumverbindung (Carbosorb) aufgefangen und die Radioaktivitätskonzentration anschließend im Szintillationszähler quantitativ bestimmt. Der schematische Aufbau der benutzten Verbrennungsanlage mit den Öfen der Firma Ströhlein (I-05/RP und D-02 GTE) ist in Abbildung 1 dargestellt.

Die Apparatur besteht aus zwei Öfen (A und B). Im ersten Ofen (A), ein Infrarotofen, wird zuerst das Wasser aus der Probe verdampft und anschließend der Feststoff verbrannt. Über zwei Zeitschaltuhren (D) wird das Zeitprogramm für das Vorheizen (2 min bei 150 °C) und das Verbrennen (10 min bei 1000 °C) eingestellt. Im zweiten Ofen (B) erfolgt die Nachoxidation der Verbrennungsgase mit Kupferoxid als Katalysator (C) bei ca. 900 °C. Durch eine Pumpe (P) werden die entstehenden Gase ständig durch die Apparatur gesaugt. Dabei wird der Volumenstrom am Durchflussmesser (F2) um ein Drittel geringer eingestellt als der Sauerstoffstrom (F1) für den ersten Ofen, damit die Verbrennung mit reinem Sauerstoff erfolgt und keine Umgebungsluft eindringt. Eine mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Gaswaschflasche (G) entzieht den Verbrennungsgasen die Feuchtigkeit. Anschließend wird das  $^{14}\text{C}$ - $\text{CO}_2$  vom Absorbens (jeweils 5 ml Carbosorb), das sich in zwei Schliffzentrifugengläsern ( $\text{S}_1$  und  $\text{S}_2$ ) befindet, aufgefangen. Diese Proben werden anschließend nach Zugabe des Szintillations-Cocktails  $\beta$ -szintillometrisch vermessen. Die nachgeschalteten leeren Gaswaschflaschen (H und K) sowie die mit 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gefüllte Flasche (J) dienen zum Schutz der Pumpe vor eindringender Flüssigkeit und vor Dämpfen des  $\text{CO}_2$ -Absorbens.

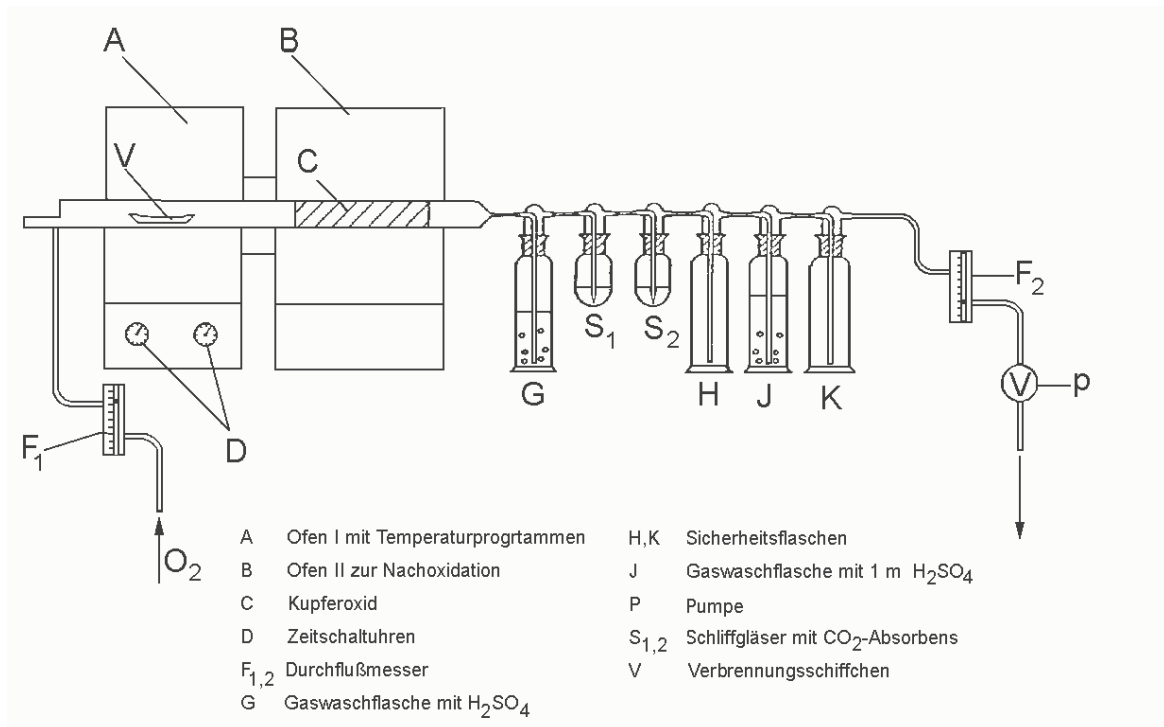


Abbildung 1 Schematische Darstellung der Verbrennungsapparatur

Die Verbrennung entspricht bezüglich des  $^{14}\text{C}$ -Kohlenstoffs einem Gesamtaufschluss und lässt per se keine Unterscheidung verschiedener kohlenstoffhaltiger Substanzen zu. Soll z.B. differenziert werden, ob die  $^{14}\text{C}$ -Aktivität in organischer oder anorganischer Form vorliegt, ist eine gesonderte Bestimmung des anorganischen Kohlenstoffs durch sauren Aufschluss erforderlich.

### Gasproben

Damit die Radioaktivität des in der Säulenapparatur erzeugten Gases in die Bilanzierung eingehen kann, wurde die Verbrennungsapparatur zur Radioaktivitätsbestimmung von Gasen modifiziert (Abbildung 2). Dazu wird eine Lanze, bestehend aus zwei ineinandergfügten Rohren in das Verbrennungsrohr positioniert. Das Austrittsende des Rohres soll sich etwa an der heißesten Stelle des Ofens 2 befinden. Durch den Ringspalt zwischen dem äußeren und inneren Rohr wird etwas Stickstoff geleitet, um eine Verpuffung der Gasprobe während der Verbrennung zu vermeiden. An dem inneren Rohr kann eine Glasspritze angeschraubt werden, mit der eine bestimmte Menge an Gasprobe in die Apparatur eingespritzt wird.

Wie bei den Feststoffproben erfolgt in der Verbrennungsapparatur die quantitative Umsetzung der kohlenstoffhaltigen Verbindungen im Sauerstoffstrom zu Kohlendioxid. Ist im Gas bereits  $^{14}\text{C}$ - $\text{CO}_2$  enthalten, wird es mit erfasst. Soll es gesondert bestimmt werden, wird das  $\text{CO}_2$  entweder vor der Verbrennung oder in einer Parallelprobe mit Natronlauge ausgeschüttelt und gebunden und kann mit der Natronlauge vermessen werden.

Nach der Verbrennung wird das Gas zur Sorption durch das  $\text{CO}_2$ -Absorbens geleitet. Nach Zugabe des Szintillations-Cocktails können die Proben in dem Flüssig-Szintillationsmessgerät vermessen werden.

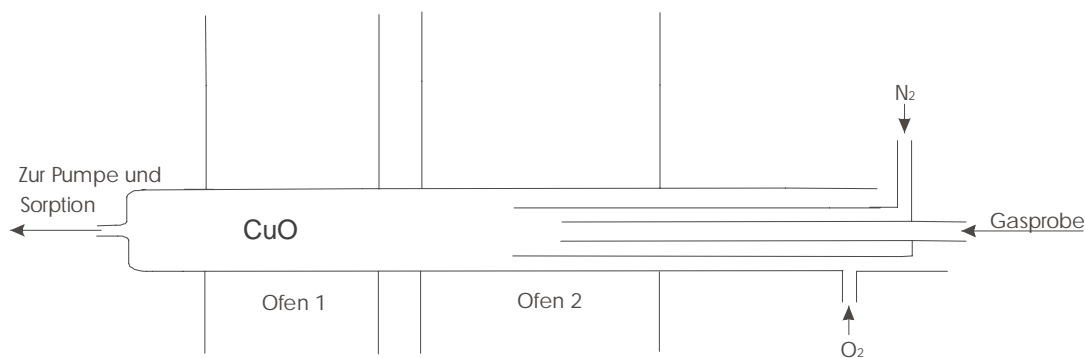


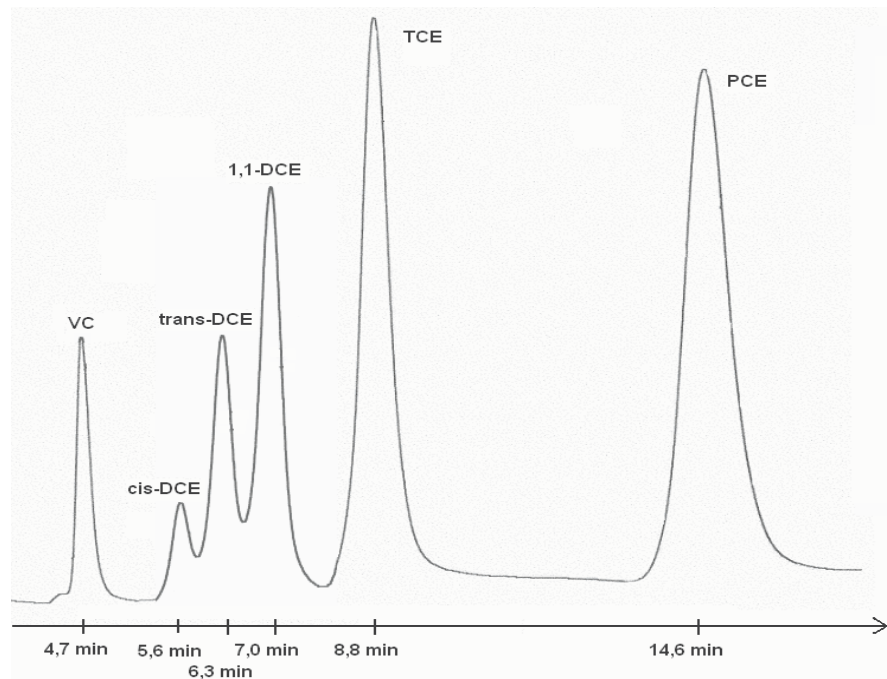
Abbildung 2 Ergänzungselement zur Verbrennung von Gasen

### 2.2.1.3 Radio-HPLC-Methodik und Probenanreicherung

#### HPLC-Applikation:

Während üblicherweise die Gaschromatographie für die Bestimmung der flüchtigen Verbindungen die Methode der Wahl ist, wurde hier mit der HPLC gearbeitet, um nicht nur die chemische Zusammensetzung der Proben, sondern auch die Radioaktivität der einzelnen Komponenten bestimmen zu können. Dazu wurde eine Methode zur Erfassung und Auftrennung der Ausgangs- und Folgeprodukte erarbeitet. Sämtliche Chlorethene, Tetrachlorethen (PCE), Trichlorethen (TCE), cis-, trans-, 1,1-Dichlorethen (DCE), Vinylchlorid (VC), konnten mit Hilfe der HPLC aufgetrennt und detektiert werden. Im isokratischen Betrieb stellte sich eine aus Acetonitril und Wasser (40-55 %) zusammengesetzte mobile Phase bei einer Fließrate von 1 ml/min als optimal heraus. Bei Variation der Bedingungen wurde jedes Mal die Retentionszeit mit Hilfe einer Standardlösung erneut bestimmt.

Die Detektion erfolgte mit dem UV-Detektor bei 212 nm. In Abbildung 3 ist ein repräsentatives Chromatogramm mit den genannten Verbindungen dargestellt.

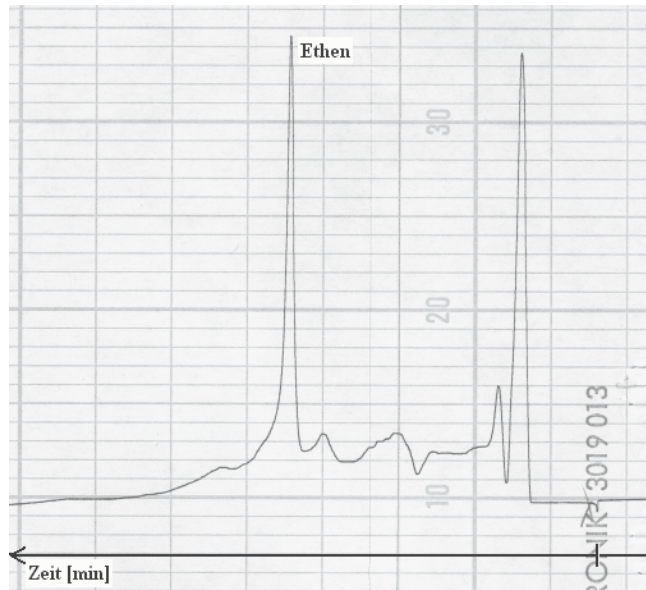


Säule: ET 250/8/4 Nucleosil 5 C18, Eluent: 60% Acetonitril : 40% Wasser, Fließrate: 1 ml/min, UV: 212 nm

Abbildung 3 Chromatogramm der Trennung von PCE, TCE und den drei Isomeren des DCE (jeweils 60 µg/l) sowie von VC (600 µg/l)

Dabei zeigt sich deutlich die mit zunehmender Dechlorierung am PCE abnehmende Empfindlichkeit bei der konventionellen Detektion mittels UV-Detektor. Für einen vergleichbaren Nachweis von Vinylchlorid (VC) bei 212 nm ist schließlich eine ca. 10 mal höhere Konzentration in der Lösung als für die anderen oben gezeigten Chloroethene notwendig.

Zusätzlich zu den Chlorethenen konnte bei der Verwendung von Diethylether als Lösemittel Ethen mit dem UV-Detektor bei 212 nm detektiert werden. Abbildung 4 zeigt ein repräsentatives Chromatogramm des Ethens (gelöst in Diethylether).



Säule: ET 250/8/4 Nucleosil 5 C18, Eluent: 45% Acetonitril : 55% Wasser, Fließrate: 1 ml/min, UV: 212 nm

Abbildung 4 Chromatogramm des Ethen gelöst in Diethylether

#### *Probenanreicherung in Methanol im Vacuum und bei $-50^{\circ}\text{C}$*

Da die Konzentration der im Wasser gelösten Metabolite und Abbauprodukte des Tetrachlorethens im Versuchswasser ohne Anreicherung z.T. nicht mehr im nachweisbaren Bereich war, musste die flüssige Phase aufkonzentriert werden. Dazu wurde eine Probenanreicherung in Methanol und im Vacuum bei  $-50^{\circ}\text{C}$  erprobt. Die verwendete Anlage ist in Abbildung 5 zu sehen. In dem gesamten System wurde mittels einer Vakuumpumpe diskontinuierlich Unterdruck erzeugt, der die Verdampfung der flüchtigen Verbindungen aus der flüssigen Phase fördert. Zusätzlich zum Unterdruck wurde die Verflüchtigung aus der flüssigen Phase durch die Erwärmung im Wasserbad auf  $30^{\circ}\text{C}$  gesteigert. Die gasförmigen Verbindungen wurden in 1 ml auf  $-50^{\circ}\text{C}$  gekühltes Ethanol eingeleitet und gelöst.

#### *Probenanreicherung mit Hilfe einer 2D-HPLC*

Wegen einer nur geringen Wiederfindung der Radioaktivität bei der o.g. Probenanreicherung in Methanol wurde als weitere Methode eine Probenanreicherung mit Hilfe einer zweidimensionalen HPLC entwickelt. Dabei wurden zunächst 5 ml der wässrigen Probe auf eine Anreicherungs-HPLC-Säule (LiChrocart 125) aufgegeben (Pos. 1 in Abbildung 6). Anschließend wurde mit Hilfe eines Säulenschaltventils der Fließmittelstrom umgekehrt und die angereicherten Substanzen wurden nun in die analytische Säule (C18(ET-250)) überführt (Pos. 2), und wie oben dargestellt getrennt und detektiert.

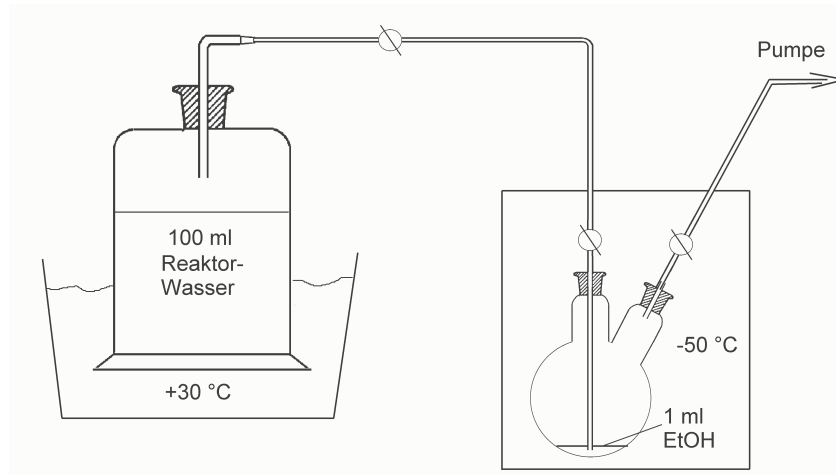


Abbildung 5 Anlage zur Anreicherung der flüchtigen Anteile der flüssigen Phase in Ethanol

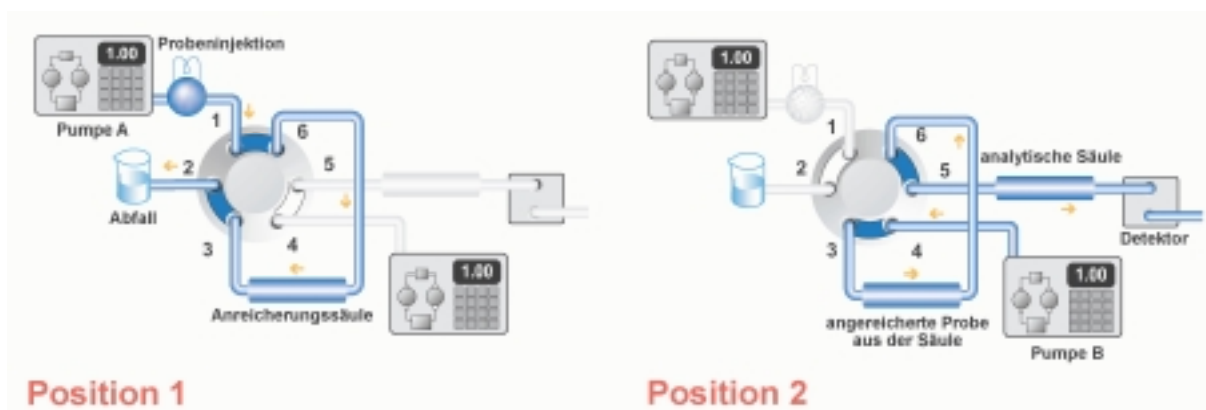


Abbildung 6 2D-HPLC zur Anreicherung und Analyse der flüssigen Phase

### Erstellung der Radio-HPLC-Chromatogramme

Bei der Radio-HPLC ist in der Regel dem UV-Detektor ein Flüssigszintillations- Radioaktivitätsdetektor nachgeschaltet. Da aber die Messzelle nur klein (500  $\mu\text{l}$ ) und die Verweildauer mit etwa 0,5 min darin sehr kurz ist, reichte die Empfindlichkeit für die erwarteten relativ niedrigen Radioaktivitäten nicht aus. Daher wurde auf den online-Detektor verzichtet und an den Auslass nach dem UV-Spektrometer ein Fraktions-sammler geschaltet. Durch geschicktes Schneiden der einzelnen Fraktionen erhält

man die jeweiligen Substanzpeaks. Diese lassen sich anschließend im Szintillationszähler beliebig lange vermessen, so dass eine vergleichsweise hohe Empfindlichkeit erreicht werden kann. Abbildung 7 zeigt ein entsprechendes Radio-HPLC-Chromatogramm eines Tetra-/ Trichlorethengemisches. Zu beachten ist, dass diese Radio-Chromatogramme nur Radioaktivitätskonzentrationen, keine Massenkonzentrationen wiedergeben. Allerdings können bei bekannter spezifischer Aktivität die Radioaktivitätskonzentrationen in Massenkonzentrationen umgerechnet werden.

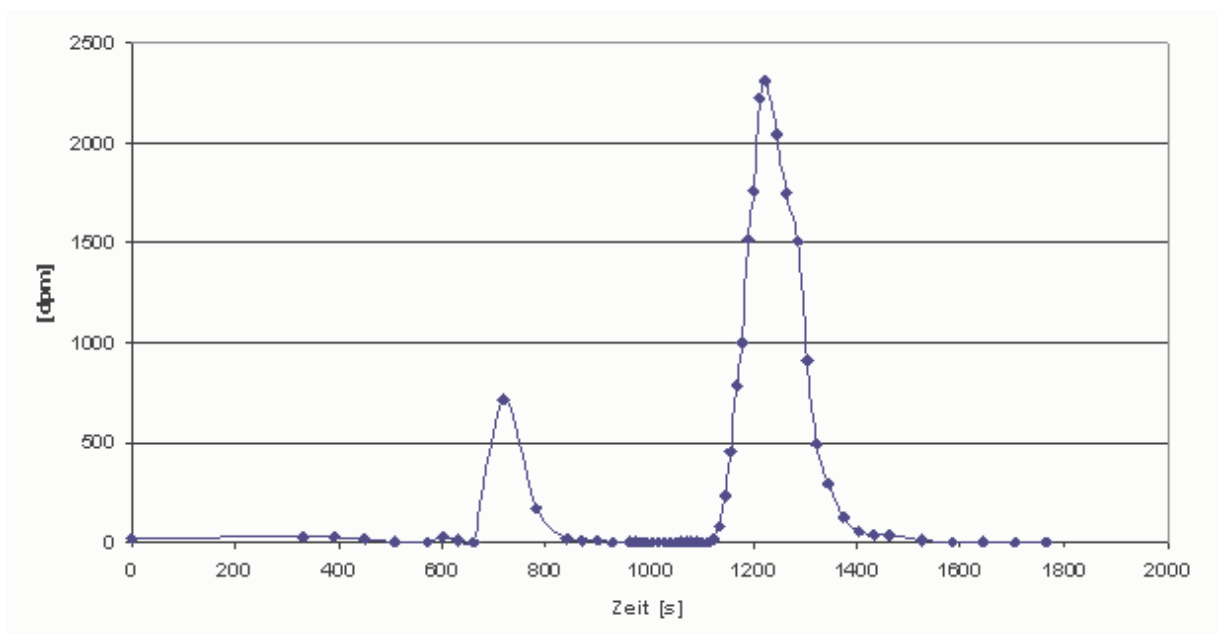


Abbildung 7 Radio-HPLC-Chromatogramm eines Tetra-/Trichlorethengemisches.

#### Grenzen der HPLC-Analytik

Mit Hilfe des UV-Spektrometers lassen sich gesättigte Kohlenwasserstoffe nicht nachweisen. Bei den ungesättigten, nicht chlorierten Kohlenwasserstoffen waren die zu erwartenden Konzentrationen für eine UV-Detektion – auch nach Probenanreicherung – ebenfalls zu gering. Erprobt wurde ebenfalls eine refraktometrische Detektion (RI-Detektor), die aber ebenfalls ungeeignet war. Soweit diese Stoffe auftreten, lassen sie sich nur über ihre Radioaktivitätspeaks, nicht jedoch über die konventionelle Detektion zeigen. Allerdings sind entsprechende radioaktive Standards entweder nicht oder nur als Sondersynthesen zu unververtretbaren Kosten erhältlich.

Die Trennung zur Identifizierung der Einzelkomponenten ist bei weitem nicht so scharf, wie bei der Kapillar-GC. Stoffe mit ähnlichem Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten ( $K_{ow}$ ) werden gemeinsam erfasst (die Bestimmung der  $K_{ow}$

erfolgt vielfach mit Hilfe der HPLC, ausgestattet mit einer C18-Säule, und durch den Vergleich der Retentionszeiten mit denjenigen bekannter Substanzen [4], [5]). Unter den o.g. Trennbedingungen koeluiieren jeweils folgende besonders relevante Stoffe: Ethen und Methan, Ethan und Propen sowie n-Propan und Trichlorethen.

### 2.2.2 Gaschromatographische Bestimmungen

Bezüglich der mit der HPLC zusammen erfassten Substanzen war eine nähere Aufklärung möglich durch den parallelen Betrieb je eines Säulenversuches mit <sup>14</sup>C-Chlorethenen und mit nicht aktivem Tetrachlorethen unter sonst gleichen Versuchsbedingungen und mit gaschromatischer Bestimmung der Einzelkomponenten aus dem Säulenversuch mit nicht aktivem Tetrachlorethen. Die nicht radioaktiven Proben wurden an der Universität Kiel (Institut für Geowissenschaften, angewandte Geologie, AG Prof. Dahmke) mit Hilfe der Gaschromatographie analysiert. Die Geräteparameter und die Messbedingungen für Gaschromatographie sind im Anhang aufgelistet. Es wurden Kohlenwasserstoffe von C1 bis C6 vermessen.

### 2.2.3 Bromidbestimmungen

Für die Bestimmung der hydrodynamischen Eigenschaften der Versuchssäulen wurden u.a. Bromidbestimmungen erforderlich. Sie erfolgten mit Hilfe der ionenselektiven Bromidelektrode Br 500 mit Bezugslektrode R 502 der Fa. WTW (Weilheim) unter Berücksichtigung der jeweiligen Bedienungsanleitungen [44]. Bei den Versuchen betrug das entnommene Probenvolumen jeweils nur 1 ml, zur Messung musste es mit 24 ml demineralisiertem Wasser verdünnt werden. Die Messung erfolgte unter Rühren in einem 25 ml Becherglas bis zur Konstanz der Werte. Die gemessenen Spannungen wurden anhand einer Eichkurve in Bromidkonzentrationen umgerechnet.

## 2.3 Säulenversuchsanlagen

### 2.3.1 Beschreibung der Säulenversuchsanlage

Die Erstellung von  $^{14}\text{C}$ -Kohlenstoffbilanzen mit radioaktiv markierten Stoffen bietet durch hohe Empfindlichkeit und die Berücksichtigung von gebundenen Anteilen durch Verbrennung die Möglichkeit, weitgehend vollständige Bilanzen zu erstellen. Dem gegenüber stehen die Eigenschaften der zu bilanzierenden Stoffe, Tetrachlorethen und seine Abbauprodukte; sie haben in wässriger Lösung einen hohen Dampfdruck, neigen zu Sorption an vielen Werkstoffen und diffundieren durch sie hindurch ([6], [7]). Um die Vorteile dieser Methode nutzen zu können, ist ein Versuchsaufbau notwendig, der durch sinnvolle Anordnung der einzelnen Elemente, Einsatz entsprechender Materialien und Arbeitstechniken, die Verluste auf ein Minimum reduziert.

Grundsätzlich wurde als *Arbeitsmaterial* soweit wie möglich Glas verwendet, da Glas im Vergleich zu anderen Werkstoffen die leichtflüchtigen Chlorkohlenwasserstoffe am wenigsten sorbiert und hohe Dichtigkeit aufweist [7]. An Stellen, an denen Glas nicht eingesetzt werden konnte, kam Teflon, welches die leichtflüchtigen Chlorkohlenwasserstoffe wenig sorbiert und dicht in Bezug auf flüchtigen LCKW ist, zum Einsatz [6], [9], [10]. Verbindungen von Glasrohren erfolgten Stoß auf Stoß und wurden mittels Tygonschlauch fixiert. Schlauchleitungen wurden darüber hinaus ausschließlich als Pumpenschlauch der Pumpe eingesetzt (Tygon-Schläuche).

Der *Aufbau der Versuchsanlage* ist in Abbildung 8 dargestellt. Aus einem alukaschierten PPE-Beutel wird das Versuchswasser kontinuierlich durch ein Zudotierungsgefäß geleitet. Dieses hat ein Volumen von 0,25 l. In dem Zudotierungsgefäß wird die eingesetzte durchströmende wässrige Phase mit radioaktivem und inaktivem Tetrachlorethen auf eine gewünschte Radioaktivität und eine Massenkonzentration von etwa 10 mg/l gebracht. Dies erfolgt wie unten genauer beschrieben (2.3.1.3) durch Herauslösen des aktiven und inaktiven Tetrachlorethens aus einer Paraffin-/Schadstoffphase unter Rühren der Lösung.

Dem Zudotierungsgefäß nachgeschaltet befindet sich zwischen Vorratsflasche und Säule als Abscheider eine Sicherheitsflasche, die vermeiden soll, dass Reste der organischen Phase z.B. als Phasentröpfchen aus der Vorratsflasche in die Säule gelangen.

Nach der Sicherheitsflasche ist als Kern der Anlage die mit Eisen gefüllte Säule angeordnet. Sie hat eine Höhe von 50 cm und einen Innendurchmesser von 5 cm, und

ist aus Glas gefertigt. Neun Probenahmestellen (Port 1 bis 9) sind an der Säule im Abstand von ca. 5 cm angebracht. Bis zum Port 9 beträgt die Fließstrecke also 45 cm. Die Probenahmestellen bestehen aus Glasstutzen mit Schraubkappen und Septen. Auch einer der am Kopfteil vorhandenen Stutzen ist als Probenahmestelle zur Entnahme von Gasproben eingerichtet.

Die geförderte wässrige Phase gelangt nach dem Durchströmen der Anlage in zwei hintereinander geschaltete mit Aktivkohle gefüllte Gaswaschflaschen und wird dekontaminiert.

Durch die Reaktion des Eisens mit Wasser entsteht in der Säule Gas, welches auch flüchtige chlorierte Ethene und ihre Folgeprodukte enthalten kann, und zur Erstellung der Bilanzen erfasst wird.

Die Förderung des Wassers in der Anlage ist durch Unterdruck oder Überdruck möglich. Es wurden beide Techniken erprobt, wobei sich die Versuchsaufbauten in der Art der Förderung der kontaminierten wässrigen Phase und in der Gaserfassung unterscheiden:

#### 2.3.1.1 *Förderung der kontaminierten wässrigen Phase (Unterdruck bzw. Überdruck)*

Im ersten Versuchsaufbau erfolgte die Förderung der mit Tetrachlorethen kontaminierten wässrigen Phase unter Unterdruck durch Saugen und nicht durch Drücken mit der Pumpe, um eine höhere Dichtigkeit der Anlage zu erreichen und so Verluste zu minimieren. Die Schlauchpumpe wurde am Ende der Anlage angeordnet, so dass kontaminierte wässrige Lösung erst nach Passieren der Säule und sämtlicher Probenahmepunkte sowie der gläsernen Leitungen die Pumpe erreicht. Im Bereich des Pumpenschlauches sind Verluste an leicht flüchtigen Chlorkohlenwasserstoffen denkbar, die jedoch an dieser Stelle keine Auswirkungen mehr auf die Bilanz haben können, da alle Probenahmepunkte *vor* der Pumpe liegen.

In der zweiten Anlage mit Druckfördertechnik (Abbildung 8) wurde im Unterschied zu dem mit Unterdruck arbeitenden Versuchsaufbau die Förderpumpe so positioniert, dass die Lösung in die Anlage gedrückt wird. Um auch bei diesem Versuchsaufbau Verluste durch die Schlauchpumpe zu vermeiden, wurde sie zwischen Vorratsbeutel und Zudotierungsgefäß angeordnet. Sie fördert das Versuchswasser aus dem Vorratsbeutel in die 0,25 l Flasche mit der Paraffin-/Schadstoffphase zur Zudotierung. Treten beim Pumpenschlauch z.B. auf Grund von mechanischer Abnutzung Undich-

tigkeiten auf, kommt es allenfalls zum Austreten von Flüssigkeit aus dem Vorratsbeutel, jedoch nicht von radioaktiver, schadstoffhaltiger Lösung.

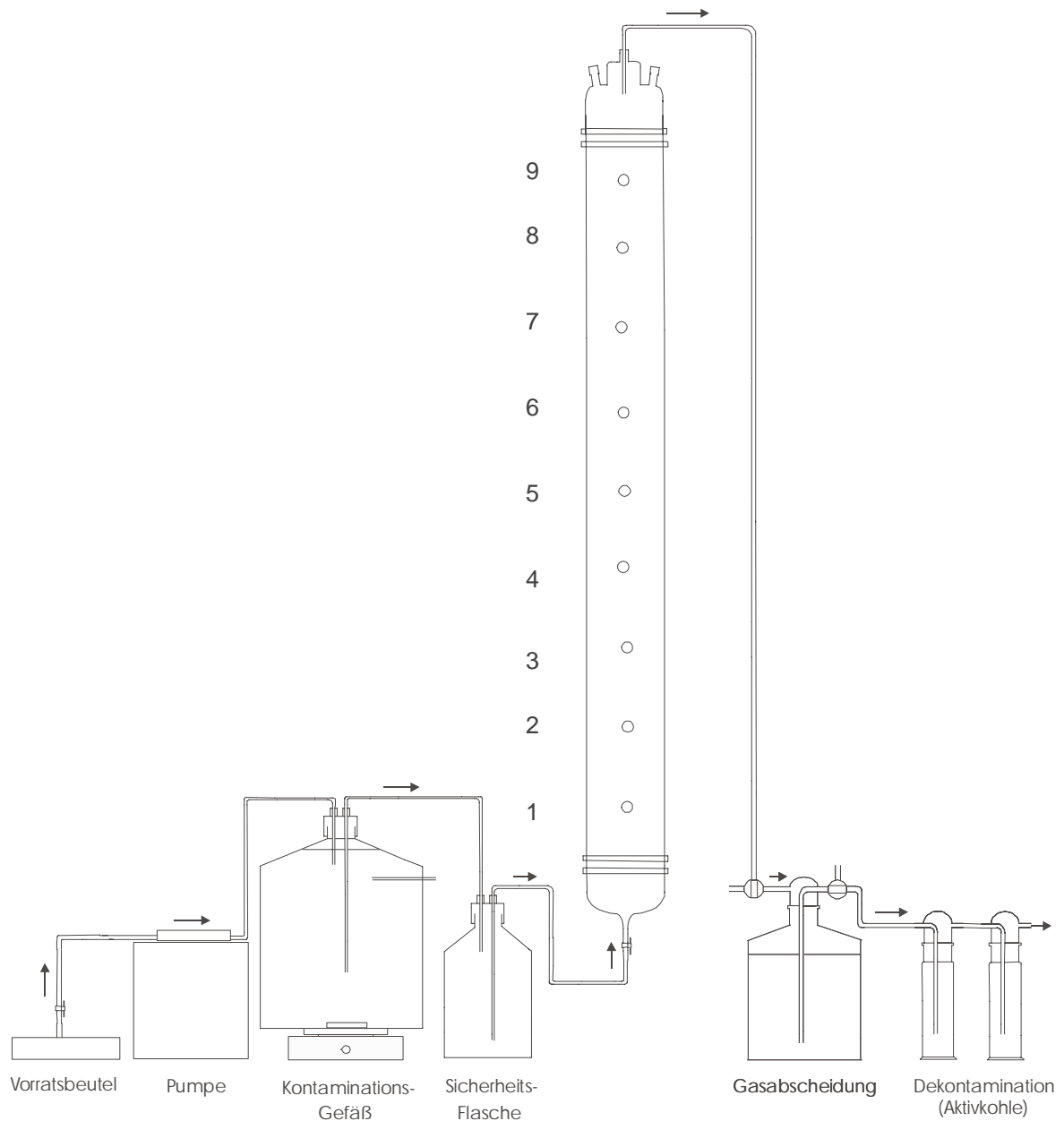


Abbildung 8 Versuchsanlage mit Überdruck-Förderung

### 2.3.1.2 Technik der Gasabscheidung

In der Anlage, die unter Unterdruck mit Saugen funktioniert, wurde die Gasentnahme am Säulenkopf durch Einbringen einer Teflon-Membran mit  $0,2\ \mu\text{m}$  Porengröße in den Gasraum der Säule realisiert (Abbildung 9). Diese Membran ist für Gas durchlässig, für wässrige Lösungen jedoch nicht. Sie ist auch an die Schlauchpumpe angeschlossen und steht so unter Unterdruck. Durch aufsteigendes Gas aus der Reaktion des Eisens mit der wässrigen Lösung und der Umsetzung des Tetrachlorethens, sinkt der Flüssigkeitsspiegel am Kopf der Säule. Die Membran ist von Gas umgeben und fördert dieses, solange sie von der durch den Unterdruck heraufsteigende Flüssigkeit nicht bedeckt ist. Das Gas wird zuverlässig abgetrennt. Die Höhe des Flüssigkeitsspiegels in der Säule wird durch die Position der Membran bestimmt.

Bei der zweiten Anlage, die mit *Drücken* die wässrige kontaminierte Lösung in das System förderte, wurde die Gasabscheidung mit einer Gaswaschflasche realisiert (s. Abbildung 8). Das in der Gaswaschflasche gesammelte Gas wurde in eine Gasmaus überführt. Nach Bestimmung der Menge des freigesetzten Gases wurde dies für die weiteren Untersuchungen verwendet.

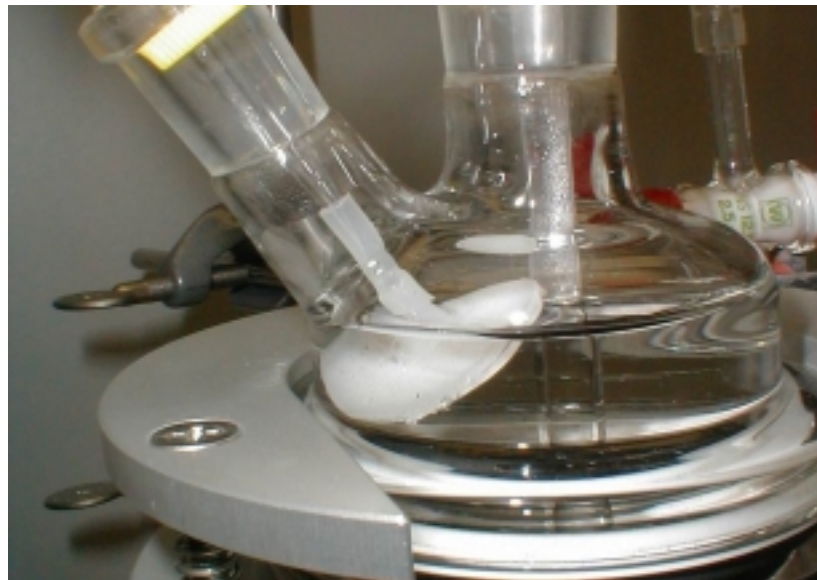


Abbildung 9 Membran zur Gasabscheidung

Ansonsten waren die beiden Versuchsanlagen weitgehend identisch aufgebaut. Der Versuch mit Saugfördertechnik lief als Vorversuch 10 Tage. Nach Beendigung des Versuchs wurden erste Versuche zur Bilanzierung durchgeführt.

Da befürchtet wurde, dass bei Unterdruck die leichtflüchtigen Chlorkohlenwasserstoffe vermehrt in die Gasphase übertreten könnten und der Versuchsaufbau nicht den realen Bedingungen entspricht, wurde die Anlage so umgebaut, dass sie mit Druck förderte (Abbildung 8).

### 2.3.1.3 Zudotierung des inaktiven sowie des $^{14}\text{C}$ -Tetrachlorethens

Das Lösen der  $^{14}\text{C}$ -radioaktiv markierten und nicht markierten Kontaminanten in der wässrigen Phase für die Beschickung der Säule erfolgt aus einer organischen Phase heraus nach dem Gesetz von Raoult. Als organische Phase wurden jeweils 30 ml dickflüssiges Paraffinöl als sog. Lösungsrestriktor eingesetzt. Da das radioaktive Tetrachlorethen jedoch laut Radiochromatogramm einen Gehalt von 18,4 % Trichlorethen und 2,3 % eines unbekanntes, hydrophilen Stoffes aufwies, erfolgte nach der Zudotierung zum Paraffin zunächst eine teilweise Aufreinigung mit dem Ziel, die polaren Verunreinigungen zu entfernen. Dazu wurde zu den 30 g den aktiven Schadstoff enthaltende Paraffin im Verhältnis 1:1 jeweils Wasser gegeben und dieses mehrfach hintereinander zwei Stunden im Schüttler extrahiert. Durch Aktivitätsbestimmung der wässrigen Phase konnte die Entfernung des hydrophilen Stoffes kontrolliert werden, was nach dem fünften Extraktionsschritt der Fall war, so dass nun das inaktive Tetrachlorethen zugegeben werden konnte. Auf Grund von Vorversuchen wurden zu den 30 g Paraffin 3 g Tetrachlorethen hinzu gefügt. Die Gesamtkonzentration des Tetrachlorethens in der resultierenden wässrigen Phase wurde mittels HPLC bestimmt und betrug  $C = 9,5 \text{ mg/l}$ , was annähernd dem berechneten Zielwert von  $C = 10,0 \text{ mg/l}$  entspricht.

Das dickflüssige Paraffin besteht aus Alkanen der C-Kettenlängen um 20 bis 30. Daten zur Wasserlöslichkeit liegen uns nicht vor; allerdings besitzt bereits Tetradecan eine Wasserlöslichkeit von nur  $2,2 \mu\text{g/l}$  [11] bei einem  $\log K_{ow}$  von 7,2 [8]. Mit zunehmender Kettenlänge nimmt der  $K_{ow}$  zu (Schätzdaten online z.B. bei [12]) und damit korrespondierend die Wasserlöslichkeit erheblich ab. Dickflüssiges Paraffin dürfte somit eine Wasserlöslichkeit allenfalls im  $\text{ng/l}$  bis  $\mu\text{g/l}$ -Bereich besitzen und im Rahmen einer Kohlenstoffbilanz unerheblich sein (bei den  $^{14}\text{C}$ -Messungen wird es ohnehin nicht mit erfasst).

Der Anteil an  $^{14}\text{C}$ -Trichlorethen, welches ohnehin beim dechlorierenden Abbau entsteht, wurde hingenommen. Trotz seines mit ca. 20 % relativ hohen Anteils an der Gesamtradioaktivität, ist seine Masse verglichen mit den 3 g des Tetrachlorethens nur sehr gering und liegt im  $\mu\text{g}$ -Bereich. Auf Grund der Wirkung des Roultschen Gesetzes gehen daher nur vergleichsweise sehr geringe Mengen des Trichlorethens in die wässrige Lösung über und können gegenüber dem Tetrachlorethen vernachlässigt werden.

## 2.4 Durchführung der Säulenversuche

Insgesamt fanden 4 Säulenversuche, ein 10-tägiger Vorversuch und drei Hauptversuche, statt (Tabelle 2). Für jeden Säulenversuch wurde zunächst ein Tracerversuch mit tritiiertem Wasser oder mit Bromid zur Bestimmung der hydrodynamischen Eigenschaften durchgeführt (s. 2.4.1). Dann folgte die eigentliche Versuchsphase unter Zudosierung von PCE.

Während des Versuchszeitraumes wurden regelmäßig Proben der flüssigen Phase aus dem Zulauf und allen Probenahmestellen der Säule sowie gasförmige Proben aus dem Kopf der Säule entnommen und wie unten beschrieben untersucht. Nähere Angaben zu den Beprobungsdaten und zur Auswahl der Proben finden sich im Ergebnisteil.

Die Fließrate betrug beim Versuch ES-DW-25 pro Tag 300 ml, bei den beiden Versuchen ES-DW-252 aktiv und ES-DW-252 inaktiv anfänglich 300 ml/Tag. Bei den letzteren Versuchen wurde die Fließrate nach 75 Tagen Versuchszeit auf die Hälfte, 150 ml/Tag gedrosselt. Eingesetzt wurde deionisiertes Wasser (Versuch WS-DW-25) und Standortwasser aus der Messstelle PS 1 vom Standort Rheine (ES-DW-252 aktiv und ES-DW-252) (s. dazu auch Tabelle 1).

Tabelle 2 Übersicht über durchgeführte Säulenversuche (ohne Vorversuch)

	ES-DW-25	ES-DW-252 aktiv	ES-DW-252 inaktiv
Tracertest	Tritiertes Wasser		Bromid
Eingesetzter CKW	$^{14}\text{C}$ -PCE		PCE
Versuchsdauer ohne Tracertest	25 Tage	252 Tage	252 Tage
Versuchswasser	deionisiertes Wasser	Standortwasser Rheine	Standortwasser Rheine
Fließrate	300 ml/d	bis 75. Tag 300 ml/d ab 75. Tag 150 ml/d	bis 75. Tag 300 ml/d ab 75. Tag 150 ml/d
Zudotierung	1. Tag einmalig	1. Tag 104. Tag	1. Tag 104. Tag

Die Zudotierung durch Zugabe des Lösungsrestriktors mit dem markierten bzw. unmarkierten Tetrachlorethen erfolgte wie unter 2.3.1.3 beschrieben bei Versuch ES-DW-25 einmalig am 1. Versuchstag. Bei den beiden anderen Versuchen erfolgte außer der Zugabe am 1. Tag eine erneute Zudotierung durch Erneuerung des Lösungsrestriktors und des markierten und unmarkierten Tetrachlorethens am 104. Tag.

Nach der Beendigung der Versuche wurde Eisenschwamm aus verschiedenen Höhen der Säulen entnommen und entsprechend Abschnitt 2.4.4 untersucht.

#### 2.4.1 Hydrodynamische Eigenschaften

Zur Ermittlung der hydrodynamischen Eigenschaften der Säulen mit Füllung wurden Durchbruchkurven erstellt. Dazu wird ein Tracer mit bekanntem Volumenstrom durch die Säule gepumpt und in zeitlichen Abständen die Konzentration an den Probenahmestellen ermittelt. Die Probenahmestellen repräsentieren eine bestimmte Höhe der Säulenfüllung, so dass durch die Probenahme ein Konzentrationsprofil über die Höhe der Füllung zum jeweiligen Zeitpunkt erstellt wird. Trägt man die Konzentrationen als Funktion der Zeit auf, so ergibt sich für jeden Entnahmepunkt im Idealfall eine S-förmige Kurve.

Durchbruchkurven wurden mit verschiedenen Stoffen als Säulenfüllungen und unterschiedlichen Tracern erstellt: Um versuchstechnische Erfahrungen mit einem idealen System zu sammeln, wurde zunächst eine Säule statt mit Eisen mit Glaskugeln ( $\varnothing = 3\text{-}4\text{ mm}$ ) gefüllt. Dieser Vorversuch wurde mit einer wässrigen Lösung des or-

ganischen Farbstoffs Neucoccin der Konzentration  $c=0,57$  mg/l durchgeführt und für jeden Probenahmeort je eine, also insgesamt 9, Durchbruchkurven erstellt. Die Bestimmung der Konzentration der Proben erfolgte photometrisch am vorher festgestellten Absorptionsmaximum der Lösung.

Ansonsten wurden entsprechend Tabelle 2 vor dem eigentlichen Versuchsbeginn bei den mit Eisenschwamm gefüllten Säulen jeweils Tracertests mit tritiiertem Wasser bzw. mit Bromid durchgeführt. Die einzelnen Versuchsbedingungen finden sich in Tabelle 3 im Ergebnisteil.

#### 2.4.2 Mathematische Beschreibung der Durchbruchkurven

Die am Transport von wasserlöslichen Stoffen (Tracer) durch ein poröses Medium beteiligten Mechanismen können wie folgt beschrieben werden:

*Advektion:* Transport wassergelöster Stoffe mit der mittleren Strömungsgeschwindigkeit des Porenwassers, mathematisch beschrieben durch :

$$\frac{dC}{dt} = -v \times \frac{dC}{dx} \quad \text{Formel 1}$$

dabei ist:  $C$  = Konzentration (in Masse/Volumen),  $t$  = Zeit,  $x$  = Weg,  $v_a$  = Abstandsgeschwindigkeit (in Weg/Zeit). Die Abstandsgeschwindigkeit  $v_a$  ergibt sich aus der Filtergeschwindigkeit dividiert durch die effektive Porosität  $n_e$ .

*Diffusion:* Räumliche Verteilung der gelösten Stoffe durch die Brownsche Molekularbewegung, mathematisch beschrieben durch das erste Ficksche Gesetz:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{diff} \times \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Formel 2}$$

mit  $D_{diff}$  als Diffusionskoeffizient (in  $\text{Weg}^2/\text{Zeit}$ , also z.B.  $\text{m}^2/\text{s}$ ).

*Dispersion:* Räumliche Verteilung der gelösten Stoffe in Folge unterschiedlicher Strömungsgeschwindigkeiten in den Poren und der Umlenkung durch das Korngerüst, mathematisch beschrieben durch:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{disp} \times \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Formel 3}$$

mit  $D_{disp}$  als Dispersionskoeffizient (in  $\text{Weg}^2/\text{Zeit}$ , also z.B.  $\text{m}^2/\text{s}$ ).

Die Terme von Dispersion und Diffusion werden zusammengefasst zu:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = (D_{disp} + D_{diff}) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Formel 4}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{hydro} \times \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Formel 5}$$

mit  $D_{hydro}$  als hydrodynamischer Dispersionskoeffizient.

Durch additive Zusammenfassung der Terme für Advektion, Diffusion und Dispersion ergibt sich eine Differentialgleichung zweiter Ordnung. Diese lautet für den eindimensionalen Fall [13]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{hydro} \times \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_a \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{Formel 6}$$

Bei der vollständigen Transportgleichung werden zusätzlich Terme für Sorption und Reaktion erforderlich. Bei Tracerversuchen sollten die Tracer idealer Weise möglichst nicht sorptiv und unreaktiv sein, so dass Retardation und Reaktivität nicht berücksichtigt werden müssen. Wie weit das für die hier eingesetzten Tracer  $^3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Br}^-$  zutrifft, wird im Rahmen der Versuchsergebnisse besprochen.

Diese Differentialgleichung lässt sich für bestimmte Anfangs- und Randbedingungen, jedoch nicht allgemein lösen. Es gelten für die Konzentration  $C$  an der Stelle  $x$  und zur Zeit  $t$ ,  $C=C(x,t)$ , folgende Bedingungen:

Anfangsbedingung:  $C(x,0) = 0, \quad x > 0$

Zum Zeitpunkt  $t = 0$  herrscht an allen Punkten der Säule die Konzentration  $C = 0$ .

Obere Randbedingung:  $C(0,t) = C_0, \quad t \geq 0$

Am Punkt  $x = 0$  beträgt die Konzentration  $C$  zu allen Zeiten  $t$   $C_0$ .

Untere Randbedingung:  $C(\infty,t) = 0, \quad t \geq 0$

Es gibt immer einen Punkt, durch die Strecke  $x$  festgelegt, an dem die Konzentration noch  $C = 0$  beträgt.

Die Lösung ohne Berücksichtigung eines Sorptions- und Reaktionsterms lautet nach [13]:

$$C = \frac{1}{2} C_0 \left( \operatorname{erfc} \left[ \frac{x - v_a t}{2\sqrt{Dt}} \right] + \exp \left[ \frac{xv_a}{D} \right] \operatorname{erfc} \left[ \frac{x + v_a t}{2\sqrt{Dt}} \right] \right) \quad \text{Formel 7}$$

mit  $D$  als hydrodynamischen Dispersionskoeffizienten.

$\operatorname{erfc}(x)$  ist die komplementäre Errorfunktion, es gilt :

$$\operatorname{erf}(x) = 1 - \operatorname{erfc}(x) \quad \text{und} \quad \operatorname{erfc}(-x) = 2 - \operatorname{erfc}(x) \quad \text{Formel 8}$$

Das Gaussche Fehlerintegral  $\operatorname{erf}(x)$  ist in der folgenden Formel angegeben:

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\eta=0}^x e^{-\eta^2} d\eta \quad \text{Formel 9}$$

Es kann mit Hilfe der folgenden Potenzreihe gelöst werden (Integration nach Reihenentwicklung) [14]:

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{p=0}^{+\infty} \frac{-1^p x^{(2p+1)}}{[2p+1] p!} \quad \text{Formel 10}$$

Durch die Formel 7 kann die Änderung der Konzentration durch die Prozesse der Diffusion, Dispersion und Advektion für jeden Punkt der Entfernung  $x$  vom Ausgangspunkt berechnet werden. Bekannt sind die Variablen  $x$  und  $t$ . Weiterhin ist die Filtergeschwindigkeit (Volumenstrom geteilt durch die durchflossene Fläche) bekannt. Zu berechnen ist der hydrodynamische Dispersionskoeffizient  $D$  sowie die effektive Porosität  $n_e$ . Dazu wurden  $D$  und  $n_e$  mit einem Visual-Basic-Programm so lange iterativ variiert, bis der errechnete Kurvenverlauf am besten mit den praktisch ermittelten Messwerten übereinstimmt (Variierung bis zur Minimierung der Abweichungsquadrate der gemessenen Werte von den Erwartungswerten).

### 2.4.3 Probenahme während des Säulenversuches

Um die Entnahme der Probenflüssigkeit aus dem Inneren der Säule zu ermöglichen, wurde vor dem Füllen des Reaktors eine Stahldrahtfeder im Stutzen fixiert, wodurch ein Kanal zum Einführen der Kanüle im Füllmaterial offen gehalten wird (Abbildung 10).

Als Septum wurde eine Kombination aus Silikon-Septum und Teflon-Plättchen eingesetzt, wobei das Teflon-Plättchen zum Inneren der Säule zeigte, um die Sorption zu verringern und die Dichtigkeit zu erhöhen. Wurden die Septen und Teflon-Plättchen mehrfach durchstochen, so konnten sie nacheinander nach Erzeugen eines schwachen Unterdrucks in der Säule gegen Neue ausgetauscht werden, ohne das erkennbar Luft nachdrang oder Lösung verloren ging.

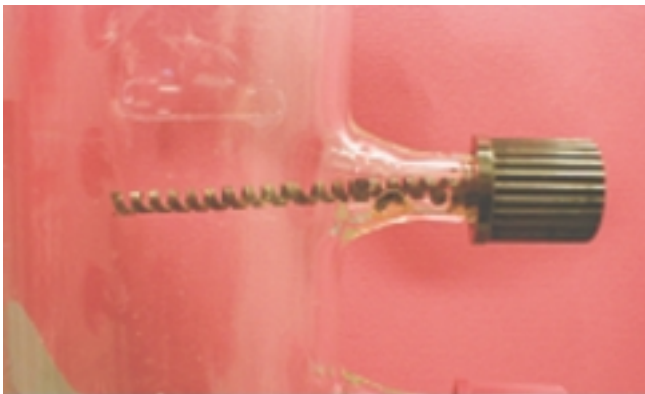


Abbildung 10 Probenahmestelle

Die *Probennahme* erfolgte beginnend an der oberen Probenahmestelle der Säule nach unten gehend zur untersten Probenahmestelle. Sie erfolgte mit einer Einzelspritze und einer 70 mm langen Kanüle durch Penetration des Septums. Die Probe wurde direkt in ein mit Szintillations-Cocktail gefülltes und samt Deckel ausgewogenes Vial überführt. Um Verluste an leichtflüchtigen Chlorkohlenwasserstoffen während der Überführung in das Vial zu verhindern, sollte die Kanüle in den Cocktail tauchen. Nachdem die Probe quantitativ überführt war, wurde das Vial geschlossen, gut durchgemischt und wiederum gewogen, so dass sich aus der Gewichtsänderung die genaue Probenmenge ergab. Danach erfolgt die Bestimmung der Aktivität der Probe mittels Flüssig-Szintillations-Messung.

#### 2.4.4 Feststoffuntersuchungen nach Beendigung der Säulenversuche

Nach Beendigung der Versuche wurde Eisenschwamm aus verschiedenen Höhenbereichen der Versuchssäulen entnommen und in 5 Schritten untersucht (nähere Angaben zur Probenauswahl s. Ergebnisteil). Nach der Beendigung der gesamten Feststoffversuche wurden die Eisenproben zur Überprüfung der Ergebnisse und Wiederfindung der Ausgangsaktivität für einzelne Ansätze verbrannt.

##### *Gesamtaktivität des feuchten und des trockenen Eisens*

Zunächst wurde die Gesamtaktivität des feuchten Eisens durch Verbrennung, wie unter 2.2.1.2 dargestellt, bestimmt. Parallelproben wurden bis zur Gewichtskonstanz, aber mindestens 24 h bei 105°C getrocknet, der Wassergehalt bestimmt und wiederum durch Probenverbrennung die nicht flüchtige Radioaktivität bestimmt.

##### *Extraktion der radioaktiven Stoffe vom feuchten Eisen*

- Je 3 g des feuchten Eisens wurden mit 4 ml Ethanol, 4 ml n-Heptan oder 10 ml Wasser versetzt und 10 Minuten im Ultraschallbad extrahiert. Anschließend wurden die Extrakte zentrifugiert und je 2 mal ein Milliliter im  $\beta$ -Scintillationszähler vermessen. Mit dieser Methode wird sowohl die Aktivität in der Restfeuchte als auch der mit dem Lösemittel extrahierbare feststoffgebundene Anteil erfasst. Die Feuchte wurde an Parallelproben durch Probentrocknung bei 105°C bestimmt, so dass die mit dem anhaftenden Wasser verschleppte Radioaktivität bei Kenntnis der Wasserkonzentrationen in Abzug gebracht werden konnte.

##### *Extraktion der radioaktiven Stoffe vom Eisen nach einer Probentrocknung*

Nachdem die flüchtige Anteile bei 105 °C aus dem Eisen ausgetrieben waren, wurden verschiedene Proben nach unterschiedlichen Verfahren extrahiert:

- Es wurden je 3 g Probenmaterial mit 4 ml folgender Lösungsmitteln, abnehmend an Polarität, sequentiell je 10 Minuten im Ultraschallbad extrahiert: Ethanol, Acetonitril, Aceton, Ethylacetat, Tetrahydrofuran, n-Heptan, Cyclohexan und abschließend Toluol. Anschließend wurde zentrifugiert und pro Extrakt 2 mal ein Milliliter  $\beta$ -scintillometrisch vermessen.

- Es wurden 125 g Eisen einer 24stündigen Soxhlet-Extraktion mit je 200 ml 1,2,4-Trichlorbenzol und Tetrahydrofuran unterzogen.
- Zur Überprüfung, ob die radioaktiven Stoffe an Huminstoffe gebunden sind, wurden 3 Parallelproben je 5 g Eisen mit 10 ml 0,1 M NaOH 1 h im Ultraschallbad extrahiert. Anschließend wurden die Extrakte zentrifugiert und je 2 mal 0,5 Milliliter im  $\beta$ -Scintillationszähler vermessen. Der gleiche Versuch wurde mit 50 g Eisen und 20 ml 1 M NaOH wiederholt.

#### *Aufschluss mit Säure*

Um zu überprüfen, ob die Abbauprodukte der LCKW als Karbonat oder eine schwach saure Verbindung wie z.B. Acetat an die Eisenfeststoffphase gebunden sind, wurde diese mit einer 1:1 Lösung von kalter Phosphorsäure (85%) und Wasser aufgeschlossen. Dazu wurden 5 g des getrockneten Eisens in eine Waschflasche als Aufschlussgefäß gegeben. Aus einer weiteren vorgeschalteten Waschflasche wurde die Säure vorgelegt und mit Hilfe von Stickstoff in das Aufschlussgefäß übergeleitet. Von dort wurde der Stickstoff durch zwei Gefäße mit Carbosorb als CO<sub>2</sub>-Sorptionsmittel geleitet. Die in dem Carbosorb aufgefangene Radioaktivität wurde nach 15-minütigem Durchleiten des Stickstoffs am  $\beta$ -Scintillationszähler vermessen.

#### *Vollständige Auflösung des Eisens mit Salzsäure*

Um die Freisetzung der gebundenen Radioaktivität auch bei längerfristiger, vollständiger Auflösung des Eisens zu überprüfen, wurde das Eisen in 32%iger Salzsäure aufgelöst. In Abbildung 11 ist die schematische Darstellung der Versuchsanordnung zu sehen. Etwa 5 g Eisen wurden mit 30 ml Salzsäure versetzt und unter Rühren auf dem Wasserbad auf 80°C erwärmt. Die freigesetzten Gase wurden passiv durch verschiedene Gefäße mit unterschiedlich Lösungen geleitet und aufgefangen. Aufeinander folgten nach einer leeren Sicherheitswaschflasche Natronlauge und Carbosorb zum Auffangen von säureflüchtigen Bestandteilen (je 2 Waschflaschen), sowie je eine Waschflasche mit n-Heptan und mit Scintillatorlösung für unpolare organische Verflüchtigungsprodukte. Bei einem Auflösungsversuch wurde die Reihenfolge folgendermaßen modifiziert: Acetonitril, Scintillatorlösung (2x), Carbosorb (2x).

Die Auflösungsversuche dauerten jeweils 14 Tage. Die Waschflaschen wurden während der Versuchszeit 5-6 mal beprobt. Vor jeder Beprobung wurde mit geringem Volumenstrom Stickstoff durch das System geleitet, bis der gesamte Kopfraum mehrfach ausgetauscht und durch die Sorptionsgefäße geleitet worden war.

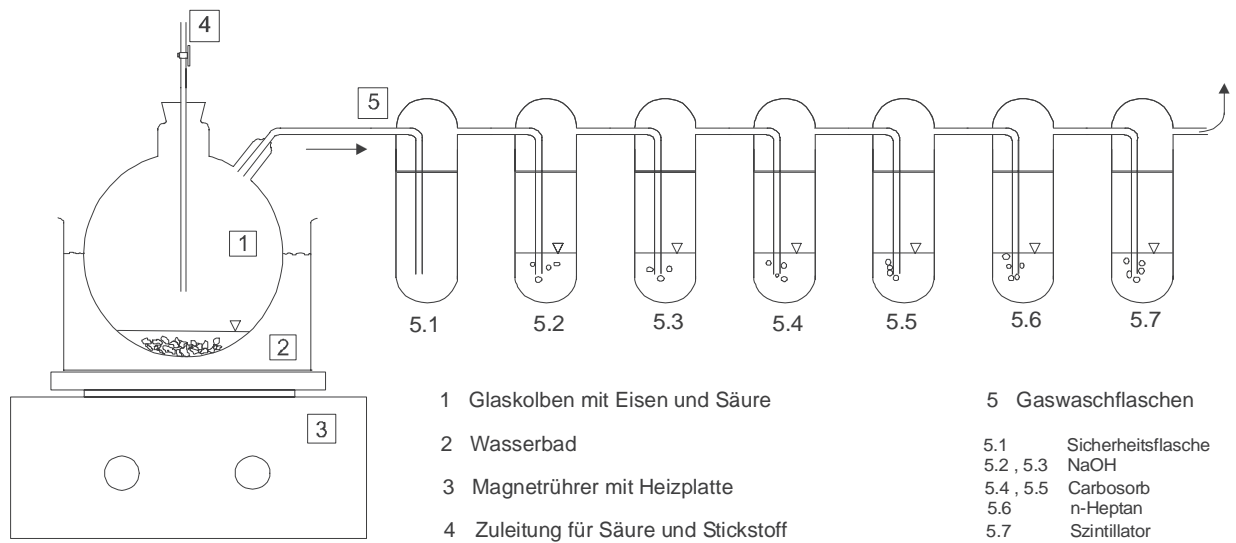


Abbildung 11 Schematische Darstellung des Auflösungsversuches des Eisens

### *Thermische Stabilität der am Eisen gebundenen Radioaktivität*

Um nähere Informationen über die Eigenschaften der am Eisenschwamm gebundenen, nicht flüchtigen Spezies zu bekommen, wurde das Eisen selbst sowie die bei der vollständigen Auflösung gewonnenen Salzsäureaufschlüsse auf die thermische Stabilität der gebundenen Radioaktivität untersucht. Dabei wurde das Eisen in bestimmten Temperaturschritten erhitzt und die freigesetzte Radioaktivität aufgefangen. Die jeweilige Temperatur wurde so lange konstant gehalten, bis sich keine Radioaktivität mehr freisetzte. Für diese Untersuchungen wurde die Verbrennungsanlage, die zur Bestimmung der Radioaktivität im Eisen angewendet wurde, modifiziert (Abbildung 12). Die Temperatur kann im Bereich von 120 bis 900°C eingestellt werden. Zur Verhinderung der Oxidation der freigesetzten Verbindungen aus dem Eisenschwamm erfolgt die Erhitzung der Probe unter Stickstoffzufuhr in einem in die Verbrennungseinrichtung hineinragendem Innenrohr aus Quarzglas. Der Stickstoff und die Zersetzungsprodukte treten in das umgebene Außenrohr, welches mit Sauerstoff im Überschuss gespült wird. Die Zersetzungsprodukte werden dort bei 900°C und über Kupferoxid verbrannt und das entstehende  $\text{CO}_2$  quantitativ aufgefangen.

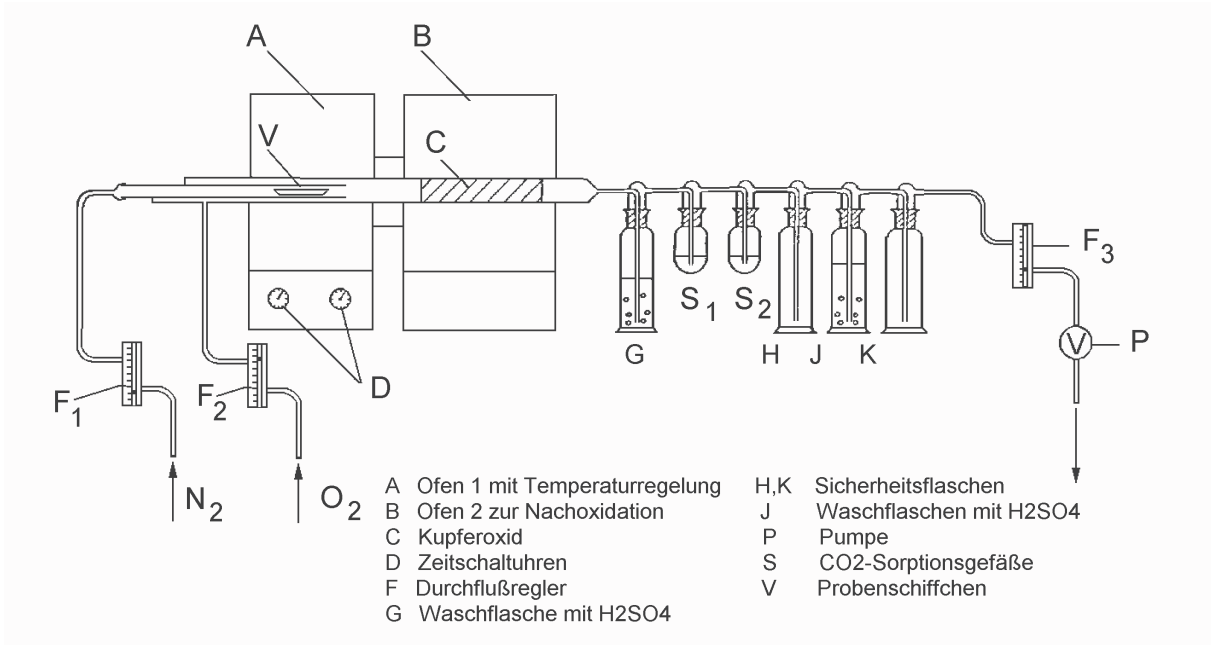


Abbildung 12 Modifizierte Verbrennungsanlage zur Untersuchung der thermischen Stabilität der am Eisenschwamm gebundenen Radioaktivität

#### 2.4.5 Versuchsmethode für Untersuchungen zur Bindungskinetik

Die Kinetik der Bindung der aus dem  $^{14}\text{C}$ -markierten Tetrachlorethen stammenden radioaktiven Kohlenstoffs an Eisen<sup>0</sup>-Reaktormaterial wurde in einer Anlage, die in Abbildung 13 dargestellt ist, untersucht. Wie bei den Säulenversuchen wurde auch hier die eingesetzte wässrige Phase in einem Zudotierungsgefäß mit radioaktivem und nicht radioaktivem Tetrachlorethen auf die gewünschte Radiokonzentration und die Massenkonzentration von 10 mg/l gebracht (Wk). Das Wasser wurde kontinuierlich aus einem Beutel (W) in das Zudotierungsgefäß (K) gepumpt (P). Zur Abscheidung von evtl. verschleppter organischer Phase war dem Zudotierungsgefäß eine Sicherheitsflasche (S) nachgeschaltet. Nach der Sicherheitsflasche war der Probenbehälter (Pr) mit den Eisenproben angeordnet. Die den Reaktor verlassende flüssige Phase wurde in einem Abfallbehälter (A) gesammelt. Das Volumen des Zudotierungsgefäßes betrug 200 ml, dasjenige des Probenbehälters 2000 ml. Der Volumenstrom der Lösung betrug 500 ml/Tag.

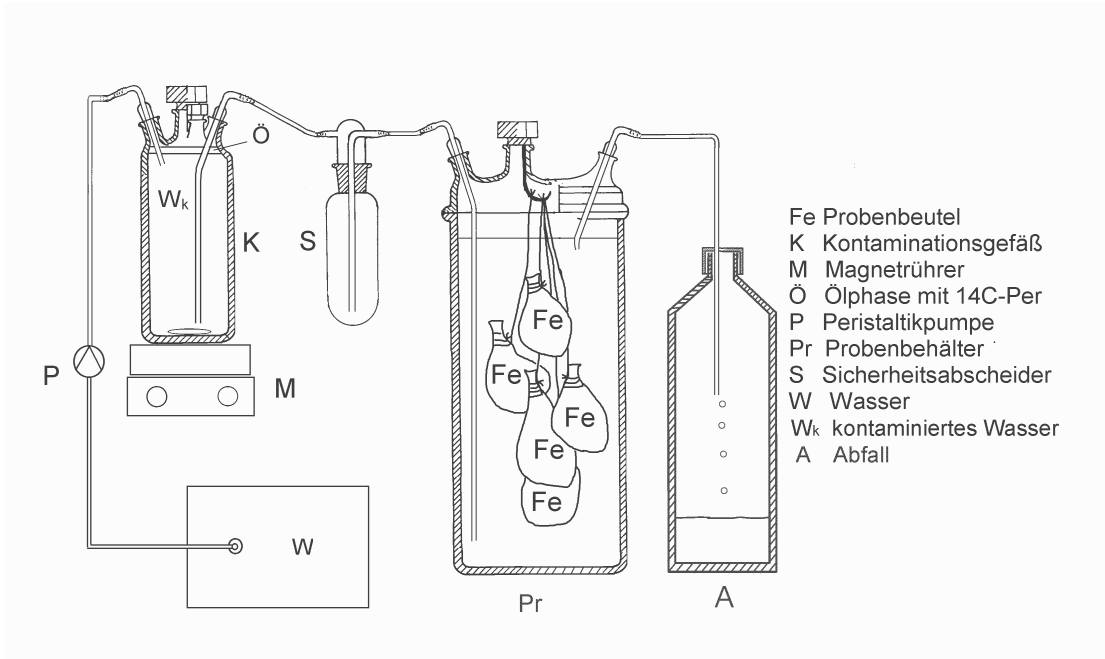


Abbildung 13 Versuchsaufbau zur Untersuchung der Bindungskinetik von Tetrachlorethen an Eisen

Das Schwammeisen vom Standort Rheine und das Hartgussstrahlmittels der Firma Würth, Bad Friedrichshall, wurden zu jeweils 12 Portionen a 5 g in kleine Netze aus Edelstahl portioniert und in den Probebehälter gegeben. Nach 1, 2, 4, 7, 14 und 28 Tagen Aufenthalt wurden jeweils 2 Proben aus dem Probebehälter herausgenommen, bei 105 °C wie oben dargestellt getrocknet und in 3 Portionen verbrannt. Jeweils eine weitere Parallelprobe wurde mit Ethanol extrahiert und scintillometrisch vermessen. Die Massenkonzentration des Tetrachlorethens und die Radioaktivitätskonzentration der Lösung wurden an jedem Probenahmetag im Sicherheitsgefäß (Zulauf), im Probengefäß und im Abfallgefäß gemessen, so dass auch die durch die Erschöpfung der Paraffinphase bedingte Änderung der Radiokonzentration und Massenkonzentration im Laufe des Versuches bei der Auswertung berücksichtigt werden konnte. Die Massenkonzentration (mg/kg) des aus dem Tetrachlorethen stammenden Kohlenstoffs an der Eisenphase konnte durch die mit Hilfe der Probenverbrennung analysierte Radiokonzentration und die bekannte spezifische Aktivität des Tetrachlorethens berechnet werden.

### 3 Ergebnisse

#### 3.1 Hydraulische Eigenschaften der Versuchssäulen

##### *Vorversuch mit einer mit Glaskugeln gefüllten Säule*

Um versuchstechnische Erfahrungen zu sammeln, wurde wie unter 2.4.1 beschrieben ein Versuch mit einer Säule, gefüllt mit Glaskugeln ( $\varnothing = 3\text{-}4\text{ mm}$ ), durchgeführt. Der Versuch wurde mit einem Volumenstrom von  $1,08\text{ ml/min}$  durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 14 dargestellt. Die Anpassung der Durchbruchkurven an die Messwerte erfolgte für jede der 9 Durchbruchkurven jeweils über eine iterative Veränderung der effektiven Porosität und des hydrodynamischen Dispersionskoeffizienten (lokales Fitting) bei bekannter Filtergeschwindigkeit und Trockendichte. Die effektive Porosität betrug im Mittel  $0,269$  und der hydrodynamische Dispersionskoeffizient  $D_{\text{hydro}} 1,40 \cdot 10^{-7}\text{ m}^2/\text{s}$ . Die Abstandsgeschwindigkeit wurde aus Filtergeschwindigkeit und der effektiven Porosität zu  $3,41 \cdot 10^{-5}\text{ m/s}$  berechnet.

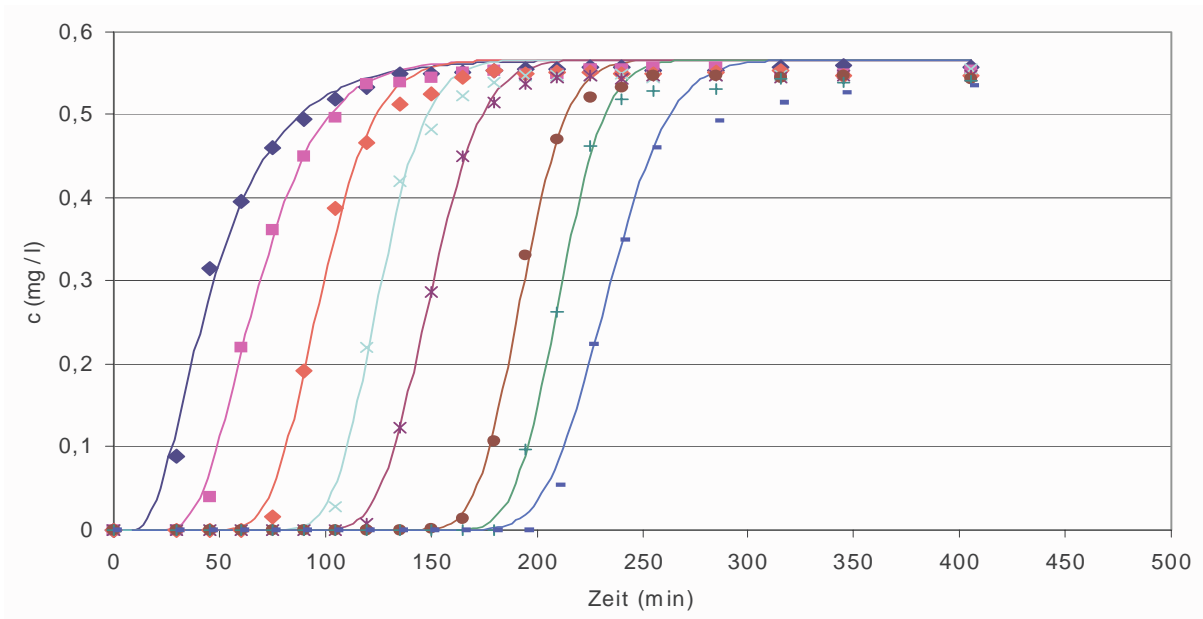


Abbildung 14 Durchbruchkurven für den Farbstoff Neucoccin bei einer mit Glaskugeln gefüllten Säule. Die Durchbruchkurven stellen von links nach rechts die Ergebnisse von Port 1,2 3 usw bis Port 9 dar.

*Mit Eisen gefüllte Säulen*

Zur Bestimmung der hydrodynamischen Eigenschaften der mit Eisenschwamm gefüllten Säulen wurde als Tracer tritiertes Wasser bzw. Bromid eingesetzt. Die Versuchsparameter sind in Tabelle 3 dargestellt. Die Berechnung der Durchbruchkurven erfolgte wie oben dargestellt mit Hilfe analytischen Lösung der Transportgleichung, Formel 7 und Anpassung der Messwerte an die Erwartungswerte durch iterativer Variation der beiden Parameter hydrodynamischer Dispersionskoeffizient und effektive Porosität, bis zum Erreichen des Minimums der Abweichungsquadrate. Die Ergebnisse finden sich ebenfalls in Tabelle 3.

Tabelle 3 Versuchparameter und Ergebnisse zu Tracerdurchdruchskurven in mit Eisenschwamm gefüllten Säulen

Versuch	ES-DW-25 (1)	ES-DW-25 (2)	ES-SW-252-aktiv	ES-SW-252-inaktiv
Säulendimensionen	Länge 44 cm, Durchmesser 5 cm, Gesamtporosität 0,71			
Tracer	tritirtes Wasser			Bromid
Tracerkonzentration	780 dpm/ml	880 dpm/ml	1871 dpm/ml	23 mg/l
Fließrate	200 ml/d	1300 ml/d	300 ml/d	300 ml/d
Abstandsgeschwindigkeit (in $10^{-6}$ m/s)	2,5	16	3,2	(2,8)
Hydrodynamischer Disp.Koeffizient (in $10^{-8}$ m <sup>2</sup> /s)	6,8	112	10,8	(2,23)
Effektive Porosität	<b>0,47</b>	<b>0,48</b>	<b>0,55</b>	(0,64)

Im Versuch mit tritirtem Wasser sind im Vergleich zu den aus den Messwerten für jeden Probenahmepunkt berechneten Durchbruchkurven deutliche Messwertstreuungen aufgetreten. Um einen Fehler der Messtechnik auszuschließen, wurden die Proben mehrfach vermessen und am  $\beta$ -Szintillationszähler die Effektivität sowie die qualitätsanzeigenden Geräteparameter der Messungen überprüft. Hiermit waren die Abweichungen jedoch nicht zu erklären. Auch die Verringerung des Volumensstromes änderte den Verlauf der Kurven nicht nennenswert. Sämtliche Durchbruchkurven der mit Eisenschwamm gefüllten Säule zeigten diese Messwertstreuungen.

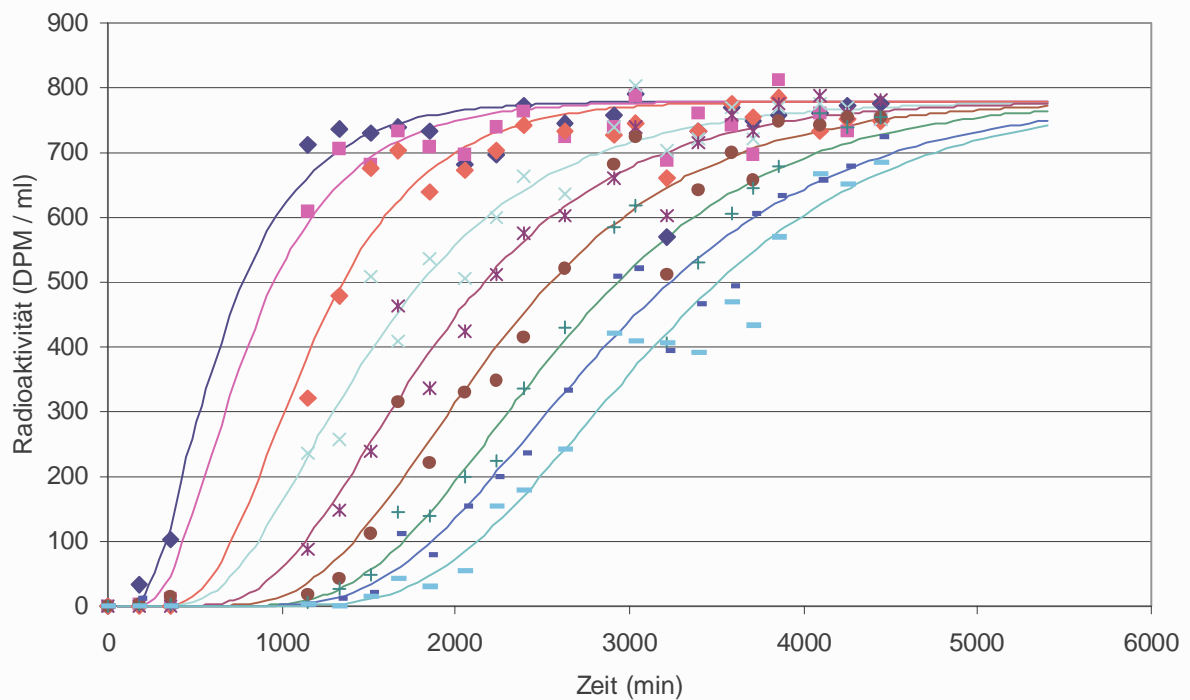


Abbildung 15 Durchbruchkurven des tritiierten Wassers durch eine mit Eisenschwamm gefüllte Säule (ES-DW-25 (1)) und Anpassung der berechneten Durchbruchkurven an die Messwerte. Die Durchbruchkurven stellen von links nach rechts die Ergebnisse von Port 1, 2, 3 usw. bis Port 9 dar.

Um auszuschließen, dass die Streuungen im Kurvenverlauf der mit tritiiertem Wasser erstellten Durchbruchkurven in der Auswahl des Tracers und der Messtechnik begründet sind, wurde Bromid als zweiter Tracer eingesetzt (Abbildung 16). Die Parallelversuche mit tritiiertem Wasser und Bromid wurden in zwei baugleichen Versuchsanlagen durchgeführt. Es wurden in beiden Fällen nur jeweils 1 ml Probe je Probenahmestelle und –zeitpunkt aus der Säule genommen, damit durch die entnommenen Wasservolumina die Durchbruchkurve nicht verfälscht wird, und anschließend die Bromidkonzentration mit Hilfe der Bromidelektrode bestimmt.

Wie die Kurvenverläufe der Durchbruchkurven in Abbildung 16 zeigen, kommt es auch bei der Erstellung der Durchbruchkurve mit Bromid als Tracer zu deutlichen Messwertstreuungen. Der Grund für diese Streuungen liegt wahrscheinlich in der Gasentwicklung in der Säule. Bei den Eisenfüllungen kommt es durch die Reaktion mit dem Wasser zur Bildung von Wasserstoff, der sich zu größerem Volumina zusammenlagert und in unregelmäßigen Zeitabständen zum Kopf der Säule aufsteigt. Dieses Aufsteigen wurde bei der Probenahme häufig beobachtet, der Vorgang scheint auch durch das Eindringen der Kanüle initiiert zu werden, obwohl dadurch von außen keine Luft in den Reaktor eindringt. Mit dem Aufsteigen der Gasblasen

wird die wässrige Lösung durchmischt, und das vorhandene Konzentrationsprofil wird verschoben.

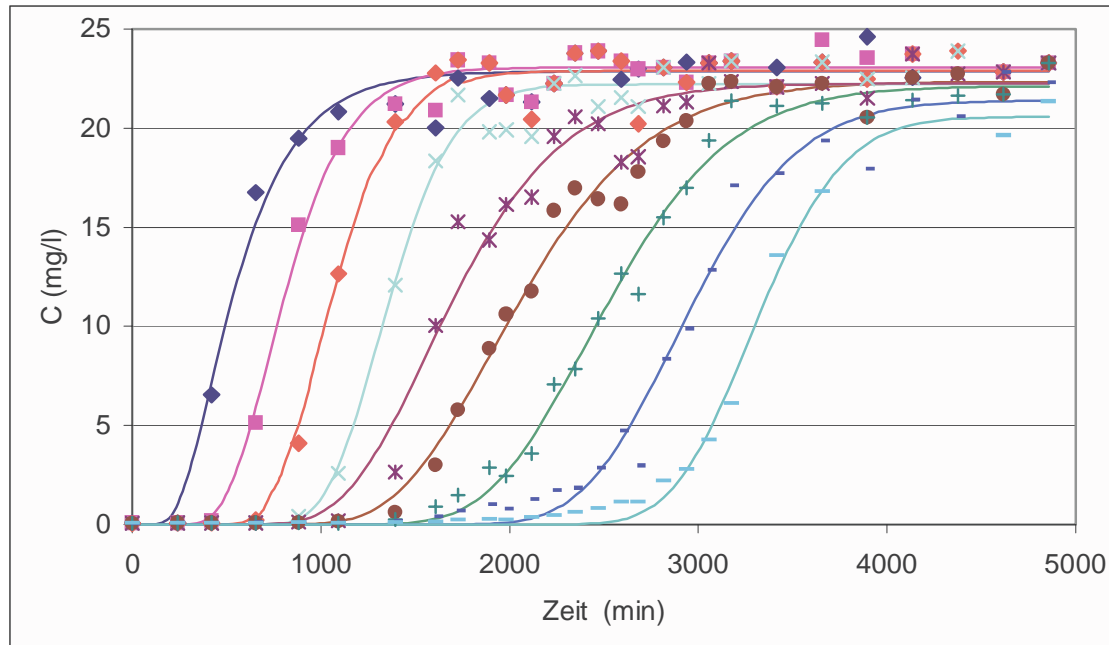


Abbildung 16 Bromid-Durchbruchkurven durch eine mit Eisenschwamm gefüllte Säule (ES-SW-252-inaktiv). Anpassung der berechneten Durchbruchkurven an die Messwerte. Die Durchbruchkurven stellen von Links nach rechts die Ergebnisse von Port 1,2 3 usw bis Port 9 dar.

Zu bedenken ist auch, dass sich u.U. auf Grund des ungünstigen Verhältnisses von Korndurchmesser zu Säulenquerschnitt keine ideale 1-dimensionale Strömung herausgebildet hat. Das Größtkorn der Eisenfüllung hat einen Durchmesser von 8 mm bei einem Säulendurchmesser von 50 mm. Allerdings gelangen trotz der Messwertstreuungen sehr gute Anpassungen mit nichtlinearen Korrelationskoeffizienten, die jeweils über 0,99 liegen. Auch folgen die Kurven für die einzelnen Ports stetig aufeinander, so dass die Messwertstreuungen nur geringe Auswirkungen auf die Berechnungsergebnisse haben.

Die Übersicht über die hydraulischen Parameter der Versuchssäulen in Tabelle 3 zeigt, dass rechnerisch mit Bromid als Tracer im Vergleich zu den anderen Versuchen mit tritiiertem Wasser eine deutlich höhere effektive Porosität und niedrigere Dispersivität ermittelt wurde. Offensichtlich trifft für Bromid und Eisen die ursprüngli-

che Annahme, dass der Tracer nicht retardiert wird, nicht zu. Über eine Retardation von Bromid an metallischem Eisen wurde auch von [45] berichtet.

Das Maß für die Retardation ist der (dimensionslose) Retardationsfaktor R, für den im einfachsten Fall, bei angenommener linearer Sorptionsisotherme, gilt:

$$R = 1 + \frac{\rho_d}{n_e} K_p$$

Formel 11

mit  $\rho_d$  als Trockenrohddichte (in Masse/Volumen),  $n_e$  als effektiver Porosität und  $K_p$  als Feststoff/Wasser-Verteilungskoeffizient (in Volumen/Masse). Der Retardationsfaktor gibt an, um das wie vielfache ein Wasserkörper in der gleichen Zeit weiter gewandert ist, als die im Wasser gelöste und durch Sorption/Desorption zurückgehaltene Substanz. Geht man davon aus, dass der Säulenversuch mit tritiiertem Wasser den unretardierten Fall repräsentiert, ergibt sich der Retardationsfaktor für Bromid aus dem Quotienten der in Tabelle 3 angegebenen Abstandsgeschwindigkeiten für tritiiertes Wasser und Bromid zu  $3,2/2,8 = 1,15$ . Aus Formel 12 ergibt sich daraus ein sehr geringer Feststoff/Wasser-Verteilungskoeffizient von lediglich  $K_p = 0,05$  l/kg für Bromid am Eisen, was allerdings ausreicht, um bei Vernachlässigung der Sorption rechnerisch ein deutlich zu hohes effektives Porenvolumen zu erzeugen.

Als Ergebnis wurden bei den weiteren Auswertungen die in Tabelle 3 fett gedruckten und mit Hilfe tritiiertem Wassers ermittelten Porositäten zugrunde gelegt, der mit Bromid gemessene und in Klammern angegebene Wert wird nicht berücksichtigt.

Nur im Tracerversuch mit hoher Abstandsgeschwindigkeit (ES-DW-25 (2)) ist ein auffällig hoher hydrodynamischer Dispersionskoeffizient zu verzeichnen. Ansonsten wurde der hydrodynamische Dispersionskoeffizient für die Durchbruchkurven mit 2,2 bis  $10,8 \cdot 10^{-8}$  m<sup>2</sup>/s berechnet. Der Wert des Diffusionskoeffizienten von Wasser in Wasser beträgt  $D_0 = 5,5 \cdot 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s. Berücksichtigt man hier einen geschätzten Impedanzfaktor von etwa 0,3, welcher der Umwegigkeit im Gefüge Rechnung trägt, so ergibt sich ein effektiver Diffusionskoeffizient von  $D_{\text{eff}} = 2 \cdot 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s, was ca. 1/35 des berechneten Wertes für die hydrodynamische Dispersion entspricht. Die molekulare Diffusion spielt – wie auch zu erwarten – gegenüber der mechanischen Dispersion eine untergeordnete Rolle und kann somit vernachlässigt werden.

## 3.2 Umsatz und Verbleib von Tetrachlorenchloroethen in der flüssigen Phase

### 3.2.1 Kinetik des Kohlenstoffaustrag aus der Flüssigphase

#### *Langzeitversuch mit $^{14}\text{C}$ -Tetrachlorenchloroethen (Versuch ES-SW-252-aktiv)*

In Abbildung 17 ist für den Versuch ES-SW-252-aktiv eine kumulative Darstellung der in den einzelnen Ports wiedergefundenen  $^{14}\text{C}$ -Radioaktivität in der flüssigen Phase der Säule in Abhängigkeit von der Zeit wiedergegeben. Die Werte sind auf die ebenfalls kumulierte Zulauf-Radioaktivität normiert. In Abbildung 18 findet sich eine Darstellung auf der Basis der gleichen Ergebnissen, aber nicht kumulativ sondern inkremental, dargestellt, d.h. die jeweils aktuellen Werte wurden auf die Zulaufaktivität des gleichen Tages bezogen.

Die Zunahme der Radioaktivitätskonzentration am 105. bis 113. Versuchstag bei der kumulativen Berechnung ist auf die Erneuerung der Paraffinphase mit dem  $^{14}\text{C}$ -markierten Schadstoff im Zudosierungsgefäß zurückzuführen.

Abbildung 17 und Abbildung 18 zeigen, dass bei der Passage der Tetrachlorenchloroethenlösung durch die Säule der Schadstoff offensichtlich nicht nur dechloriert wird, sondern ein Großteil des Kohlenstoffs verschwindet ebenfalls aus der Lösung. Am Kopf der Säule, bei Port 9 werden nur noch 20 bis 30 % der eingesetzten Radioaktivität wiedergefunden. Da die  $^{14}\text{C}$ -Bestimmung bezüglich des  $^{14}\text{C}$ -Kohlenstoffs einem „Gesamtaufschluss“ entspricht, müssen die Fehlbeträge zu 100 % entweder an den Feststoffen gebunden sein und/oder mit dem Gas ausgetragen worden sein.

Auf eine Bindung an den Feststoffen weist auch hin, dass der Anstieg der Radioaktivitätskonzentration im Vergleich zum Kurvenverlauf der Durchbruchkurven, die mit tritiiertem Wasser erstellt wurden, verzögert war. Mit tritiiertem Wasser traten 50 % der eingesetzten Aktivität nach zwei Tagen an Port 9 auf. Mit  $^{14}\text{C}$ -Tetrachlorenchloroethen finden sich die Hälfte der den Durchbruch repräsentierenden o.g. 20 bis 30 %, nämlich 10 bis 15 %, nach etwa 4 bis 8 Tagen. Daraus lässt sich sehr grob ein Retardationsfaktor in der Größenordnung um 2 bis 4 schätzen.

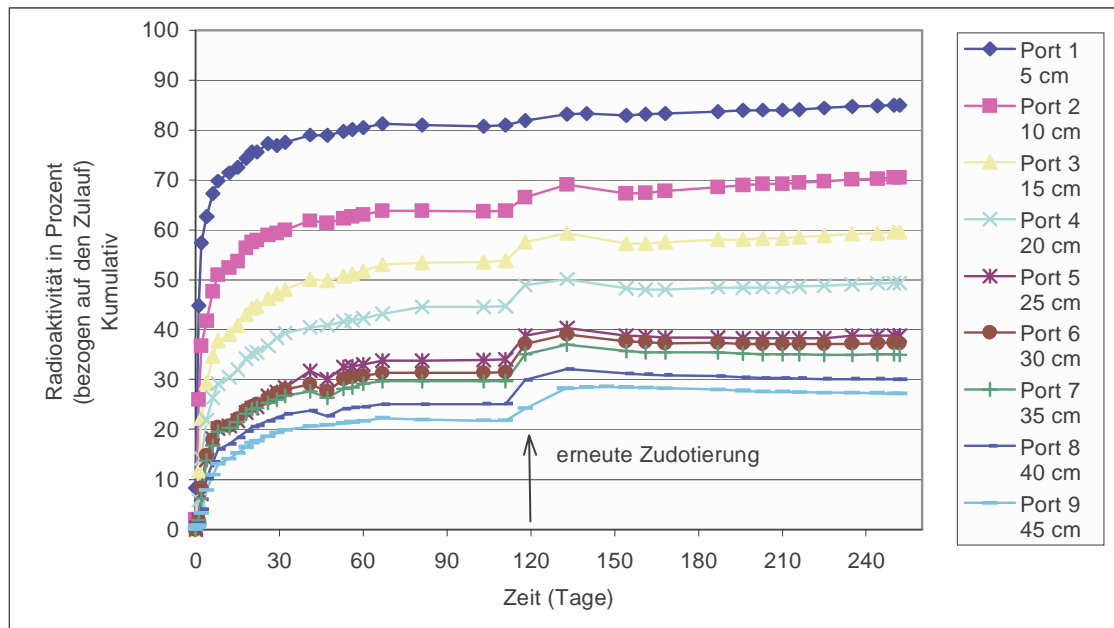


Abbildung 17 Versuch ES-SW-252-aktiv: Radioaktivität im Wasser an den verschiedenen Probenahmeports, in Prozent, bezogen auf den Zulauf, in Abhängigkeit von der Versuchsdauer. Kumulative Darstellung.

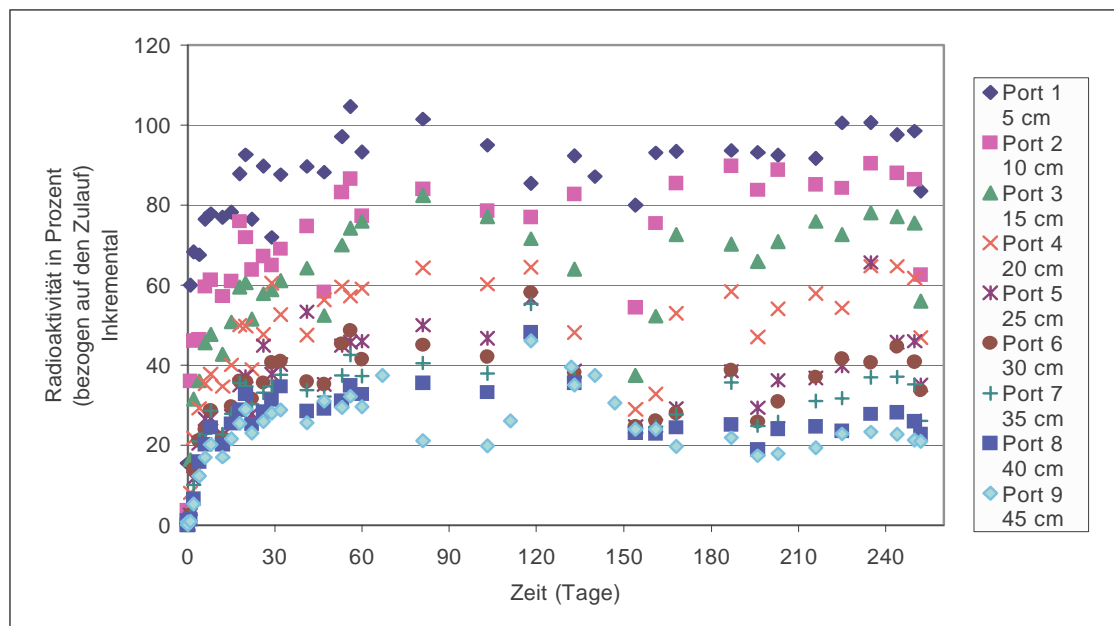


Abbildung 18 Versuch ES-SW-252-aktiv: Radioaktivität im Wasser an den verschiedenen Probenahmeports, in Prozent, bezogen auf den Zulauf, in Abhängigkeit von der Versuchsdauer. Inkrementale Darstellung.

Während die kumulative Darstellung die Ergebnisse naturgemäß glättet, spiegelt die inkrementale Darstellung die Streuung der Einzelwerte wider. Es lassen sich ab etwa dem 18. Tag keine signifikanten Unterschiede während der weiteren Versuchszeit mehr erkennen bzw. sie gehen in der Streuung unter. Offensichtlich haben sich bezüglich der Kohlenstoffbilanz und der Wasserphase bei diesem Versuch weitgehend stationäre Verhältnisse ausgebildet. Es scheint daher gerechtfertigt, für eine weitere Betrachtung der Verschwindekinetik für den  $^{14}\text{C}$ -Kohlenstoff Mittelwerte für alle Messungen ab dem 18. Versuchtag zu bilden.

In Abbildung 19 finden sich die gegen die Säulenlänge aufgetragenen Ergebnisse bis zum 18. Versuchstag. Die Werte sind prozentual auf die Zulaufmasse bezogen. Wie die Verläufe der Kurven zeigen, nimmt die Summe der Masse der Verbindungen mit zunehmender Höhe der Probenahmestellen ab. Die Abbildung zeigt das sich anfänglich dynamisch verändernde System. Nach und nach nähern sich die Verlaufskurven der Mittelwertkurve bzw. seiner exponentiellen Anpassung an.

In Abbildung 20 finden sich alle Ergebnisse ab dem 18. Versuchstag samt der berechneten exponentiellen Anpassung. Die Anpassung wurde aus den Mittelwerten für die Messwerte an jeden Probenahmeport bzw. die ihn repräsentierende Weglänge  $x$  gebildet. Die Anpassung für alle Ergebnisse ab dem 18. Versuchstag ergibt eine Kinetik pseudoerster Ordnung in der typischen Form:

$$A(x) = A_0 \cdot e^{-k_x x} \quad \text{mit} \quad X_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k_x} \quad \text{Formel 12}$$

Dabei ist  $x$  die Weglänge,  $A(x)$  die an der Stelle  $x$  gemessene Radioaktivität,  $A_0$  die Radioaktivität an der Stelle  $x=0$ ,  $k_x$  der wegbezogene Schwächungskoeffizient pseudo-1. Ordnung (Einheit:  $\text{Weg}^{-1}$ ) und  $X_{\frac{1}{2}}$  die Halbwertslänge, d.h. die Wegstrecke  $x$ , nach der nur noch die halbe Radioaktivitätskonzentration auftritt. Der gewöhnlich verwendete Term „Ratenkonstante“ bzw. „Ratenkoeffizient“ wird hier als „Schwächungskoeffizient“ bezeichnet, da er sich an dieser Stelle nur auf das Verschwinden der radiomarkierten Substanzen aus der Wasserphase bezieht, der nicht zwingend mit einer Abbaurrate gleichzusetzen ist.

Als wegbezogener Schwächungskoeffizient ergibt sich  $k_x = 0,0032/\text{mm}$ . Die Halbwertslänge beträgt  $X_{\frac{1}{2}} = 220 \text{ mm}$  (Tabelle 4).

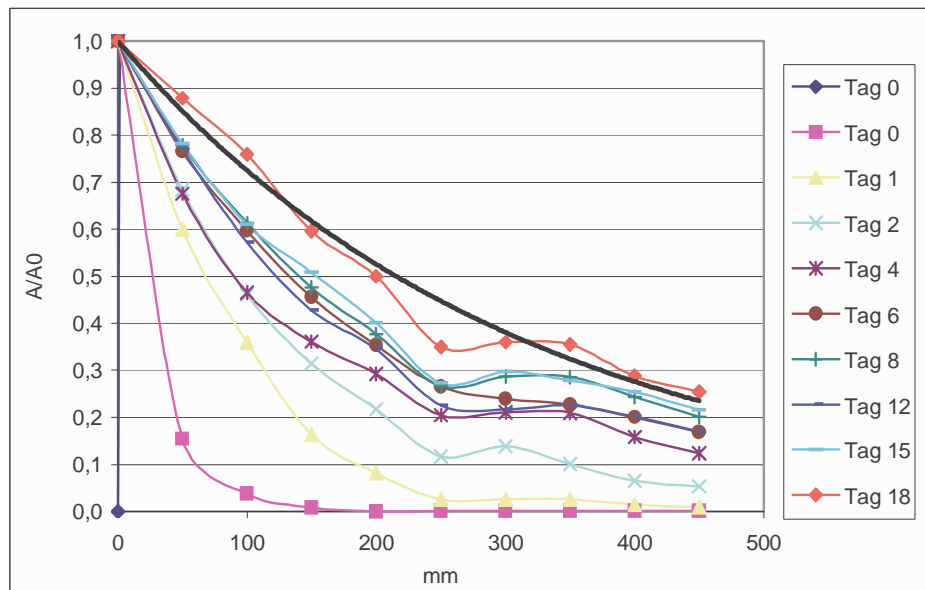


Abbildung 19 Versuch ES-SW-252-aktiv: Anteil der Radioaktivität  $A$  an der Zulaufaktivität  $A_0$  in Abhängigkeit von der Fließstrecke in der Säule und nach bis zu 18 Tagen

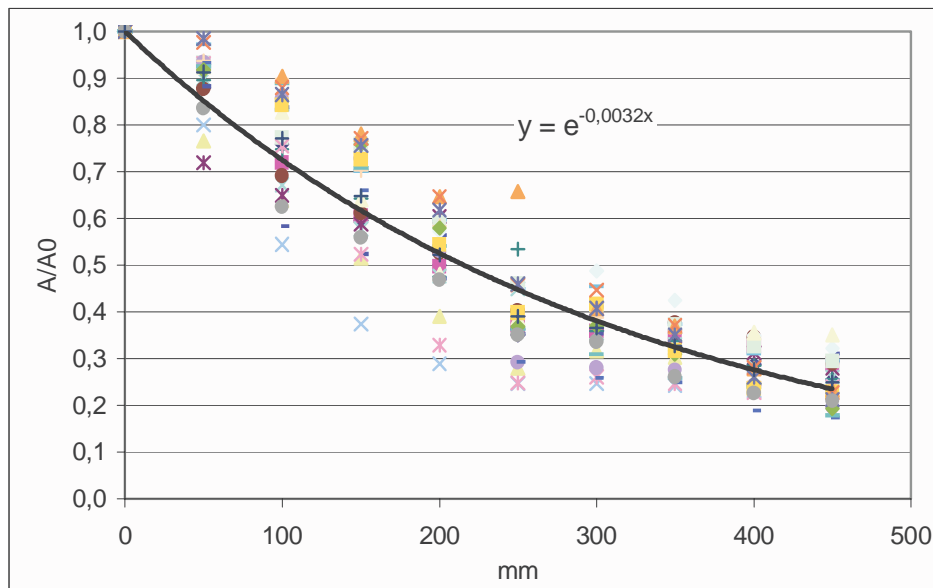


Abbildung 20 Versuch ES-SW-252-aktiv, 18. bis zum 252. Tag.: Anteil der Radioaktivität  $A$  an der Zulaufaktivität  $A_0$  in Abhängigkeit von der Fließstrecke in der Säule. sowie exponentielle Anpassung der Mittelwerte aller Messungen

Tabelle 4 Wegbezogene Kinetik des Kohlenstoffaustrags aus der Wasserphase

Versuch	Zeit	Schwächungs- koeffizient pseudo- 1. Ordnung $k_x$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	Halbwertslänge $X_{1/2}$ [mm]
ES-SW-252-aktiv	18. bis 74. Tag	0,0030	231
ES-SW-252-aktiv	75. bis 252. Tag	0,0034	203
ES-SW-252-aktiv	18. bis 252. Tag	0,0032	217
ES-SW-252-inaktiv	6. bis 252. Tag	0,0032	217
ES-DW-25-aktiv	6. bis 25. Tag	0,0041	170

Wie oben dargestellt, wurde die Durchflussrate  $Q$  nach 75 Tagen Betriebszeit von  $Q = 300$  ml/d auf  $Q = 150$  ml/d halbiert. Bemerkenswerter Weise hat dies jedoch praktisch keine Auswirkungen auf die wegbezogene Kinetik (Abbildung 21, links). Es wurden gesondert die Kinetik-Parameter für die Mittelwerte vom 18. bis 74. und vom 75. Tag bis zum Ende berechnet. Tabelle 4 zeigt, dass sich sowohl die Schwächungskoeffizienten als auch die Halbwertszeiten nicht wesentlich unterscheiden.

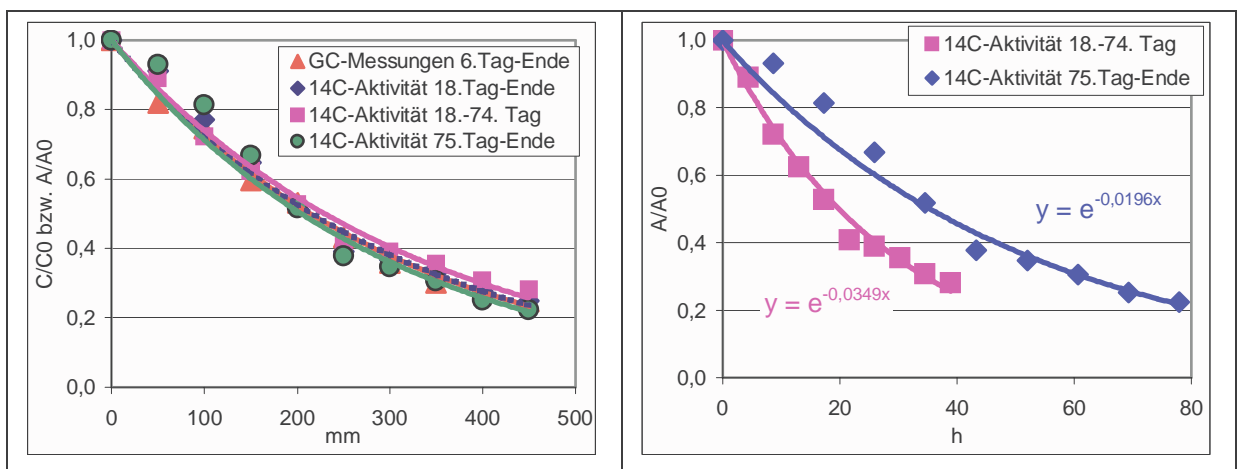


Abbildung 21 Wegbezogene (links) und zeitbezogene (rechts) Kinetik der Kohlenstoffelimination während der Säulenpassage für verschiedene Versuchszeiträume

Den Weglängen in der Säule entsprechen Verweilzeiten, auf die mit Hilfe der bekannten Filtergeschwindigkeiten und der Porosität umgerechnet werden kann. In Abbildung 21, rechts, sind die gemittelten Ergebnisse samt der exponentiellen Anpassung für den 18. bis 74 und den 75 bis 252. Tag dargestellt in Abhängigkeit von der jeweiligen Verweildauer in der Säule.

Der Befund, dass unter den gewählten Versuchsbedingungen die Verschwindekinetik für den Kohlenstoff nur von der Weglänge abhängt, führt dazu, dass sich bei unterschiedlichen Fließgeschwindigkeiten die zeitbezogenen Schwächungskoeffizienten pseudo-1. Ordnung erheblich unterscheiden. Bei der Fließrate von 300 ml/Tag beträgt die Halbwertszeit 20 Stunden, bei der halben Fließrate verlängert sie sich auf 36 Stunden. Von in Einzelfällen ähnlichen Effekte mit deutlicher Verlangsamung des Tetrachlorethen-Abbaus bei verringerter Abstandsgeschwindigkeit berichtet auch [46], allerdings war in anderen Versuchen die Halbwertszeit wiederum unabhängig von der Abstandsgeschwindigkeit.

#### *Kurzzeitversuch mit $^{14}\text{C}$ -Tetrachlorethen (Versuch ES-DW-25-aktiv)*

Ein ähnlicher Versuchsverlauf wie für den Langzeitversuch war für den Versuch ES-DW-25-aktiv zu beobachten. Allerdings kam es in Folge einer Undichtigkeit im Zulaufbereich der Säule zwischen dem 9. und 13. Versuchstag zum Absinken der Radioaktivitätskonzentration der Probenahmestellen. Nach Behebung der Undichtigkeiten am 13. Versuchstag stieg die Radioaktivität wieder an.

In Abbildung 22 findet sich die zu Abbildung 17 analoge Darstellung mit den zeitlich kumulierten Versuchsergebnissen. Insgesamt zeigt sich das gleiche Bild. Mit etwa 80 % wird ein maßgeblicher Anteil des radioaktiven Kohlenstoffs aus der Wasserphase ausgetragen und muss in die Gasphase übergetreten sein und/oder an den Feststoffen gebunden vorliegen.

Die wegbezogene Kinetik wurde wie oben dargestellt aus den gemittelten Daten berechnet (siehe Abbildung 23) und brachte trotz der größeren Streuung der Einzeldaten ein ähnliches Ergebnis. Die Halbwertslänge scheint dabei mit  $X_{1/2} = 170$  mm etwas kürzer zu sein als beim Langzeitversuch mit  $X_{1/2} = 220$  mm (Tabelle 4).

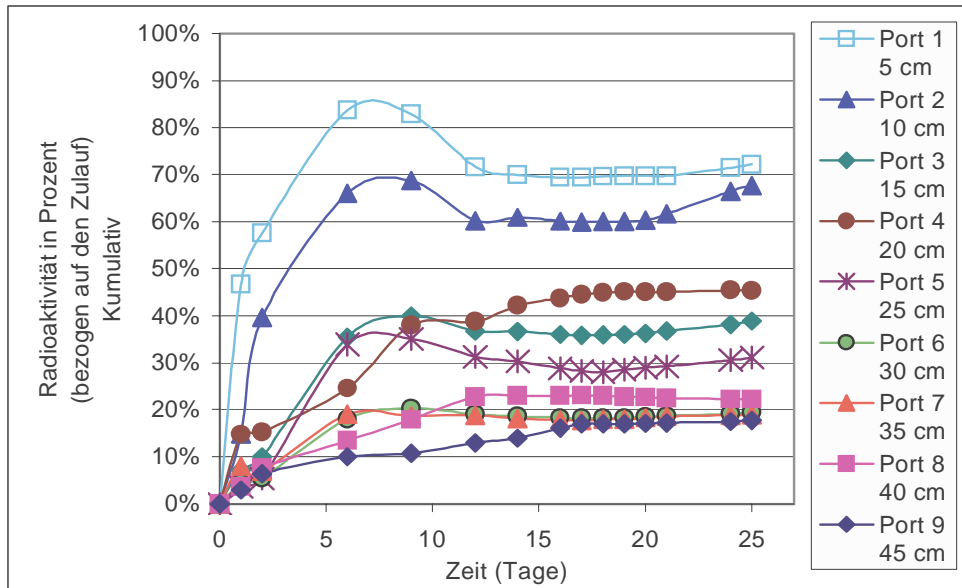


Abbildung 22 Versuch ES-DW-25-aktiv: Radioaktivität im Wasser an den verschiedenen Probenahmeports, in Prozent, bezogen auf den Zulauf, in Abhängigkeit von der Versuchsdauer. Kumulative Darstellung.

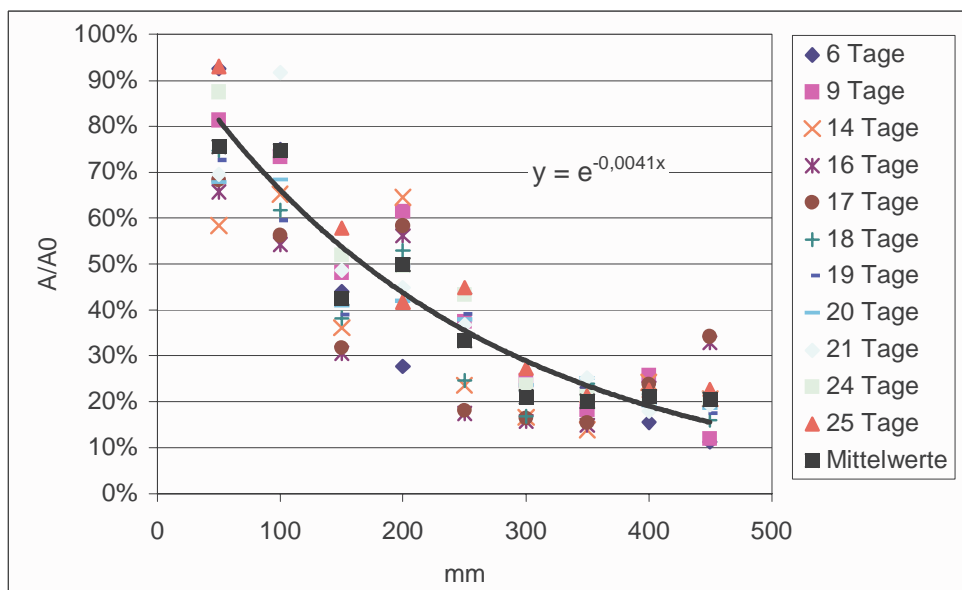


Abbildung 23 Versuch ES-DW-25-aktiv, ab 6. Tag.: Anteil der Radioaktivität  $A$  an der Zulaufaktivität  $A_0$  (in %) in Abhängigkeit von der Fließstrecke in der Säule, sowie exponentielle Anpassung der Mittelwerte aller Messungen

*Langzeitversuch mit inaktivem Tetrachlorethen (Versuch ES-SW-252-inaktiv)*

Die Proben der flüssigen Phase dieser Säule wurden mit GC-Analysen auf folgende Verbindungen untersucht: Vinylchlorid, 1,1-Dichlorethen, trans-Dichlorethen, cis-Dichlorethen, Trichlorethen, Tetrachlorethen, Methan, Ethen, Ethin, Ethan, Propen, Propan, i-Butan, i-Buten, n-Butan, cis-2-Buten, trans-2-Buten, n-Pentan und n-Hexan. Auf die Ergebnisse mit diesen Einzelstoffe wird im Kapitel 3.2.2.1 näher eingegangen.

Um einen Vergleich zu den Versuchen mit  $^{14}\text{C}$ -markiertem Tetrachlorethen zu ermöglichen, wurden die Massen sämtlicher Stoffe außer Methan stöchiometrisch auf den enthaltenen Kohlenstoff berechnet und additiv für alle Stoffe zusammengefasst (wie im Kap. 3.2.2 gezeigt wird, ist Methan nur zu Versuchsbeginn in bedeutenden Anteilen enthalten und ist kein Folgeprodukt des Tetrachlorethens). Auf diese Weise kann auch hier eine Kohlenstoffbilanz für die wässrige Phase aufgestellt werden.

Die kumulative Darstellung der Kohlenstoffelimination während der Säulenpassage findet sich in Abbildung 24. Die Darstellung deckt sich weitgehend mit der analogen Darstellung für den Langzeitversuch mit radioaktivem Tetrachlorethen, ES-SW-252-aktiv (Abbildung 17). Auch hier erscheint mit etwas über 20 % nur ein Bruchteil des zugeführten Kohlenstoffs am Säulenausgang, der Rest ist nicht mehr im Wasser auffindbar.

Bei der Berechnung der wegbezogenen Kinetik der Kohlenstoffelimination während der Säulenpassage zeigt Abbildung 25, dass lediglich die Messungen des ersten Versuchstages herausfallen und dementsprechend wurden sie bei der Mittelwertbildung nicht mit berücksichtigt. Der sich ergebende wegbezogene Schwächungskoeffizient  $k_x$  ist mit  $k_x = 0,0032 \text{ mm}^{-1}$  identisch mit demjenigen aus dem Parallelversuch mit  $^{14}\text{C}$ -markiertem Tetrachlorethen, ES-SW-252-aktiv. In der Folge ist auch die Halbwertslänge mit  $X_{1/2} = 220 \text{ mm}$  völlig identisch (Tabelle 4). Die beiden Versuche unterscheiden sich ausschließlich in der Zudosierung des radioaktiv markierten Tetrachlorethens, ansonsten waren alle Versuchsbedingungen gleich. Die völlige Übereinstimmung zeigt somit zweierlei: zum einen beweist sie, dass die gaschromatographische Analysen die in der Wasserphase auftretenden Folgeprodukte vollständig erfasst, und aus der Wasserphase keine massenmäßig relevanten Produkte der Analyse entgehen. Zum anderen zeigt sich eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse beider Säulenversuche.

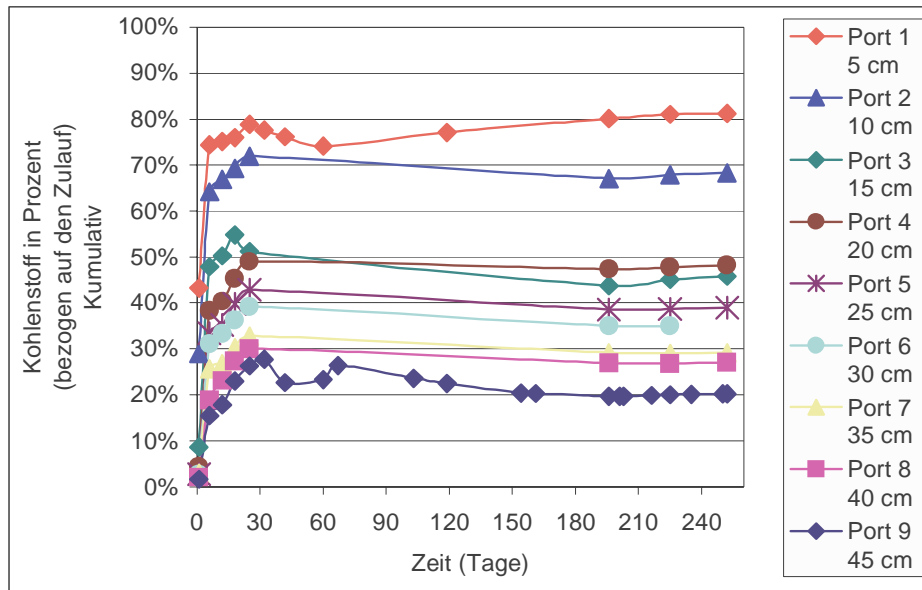


Abbildung 24 Versuch ES-SW-252-inaktiv: Auf Kohlenstoffgehalte umgerechnetes Tetrachlorethen und seine Folgeprodukte im Wasser, an den verschiedenen Probenahmeports, in Prozent, bezogen auf die Zulaufkonzentrationen, in Abhängigkeit von der Versuchsdauer. Kumulative Darstellung.

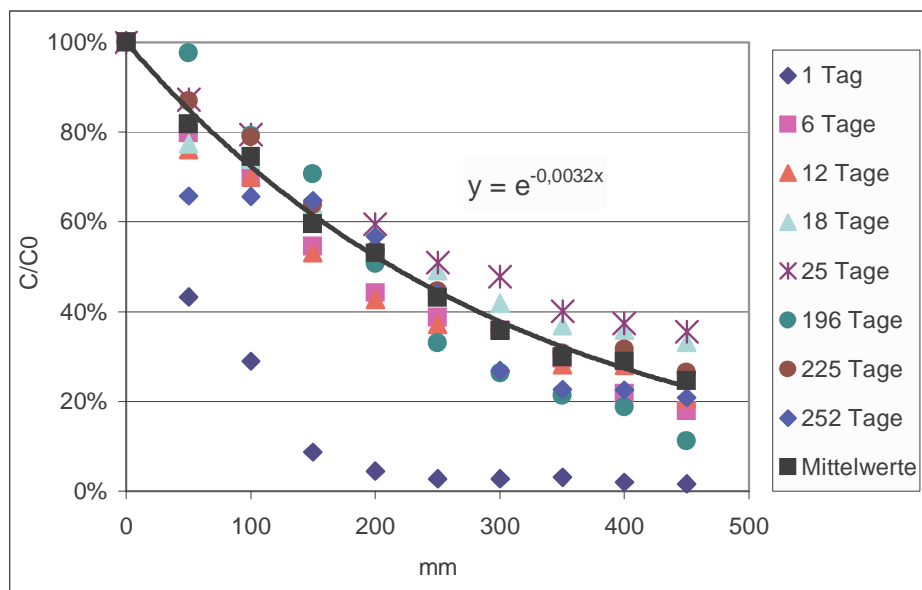


Abbildung 25 Versuch ES-SW-252-inaktiv: Anteil des auf Kohlenstoffkonzentrationen umgerechneten Tetrachlorethens und seiner Folgeprodukte C an der Zulaufkonzentration  $C_0$  (in %), in Abhängigkeit von der Fließstrecke in der Säule, sowie exponentielle Anpassung der Mittelwerte aller Messungen ab 6. Tag

### 3.2.2 Einzelstoffe in der Flüssigphase

#### 3.2.2.1 Gaschromatographische Analysen der Flüssigphase

Die Proben der flüssigen Phase aus dem Versuch *ES-SW-252-inaktiv* wurden wie bereits erwähnt mit GC-Analysen auf: Vinylchlorid, 1,1-Dichlorethen, trans-Dichlorethen, cis-Dichlorethen, Trichlorethen, Tetrachlorethen, Methan, Ethen, Ethin, Ethan, Propen, Propan, i-Butan, i-Buten, n-Butan, cis-2-Buten, trans-2-Buten, n-Pentan und n-Hexan untersucht.

Hauptsächlich wurde wie zu erwarten Tetrachlorethen nachgewiesen sowie Trichlorethen, cis-Dichlorethen, Ethen, Ethan, Methan (am Anfang des Versuches) und Propan, Propen und i-Buten (in sehr geringen Mengen). Nicht gefunden wurden dagegen Vinylchlorid, Ethin, i-Butan, n-Butan, trans-2-Buten, n-Pentan und n-Hexan.

Zu Versuchsbeginn, nach einem Tag Laufzeit, ist PCE noch nicht – außer in geringen Spuren – bis zu Port 9 vorgedrungen. Die Konzentrationen betragen am 1. Port 2825 µg/l, am 9. Port 2,4 µg/l. Hauptkomponente ist mit beachtlichen Werten um 300 µg/l Methan, welches offensichtlich unabhängig von der Zudotierung von PCE entstanden ist.

Bereits nach 6 Tagen hat sich das Bild völlig verschoben. Hauptkomponente ist PCE mit 605 µg/l am Port 9. Methan tritt hier nur noch bei etwa 40 µg/l und im unteren Bereich der Säule < 5 µg/l auf. Offensichtlich wird die Methanbildung durch die Zugabe des Tetrachlorethens inhibiert. Bei späteren Messungen findet sich Methan nur noch in sehr geringen Spuren.

Vom 12. bis zum letzten (252.) Tag zeigen sich bezüglich der Verteilung des Tetrachlorethens und seiner Folgeprodukte weitgehend stationäre Verhältnisse: Hauptkomponente am Säulenausgang bleibt Tetrachlorethen, mit Anteilen zwischen 74 und 91 Massen-% (Mittelwert: 80 %) der analysierten Verbindungen. Ethen folgt mit 5-18 % (Mittel 8,4 %), Ethan um 3-10 % (Mittelwert 5,7 %). Neben den genannten Stoffen tritt noch mit 2,6 % Trichlorethen auf, daneben mit Werten unter 1 % cis-Dichlorethen, Propen, Propan, 1-Buten, cis-2-Buten und in Spuren (in Abbildung 26 nicht dargestellt) 1,1-Dichlorethen und trans-Dichlorethen. Es ist keinerlei zeitlicher Trend mehr zu erkennen, die Daten scheinen nur statistisch zu streuen. Es scheint also – wie bereits oben bei den Kohlenstoffbilanzen in der wässrigen Phase - gerechtfertigt, Mittelwerte zu bilden. In Abbildung 26 finden sich die Ergebnisse unter Ausschluss der Ergebnisse vom 1. und 6. Versuchstag.

Bezieht man die Verteilung nicht auf reine Massenanteile sondern auf die die Stoffe repräsentierenden Kohlenstoffgehalte, so verschiebt sich das Bild zugunsten der Folgeprodukte. Zwar bleibt Tetrachlorethen mit 44 % Hauptkomponente, aber allein Ethen und Ethan machen zusammen ebenfalls über 40 % des Kohlenstoffs aus.

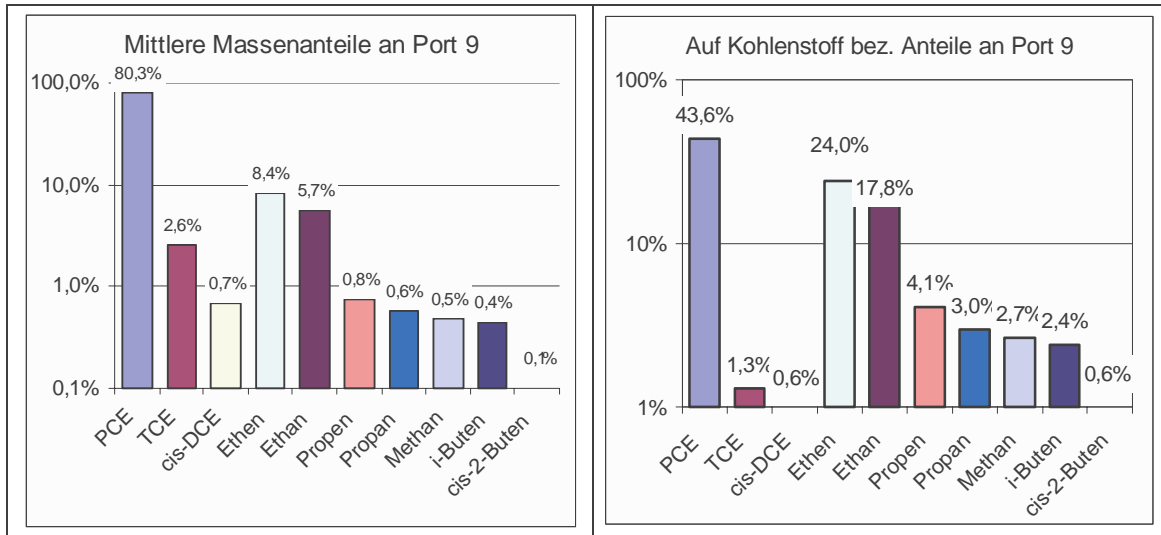


Abbildung 26 Prozentuale Verteilung des Tetrachlorethens und seiner Folgeprodukte am Säulenausgang (Port 9). Links: mittlere Massenanteile der Einzelverbindungen an den insgesamt an Port 9 analysierten Substanzen, rechts auf den Kohlenstoffgehalt bezogene Anteile der Einzelstoffe am Gesamtkohlenstoff aller an Port 9 analysierten Verbindungen.

In Abbildung 27 finden sich für Tetrachlorethen und seine einzelnen Folgeprodukte jeweils die mittleren auf die Kohlenstoffgehalte umgerechneten und auf den Säulenzulauf normierten Konzentrationen im Wasser, und zwar an allen Probenahmestellen. In der halblogarithmischen Darstellung zeigt sich ein linearer Abfall des Anteils des Tetrachlorethen-Kohlenstoffs am gesamten Kohlenstoff. Tetrachlorethen wird offensichtlich mit einer Kinetik pseudo-1. Ordnung dechloriert. Als Dechlorierungsprodukte entstehen Trichlorethen und – auf sehr niedrigen Konzentrationsniveau - cis-Dichlorethen mit Maxima jeweils bei Port 2 bzw. Port 3 und anschließender Konzentrationsabnahme. Die massenmäßig wichtigsten Folgeprodukte Ethen und Ethan scheinen dagegen bereits beim ersten Kontakt mit dem Eisen gebildet zu werden und die Konzentrationen verändern sich während der gesamten Säulenpassage nicht mehr. Da aber Tetrachlorethen ständig dechloriert wird, und die Folgeprodukte nachliefert, ist dies offensichtlich ein dynamisches Gleichgewicht: Ethen und Ethan setzen sich mit dem entstehenden Gas ins Gleichgewicht und werden trotz konstan-

ter Wasserkonzentrationen ständig nachgebildet und mit dem Gas aus dem System herausgetragen. Das gleiche Verhalten zeigen auch Propen, Propan und die Butene.

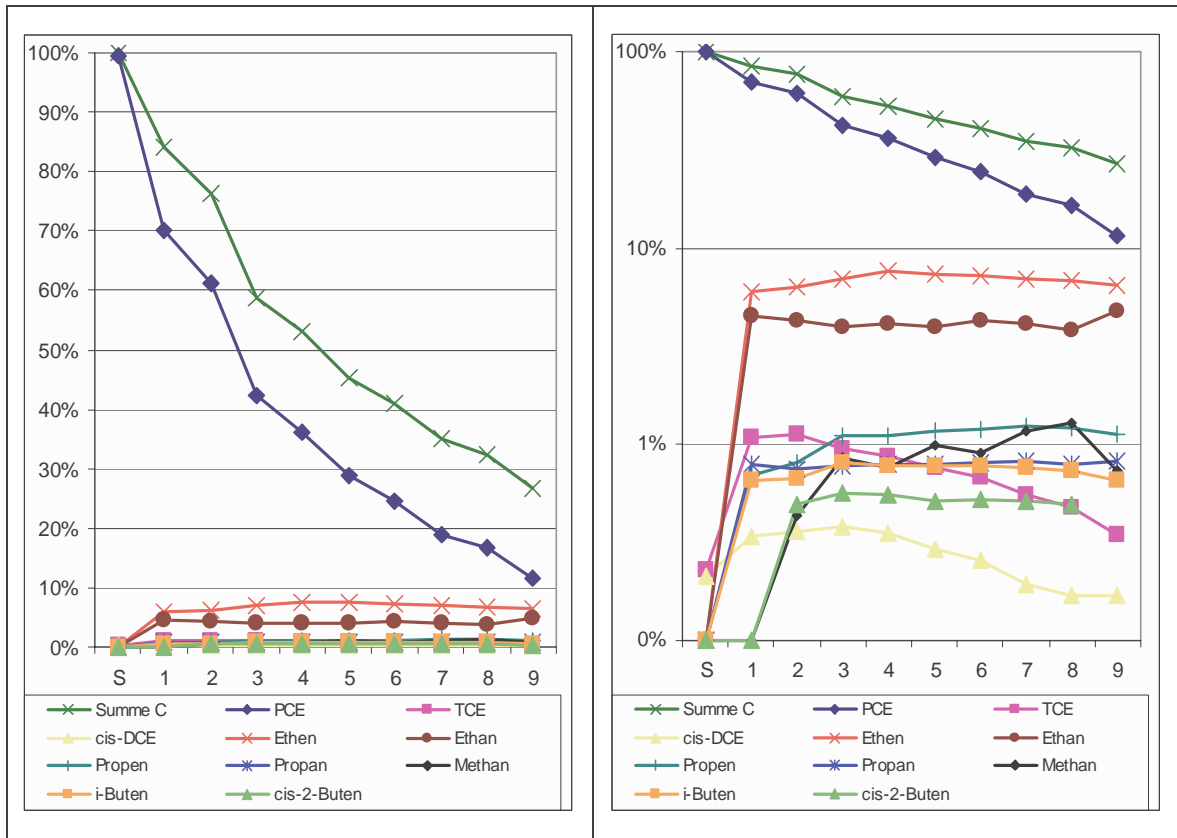
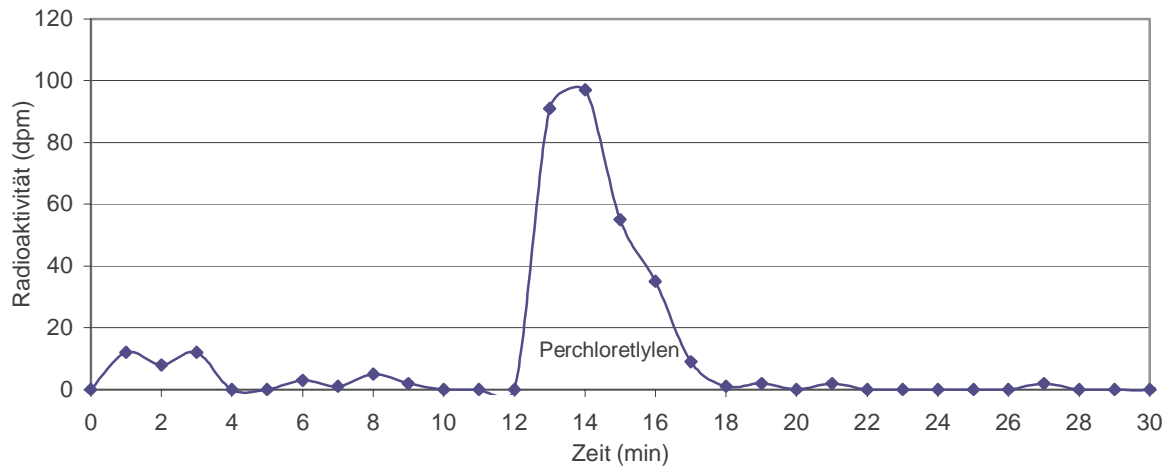


Abbildung 27 Mittlere auf die Kohlenstoffgehalte umgerechnete und auf den Säulenzulauf (S) normierte Konzentrationen von Tetrachlorethen und seinen Folgeprodukten im Wasser an den Probenahmestellen Port 1 bis 9. Linke: Lineare Darstellung, rechts: logarithmische Darstellung (Zugehörige Weglängen s. Abbildung 24).

### 3.2.2.2 Radiochemische Untersuchungen der Flüssigphase

Zunächst erfolgte eine Probenanreicherung in *Methanol im Vacuum und bei  $-50^{\circ}\text{C}$*  entsprechend Kap 2.2.1.3. Mit dieser Vorgehensweise sollten flüchtige Anteile der die Säule verlassenden flüssigen Phase des Versuches ES-SW-252-aktiv in Ethanol aufgefangen werden. Die anschließend durchgeführte Radio-HPLC dieser ethanolischen Lösung (Abbildung 28) ergab hauptsächlich  $^{14}\text{C}$ -Tetrachlorethen. Die anderen kleineren Peaks liegen im Bereich der Nachweisgrenze.



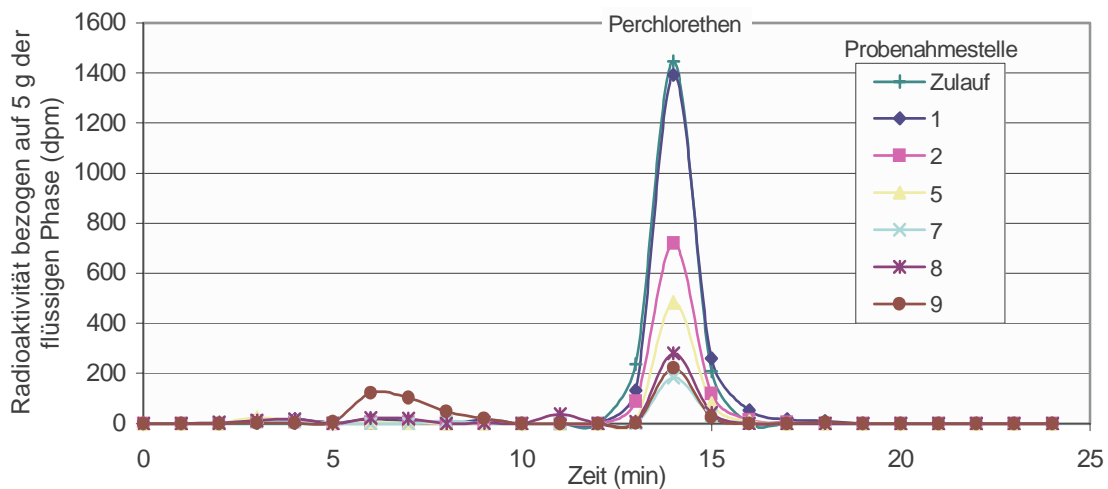
Säule: C18(ET-250), Eluent: 55% Acetonitril: 45% Wasser, Fließrate: 1 ml/min, UV: 212 nm

Abbildung 28 Verdampfbare Radioaktivität der die Säule verlassenden flüssigen Phase des Versuches ES-SW-252-aktiv in Ethanol aufgefangen

Dieser Messung konnte nur mit dem das System verlassenden Flüssigkeit und nicht mit der Flüssigkeit aus verschiedenen Säulenhöhen durchgeführt werden, da eine relativ große Probenmenge (100 ml) eingesetzt wurde. Außerdem konnte nur ein Bruchteil der Radioaktivität wieder gefunden werden. Da die wässrige Phase nach der Vacuumanreicherung frei von Radioaktivität war, muss sich der Großteil der Radioaktivität mit dem angelegten Unterdruck trotz der sehr niedrigen Temperatur verflüchtigt haben. Daher wurde diese Methode nicht weiter verfolgt.

Um die Ausbeute der aufgefangene Radioaktivität aus der flüssigen Phase zu erhöhen, wurde die *Probenanreicherung mit Hilfe einer 2D-HPLC* eingesetzt. Die flüssige Phase der verschiedenen Probenahmestellen der Säule ES-SW-252-aktiv wurden am Ende des Versuches nach dieser Methode untersucht. Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abbildung 29 dargestellt.

Beim Vergleich der Diagramme Abbildung 3 und Abbildung 29 ist zu beobachten, dass die Zulaufflüssigkeit nur Tetrachlorethen enthält. Die ca. 0,6 min Differenz der Retentionszeit der Tetrachlorethen-Peaks der Diagramme ist durch leicht unterschiedliche Eluentzusammensetzung zu erklären. Mit zunehmender Säulenhöhe (Richtung Probenahmestelle 9) nimmt die Konzentration dieses Stoffes ab.



Säulen: C18(ET-250) und LiChrocart-125, Eluent: 55% Acetonitril: 45% Wasser, Fließrate: 1 ml/min, UV: 212 nm

Abbildung 29 Radiochromatogramme der flüssigen Phase der verschiedenen Probenahmestellen des Versuches ES-SW-252-aktiv am Versuchsende

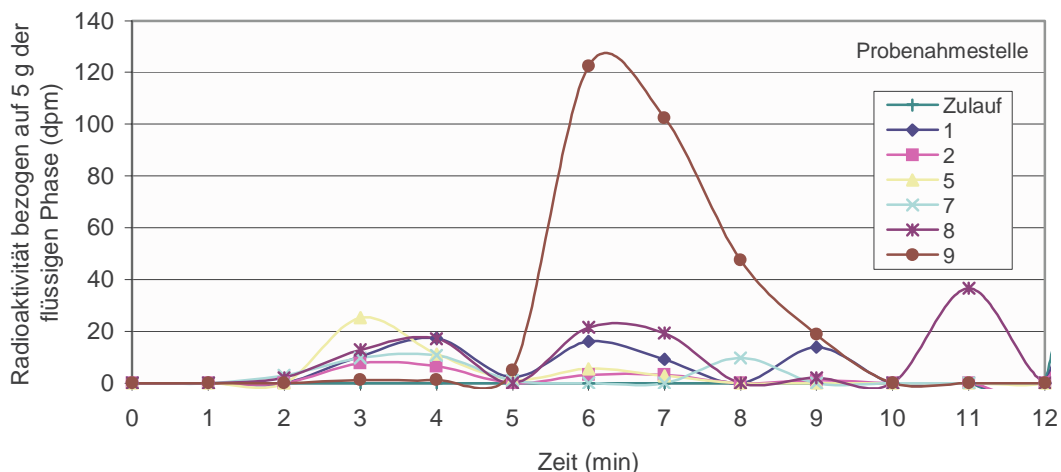


Abbildung 30 Vergrößerter Ausschnitt der ersten 12 min von Abbildung 29

Abbildung 30 stellt einen vergrößerten Ausschnitt der ersten 12 min der Abbildung 29 dar. Ein breiter Peak bei ca. 5-10 min zeigt sich, der deutlich im Chromatogramm der Probenahmestelle 9 zu sehen ist. Aufgrund der Breite des Peaks ist eine genaue Zuordnung der möglichen Abbauprodukte nicht möglich, jedoch liegen die Retentionzeiten der mit der Gaschromatographie detektierten Haupt-Folgeprodukte Trichlorethen, cis-Dichlorethen und Ethan in diesem Bereich. Ein kleinerer Peak bei 2-5 min ist ebenfalls zu beobachten, der nach dem Vergleich mit den GC-Ergebnissen die Anwesenheit von Ethen in dieser Probe zeigt, da die Retentionszeit derjenigen von

Ethen entspricht. Es muss aber darauf hingewiesen werden, dass die gemessenen Radioaktivitäten für die Fraktionen, die diesen Peak bilden, im Bereich der Nachweisgrenze liegen. Dies gilt auch für alle anderen kleineren Signale, die in diesem Chromatogramm zu sehen sind.

### 3.3 Tetrachlorethen und seine Folgeprodukte im Gas

#### 3.3.1 Kohlenstoffeintrag in die Gasphase

##### *Gasproduktion*

Beim Kurzzeitversuch, ES-DW-25-aktiv fand sich bei Versuchsbeginn eine Gasbildungsrate um 120 ml/Tag, die dann auf etwa 85 ml/Tag absank und während der letzten 10 Tage um 105 ml/Tag betrug (Abbildung 31). Beim Langzeitversuch, ES-SW-252-aktiv nahm die Gasbildungsrate von anfänglich 80 ml/Tag innerhalb der ersten 18 Tage auf etwa 140 ml/Tag zu und verblieb auf diesem Niveau bis zum 150. Tag. Anschließend nahm sie bis zum Versuchsende, am 252. Tag, kontinuierlich bis auf 110 ml/Tag ab (Abbildung 32). Eine Knallgasprobe signalisierte das Vorhandensein von Wasserstoff als Reaktionsprodukt des Eisens mit Wasser.

##### *Freisetzung von Radioaktivität in die Gasphase*

Aus dem Gasraum am Kopf der Säule konnten analog zur Entnahme der flüssigen Proben gasförmige Proben entnommen und deren Radioaktivität durch Verbrennung bestimmt werden. Die Ergebnisse finden sich ebenfalls in Abbildung 31 und Abbildung 32.

Beim Kurzzeitversuch, ES-DW-25-aktiv fand mit Versuchsbeginn bis zum 15. Versuchstag eine kontinuierlich zunehmende Freisetzung von Radioaktivität in die Gasphase statt. Am 15. Tag fand sich als Maximalwert 50 % der Zulauf-Radioaktivität in der Gasphase wieder. Anschließend traten um 40 % der zugeführten, aus dem <sup>14</sup>C-Tetrachlorethen stammenden Radioaktivität in der Gasphase auf.

Beim Langzeitversuch, ES-SW-252-aktiv, zeigten sich grundsätzlich gleiche Tendenzen. Anfänglich nimmt die Radioaktivitätsfreisetzung kontinuierlich zu, ein Spitzenwert mit über 60 % der auf den Zulauf bezogenen Radioaktivität findet sich allerdings erst nach 100 Tagen. Ab 130 Tagen liegen die Anteile gleichbleibend bis zum Versuchsende um 45 bis 50%.

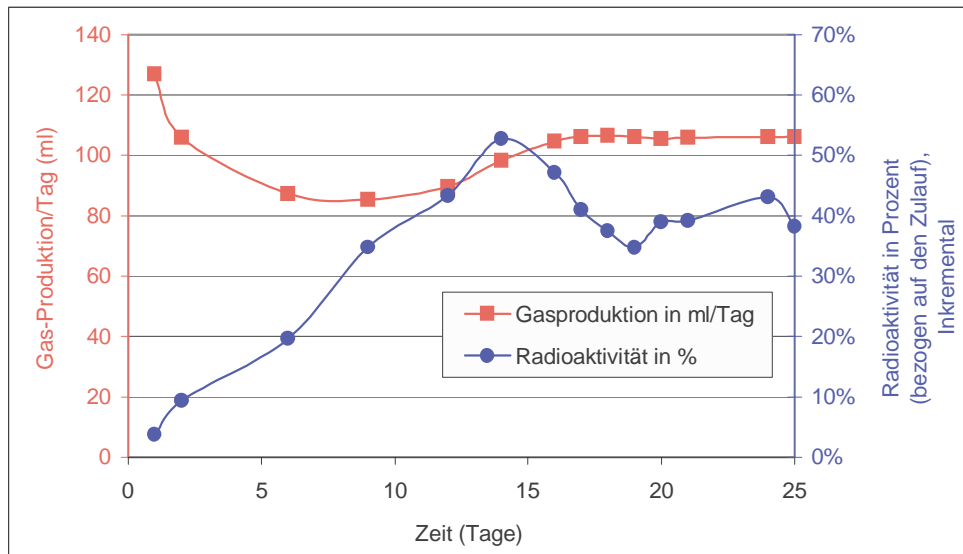


Abbildung 31 Kurzzeitversuch *ES-DW-25-aktiv*: Gasproduktion in ml/Tag und auf den Säulenzulauf bezogener Anteil des in die Gasphase freigesetzten  $^{14}\text{C}$ -Kohlenstoffes, in Abhängigkeit von der Versuchszeit.

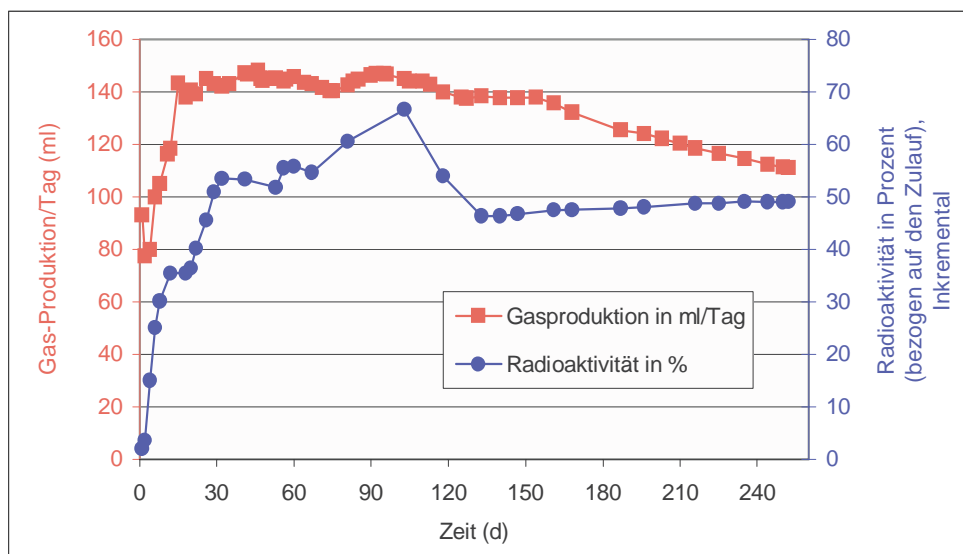


Abbildung 32 Langzeitversuch *ES-SW-252-aktiv*: Gasproduktion in ml/Tag und auf den Säulenzulauf bezogener Anteil des in die Gasphase freigesetzten  $^{14}\text{C}$ -Kohlenstoffes, in Abhängigkeit von der Versuchszeit

### 3.3.2 Einzelstoffe in der Gasphase

#### 3.3.2.1 Gaschromatographische Analysen der Gasphase

Das Gas aus dem Versuch ES-SW-252-inaktiv wurde insgesamt 4 mal gaschromatographisch analysiert. Die Konzentrationen liegen weit auseinander und lassen keine bilanzierenden Aussagen zu. Allerdings sind die relativen Anteile der gefundenen Substanzen sehr gut reproduzierbar. Setzt man die Summe der Substanzen zu 100 %, so ergeben sich die in Abbildung 33 dargestellten relativen Stoffanteile als sog. Stoffprofile.

Nachgewiesen wurden im Gas – in der Reihenfolge ihres prozentualen Anteils - Ethan, Ethen, Tetrachlorethen, Methan, Propan, Propen, i-Buten, n-Buten, Trichlorethen und in Spuren cis-Dichlorethen.

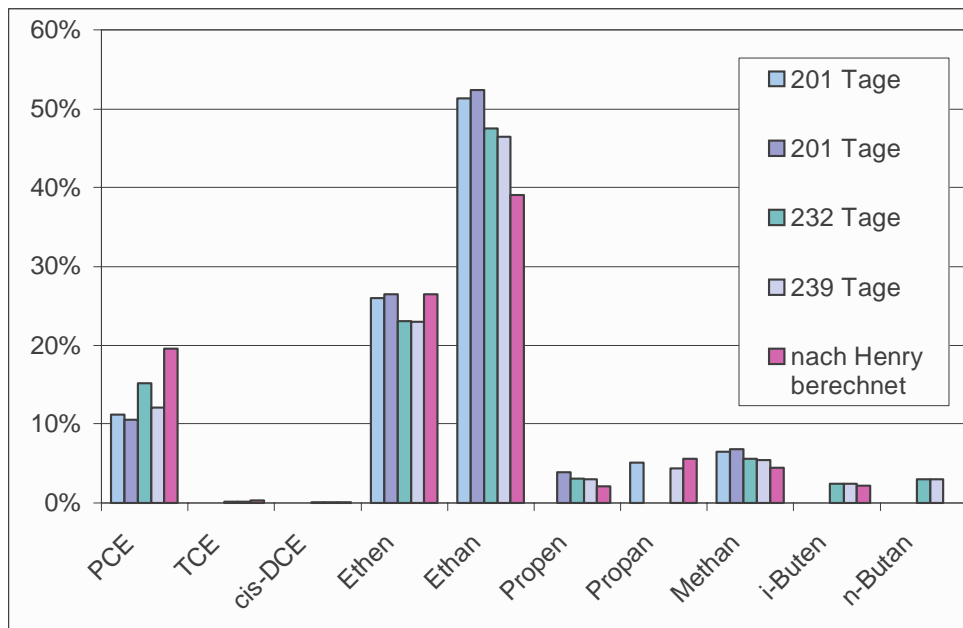


Abbildung 33 Stoffprofile aus den gaschromatographischen Analysen des Gases

Tabelle 5 Aus der prozentualen Stoffverteilung im Wasser mit Hilfe der Henry-Koeffizienten berechnete prozentuale Stoffverteilung in der Gasphase

Substanz	Substanzprofil Wasser, in %	Henry-Koeffizient nach [15]	Substanzprofil Gasphase, in %
Tetrachlorethen	80	0,74	19
Trichlorethen	2,6	0,41	0,3
cis-Dichlorethen	0,68	0,17	0,0
Ethen	8,4	9,5	26
Ethan	5,7	21	39
Propen	0,75	8,2	2,0
Propan	0,57	29	5,5
Methan	0,48	27	4,4
iso-Buten	0,45	15	2,2

Aus der bekannten Stoffverteilung im Wasser (s. Kap. 3.2.2.1) lässt sich mit Hilfe der Gas/Wasser-Verteilungskoeffizienten, der sog. Henry-Koeffizienten, die theoretische Schadstoffverteilung im Gas berechnen. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 5 sowie in der Abbildung 33. Die Abbildung zeigt eine sehr weitgehende Übereinstimmung der gemessenen Schadstoffprofile mit den nach Henry berechneten Werten. Tetrachlorethen und vor allem seine leicht flüchtigen Reaktionsprodukte setzen sich entsprechend den Henry-Koeffizienten aus dem Wasser in das Gas ins Gleichgewicht und werden zum großen Teil mit dem Gas aus dem System herausgetragen.

### 3.3.2.2 Radiochemische Untersuchungen der Gasphase

Um weitergehende Informationen über das in der Säule entstandene Gas zu erhalten, wurden Extraktionsversuche während der Laufzeit des Versuches ES-DW-25-aktiv durchgeführt. Dabei wurden 1 ml des Extraktionsmittels in eine 10 ml Einzelspritze überführt und mit 9 ml Gas aus dem Kopf der Säule eine Minute lang geschüttelt. Das Extraktionsmittel quantitativ in ein Vial mit Scintillations-Cocktail überführt und  $\beta$ -scintillometrisch vermessen. Als Extraktionsmittel kamen n-Heptan, einmolare Natronlauge und einmolare Salzsäure zum Einsatz. Außerdem wurden 9 ml des Gases mit einer Kanüle in 4 ml Scintillations-Cocktail gepert. Abbildung 34 zeigt den prozentualen Anteil der extrahierten Radioaktivität, bezogen auf die Gesamtaktivität, als Funktion des Versuchstages für die verschiedenen Extraktionsmittel. Die Gesamtaktivität wurde durch Probenverbrennung bestimmt.

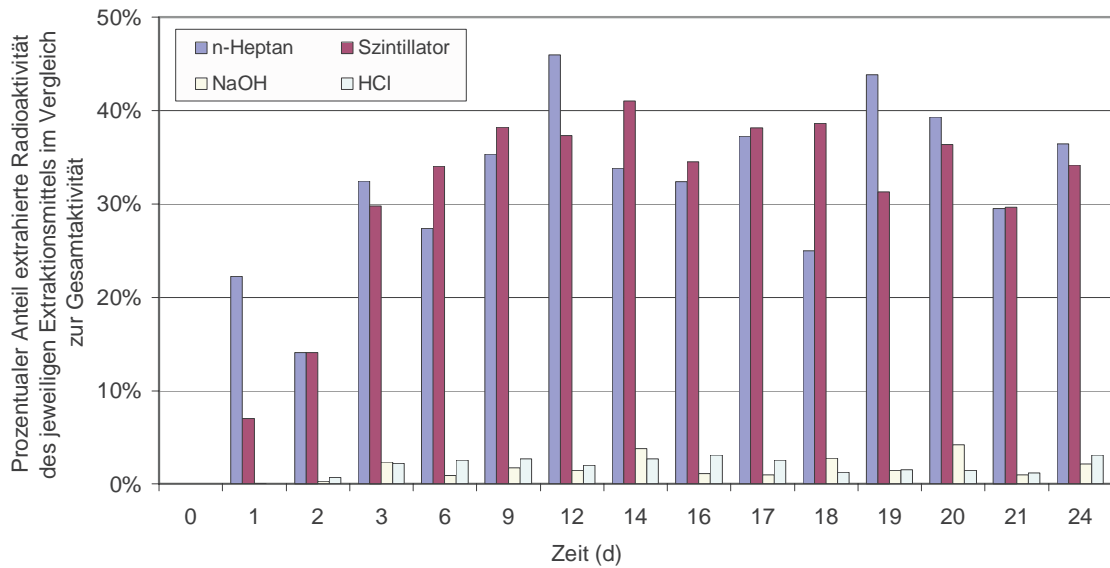


Abbildung 34 Extraktionsversuche mit dem in der Säule ES-DW-25-aktiv entstehenden Gas

Im Vergleich der drei Extraktionsmittel löst sich in n-Heptan der größte Teil der Radioaktivität, während in Natronlauge und Salzsäure geringe und jeweils ähnliche Mengen gelöst werden (Abbildung 34). Beide zeigen wahrscheinlich nur einen wasserlöslichen Gesamtanteil an. Die niedrigen Werte für die Natronlauge schließen die Anwesenheit von größeren Mengen  $^{14}\text{C}$ -Kohlendioxids aus, da sich dieses in ihr gelöst hätte.

Danach erfolgte die Extraktion des Gases mit verschiedenen Lösungsmitteln, die sich in der Polarität unterscheiden, um die Ausbeute der Extraktion zu erhöhen (Tabelle 6). Das Gas wurde mit Acetonitril, Ethanol, Tetrahydrofuran (THF) und n-Heptan ausgeschüttelt. Die Radioaktivität wird in den Extraktionsmitteln unterschiedlicher Polarität ähnlich gut gelöst, am meisten konnte auch hier mit n-Heptan herausextrahiert werden.

Tabelle 6 Wiederfindung der  $^{14}\text{C}$ -Radioaktivität im Gas beim Ausschütteln mit verschiedenen Lösemitteln (Gas/Lösemittel-Verhältnis 4:1)

	Acetonitril	Ethanol	Tetrahydrofuran	n-Heptan
1. Versuch	55	62	67	77
2. Versuch	56	62	68	79
Mittel	56	62	67	78

Um zu überprüfen, ob die gesamten im Gas vorhandenen, radioaktiven Verbindungen extrahiert werden können, wurde das selbe Gas mehrfach mit frischem Extraktionsmittel extrahiert. Für die Anwendung in der HPLC-Analytik wurde Tetrahydrofuran und Ethanol eingesetzt (Heptan, welches den höchsten Extraktionserfolg brachte, war für die hier vorgesehene HPLC-Analytik weniger geeignet). Durch abschließende Verbrennung nach dem zehnten Extraktionsschritt konnte die Restradioaktivität im Gas für die Bilanzierung ermittelt werden.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Abbildung 35 dargestellt. Bei der als 11. Schritt sich anschließenden Verbrennung des Gases wurde weniger als 1 % der im Gas ursprünglich enthaltenen Radioaktivität gefunden. Die Extraktionen mit anschließender Verbrennung zeigen, dass die Radioaktivität der Gasphase erschöpfend mit beiden Extraktionsmitteln extrahiert werden kann, und bei jedem Extraktionsschritt die radioaktiven Verbindungen anteilig im Extraktionsmittel gelöst werden.

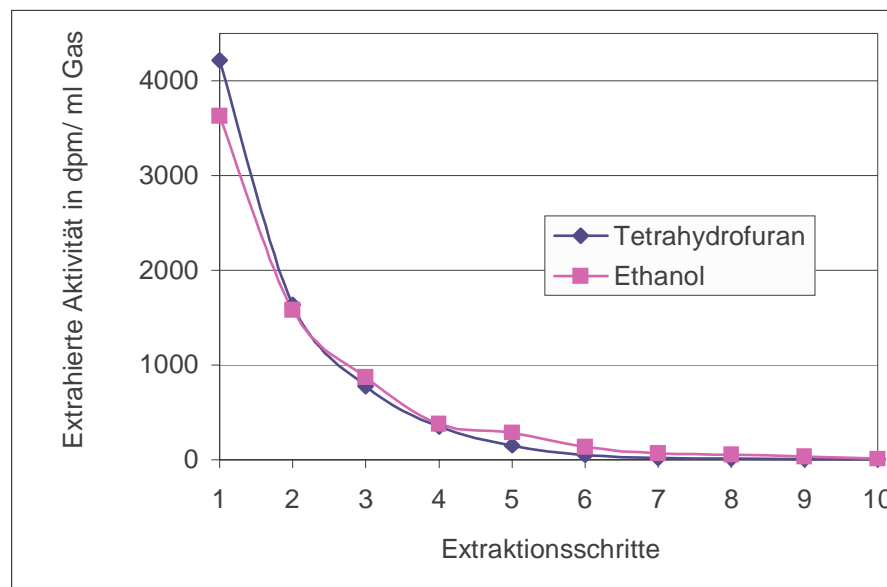
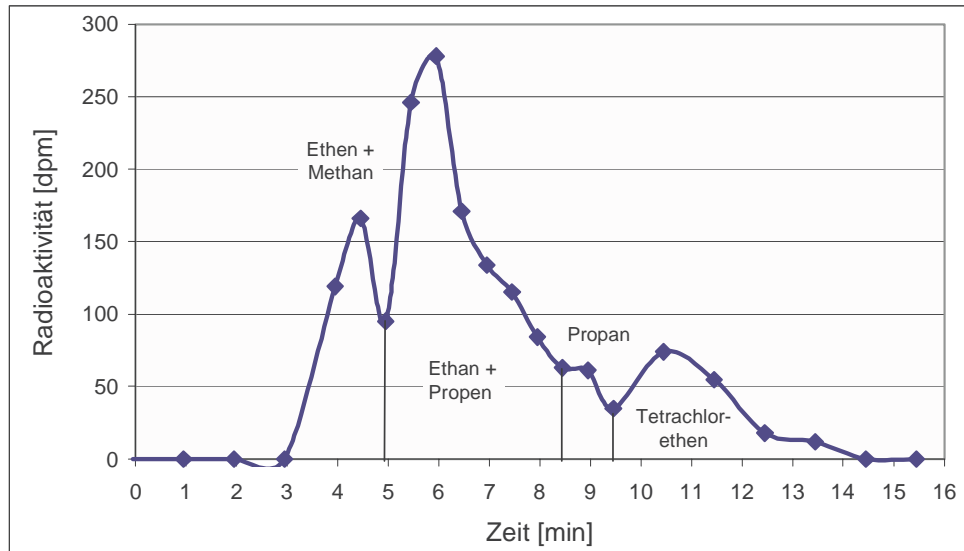


Abbildung 35 Erschöpfendes Ausschütteln des Gases vom Versuch ES-DW-25-aktiv mit Tetrahydrofuran und Ethanol

Für die Radio-HPLC erwies sich bei verschiedenen Vorversuchen Diethylether am geeignetsten, um die früh eluierenden Ethen- und Methanpeaks von den Lösemittelpeaks zu trennen. Wie bei der Analytik der flüssigen Phase ist auch hier der Einsatz von gekühltem Extraktionsmittel zur Erhöhung der Radioaktivitätskonzentration notwendig. Das im Gasabscheider gesammelte Gas wurde in Diethylether bei  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$

eingeleitet. Anschließend erfolgte die Analyse des Extraktes mit Radio-HPLC. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abbildung 36 dargestellt.



Säule: C18 (ET-250), Eluent: 55% Acetonitril: 45% Wasser, Fließrate: 1 ml/min, UV: 212 nm

Abbildung 36 Radiochromatogramm des Gases aus der Fe-Säule ES-SW-252-aktiv

Die Peaks in Abbildung 36 bei ca. 4 und 11 min können Ethen und/oder Methan und Tetrachlorethen zugeordnet werden. Die Differenz der Retentionszeit der Tetrachlorethen-Peaks der Abbildung 3 und Abbildung 36 ist durch unterschiedliche HPLC-Geräte und Variationen in der Eluentzusammensetzung zu erklären; die Kalibrierung und Zuordnung zum Tetrachlorethen- und Ethen-Peak erfolgte jeweils mit Hilfe von Standardlösungen der chlorierten Ethene. Wie im Kapitel 2.2.1.3 beschrieben, koeluierten unter den eingesetzten Trennbedingungen Ethen und Methan, Ethan und Propan sowie n-Propan und Trichlorethen. Da die beiden Versuche ES-SW-252-aktiv und ES-SW-252-inaktiv sich nur im Einsatz von radioaktiv markiertem und nicht radioaktiv markiertem Schadstoff unterscheiden, ist davon auszugehen, dass die Gasphasen der beiden Versuche im gleichen Zeitraum eine gleiche Zusammensetzung haben. Der Hauptpeak bei etwa 6,5 Minuten wird dem bei der gaschromatographischen Bestimmung als Hauptkomponente identifizierten Ethan, zusammen mit der Minderkomponente Propen zugeordnet. Der kleine Peak bei 9 Minuten ist wahrscheinlich Propan, das hier koeluiierende Trichlorethen wurde gaschromatographisch nur in geringen Spuren gefunden.

Vor dem Ethen- bzw. Methanpeak wird keine Radioaktivität eluiert. Insbesondere enthält der Lösemittelpeak nach etwa 1 bis 3 Minuten keinerlei Radioaktivität. Es treten also keine polareren Reaktionsprodukte auf. Zum anderen tritt auch keine Aktivität *nach* dem Tetrachlorethenpeak auf, es existieren also auch keine unpolareren, später eluierende Reaktionsprodukte in der Gasphase.

### 3.4 An der Eisen-Festphase fixierter, tetrachlorethenbürtiger Kohlenstoff

#### 3.4.1 Kohlenstofffestlegung an der Festphase

Nach Beendigung der Versuche wurden Proben des Eisenschwamms aus den verschiedenen Bereichen der Säulen entnommen und analysiert. Beim 25tägigen Versuch, ES-DW-25-aktiv, wurde das Säulenmaterial in 5 Schichten entnommen (Proben 1,3,5,7,9), Probe 1 repräsentierte das Material im Bereich des Probenahmeports 1, Probe 3 des Ports 3 usw. Beim Versuch ES-SW-252 wurde das Reaktormaterial in 9 Teilproben aufgeteilt, jedem Probenbereich entspricht ein Probenahmeport.

Von jeder Bereichsprobe wurden 3 Teilproben entnommen und deren Radioaktivität ohne vorhergehende Trocknung mit Hilfe der Verbrennung bestimmt. Weiterhin wurde die Feuchte bestimmt, so dass mit dem anhaftenden Wasser verschleppte Radioaktivität bei Kenntnis der entsprechenden Wasserkonzentrationen in Abzug gebracht werden konnte.

Insgesamt wurden beim Kurzzeitversuch ES-DW-25-aktiv etwa 33 % zu mit dem Tetrachlorethen insgesamt zugeflossenen Aktivität als feststoffgebundener Anteil wieder gefunden. Beim Langzeitversuch, ES-SW-252-aktiv, sind es prozentual berechnet nur etwa die Hälfte, nämlich 15 %. Bei den Absolutgehalten ist es umgekehrt, die Kohlenstoffkonzentrationen beim Langzeitversuch liegen etwa um das 4-fache höher als beim Kurzzeitversuch.

Die einzelnen Ergebnisse finden sich in Abbildung 37. Aus der gemessenen Radioaktivität wurden hier bei bekannter spezifischer Aktivität die feststoffgebundenen Anteile als Masse tetrachlorethenbürtigen Kohlenstoffs berechnet. Wie in Abbildung 37 zu erkennen ist, ist der feststoffgebundene Kohlenstoffanteil der aus dem unteren Bereich der Versuchssäule entnommenen Eisenschwammproben bei beiden Versuchen deutlich am höchsten. Die spezifische Radioaktivität des Feststoffeisens nimmt mit zunehmender Säulenhöhe und in Richtung der Fließstrecke ab. Nimmt man an, dass die Fixierung der Radioaktivität hauptsächlich auf einem rein physikalischen

Sorptionsvorgang beruht, so sollte sich mit laufender Versuchslaufzeit eine zunehmende Belegung der Sorptionsplätze des Eisenschwamms einstellen. Bei Zugrundelegen einer Langmuir- bzw. Freundlich-Sorptionsisotherme wäre zu erwarten, dass die vorhandenen Sorptionsplätze sukzessive belegt werden und sich im Laufe der Zeit eine zunehmend gleichmäßigere Sorption der Radioaktivität auf der Fließstrecke der Säule einstellt. Ein solcher Sättigungszustand hat sich während der beiden Versuche jedoch nicht eingestellt.

Die gelöste Konzentration war am Beginn der Fließstrecke stets höher als am Ende, und die feststoffgebundenen Konzentrationen folgen dieser Tendenz. Dies kann durchaus auf eine Sorption hinweisen. Zu beachten ist allerdings, dass sich die Wasserkonzentrationen in beiden Versuchen nicht wesentlich unterscheiden, dennoch kommt es beim Langzeitversuch in allen Säulenbereichen zu einer weitergehenden Akkumulation. Ursache könnten dafür lang anhaltende, mehrstufige Prozesse sein, z.B. könnte es sich um eine Anreicherung infolge von Intrapartikeldiffusion oder zeitabhängige Ausbildung weitergehender chemischer Bindungen handeln.

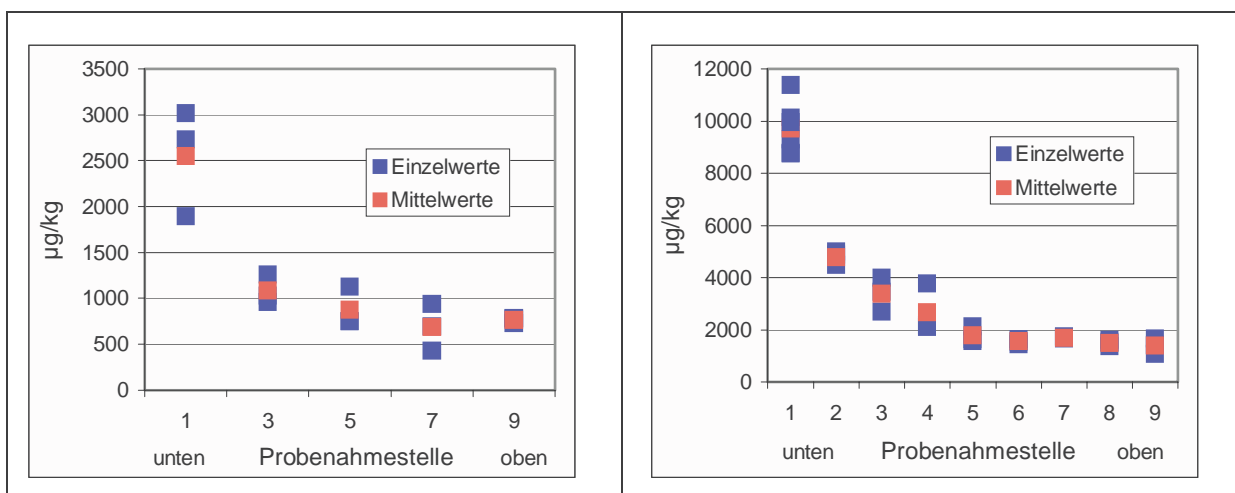


Abbildung 37 Am Eisen gebundener aus dem zugegebenen Tetrachlorethen stammender Kohlenstoff, in  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , von Material aus verschiedenen Säulenhöhen. Links : ES-DW-25-aktiv; rechts: Es-SW-252-aktiv.

### 3.4.2 Versuche zur Extraktion der Radioaktivität aus dem Eisenschwamm mit verschiedenen Lösungsmitteln

Zur näheren Untersuchung der Bindungsformen der an der Eisen-Festphase fixierten Radioaktivität, wurden nach Beendigung der Säulenversuche Extraktionsversuche mit verschiedenen Lösungsmitteln, saure Aufschlüsse und ein Auflösen des Eisenschwamms durchgeführt (Abbildung 38). Weiterhin wurde die feststoffgebundene Radioaktivität auf ihre Flüchtigkeit und thermische Stabilität untersucht.

Das Eisen von den beiden Versuchen ES-DW-25-aktiv und ES-SW-252-aktiv wurde vor und nach der Trocknung mit verschiedenen Lösungsmittel extrahiert.

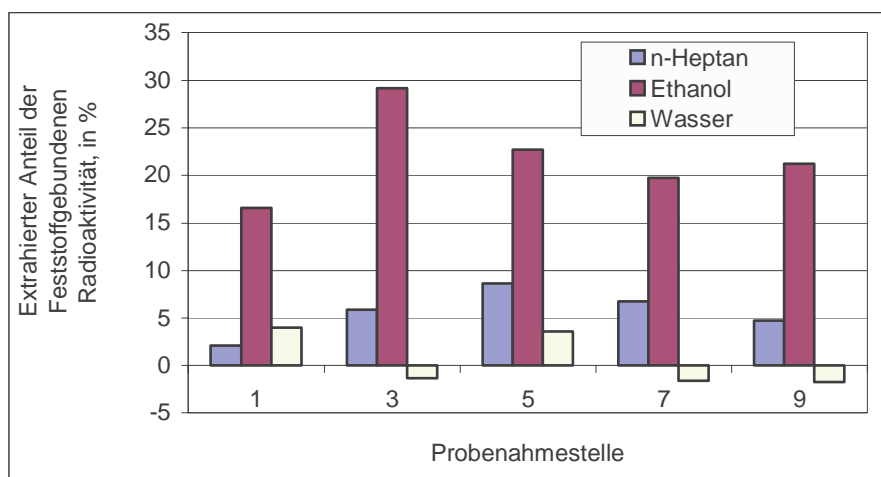


Abbildung 38 Extrahierter Anteil der feststoffgebundenen Radioaktivität, in % der durch Verbrennung bestimmten Gesamtkonzentration

#### Vor der Trocknung:

Das feuchte Eisen aus den oben in Kapitel 3.4.1 beschriebenen Probenbereichen der Säule, Proben 1, 3, 5, 7 und 9 aus dem Versuch SW-DW-25-aktiv, wurde mit einem unpolaren Extraktionsmittel, n-Heptan, einem polaren Extraktionsmittel, Ethanol, und zusätzlich mit Wasser entsprechend Kap. 2.4.4 mit Hilfe von Ultraschall extrahiert. Mit Ethanol wurde ein Höchstanteil bis ca. 30 % der Radioaktivität aus Eisen extrahiert. Versuche zur Identifizierung dieser Fraktion mittels Radio-HPLC sind fehlgeschlagen, da die (Radioaktivitäts-)Konzentration in dem Extrakt sehr gering war. Mit n-Heptan ließen sich nur um 5 % der feststoffgebundenen Radioaktivität extrahieren. Durch Ultraschallextraktion des Eisens mit Wasser ließen sich keine signifikanten Anteile gewinnen, die Werte streuten um 0 Prozent; (durch die rechnerische Berücksichtigung und den Abzug der mit der Restfeuchte verschleppten Radioaktivität können z.T. rein rechnerisch auch negative Werte auftreten).

#### Nach der Trocknung:

Nachdem die flüchtige Anteile bei 105 °C aus dem Eisen ausgetrieben waren, wurden Proben vom Kurzzeitversuch ES-DW-25-aktiv (2 Proben) und dem Langzeitversuch ES-SW-252-aktiv (3 Proben), jeweils aus dem Anstrombereich bei Port 1, wie unter Kap. 2.4.4 beschrieben mit folgenden Lösungsmitteln, abnehmend an Polarität, sequentiell extrahiert: Ethanol, Acetonitril, Aceton, Ethylacetat, Tetrahydrofuran, n-Heptan, Cyklohexan und abschließend Toluol. Außerdem wurde das Eisen einer 24-stündigen Soxhlet-Extraktion mit 1,2,4-Trichlorbenzol und Tetrahydrofuran unterzogen. Darüber hinaus wurden Eisenproben zur Überprüfung der Bindung der <sup>14</sup>C-Radioaktivität an mit Base freisetzbaren Stoffen, wie z.B. Huminstoffe, mit NaOH extrahiert.

Es wurde in keinem Lösungsmittel signifikante Radioaktivität festgestellt (die maximale Extraktionsausbeute betrug 0,03 % für Ethylacetat). Die Verbrennung eines Teils der Eisenschwammprobe nach der Extraktion bestätigte, dass die nicht flüchtige, an der Festphase gebundene, Radioaktivität unter diesen Bedingungen nicht extrahierbar und auch nach der Extraktion noch im Eisen vorhanden war.

Obwohl eine intensive Braunfärbung des Extraktes auf Huminstoffe hinwies, konnte keine Radioaktivität in den NaOH-Extrakten festgestellt werden.

### 3.4.3 Flüchtigkeit der am Eisenschwamm gebundenen Radioaktivität

Um die Flüchtigkeit der am Eisenschwamm festgelegten Radioaktivität zu untersuchen, wurden die Proben aus beiden Versuchen, ES-DM-25-aktiv und ES-SW-252-aktiv und aus den oben genannten Probenbereichen 1, 3, 5, 7, 9 der Säule bis zur Gewichtskonstanz bei 105°C getrocknet und anschließend die verbleibende Radioaktivität durch Verbrennung der Proben bestimmt (Doppelbestimmungen oder Dreifachbestimmungen). Als Vergleichsproben wurde die Radioaktivität von feuchten, nicht getrockneten Proben vermessen. Die Quantifizierung der flüchtigen und nicht flüchtigen Anteile der an der Festphase gebundenen Radioaktivität beider Säulen ist in Abbildung 39 zusammengefasst.

Wie in Abbildung 39 zu sehen, nahm beim Versuch ES-DW-25-aktiv der Anteil an nicht flüchtiger Radioaktivität mit zunehmender Fließstrecke von Probenahmestelle 1 bis zum Säulenkopf, Probenahmestelle 9 von fast 50 % auf etwa die Hälfte, 26 %, ab. Bei dem Langzeitversuch (ES-SW-252-aktiv) war der nicht flüchtige Anteil mit

rund 75 % wesentlich höher und es ließ sich keine Abhängigkeit von der Fließstrecke feststellen.

Aussagen über die Kinetik der Freisetzung von Radioaktivität ergab die unterschiedlich lange Trocknung von radioaktivem Eisenschwamm des Anstrombereiches beider Säulen (Dreifachmessungen). Wie Abbildung 40 zeigt, erfolgt nach den ersten 24 Stunden auch bei Trocknungsdauern von bis zu 168 Stunden bei 105°C keine erkennbare weitere Freisetzung von Radioaktivität.

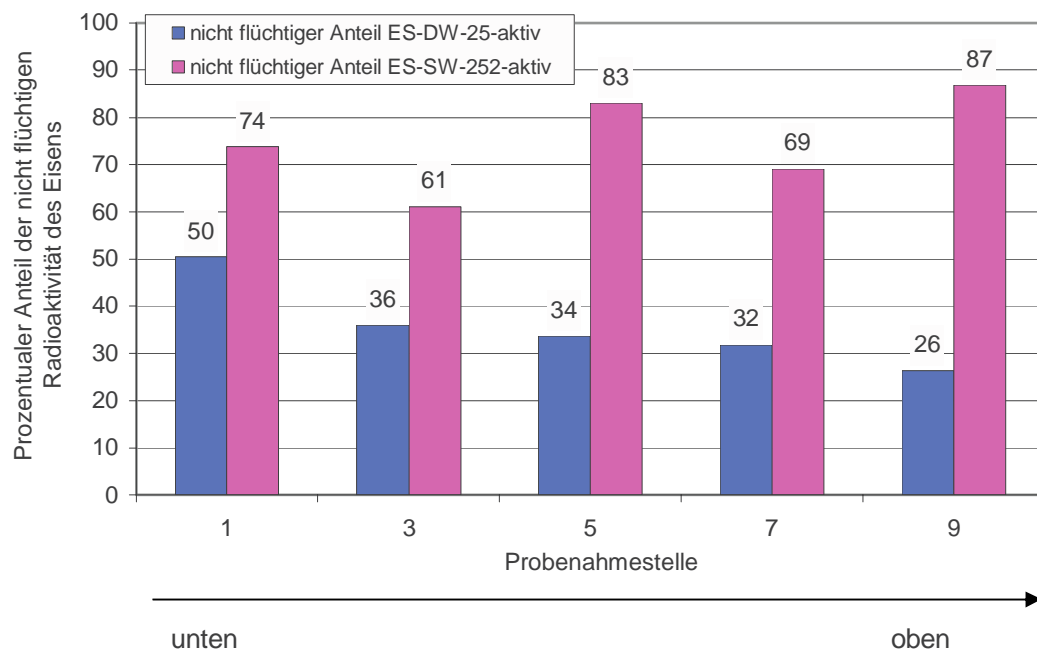


Abbildung 39 Nicht flüchtige Anteile der am Eisen fixierten Radioaktivität

Es liegt die Vermutung nahe, dass die durch Trocknung freisetzbare Radioaktivität von in Porenwasser des Eisenschwamms gelösten, und von am Eisenschwamm adsorbierten radiomarkierten Substanzen ausgeht. Nachdem festgestellt wurde, dass ein Teil der an Eisenschwamm festgelegten Radioaktivität flüchtig ist, wurden bei weitergehenden Untersuchungen die zu untersuchenden Eisenfeststoffproben zunächst bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz, aber mindestens 24 Stunden, getrocknet. So konnten nähere Informationen über die an Eisen fixierte, *nicht flüchtige* Radioaktivität erbracht werden.

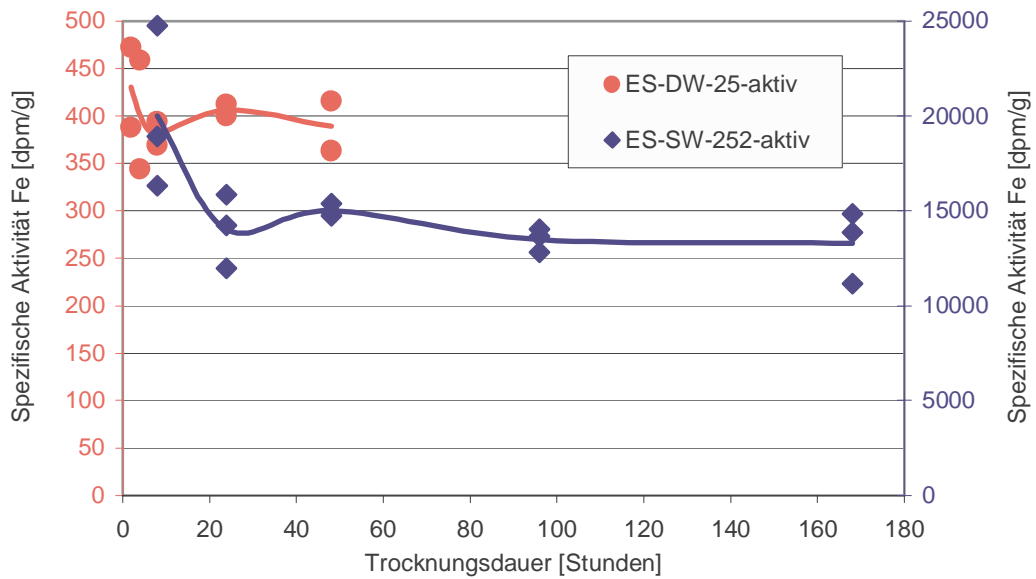


Abbildung 40 Residuale Radioaktivität nach Langzeitdrying des Eisenschwamms von Probenahmestelle 1 (105 °C). Linke Skala: ES-SW-252-aktiv; rechte Skala: ES-DW-25-aktiv.

Aus den Extraktionen und den Verflüchtigungsversuchen lässt sich folgende Zwischenbilanz ziehen:

- Die gesamte nicht flüchtige Radioaktivität ist gleichzeitig auch nicht extrahierbar. Dieser Anteil macht beim Kurzzeitversuch ca 40%, beim Langzeitversuch ca. 75 % aus.
- Daneben gibt es einen Restanteil, der flüchtig ist (Kurzzeitversuch ca. 60%, Langzeitversuch ca. 25 %).
- Der flüchtige Anteil konnte im Kurzzeitversuch differenziert werden: je rund die Hälfte davon ist mit Ethanol extrahierbar oder nicht extrahierbar.

#### 3.4.4 Aufschluss und Auflösung des Eisens mit Säure

Um zu überprüfen, ob die Abbauprodukte der LCKW als Karbonat (oder möglicherweise auch als eine andere schwach saure Verbindung wie z.B. Acetat) an die Eisenfeststoffphase gebunden sind, wurde diese mit kalter Phosphorsäure entsprechend Kap. 2.4.4 aufgeschlossen.

Abbildung 41 stellt die Ergebnisse eines solchen Aufschlusses des Eisenschwamms aus dem 25tägigen Versuch (ES-DW-25-aktiv) dar. Bearbeitet wurden je 4 Proben aus den Probenbereichen 1 und 9 sowie 2 Proben aus dem Probenbereich 5. Es wurden 4 - 10% der im Eisenschwamm fixierten Radioaktivität mit der Säure freigesetzt und im  $\text{CO}_2$ -Sorptionmittel aufgefangen. Dabei nimmt der säureflüchtige Anteil von 4% bei Port 1 bis auf 10 % beim Material bei Port 9 zu.

Die Verlängerung der Aufschlusszeiten bewirkte einen geringeren Anteil an freigesetzter Radioaktivität, was durch teilweises Austreiben von flüchtigen, radioaktiven Verbindungen (aber nicht von  $\text{CO}_2$ ) aus dem  $\text{CO}_2$ -Sorptionmittel erklärt werden kann. Eine Extraktion mit heißer Phosphorsäure und mit Salzsäure führte zum gleichen Ergebnis.

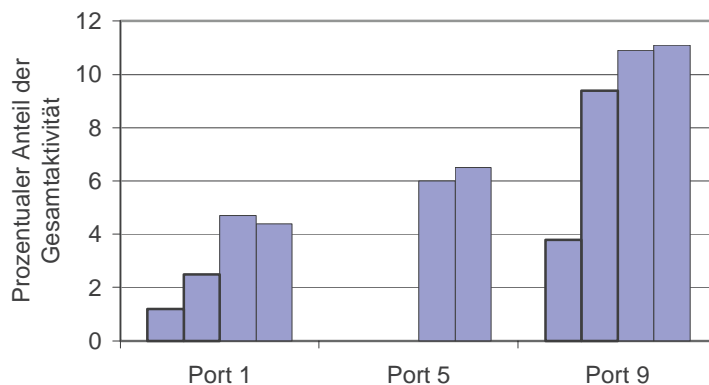


Abbildung 41 Anteil der mit Phosphorsäure aufschließbaren Radioaktivität an der gesamten festgelegten Radioaktivität (Versuch ES-DW-25-aktiv).

Um zu überprüfen, ob die Freisetzung der gebundenen Radioaktivität durch die Struktur des Eisenschwamms behindert wird, wurde das Eisen in 32%iger Salzsäure vollständig aufgelöst. Die aus der Säure freigesetzten Gase wurden durch verschiedene Gefäße mit unterschiedlich polaren Lösungen geleitet und aufgefangen. In Abbildung 11 ist die schematische Darstellung der Versuchsanordnung zu sehen und der Versuchsaufbau beschrieben. Die Auflösungsversuche dauerten in der Regel 14 Tage pro Einzelprobe.

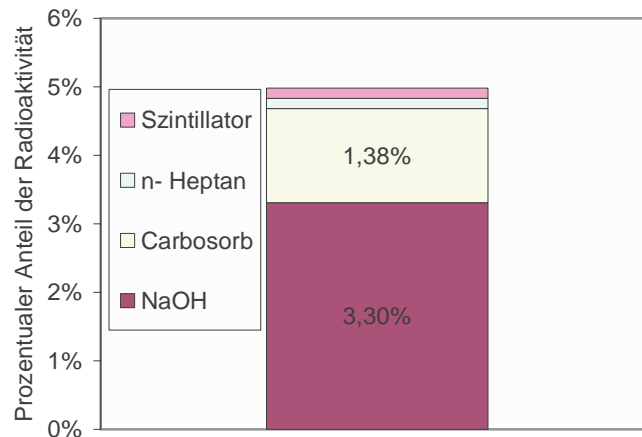


Abbildung 42 Anteile der durch Auflösung des Eisenschwamms freisetzbaren Radioaktivität (Probenahmestelle 1 der Säule ES-SW-25-aktiv).

Dieser Versuch wurde mit dem Eisenschwamm des Anstrombereiches (Probenahmestelle 1) der Säule ES-DW-25-aktiv ca. 1 Jahr nach der Beendigung des Versuches durchgeführt. Nach der 14-tägigen Behandlung des Eisenskonzentrierten mit der Salzsäure war die Lösung dunkelbraun und wenig trüb ohne erkennbaren Niederschlag.

Abbildung 42 zeigt, dass nur ein geringer Anteil (4,7 %) der am Eisen festgelegten, nicht flüchtigen Radioaktivität als  $\text{CO}_2$  gelöst und in NaOH und in Carbosorb aufgefangen worden ist. Nur 0,3 % werden in den organischen Lösemitteln aufgefangen. Der Rest der Radioaktivität ist zwar in der HCl-Lösung vorhanden gewesen, aber nicht in die Gasphase freigesetzt worden. Es zeigt sich, dass nach über einem Jahr Probenlagerung und bei veränderter Methode der gleiche Anteil gefunden wird, der schon bei dem Aufschluss mit Phosphorsäure erhalten wurde.

Der Versuch wurde ebenfalls mit dem Eisenschwamm von den Probenahmestellen 1 und 7 der Säule ES-SW-252-aktiv durchgeführt. Abbildung 44 zeigt die Ergebnisse des Auflösungsversuches. Neben den aus der Säure freigesetzten Radioaktivitätsanteilen wurde der Anteil, welcher nach der Auflösung des Eisenschwamms in der Salzsäure verblieb, dargestellt. Mit dem Material aus dem Bereich der Probenahmestelle 1 wurde dieser Versuch insgesamt 3 mal wiederholt. Bei der letzten Durchführung wurde im Unterschied zu den vorangegangenen die Reihenfolge und die Art der Sorptionsmittel geändert: Es folgten aufeinander Acetonitril, Szintillatorgel, und 2 mal das  $\text{CO}_2$ -Sorptionsmittel Carbosorb.

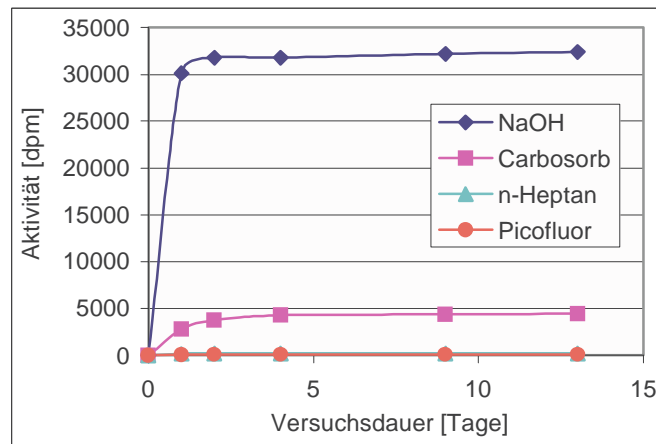


Abbildung 43 Freigesetzte Radioaktivität bei 14 tägiger Auflösung des Eisenschwamms (Probenahmestelle 1 der Säule ES-SW-252-aktiv) in konzentrierter Salzsäure in Abhängigkeit von der Versuchsdauer

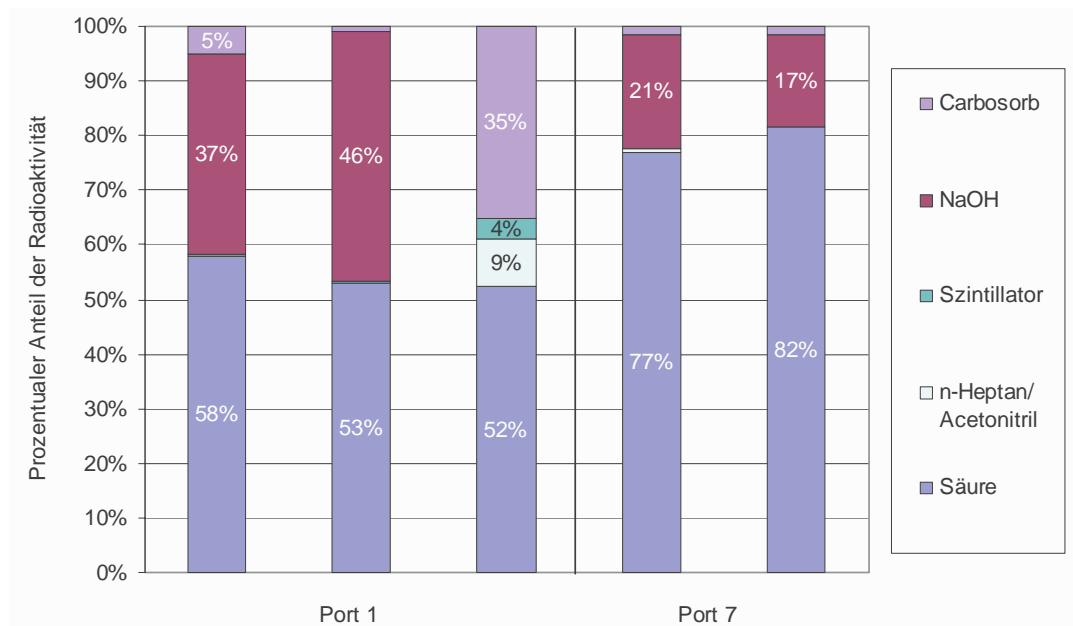


Abbildung 44 Prozentuale Anteile der nach je 14 tägiger Auflösung des Eisenschwamms aus der Säure freigesetzten und nicht freigesetzten Radioaktivität (Probenahmestellen 1 und 7 der Säule ES-SW-252-aktiv). Die in Salzsäure detektierte Radioaktivität wurde nicht in die Gasphase überführt, sondern als nicht flüchtiger Anteil in der Säure gelöst.

Es zeigte sich, dass bei allen drei Versuchen mit Material aus dem Anstrombereich, Probenbereich 1, unabhängig von der Anordnung der Sorptionsmittel knapp die Hälfte der am Eisenschwamm gebundenen Radioaktivität durch das Lösen in Säure freigesetzt und ausgetrieben wurde. Wie Abbildung 43 am Beispiel einer der drei Proben aus diesem Bereich zeigt, wird der größte Teil der mit Säure freisetzbaren Aktivität bereits nach 1 Tag im Carbosorb und der Natronlauge gefunden, danach nimmt die Aktivität nur noch wenig zu.

Die beiden 14-tägigen Auflösungsversuche mit dem Eisenschwamm aus einem abstromig gelegenen Bereich (Probenahmestelle 7) der Säule ES-SW-252-aktiv ergaben mit ca. 20 % einen deutlich kleineren Anteil mit Säure freisetzbarer und austreibbarer Radioaktivität, verglichen mit den drei Proben aus dem Anstrombereich der Säule mit etwa 40 %.

#### 3.4.5 Thermische Stabilität der am Eisen gebundenen Radioaktivität

Es wurden Versuche zur Freisetzung der am Eisen fixierten Radioaktivität bei erhöhten Temperaturen durchgeführt. Eingesetzt wurde Schwammeisen aus dem Anstrombereich (Probenahmestelle 1) der Säule ES-SW-252-aktiv. Die Versuche wurden im Temperaturbereich von 220 bis 900°C durchgeführt.

Fast 50 % der Radioaktivität wurde bereits bei einer Temperatur bis 220°C freigesetzt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abbildung 45 grafisch dargestellt. Obwohl die größte Fraktion der am Eisen gebundenen Radioaktivität bis 220°C freigesetzt wird, findet die Freisetzung der Radioaktivität über fast den gesamten Temperaturbereich (220 bis einschließlich 780 °C) statt. Daraus wurde gefolgert, dass die am Eisenschwamm gebundene Radioaktivität entweder aus verschiedenen Spezies bestand, oder die Radioaktivität aufgrund der Porenstruktur des Eisenschwamms sukzessiv freigesetzt wurde.

Nachdem festgestellt wurde, dass annähernd die Hälfte der Radioaktivität bereits bei 220°C freisetzen ließ, wurde das Eisen im Temperaturbereich zwischen 120 und 220°C ausführlicher untersucht. Auch hier wurden insgesamt etwa 45 % der an der Festphase fixierten Radioaktivität freigesetzt. Eine anschließende Bestimmung der Restradioaktivität des Eisens durch Probenverbrennung bestätigte dies.

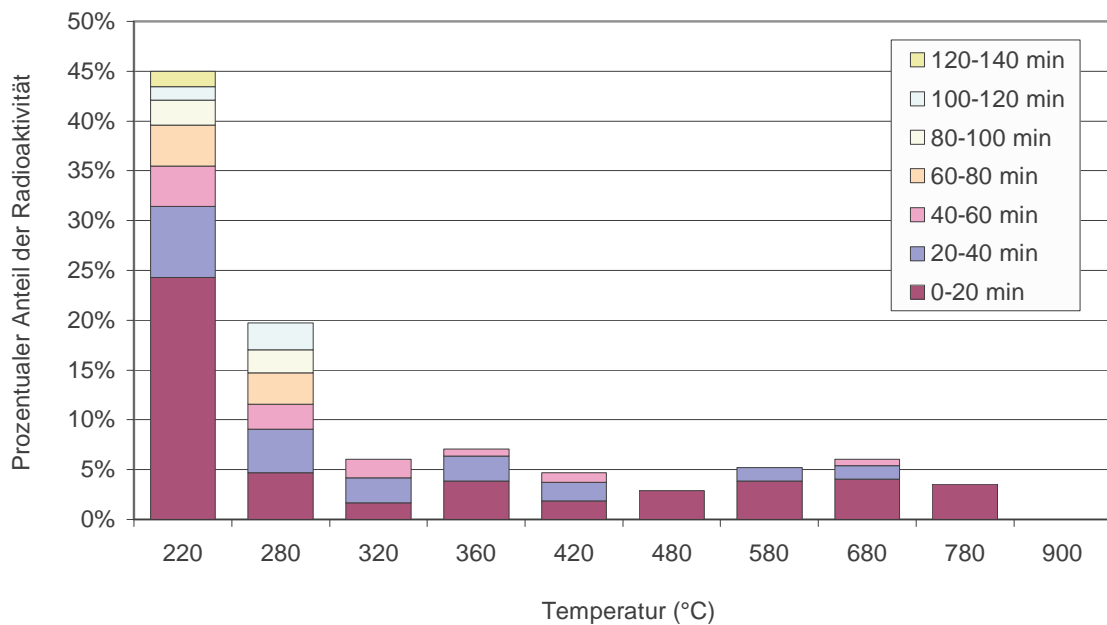


Abbildung 45 Untersuchungen zur thermischen Stabilität der am Eisen gebundenen Radioaktivität (ES-DW-25-aktiv, 220-900°C).

Um den Einfluss der Feststoffe auf die Freisetzung zu überprüfen wurde ein Test, mit dem sauren Rückstand des innerhalb von 14 Tagen in 32%iger Salzsäure aufgelösten Eisenschwamms durchgeführt (siehe Kap. 3.4.4.) Hierfür wurde der Rückstand vom Eisenschwamm aus dem Anstrombereich der Säule des Versuches ES-SW-252-aktiv bei einem Temperaturprogramm von 120 bis 900 °C in der oben beschriebenen Anlage unterzogen (Abbildung 46). Es zeigt sich, dass bei einer Temperatur von 220°C jetzt sogar 93 % der Radioaktivität freigesetzt wurden, und zwischen 420 und 900 °C keine weitere Freisetzung mehr stattfand.

Dieses zeigt, dass entweder die Anwesenheit des festen Eisens einen signifikanten Einfluss auf die Freisetzung der gebundenen Rückstände hat, oder die aus der Säure nicht austreibbaren radioaktiven Substanzen thermisch labiler sind als der im ersten Versuch mit erfasste säureflüchtige Anteil. Insgesamt ist zu beobachten, dass die Radioaktivität wahrscheinlich nicht nur einer, sondern verschiedenen Stoffen zuzuordnen ist, da die Freisetzung in einem breiten Temperaturbereich, und nicht z. B. bei einem definierten Siede- oder Zersetzungspunkt stattfindet.

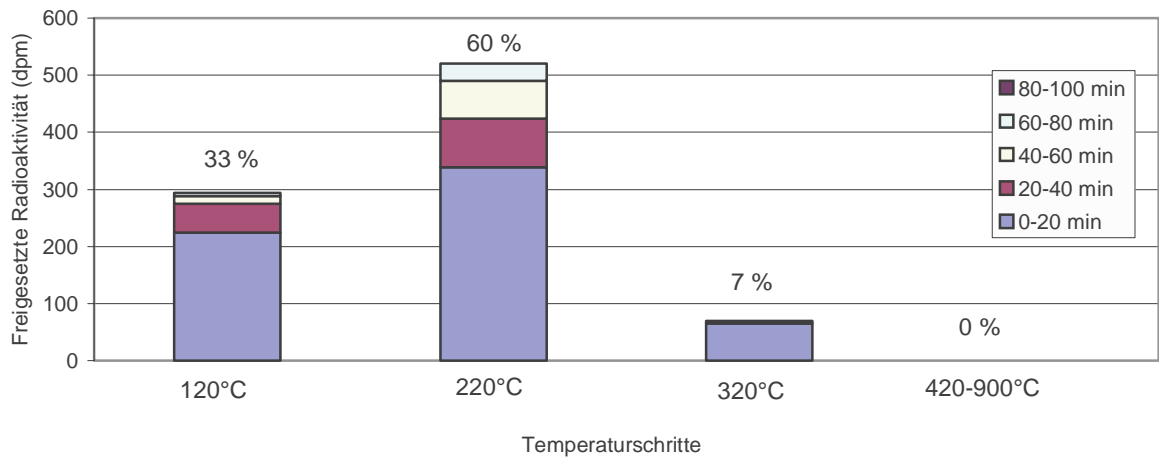


Abbildung 46 Erschöpfende thermische Analyse des in HCl gelösten Eisenschwamms aus dem Versuch ES-SW-252-aktiv.

### 3.4.6 Untersuchungen zur Bindungskinetik des $^{14}\text{C}$ -tetrachlorethenbürtigen Kohlenstoffs an das Eisen

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Bindungskinetik des Kohlenstoffs aus dem  $^{14}\text{C}$ -Tetrachlorethen an Eisen<sup>0</sup>-Reaktormaterial sind in Abbildung 47 dargestellt. Um ein weiteres, unterschiedliches Eisenmaterial und die Untersuchungen einzubeziehen, wurden Parallelproben aus Hartgussstrahlmittel der Firma Würth, Friedrichshall unter gleichen Bedingungen untersucht. Wie in Abbildung 47 zu sehen, ist die Massenkonzentration des tetrachlorethenbürtigen Kohlenstoffs, die am Eisenschwamm (nach der Probentrocknung) fixiert ist, mehr als eine Größenordnung höher als die entsprechende Konzentration am Hartgussstrahlmittel. Dies zeigt, dass die Bindung des Tetrachlorethens oder seiner Umsetzungsprodukte am Eisenschwamm offensichtlich durch die im Vergleich zum Hartgussstrahlmittel viel größere Oberfläche begünstigt wird. Ansonsten ist der qualitative Kurvenverlauf beider Versuche, abgesehen von der größeren Streuung der Werte des Hartgussstrahlmittel, ähnlich. Bis zum 15. Tag nehmen die Konzentrationen zu, am Ende scheint sich die Kurve abzuflachen. Nach 28 Tagen betragen die Konzentrationen beim Schwammeisen etwa 3,5 mg/kg, beim Hartgussstrahlmittel etwa 0,3 mg/kg tetrachlorethenbürtigen Kohlenstoffs.

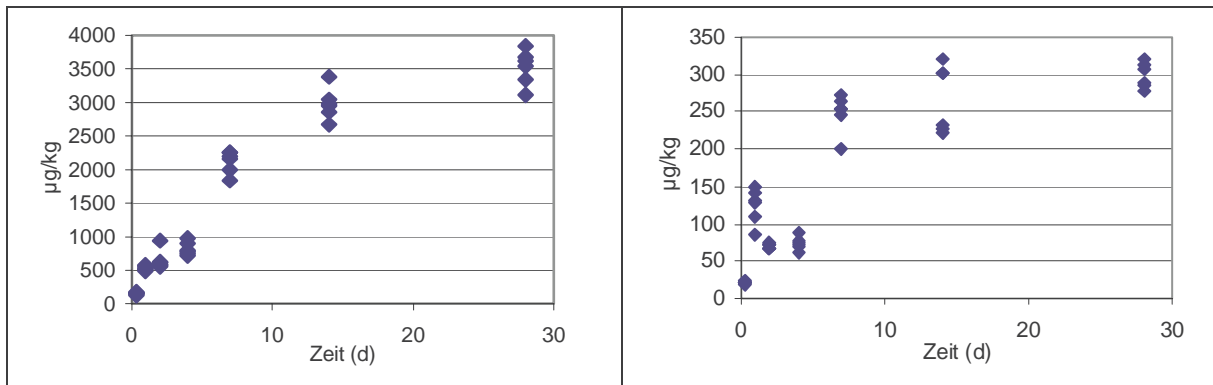


Abbildung 47 Bindung des vom Tetrachlorethen herrührenden Kohlenstoffs am Schwämmeisen (links) bzw. am Hartgussstrahlmittel (rechts) in Abhängigkeit von der Zeit.

Um zu ermitteln, ob am Eisen gebundenes Tetrachlorethen zeitabhängig extrahierbar ist, wurde bei jeder Probenahme eine weitere Parallelprobe nach der Trocknung mit Ethanol behandelt. Es konnte keine Radioaktivität extrahiert werden.

Anders als bei den Säulenversuchen war das Tetrachlorethen in diesen Versuchen im hohen Überschuss vorhanden; das Feststoff-Wasser-Verhältnis war wesentlich geringer und der Volumenstrom mit 500 ml/Tag war größer. Dementsprechend wurde das Tetrachlorethen im Wasser prozentual nur wenig abgebaut. Die Radioaktivitätskonzentration betrug im Mittel im Zulauf 1984 und im Reaktorgefäß 1961 dpm/ml. Die Tetrachlorethenkonzentrationen betragen im Mittel im Zulauf 9,1 und im Reaktorgefäß 7,8 mg/l.

Anhand der Konzentration der vor allem also das Tetrachlorethen repräsentierenden  $^{14}\text{C}$ -Kohlenstoffs in der Lösung und an der Eisenphase wurden die  $K_d$ -Werte für die beiden Versuche bestimmt. Diese „ $K_d$ -Werte“ repräsentieren in diesem Fall das Verhältnis der Radioaktivitätskonzentrationen in der Lösung und die Radioaktivitätskonzentrationen der nicht flüchtigen und nicht extrahierbaren gebundenen Rückstände an den Feststoffen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 48 dargestellt. Erwartungsgemäß zeigen die beiden Kurven hier auch einen qualitativ ähnlichen Verlauf. Die  $K_d$ -Werte nehmen anfänglich linear mit der Zeit zu, bei der letzten Messung, nach 28 Tagen, scheint sich die Kurve abzuflachen und evtl. einem Plateau zuzulaufen. Die  $K_d$ -Werte liegen am Versuchsende für Eisenschwamm bei 3, für das Hartgussstrahlmittel bei 0,3.

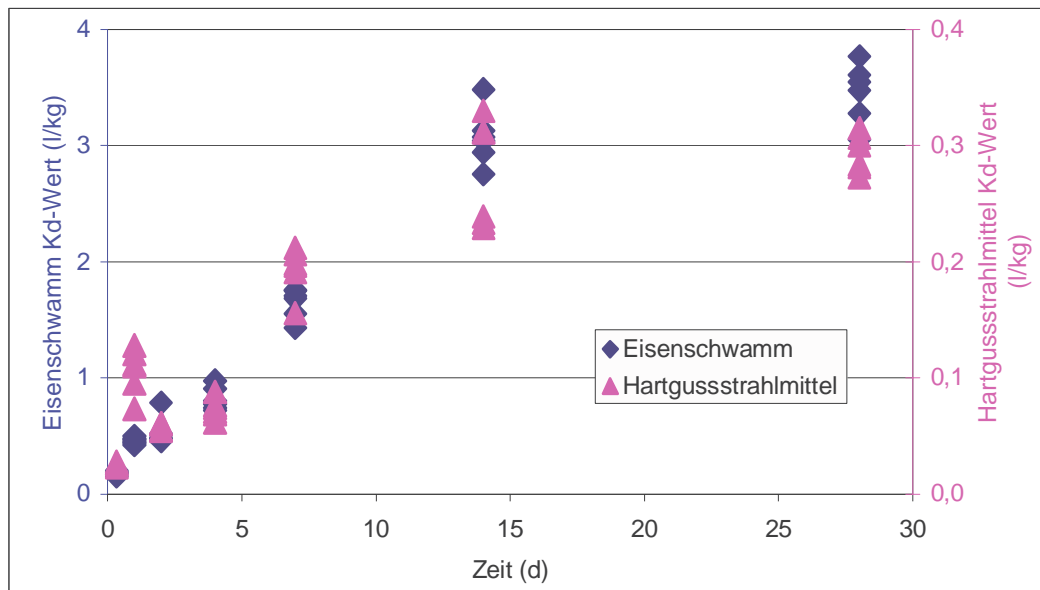


Abbildung 48 „Kd-Werte“ für die Bindung des tetrachlorethenbürtigen Kohlenstoffs an Eisenschwamm und Hartgussstrahlmittel

### 3.5 Bilanzierung der Radioaktivitäten

Für die quantitative  $^{14}\text{C}$ -Kohlenstoff-Bilanzen wurden die *eingehenden* Radioaktivitäten, die das System *verlassenden* Radioaktivitäten und die an der Eisen-Festphase *festgelegten* Radioaktivitäten, berücksichtigt.

#### *Eingehenden Radioaktivität*

Durch Berücksichtigung aller Probenahmen im Zulaufbereich und des jeweiligen Zuflusses  $Q$  erhält man durch die Aufsummierung der entsprechenden Radioaktivitäten die Summe an  $^{14}\text{C}$ -Radioaktivität, die in das System während der gesamten Versuchsdauer hineingeflossen ist.

#### *Das System verlassenden Radioaktivität*

Wie in Abbildung 49 dargestellt, zeigt die Zusammensetzung der das System verlassenden Radioaktivität den hohen Anteil der Gasphase bei den beiden 25tägigen (ES-DW-25-aktiv) und 252tägigen (ES-SW-252-aktiv) Versuchen. Zum Vergleich wird der Stand bei letzterem Versuch nach 25 Tagen, mit angegeben. Etwa 2/3 der austretenden Aktivität verlassen das System als Gas, ca. 1/3 in der Wasserphase. Der Austrag durch die Probenahme berechnet sich durch Aufaddierung sämtlicher Radioaktivitäten der in Gasform und flüssiger Form genommenen Proben und beträgt

beim Versuch ES-DW-25-aktiv 4 % und bei ES-SW-252-aktiv 1,6 % und damit einen kleinen Anteil der das System *verlassenden* Radioaktivität. In den Bilanzen wurde dieser Anteil herausgerechnet.

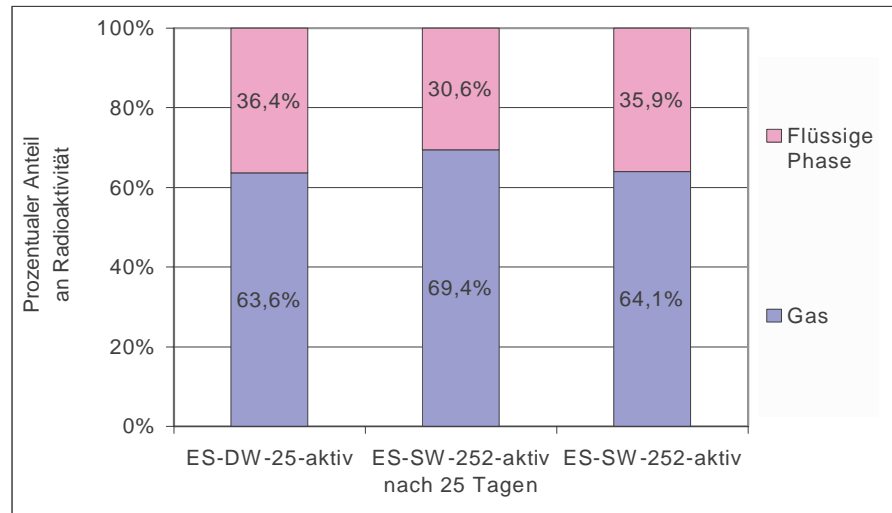


Abbildung 49 Zusammensetzung der das System verlassenden Radioaktivität

### Gesamtbilanz

Summiert man die am Eisen *festgelegte* Radioaktivität und die das System *verlassende* Radioaktivität und vergleicht diesen Wert mit der in das System *eingegangenen* Radioaktivität, so ergibt sich eine Wiederfindung von 91 % bei dem 252tägigen Versuch, ES-SW-252-aktiv und ca. 88 % bei dem 25tägigen Versuch, ES-DW-25-aktiv (s. Abbildung 50).

Die Verluste können zusammenfassend folgendermaßen erklärt werden:

- a. Undichtigkeiten im Zulaufbereich der Säule.
- b. Die Berechnung der am Eisen sorbierten Radioaktivität ist durch die Inhomogenität des Eisens mit statistischen Unsicherheiten verbunden.
- c. Drehzahlschwankungen der Schlauchpumpe und Änderungen der Eigenschaften des eingesetzten Quetschschlauches können zu variierenden Zulaufströmen führen.

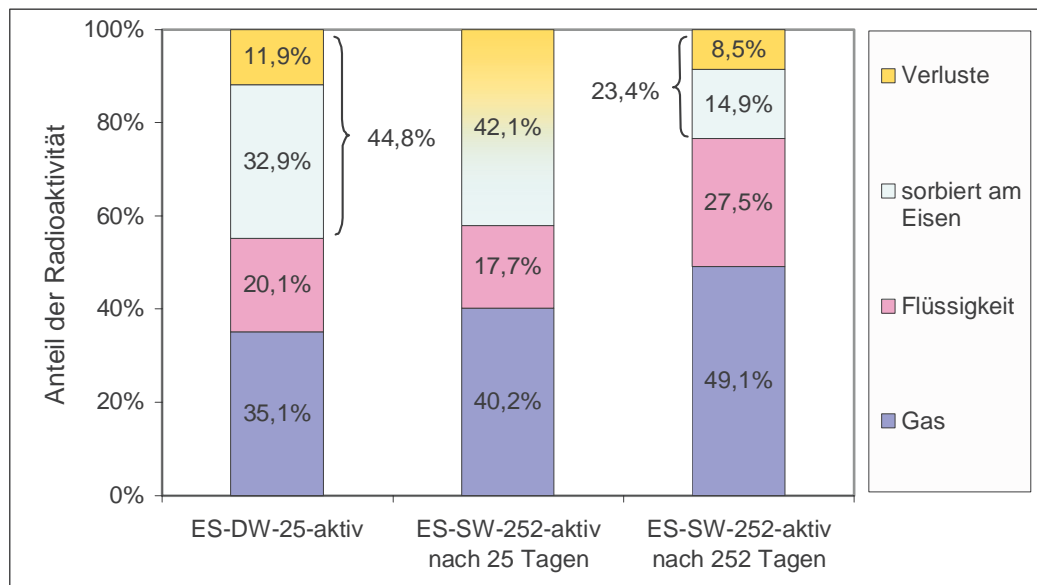


Abbildung 50 Vergleich der Bilanz der Radioaktivitäten des Versuches ES-DW-25-aktiv mit der vorläufigen Bilanz des Versuches ES-SW-252-aktiv nach 25 Tage des Versuches ES-SW-252-aktiv nach der Beendigung des Versuches

Abbildung 50 zeigt die Verteilung der Radioaktivität in verschiedenen Fraktionen nach der Beendigung des 252tägigen Versuches ES-SW-252-aktiv. Vergleicht man die Bilanzierung für den Versuch ES-DW-25-aktiv mit einer vorläufigen Bilanzierung des Versuches ES-SW-252-aktiv bis zum 25. Versuchstag, so stellt man fest, dass die Ergebnisse reproduzierbar sind. 35 bis 40 % der zugeflossenen  $^{14}\text{C}$ -Radioaktivität finden sich in der Gasphase wieder. Um 20 % werden mit dem Wasserstrom herausgetragen., etwas über 30 % finden sich an den Feststoffen gebunden wieder. Bei der vorläufigen Bilanzierung des Versuches ES-SW-252-aktiv bis zum 25. Versuchstag konnte allerdings der am Eisen festgelegte Anteil nicht bestimmt werden, da der Versuch noch lief. Diese Fraktion inkl. Verluste wurde durch subtrahieren der gemessenen Radioaktivitäten für die Probenahme, der Gas- und der Flüssigphase von der eingegangenen Radioaktivität berechnet. Beim Langzeitversuch, nach 252 Tagen verschieben sich die Verhältnisse zugunsten der Gas- (ca 50 %) und Wasserphase (ca. 30 %) und zu Lasten des feststoffgebundenen Anteils (ca 15 %).

## 4 Diskussion der Ergebnisse

### 4.1 Verteilung der Radioaktivität in Gas-, Wasser- und Feststoffphase

Eine Massenbilanz der in den Säulenversuchen eingesetzten Radioaktivität in den beiden Kurzzeit- (ES-DW-25-aktiv) und Langzeit- (ES-SW-252-aktiv) Versuchen zeigt Abbildung 51. Die größte Fraktion der eingesetzten Radioaktivität fand sich mit 35 und 49 % in der Gasphase wieder. Auffällig ist die Verschiebung des Gleichgewichtes von der Radioaktivität in der Flüssigphase (17 und 28 %) und der Radioaktivität in der Festphase (37 und 15 %) mit zunehmender Versuchslaufzeit. Die Summe dieser beiden Fraktionen ist bei den bei den Versuchen ähnlich groß, wobei nach kurzer Versuchslaufzeit (25 Tage) ein größerer Anteil an der Festphase fixiert wurde und mit zunehmender Versuchslaufzeit (bis 252 Tage) der Anteil in der flüssigen Phase zunahm.

Diese Veränderung in Richtung einer anteilig höheren Radioaktivität in Lösung deutet darauf hin, dass die Radioaktivität zu Beginn der Versuche zugunsten einer Festlegung an der Festphase der Lösung entzogen wurde.

Der Verlust an Radioaktivität blieb mit 8,5 und 11,3 % gering. Insgesamt wurde mit dieser guten Wiederfindung der leichtflüchtigen Kontaminanten das Ziel einer vollständigen Massenbilanz weitgehend erreicht.

Die vergleichenden Untersuchungen mit radiomarkierten und nicht markierten Substanzen bestätigten sich gegenseitig. Beleg dafür ist der Schwächungskoeffizient des Austrags des Tetrachlorethens aus der Wasserphase, der in Versuchen mit radiomarkierten wie auch in dem Versuch mit nicht radioaktiven Tetrachlorethen gleich groß ist (Tabelle 4, Abbildung 21). Da es sich bei der Szintillationsmessung quasi um einen „Vollaufschluss“ der Proben handelt, werden ihre Kontaminanten und Metabolite in der Summe quantitativ erfasst. Die Übereinstimmungen in den Schwächungskoeffizienten belegt, dass auch bei der GC-Analytik keine Metabolite übersehen und die Metabolite vollständig erfasst wurden. Auf diese Weise konnten durch die Kombination von Versuchen mit radiomarkierten und nichtradioaktiven Substanzen vollständige, stoffspezifische Bilanzen erstellt werden.

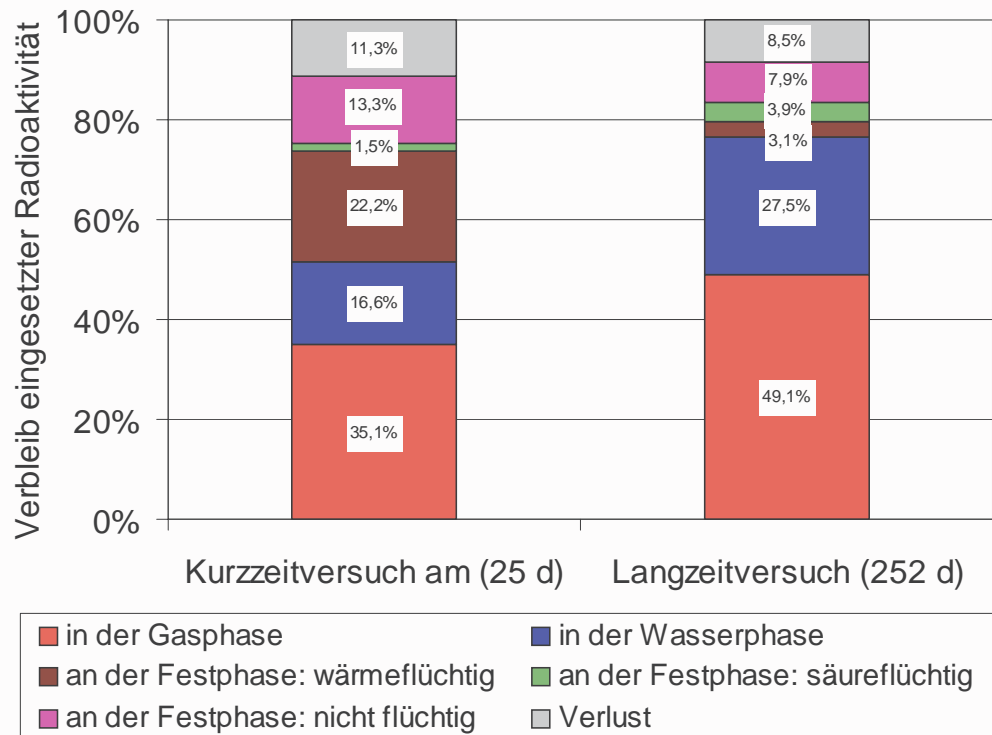


Abbildung 51 Verbleib der eingesetzten Radioaktivität

#### 4.2 Schadstoffe und Abbauprodukte in Gas- und Wasserphase

Die in der Gasphase identifizierten Substanzen des Abbaubersuchs mit nicht-radiomarkiertem PCE waren zunächst nicht reagiertes PCE selbst, aber auch Ethan, Methan und Ethen. Dieses Resultat zeigte sich prinzipiell ebenfalls für die Versuche mit  $^{14}\text{C}$ -markiertem PCE, jedoch erfolgte die Zuordnung der Signale für Methan und Ethan indirekt über ihre  $K_{OW}$ , da die Retentionszeiten dieser Stoffe mit HPLC nicht bestimmt werden konnten. In der Wasserphase wurden sowohl in den Versuchen mit  $^{14}\text{C}$ -markiertem als auch in dem mit nicht-radioaktiv markiertem PCE neben dem PCE selbst die Metabolite TCE und cis-DCE identifiziert. Im Versuch mit  $^{14}\text{C}$ -PCE wurde ein Signal im Bereich der Retentionszeit des Ethens beobachtet, der im Bereich der Nachweisgrenze lag. Allerdings haben die GC-Messungen der parallelen Versuchen mit nicht radioaktiv markiertem Tetrachlorethen gezeigt, dass Ethen nach Ethan einen nicht vernachlässigbaren Anteil an den Abbauprodukten hat, die in die Gasphase freigesetzt werden. Die Gasphase hatte eine mittlere spezifische Aktivität um 1500 dpm/ml. Aus der bekannten spezifischen Aktivität für den verwendeten  $^{14}\text{C}$ -

Kohlenstoff ergibt sich insgesamt somit ca. 900 µg C/l Gas wovon Ethen ca. 300 µg/l Gas stellt. Dieser Stoff hat ein zu beachtendes toxisches Potential [54]. Bei Überschreitung einer behördlich vorgegebenen Grenzkonzentration sollte eine entsprechende Gaserfassung und –behandlung durchgeführt werden. Dagegen ist positiv zu bewerten, dass, wie die Ergebnisse der Langzeitversuch gezeigt haben, der Kohlenstoffgehalt im Wasser vermindert wird, und dass im Grundwasser ein relativ rascher Abbau – zumindest unter oxidierenden Bedingungen - erfolgt.

Durch den Nachweis der o.g. Reaktionsprodukte fügt sich diese Arbeit in die große Anzahl von Veröffentlichungen auf dem Gebiet der Fe<sup>0</sup>-Reaktionswände ein (z.B. [16]). Nach diesen Autoren sind die möglichen Reaktionswege für die Entstehung der Metabolite Hydrogenolysereaktionen, α-Elementierung, β-Elementierung bzw. Hydrogenierung. Die Identifizierung von Methan weist auf die Präsenz methanogener Mikroorganismen hin, die Wasserstoff aus der anaeroben Eisenkorrosion zur Fermentation des PCE oder seiner Metabolite verwenden. Leider konnte aufgrund der ähnlichen Retentionszeit der Substanzen Methan und Ethen und deren geringe Konzentrationen bei der radiochromatographischen Bestimmung, <sup>14</sup>C-Methan nicht sicher nachgewiesen werden. Der Ursprung des nicht-markiertem Methans aus dem Referenzversuch ist nicht zwingend auf das eingesetzte PCE zurückzuführen, sondern kann sich auch durch die mikrobielle Reduktion von CO<sub>2</sub> bilden (z.B. [17]). An dem Standort Rheine, von dem auch das hier weiterverwendete Probenmaterial stammt, konnte Rosenthal [18] in der Fe<sup>0</sup>-Reaktionswand neben methanogenen auch homoacetogene Bakterien nachweisen. Letztere können CO<sub>2</sub> zu Acetat reduzieren, welches dann weiter zu Methan reduziert werden kann.

Der signifikante Austrag der Radioaktivität in der Gasphase ist in Zusammenhang mit einem Gleichgewicht der leichtflüchtigen Schadstoffe zwischen Gas- und Wasserphase gemäß ihrer Henry-Koeffizienten zu sehen (Abbildung 33). Es ist daher zu erwarten, dass der Austrag der Schadstoffe in der Gasphase mit der Rate der Gasproduktion aufgrund der anaeroben Korrosion dieser verwendeten Eisensorte korreliert.

## 4.3 Schadstoffe und Abbauprodukte gebunden am Eisen

### 4.3.1 Zusammenfassung der Ergebnisse über die am Eisen gebundene Radioaktivität

- 1) Zunächst wurden die Proben bei 105°C getrocknet. Dabei wurde ein Teil der am Eisen gebundenen Radioaktivität freigesetzt. Diese Fraktion machte einen relativen Anteil von ca. 60 % der Radioaktivität der Festphase im Versuch mit

25 Tagen Laufzeit und von ca. 20 % im Versuch mit 252 Tagen Laufzeit aus. Durch Verlängerung der Trocknungszeit veränderte sich dieser Anteil nicht. Es ist davon auszugehen, dass das Haftwasser des Eisenschwamms und die Flüssigphase in der Versuchssäule etwa dieselbe Radioaktivität pro Volumen besitzen. So konnte die im Haftwasser enthaltene Radioaktivität nach Bestimmung des Wassergehaltes des Eisens abgeschätzt werden. Daraus ergibt sich, dass dieser flüchtige Anteil der Radioaktivität der Festphase nicht allein vom Haftwasser zur Verfügung gestellt werden kann, sondern dass auch eine sorbierte Fraktion als *wärmevlüchtiger Bestandteil* auftritt. Dieser Anteil kann zum Teil, gemeinsam mit dem Haftwasseranteil, mit Ethanol extrahiert werden.

- 2) Im nächsten Schritt wurde der getrocknete Eisenschwamm mit verschiedenen organischen Extraktionsmitteln mit abnehmender Polarität behandelt, um sorbierte, nicht flüchtige organische, radioaktive Verbindungen zu isolieren. Durch die gewählte Sequenz der Extraktionsschritte wurde versucht, sukzessive Schadstoffe oder Abbauprodukte zu extrahieren, so dass  $^{14}\text{C}$ -markierte Substanzen quantifiziert werden können, und qualitative Aussagen zu ihrer Bindung an der Festphase und ihrer Natur möglich sind. Es konnte allerdings keine Radioaktivität in diesen Extrakten nachgewiesen werden. Auch unter extremen Extraktionsbedingungen, durch eine 24stündige Soxhlet-Extraktion mit 1,2,4-Trichlorbenzol und Tetrahydrofuran, wurden keine signifikanten Mengen an radioaktiven Substanzen im Extrakt nachgewiesen.
- 3) Es wurde der Eisenschwamm aus dem Reaktor einer alkalischen Verseifungsextraktion zur Freisetzung eventuell noch enthaltener Huminstoffe unterzogen. Obwohl eine intensive Braunfärbung des Extraktes auf Huminstoffe hinwies, konnte keine Radioaktivität in den Extrakten festgestellt werden.
- 4) Daraufhin wurde der Eisenschwamm der Versuchssäule, die 25 Tage betrieben wurde (Kurzzeitversuch), in 2 Versuchsserien mit Säure behandelt. In der ersten Versuchsreihe wurden die Proben mehrere Stunden mit kalter und heißer, konzentrierter Phosphorsäure sowie Salzsäure aufgeschlossen. Im Verhältnis zum Eisen wurden unterstöchiometrische Säuremengen eingesetzt. Das Ziel war es, vorrangig oberflächlich gebundene Stoffe zu erfassen. Es wurden 5-10 % der nicht flüchtigen Radioaktivität der Festphase freigesetzt. Im zweiten Versuch wurden die Eisenschwammproben über einen viel längeren Zeitraum (14 Tage) in konzentrierter Salzsäure im Überschuss vollständig aufgelöst. Dabei wurden ebenfalls 5-10 % der Radioaktivität freigesetzt und mit Stickstoff ausgetrieben. Der Rest blieb in der sauren Lösung. Die in beiden

Versuchen durch die Säuren freigesetzte Radioaktivität ließ sich in Basen auffangen, nicht jedoch in organische Lösungsmitteln. Diese freigesetzte Radioaktivität hat also saure Natur.

Im Gegensatz zum 25tägigen Kurzzeit-Säulenversuch wurden bei dem 252tägigen Langzeit-Säulenversuch wesentlich größerer Anteile der nicht flüchtigen Radioaktivität, nämlich 20 bis 50 %, durch Säurebehandlung freigesetzt und ausgetrieben. Auch hier besitzen diese Stoffe saure Eigenschaften.

- 5) Um weitere Informationen zu den Bindungseigenschaften zu erhalten wurden 2 Versuche zur Untersuchung der thermischen Stabilität durchgeführt: Im ersten Versuch wurde Eisenschwamm aus dem 25tägigen Versuch sukzessive bis 900°C im Stickstoffstrom erhitzt und die entstehenden Gase nach einer Oxidation zu  $\text{CO}_2$  aufgefangen und szintillometrisch analysiert. Es zeigte sich, dass bis zu einer Temperatur von 220°C ein Anteil von 45 % der fixierten Radioaktivität freigesetzt wird, erst bei 780°C ist die Freisetzung vollständig.

Im zweiten Versuch wurde das in Salzsäure vollständig aufgelöste Eisen aus dem 252tägigen Versuch erhitzt, um die thermische Stabilität der nicht säureflüchtigen Bestandteile gesondert zu prüfen. Bei einer Temperatur von 220°C wurde bereits 93 % der fixierten Radioaktivität freigesetzt, und bei 320°C war die Freisetzung vollständig. Dieses zeigt, dass entweder die Anwesenheit des Eisenschwamms einen signifikanten Einfluss auf die Freisetzung von Präzipitaten hat, oder die mit Säure nicht freisetzbare Radioaktivität thermisch labiler ist als der im ersten Versuch mit erfasste säureflüchtige Anteil. Insgesamt ist zu beobachten, dass diese Radioaktivität aus verschiedenen Spezies besteht, da die Freisetzung in einem breiten Temperaturbereich, und nicht z. B. bei einem definierten Siede- oder Zersetzungspunkt stattfindet.

#### 4.3.2 Hypothesen zur Bindungsformen

Es war bis jetzt nicht möglich, die genaue Bindungsform des radiomarkierten Kohlenstoffs zu identifizieren. Es ist jedoch zu beobachten, dass es drei unterschiedlich zu bezeichnenden Spezies an Eisen gebunden sind: (1) Wärmeflüchtiger Anteil, (2) säureflüchtiger Anteil und (3) nicht flüchtiger Anteil. (2) und (3) sind nicht mit organischen Lösemitteln zu extrahieren. Es sind verschiedene Hypothesen für die Art dieser Spezies denkbar.

#### 4.3.2.1 Säureflüchtiger Anteil

Es ist zu beobachten, dass eine säureflüchtige, mit Base reagierende Fraktion gebildet wird. Dieser Anteil kann aus Karbonaten (oder Acetat als Vorstufe, s. unten) bestehen. Der Ursprung dieser  $^{14}\text{C}$ -Karbonate kann nicht im nicht radioaktiven Hydrogenkarbonat des Grundwassers, sondern muss wegen seiner radioaktiven Markierung in dem eingesetzten  $^{14}\text{C}$ -PCE liegen. Eine mikrobiell katalysierte Mineralisierung von  $^{14}\text{C}$ -PCE zu  $^{14}\text{C}$ - $\text{CH}_4$  und  $^{14}\text{C}$ - $\text{CO}_2$  ist prinzipiell möglich. Aus dem  $^{14}\text{C}$ -PCE kann im Zuge einer Dechlorierung zunächst  $^{14}\text{C}$ - $\text{C}_2\text{H}_4$  als Intermediat entstehen (z.B. [16], [17]). Dieses müsste dann weiter anaerob mikrobiell beispielsweise über  $^{14}\text{C}$ -Ethanol zu  $^{14}\text{C}$ -Acetat oxidiert werden. Dieses könnte dann zu  $^{14}\text{C}$ - $\text{CH}_4$  und  $^{14}\text{C}$ - $\text{CO}_2$  mineralisiert werden. In den GC-Analysen der Flüssigphase aus den parallelen Säulenversuchen mit nicht radioaktivem PCE wurde Methan in einer Konzentration bis zu 450  $\mu\text{g/l}$  nachgewiesen. Daher liegt die Vermutung nahe, dass auch hier  $^{14}\text{C}$ - $\text{CH}_4$  und  $^{14}\text{C}$ - $\text{CO}_2$  durch mikrobielle Aktivität entstanden ist.

Weiterhin bestehen folgende Auffälligkeiten:

- a) Am Zulauf der Säule wurde mehr Radioaktivität in der Festphase fixiert als am Ablauf der Säule.
- b) Der Anteil an säureflüchtiger Radioaktivität im Langzeitversuch war größer als im Kurzzeitversuch.
- c) Schließlich war dieser Anteil am Zulauf der Säule im Langzeitversuch (50 %) größer als der Karbonatanteil im oberen Bereich der Säule (ca. 20 %) (Abbildung 44).

Auch diese Beobachtungen weisen auf eine mikrobiell katalysierte Bildung von  $^{14}\text{C}$ -Karbonat hin. Damit mikrobiell  $\text{CO}_2$  produziert werden kann, muss:

- der Schadstoff in genügend großer Menge zur Verfügung stehen,
- der pH-Wert darf nicht zu alkalisch sein. Die Bakterien wachsen bevorzugt in neutralem bis schwach basischem Milieu. Entsprechend sind ihre Abbauraten bei pH-Werten zwischen 7 und 9 am höchsten [43],
- genügend Zeit für die Etablierung einer Mikroorganismengesellschaft gegeben werden.

Da der Schadstoff beim Passieren der Säule abgebaut wird, steht, ungeachtet einer Veränderung in der Schadstoffzusammensetzung, am Zulauf der Säule die größte Schadstoffmenge zur Verfügung. Weiterhin stieg der pH-Wert von etwa 7,5 am Zulauf auf über 10,5 ab Ablauf der Säulen, was biologische Aktivitäten im Ablaufbereich stark einschränkt.

Das produzierte  $^{14}\text{C}$ - $\text{CO}_2$  kann dann in Festphasen, z.B. den Karbonaten Siderit, Calcit oder Aragonit (z.B. [48], [49], [50], [51]) oder Green-Rust-Phasen (z.B. [52], [53]), fixiert werden.

#### 4.3.2.2 *Andere am Eisen gebundene Anteile*

Folgende Hypothesen wurden für den Ursprung dieser Fraktion vorgeschlagen und hinsichtlich ihrer Plausibilität überprüft.

- 1) Es wurde zuerst vermutet, dass die Radioaktivität in Biomasse eingebaut wurde. Dann aber müsste zumindest ein Anteil dieser Radioaktivität mit organischen Lösungsmittel oder durch alkalische Verseifung erfassbar sein. Da nach diesen Behandlungen keine Radioaktivität extrahiert werden konnte (4.3.1), hat sich diese Hypothese als falsch erwiesen.
- 2) Verschiedene Autoren geben an, dass Graphit, welches in der Eisenphase akzessorisch vorliegt, als Sorbent fungieren kann ([20], [21]). Letztgenannte Autoren konnten an Graphit sorbierte CKW mit Methanol als Lösungsmittel wieder extrahieren. Falls die Sorption an Graphit der dominante Prozess in der Festlegung der radiomarkierten Substanzen auch in den hier vorliegenden Versuchen wäre, wäre jedoch zu erwarten, dass diese Substanzen durch Extraktionen mit organischen Lösungsmittel zu einem größeren Teil wieder extrahierbar wären. Dies war jedoch nicht der Fall, und daher scheint die Sorption an Graphit, jedenfalls für die Erklärung der nicht flüchtigen und nicht extrahierbaren Spezies und Bindungsformen, die prozentual einen viel bedeutenderen Anteil repräsentieren, für die durchgeführten Versuche allenfalls von geringer Bedeutung zu sein.
- 3) Eine Komplexbildung zwischen der  $\pi$ -Bindung der Olefine und dem Eisen beispielsweise als  $[\text{Fe}^0(\text{CO})_4(\pi\text{-C}_2\text{H}_4)]$  oder  $[\text{Fe}^0(\text{CO})_3(\pi\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$  [23] wäre auf den ersten Blick denkbar. Kohlenmonoxid kann mikrobiell durch Reduktion von Kohlendioxid unter Nutzung von Wasserstoff produziert werden [17]. Bei diesen Komplexverbindungen werden nach der Valenzstruktur-Theorie ausge-

hend von einem  $\text{Fe}^0$ -Metallzentrum mit  $d^8$ -Konfiguration weitere 10 Elektronen von komplexierten Liganden benötigt, damit die Edelgaskonfiguration einer Kryptonschale erreicht wird (z.B. [37]). Diese Hypothese wird aus folgenden Gründen abgelehnt:

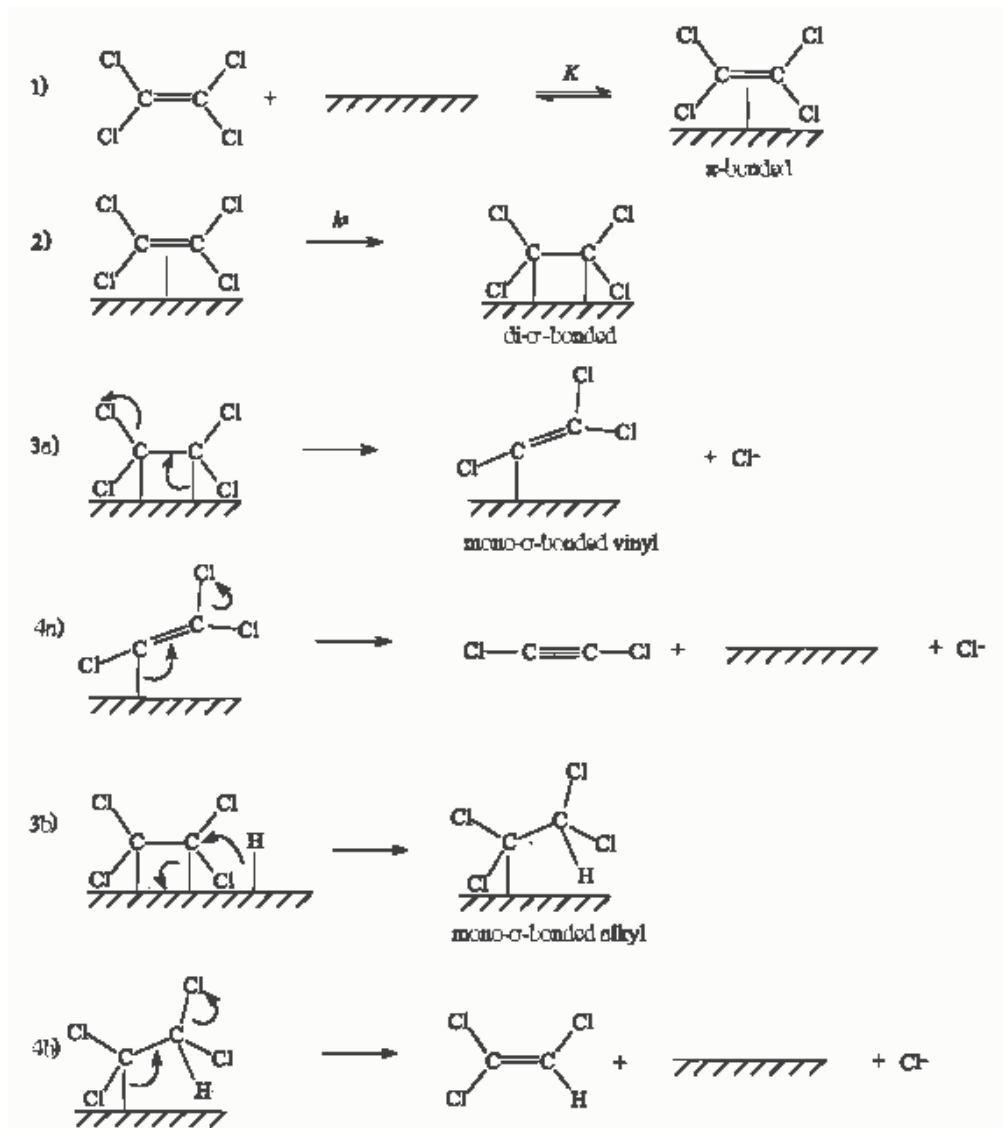
- Diese Komplexe,  $[\text{Fe}^0(\text{CO})_{5-n}(\pi\text{-C}_2\text{H}_4)_n]$ ,  $n=1$  und  $2$ , sind flüssige Stoffe, die mit allen gewöhnlichen Lösungsmitteln mischbar sind [24].
  - Sie zersetzen sich sehr rasch an der Luft und langsam auch in einer  $\text{N}_2$ -atmosphäre bei Raumtemperatur [23].
  - Da die seitliche  $\pi$ -Bindung der Olefine an Metallen eine schwache Bindung ist, wäre dieser Ligand spätestens bei einer Soxhlet-Behandlung extrahiert.
- 4) Die am plausibelsten erscheinende Hypothese scheint eine Mischung aus verschiedenen Bindungen unterschiedlicher Spezies sein. Dazu sollen im Folgenden entsprechende bisherige Erkenntnisse aus der Literatur besprochen werden:

#### Chemische Sorption und Bindung der LCKW am Eisen

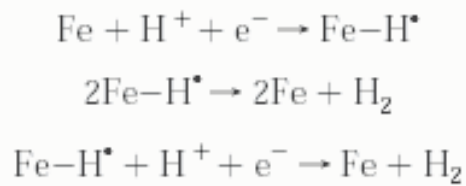
Orth und Gillham [26] fanden bei den Säulenversuchen mit TCE und  $\text{Fe}^0$  als Hauptabbauprodukte Ethen, nachfolgend mit Ethan und einen kleinen Anteil von C1-C4 Kohlenwasserstoffe. Ca. 3,0-3,5 % des eingesetzten TCE erschienen als chlorierte Abbauprodukte. Anhand dieser niedrigen Konzentration der chlorierten Abbauprodukten in der flüssigen Phase wurde vermutet, dass der Hauptanteil des TCE an Eisenoberfläche *chemisch sorbiert* bleibt, bis eine vollständige Dechlorierung stattgefunden hat.

Arnold und Roberts [16] untersuchten die Wege und Kinetik der Reaktion der chlorierten Ethene mit  $\text{Fe}^0$ -Partikeln in Batchversuchen. Mit Hilfe eine modifizierte Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson Kinetikmodel zeigten die Ergebnisse dieser Versuche eine reduktive  $\beta$ -Eliminierung von 87 % für PCE, 97 % für TCE, 94 % für cis-DCE und 99 % für trans-DCE. Die Reaktivität der chlorierten Ethene fällt ab, wenn der Grad der Halogenierung ansteigt. Es wurde postuliert, dass die Reaktion der Vinylhalide über mit Kohlenstoffen Di- $\sigma$ -gebundenen Intermediate an der  $\text{Fe}$ -Oberflächen abläuft. Sie geben an, dass nach Entstehung der Di- $\sigma$ -Bindung die Reaktion über reduktive  $\beta$ -Eliminierung zur Bildung von Dichloracetylen fortlaufen kann (3a und 4a), oder über Hydrogenolyse zu Bildung des TCE führen kann (3b und 4b). Diese Hypothese besagt, dass die Bindung zwischen LCKW und Eisen bei dem

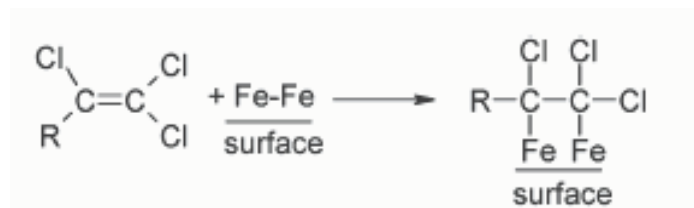
Dechlorierungsprozess drei unterschiedliche Formen und Stärken haben kann:  $\pi$ -Bindung (in 1)), Mono- $\sigma$ -Bindung (in 3a) und 3b)) und Di- $\sigma$ -Bindung (in 2)):



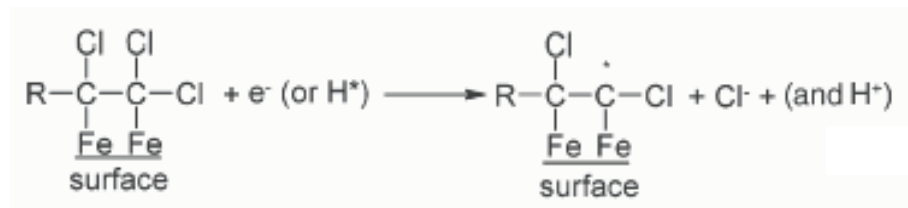
Wang und Farrell [28] haben den Mechanismus der reduktiven Dechlorierung von TCE und PCE mit  $\text{Fe}^0$  mit Hilfe von EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) untersucht. Sie haben den folgenden Vorgang für die Dechlorierung vorgeschlagen. Bekanntermaßen finden folgende drei Wasserstoff-Entwicklungsreaktionen (HER) auf der Oberfläche des Eisens statt:



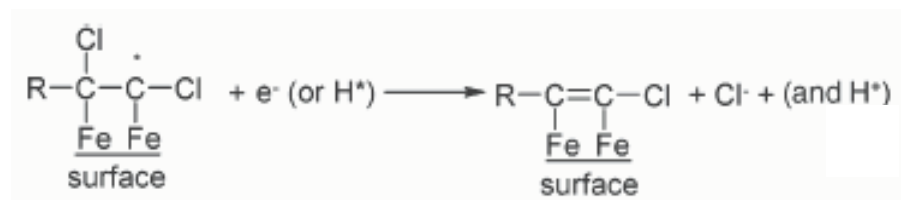
Die Autoren geben an, dass die Dechlorierungsreaktion mit der *chemischen Sorption* beginnt, in dem die halogenierte Kohlenwasserstoffe Di- $\sigma$ -Bindungen mit Eisenatomen bilden:



Der nächste Schritt ist die Reduzierung durch ein Elektron oder das Wasserstoffatom:



Das adsorbierte Radikal wird mittels eines Elektrons oder eines Wasserstoffatoms weiter reduziert:



Das entstandene adsorbierte Spezies kann entweder als Mono- oder Dichloracetylen desorbiert werden oder zur Ethen und Ethan weiter reduziert werden. Da in vielen Studien Chloracetylene nicht nachgewiesen werden konnten, wird vermutet, dass eine weitere Reduzierung statt findet.

Polymerisation der chlorierten Olefine über Radikalmechanismus:

Wie bei den obigen Reaktion zu sehen ist, kann statt der reduktiven Eliminierung eine *Polymerisationsreaktion* der Di- $\sigma$ -Spezies in ihrer Radikalform stattfinden, da die chlorierte Olefine, wie z. B. Vinylchlorid über einen *Radikalmechanismus* polymerisiert werden (z. B. [41], [42]).

Polymerisation der nicht chlorierten Olefine über Koordinations/Einfügungs (insertion)-Mechanismus:

Bei den Untersuchungen zur Identifizierung der Abbauprodukte bei der Dechlorierung der LCKW durch Eisen(0) wird in vielen Studien (z.B. [16], [29]) wie auch bei unseren Ergebnisse mit inaktivem PCE, die Existenz von höheren nicht chlorierten Kohlenwasserstoffe berichtet. Liu et al. [29] haben bei Batchversuchen die Dechlorierung von TCE durch kolloidales Eisen untersucht. Es wurden in den Abbauprodukte bis zu 20 % (vorwiegend geradzahlige) C3-C6-Kohlenwasserstoffe nachgewiesen. Diese Arbeitsgruppe schlägt vor, dass es auf Grund der relativ hohen Konzentrationen der schwereren Kohlenwasserstoffe einen anderen Reaktionsvorgang gibt, in dem die Abbauprodukte „gekuppelt“ werden.

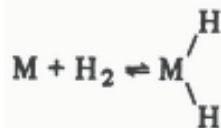
Zusätzlich zu einer Polymerisation über den bekannten und gut untersuchten Radikalmechanismus kann in diesem System eine Polymerisation über *Koordination/Einfügung(insertion)-Mechanismus* stattfinden. Die Polymerisation der unpolaren Olefine, wie z.B. Ethen, Propen, Buten u.s.w. läuft über diesen Weg ([34], [35]). Seit der Entdeckung der Katalysatoren (Precatalysts) der Übergangsmetalle durch Ziegler und Natta zur Hydrierung und Polymerisation der Olefine wurden unzählige organometallische Verbindungen zur Verbesserung dieser Katalysatoren entwickelt (z.B. [28], [31], [32], [33]).

Dieser Mechanismus findet über Bildung der Metallhydrid-Intermediate statt ([34],[35]). Diese kurzlebigen Verbindungen werden durch folgende Prozesse gebildet:

Elektrophilisch:



oxidative Addition:

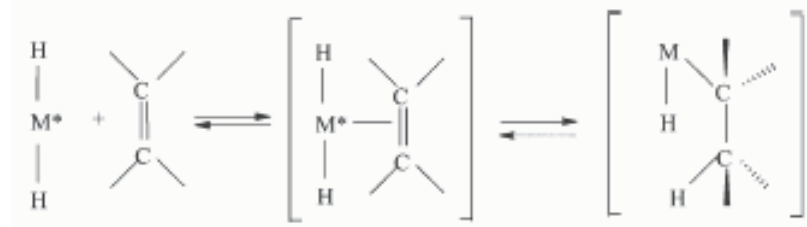


Homolytisch:

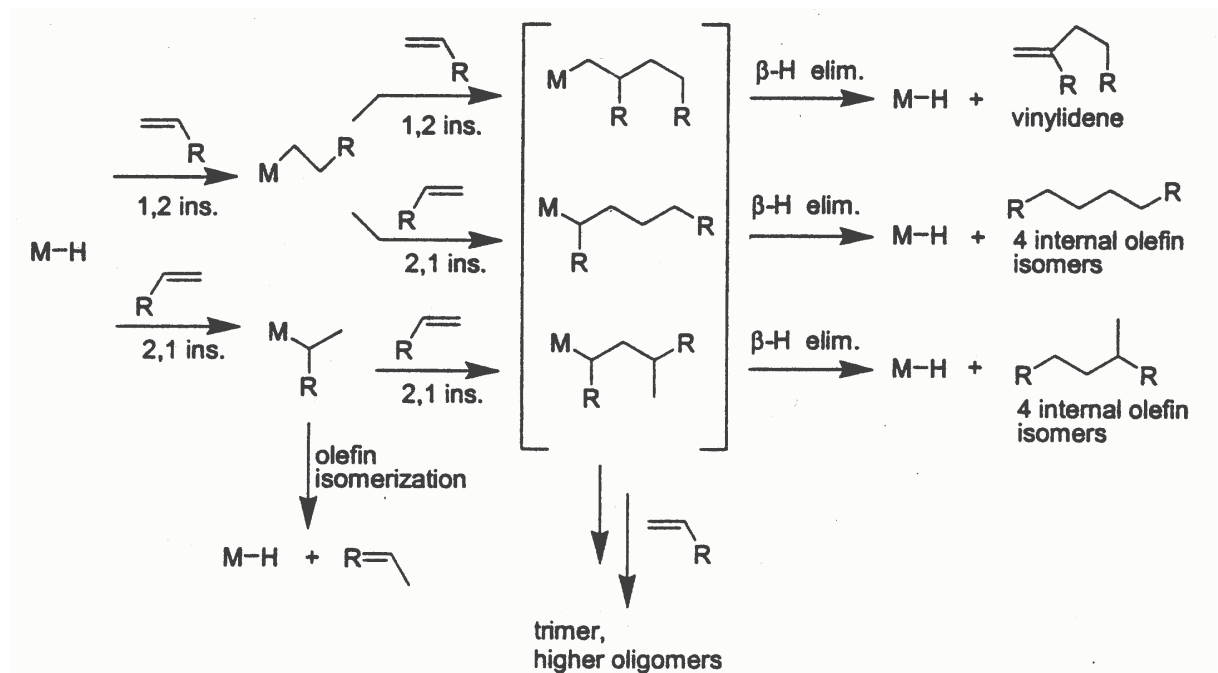


Auch eine direkte oxidative Addition der C=C Bindungen (anstatt des H<sub>2</sub>) an das Metallzentrum ist thermodynamisch möglich, da die Energie für diese Addition manchmal sich nicht sehr von derjenigen für die H<sub>2</sub>-Addition unterscheidet [34].

Nach der Entstehung der Metallhydride (bzw. nach der direkten oxidativen Addition der Olefine) kann die Polymerisation fortgesetzt werden. Zuerst wird das Olefin an Metallhydrid koordiniert ( $\pi$ -Bindung) und dann kovalent ( $\sigma$ -Bindung) zwischen die M-H-Bindung eingefügt (insertion) [34]:

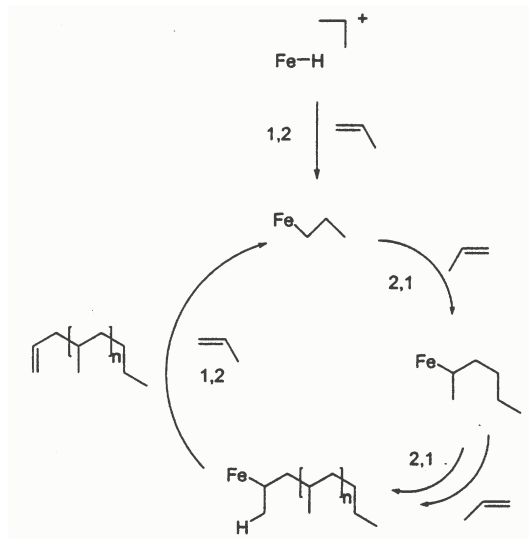


Jetzt kann die Kohlenwasserstoffverbindung durch eine reduktive Eliminierung vom Metallzentrum direkt entfernt werden, oder durch Einfügung weiterer ungesättigter Monomere *polymerisiert* werden. Hierbei können je nach Richtung der Einfügung des zweiten Monomers weitere Isomere entstehen. Diese Isomere können ebenfalls entfernt oder weiter polymerisiert werden [36]:



Da bei der Reaktion mit Wasser Eisen u.a. als  $\text{Fe}^{2+}$  in Form von Eisenchlorid, Eisenhydroxid oder einfach als hydratisiertes Eisen vorliegt, und da Eisen als Hydrierungskatalysator wirkt und eine Affinität zu Wasserstoff zeigt [37], ist die Bildung des Eisenhydrides unter unseren Versuchsbedingungen durchaus möglich. In den letzten Jahren wurden viele Eisenkomplexe als „Precatalysts“ für diese Reaktionen entwi-

ckelt (z.B. [36], [38], [39], [40]). Durch Auswahl der geeigneten Liganden kann man z.B. die Richtung und Intensität der entstandenen Oligomer bzw. Polymere steuern. Als Beispiel wurde eine Fe-Komplex-Verbindung mit einem Pyridinsubstituierten dreizähligen Liganden als Precatalyst zur Polymerisation von Propylen verwendet [36]. Nach Entstehung des Eisenhydrides aus dem Precatalyst wird Propylen an diese Verbindung eingefügt und anschließend weiter oligomerisiert:



Wie oben erwähnt, können diese Oligomere durch reduktive Eliminierung freigesetzt werden. Das kann die Ursache der Entstehung der höheren Kohlenwasserstoffe (C3-C6) als Abbauprodukte sein, die schon in vielen vorherigen Studien nachgewiesen worden sind. Die Tatsache, dass in vielen Arbeiten diese Verbindungen vorwiegend geradzahlige Kohlenstoffe enthalten (z.B. [16], [29]), spricht für diese Hypothese. Allerdings werden auch ungeradzahlige Produkte gefunden; in unseren Untersuchungen dominierten z. B. Propen und Propan.

#### Einfügung eines chlorierten Olefins bei einer Polymerisation der nicht polaren Olefine

Boone et al. berichten, dass bei dem *Koordinations/Einfügungs-(insertion)-Mechanismus* der Polymerisation von nicht chlorierten Olefinen Vinylchlorideinheiten in die Polymerkette mit Copolymerisiert werden können. Bei diesem Vorgang spielt die Existenz eine Fe-Cl-Bindung eine bedeutende Rolle: Die erforderliche Energie zur Einfügung (insertion) eines polaren Monomers in die Polymerkette und Entstehung der Fe-C-Bindung wird durch den Aufbruch der Fe-Cl-Bindung erhalten, der eine höhere Energie freisetzt, als diejenige die zur Ausbildung einer Fe-C-Bindung benötigt wird .

Fazit:

Die Ergebnisse der in unserem Labor durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass der am Eisen gebundene nicht säureflüchtige Anteil der Radioaktivität aus vielen Spezies besteht, die unterschiedliche Stärken an ihrer Bindung am Eisen zeigen: Ein kleiner Anteil ist mit Ethanol extrahierbar und ein erheblicher Anteil nicht. Bei der Erhitzung des in Säure aufgelösten Eisens wird bis 320 °C und bei dem nicht gelösten Eisen bis 780 °C Radioaktivität freigesetzt.

Nach den Ergebnissen der oben genannten Arbeiten, kann davon ausgegangen werden dass der bei 105 °C Trocknung *wärmeflüchtigere Anteil*, der teilweise mit Ethanol extrahierbar ist, PCE, TCE und ihre C=C-haltige Abbauprodukte sind, die durch eine schwache und reversible Bindung, wie z. B. eine  $\pi$ -Bindung an der Oberfläche des Eisens gebunden sind und mit Lösungsmittel extrahiert werden können. Da die  $\sigma$ -Bindung durch Beteiligung der Elektronen aus zwei Atomen entsteht, ist sie eine stärkere Bindung als  $\pi$ -Bindung, die durch Beteiligung der  $\pi$ -Elektronen aus einer Bindung mit einem dritten Atom entsteht. Die Verbindungen mit Mono- und Di- $\sigma$ -Bindungen am Eisen sind stärker gebunden und sind - auch unter stärkeren Bedingungen (Soxhlet-Extraktion) - nicht extrahierbar. Diese Verbindungen werden bei höheren Temperaturen freigesetzt.

Andererseits, können bei oben genannten Polymerisationsreaktionen entstandene Radikale zu Oligomeren und länger-kettigen Polymeren weiterreagieren und auf der Eisenoberfläche fixiert werden. Sie haben eine größere Anzahl an  $\sigma$ -Bindungen und sind dadurch noch stärker am Eisen gebunden, als die  $\sigma$ -gebundenen Monomere, so dass sie nach längerer Zeit immer noch gebunden bleiben können.

Wenn die auf den oben genannten Wegen potentiell entstandenen Oligomere bzw. Polymere, noch Cl-Atome mit freien Elektronen enthalten, können sie als Ligand wirken und unmittelbar an einer weniger reaktiven Eisenspezies, z.B Eisenoxihydroxide koordinativ gebunden werden. Dies erschwert die Freisetzung (Desorption) dieser Verbindungen vom Eisen, da zur Freisetzung dieses Moleküles eine zusätzliche Energie zum Aufbruch der Fe→Cl-koordinativen Bindung benötigt wird. Die Bindung ist umso stärker, je größer und deshalb chlorhaltiger das Polymer ist, da die Anzahl der Bindungen steigen kann.

Diese Bindungsformen können die Existenz der am Eisen gebundenen Anteile erklären. Aber da diese Spezies durch gängige chemische Trennungsmethoden nicht isolierbar waren, konnten nähere Untersuchungen zur ihrer Identifizierung nicht durchgeführt werden.

## 5 Zusammenfassung

Ziel des Teilvorhabens war es, mit Hilfe des Einsatzes  $^{14}\text{C}$ -markierter LCKW den Umsatz und Verbleib dieser Stoffe beim Einsatz Eisen-reaktiver Wände im Labormaßstab vollständig und stoffspezifisch zu bilanzieren.

Zu diesem Zweck waren auf den spezifischen Bedarf des Arbeitens mit flüchtigen, radioaktiven Stoffen angepasste Laborsäulenversuche erforderlich. Nach Entwicklung und Erprobung einer zu diesem Zweck geeigneten Säulenanlage, wurden insgesamt 4 Säulenversuche durchgeführt. Der erste 10tägige Versuch diente als orientierter Vorversuch. 2 Säulenversuche, 25-tägig (Kurzzeitversuch) und 252-tägig (Langzeitversuch), wurden unter ständigem Durchfluss einer PCE-Lösung mit einer Stoffkonzentration von 10 mg/l und mit definierter Radioaktivitätskonzentration betrieben. Parallel zu dem Langzeitversuch mit radioaktiv markiertem PCE wurde ein weiterer Säulenversuch mit nicht radioaktivem PCE durchgeführt.

Die Versuche mit den  $^{14}\text{C}$ -LCKW wurden vollständig bilanziert. Dafür wurde die Radioaktivität und die Mengen der Flüssig- und Gasphase während der Versuchszeit ständig gemessen. Die Radioaktivität der Festphase wurde am Versuchsende bestimmt. Die Wiederfindung der Radioaktivität war mit ca. 88 % bei den beiden mit- $^{14}\text{C}$ -PCE-betriebenen Versuchen hoch, der Verlust an Radioaktivität blieb mit 12 % gering. Insgesamt wurde mit dieser guten Wiederfindung das Ziel einer vollständigen Massenbilanz weitgehend erreicht.

Es wurde eine Radio-HPLC-Methode für die Analyse der flüchtigen LCKW und ihrer Reaktionsprodukte entwickelt. Diese Stoffe werden zwar normalerweise mit der Radio-Gaschromatographie untersucht, auf Grund der höheren Empfindlichkeit der Radio-HPLC-Methode ist letztere jedoch in diesem Fall überlegen. Die Flüssig- und Gasphase wurde mit Hilfe dieser Methode nach den entstandenen Abbauprodukten aber auch der Existenz der restlichen Ausgangssubstanzen untersucht. Die Proben aus der Flüssigphase und gelegentlich der Gasphase des Parallelversuches mit *inaktivem* LCKW wurden zur Kontrolle mittels Gaschromatographie an der Universität Kiel untersucht.

Die in der Gasphase identifizierten Substanzen des Abbaubersuchs mit nicht-radiomarkiertem PCE waren zunächst nicht umgesetztes PCE selbst, aber auch Ethan, Methan und Ethen. Dieses Resultat zeigte sich prinzipiell ebenfalls für die Versuche mit  $^{14}\text{C}$ -markiertem PCE. In der Wasserphase wurden sowohl in den Versuchen mit  $^{14}\text{C}$ -markiertem als auch in dem mit nicht-radioaktiv markierten PCE neben

dem PCE selbst die Reaktionsprodukte TCE und cis-DCE identifiziert. Bei den GC-Messungen der Proben aus dem Parallelversuch mit der *inaktiven* Säule wurde Ethen identifiziert. Im Versuch mit  $^{14}\text{C}$ -PCE wurde ein Signal im Bereich der Retentionszeit des Ethens beobachtet, der allerdings im Bereich der Nachweisgrenze lag.

Nach dem Versuchsende mit den radioaktiven Stoffen, zeigten die Untersuchungen der Festphase, dass ein relevanter Anteil der gesamten Radioaktivität sich in dieser Fraktion befindet. Dieser Anteil beträgt bei dem Kurzzeitversuch ca. 35 % und bei dem Langzeitversuch ca. 13 %. Es wurden verschiedene Untersuchungen zur Identifizierung dieser Fraktion durchgeführt. Diese Untersuchungen zeigten, dass:

- ein Anteil dieser Radioaktivität bei einer Trocknung bis 105 °C freigesetzt wird und von dieser flüchtigen Fraktion wiederum ein Teil extrahierbar ist,
- der nicht flüchtige Anteil nicht extrahierbar ist,
- dieser Anteil nicht an Biomasse gebunden ist,
- ein kleiner Anteil der Radioaktivität der Festphase aus dem Kurzzeitversuch und ein bedeutender Anteil dieser Fraktion des Langzeitversuchs durch das Auflösen des Eisens in konz. HCl freigesetzt wird und sich austreiben und in Base aufgefangen lässt.
- Da die Radioaktivität unter Hitzebehandlung in einem breiten Temperaturbereich und nicht bei einem definierten Siede- oder Zersetzungspunkt freigesetzt wird, wird davon ausgegangen, dass diese Radioaktivität aus nicht nur einer sondern verschiedenen Spezies besteht.

Zur Aufklärung der Natur dieser Spezies und deren Bindungsformen wurden verschiedene Hypothesen aufgestellt und nach ihrer Plausibilität überprüft.

Der säureflüchtige und mit Base reagierende Anteil ist wahrscheinlich als Ergebnis biologischer Aktivität in der Säule entstanden und als (Eisen-)Karbonat an Eisen gebunden.

Für die Bindung der *nicht* karbonatischen Fraktion an das Eisen kommen verschiedene in der Literatur beschriebene mögliche Bindungsformen in Frage:

- Chemische Sorption und Bindung der LCKW am Eisen. Diese Bindungsart entsteht durch eine  $\pi$ -, Mono- $\sigma$ - oder Di- $\sigma$ -Bindung.

- Polymerisation der chlorierten Olefine über einen *Radikalmechanismus* während der Dechlorierung.
- Polymerisation der nicht chlorierten Olefine über einen *Koordinations-/Einfügungs (insertion)-Mechanismus*.
- Einfügung eines chlorierten Olefins bei einer Polymerisation der nicht polaren Olefine. Diese chlorhaltigen Stoffe können zusätzlich koordinativ über das Chloratom an weniger reaktive Eisenspezies gebunden werden.

Die Existenz nicht flüchtiger und gleichzeitig nicht extrahierbarer Bestandteile wird also mit der Entstehung von  $\sigma$ -Bindungen zwischen PCE, seinen Dechlorierungsprodukten und ihren Polymerisaten unterschiedlicher Kettenlängen aus den (chlorierten) Ethenen erklärt. Die oben genannten Bindungsformen unterscheiden sich vorraussichtlich deutlich in ihrer Bindungsstärke und Freisetzbarkeit z.B. bei erhöhten Temperaturen.

Die Arbeiten mit radioaktiv markierten Chlorethenen ließen eindeutig die Existenz dieser an Eisen gebundenen Stoffe und ihre Herkunft aus den <sup>14</sup>C-Chlorethenen nachweisen. Dieser Nachweis hätte und hat auch bisher mit keiner anderen Methode erfolgen können. Eine weitergehende Strukturaufklärung der gebildeten Spezies und ihrer Bindungsformen erfordert allerdings andere Untersuchungsmethoden. Hier sind weitergehende anschließende Untersuchungen erforderlich. Es können Versuche zur gezielten Herstellung der vermuteten Spezies in Sinne der Überprüfung der oben genannten Hypothesen unternommen werden. Die Eigenschaften dieser hergestellten Verbindungen können in gleichartigen Versuchen mit den Eigenschaften der am Eisen gebundenen Spezies verglichen werden, damit nähere Informationen zur Natur dieser Stoffe gewonnen werden kann. Diese Untersuchungen waren nicht der Gegenstand dieses Teilprojektes.

## 6 Literatur

- [1] Vieth, A.: Anwendung stabiler Isotope zur Beschreibung des mikrobiellen Abbaus organischer Schadstoffe in kontaminierten Aquiferen. Dissertation an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät, Universität Kiel , 89 S. (2003)
- [2] Hunkler, D., Aravena, R., Butler, B.J.: Monitoring microbial dechlorination of tetrachloroethene (PCE) in groundwater using compound-specific stable carbon isotope ratios: Microcosm and field studies. *Environ. Sci. Technol.*, 33 : 2733-2738, 1999)
- [3] ETH, Arbeitsgruppe Radiochemie: Radiochemisches Praktikum.
- [4] Swann, R.L., Laskowski, D.A., McCall, P.J., Vander Kuy, K., Dishburger, H.J.: A rapid method for the estimation of the environmental parameters octanol/water partition coefficient, soil sorption constant, water to air ratio, and water solubility. *Residue Reviews* 85, 17-28 (1983)
- [5] Hansch C., Leo A: Exploring QSAR, Fundamentals and applications in chemistry and biology. American Chemical Society, Washington, D.C (1995)
- [6] Barcelona, M. J., Helfrich, J. A., Garske, E. E. : Sampling Tubing Effects on Groundwater Samples, *Anal. Chem.* 57, 460-464 (1985)
- [7] Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Probenahme bei der Technischen Erkundung von Altlasten, Materialien zur Altlastenbehandlung 3/1998, Einfluss von Werkstoffen auf die Beschaffenheit einer Wasserprobe
- [8] Hansch C., Leo A., Hoekman D.: Exploring QSAR, Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants. American Chemical Society, Washington, D.C (1995)
- [9] Reynolds, G. W., Hoff, J. T., Gillham, R. W.: Sampling bias caused by materials to monitor halocarbons in groundwater, *Environ. Sci. Technol.*, 24, 135-142 (1990)
- [10] Cooper, W. T.: Interactions between organic solutes and mineral surfaces and their significance in hydrogeology, Ph.D. dissertation, Indiana University, 234 S. (1981).
- [11] Sutton, C., Calder, J.A.: Solubility of higher-molecular-weight n-paraffins in distilled water and seawater. *Environ. Science Tech.*(8):320-322 (1974)

- [12] Syracuse Research Corp.: Interactive LogKow (KowWin) Demo. [http://www.syrres.com/esc/est\\_kowdemo.htm](http://www.syrres.com/esc/est_kowdemo.htm)
- [13] Banks, R.B., Ali, I.: Dispersion and adsorption in porous media flow. J. Hydraulics Division, Proc. Amer. Soc. Civ. Eng. (HY5) 13-31 (1964)
- [14] Bartsch, H.J.: Taschenbuch Mathematischer Formeln. Fachbuchverl. Leipzig, 18. Aufl. (1999)
- [15] Syracuse Research Corp.: Interactive PhysProp Database Demo. <http://www.syrres.com/esc/physdemo.htm>. Als Originalquellen werden hier genannt: PCE und cis-DCE: Gossett, JM. (1987); TCE: Leighton, DT jr. & Carlo, JM (1981); Ethen und Propen: Wasik, SP & Tsang, W (1970); Ethan, Propan, Methan und Butan: VP/WSOL
- [16] Arnold, W. A. & Roberts: Pathways and kinetics of chlorinated ethene and chlorinated acetylene reaction with Fe(0) particles, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 1794-1805 (2000).
- [17] Schlegel, H. G.: Allgemeine Mikrobiologie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 6. Auflage, 571 S. (1985).
- [18] Rosenthal, H.: Biologische Prozesse in reaktiven Systemen mit elementarem Eisen und Tetrachlorethen, Dissertation an der TU-Berlin, Fakultät III, 145 S. (2004).
- [19] Wiedemeier, T. H., Rifai, H. S., Newell, C. J., Wilson, J. T.: Natural Attenuation of Fuels and Chlorinated Solvents in the Subsurface, John Wiley & Sons, New York, Chicester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, 617 S. (1999).
- [20] Burris, D. R., Campbell, T. J., Manorajan, V. S.: Sorption of Trichloroethene and Tetrachloroethene in a Batch Reactive Metallic Iron-Water System, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 2850-2855 (1995).
- [21] Dries, J., Bastiaens, L., Springael, D., Agathos, S. N., Diels, L.: Competition for Sorption and Degradation of Chlorinated Ethenes in Batch Zero-Valent Iron Systems, *Environ. Sci. Technol.*, 38, 2879-2884 (2004).
- [22] Dewar, M. J. S: *Bull. Chem. Soc.*, 18, C71 (1951).

- [23] Murdoch, H. D., Weiss, E.: Eisencarbonylkomplexe des Äthylens und Hexatriens, *Helvetica Chimica Acta*, 46, 1588-1594 (1963).
- [24] Dictionary of Organometallic Compounds, vol. 1, Chapman & Hall, London (1984).
- [25] Koerner von Gustorf, E. A., Grevels, F.-W., Fischler, I., The Organic Chemistry of Iron, vol. 1, Academic Press, New York (1978).
- [26] Orth, W. S., Gillham, R. W.: Dechlorination of Trichloroethene in Aqueous Solution Using  $\text{Fe}^0$ , *Environ. Sci. Technol.*, 30 (1), 66-71 (1995).
- [27] Arnold, W. A., Roberts, A. L.: Pathways and Kinetics of Chlorinated Ethene and Chlorinated Acetylene Reaction with  $\text{Fe}(0)$  Particles: *Environ. Sci. Technol.*, 34 (9), 1794-1805 (2000).
- [28] Wang, J., Farrell, J.: Investigating the Role of Atomic Hydrogen on Chloroethene Reactions with Iron Using Tafel Analysis and Electrochemical Impedance Spectroscopy, *Environ. Sci. Technol.*, 37 (17), 3891-3896 (2003).
- [29] Liu, Y., Majetich, S. A., Tilton, R. D., Sholl, D. S. Lowry, G. V.: TCE Dechlorination Rates, Pathways, and Efficiency of Nanoscale Iron Particles with Different Properties, *Environ. Sci. Technol.*, 39 (5), 1338-1345 (2005).
- [30] Masel, R. I.: Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces, John Wiley and Sons, New York (1996).
- [31] Collman, J. P., Hegedus, L. S., Norton, J. R., Finke, R. G.: Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry, University science Books, California (1987).
- [32] Boffa, L. S., Novak, B. M.: Copolymerization of Polar Monomers with Olefins Using Transition-Metal Complexes, *Chem. Rev.*, 100, 1479-1493 (2000).
- [33] Boone, H. W., Athey, P. S., Mullins M. J., Philipp, d., Muller, R., Goddard, W. A.: Copolymerisation Studies of Vinyl Chloride and Vinyl Acetate with Ethene Using a Transition-Metal Catalyst, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 8790-8791 (2002).
- [34] Flores, R., Zulema, K. L.-C., Kani, I., Fackler, J, P., Akgerman, A.: Kinetics of the Homogeneous Catalytic Hydrogenation of Olefins in Supercritical Carbon

- Dioxide Using a Fluoroacrylate Copolymer Grafted Rhodium Catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 6720-6729 (2003).
- [35] Halpern, J.: Mechanistic Aspects of Homogeneous Catalytic Hydrogenation and Related Processes, *Inorg. Chim. Acta*, 50, 11-19 (1981).
- [36] Small, L. B., Marcucci, A. J.: Iron Catalysts for the Head-to-Head Dimerization of  $\alpha$ -Olefins and Mechanistic Implications for the Production of Linear  $\alpha$ -Olefins, *Organometallics*, 20, 5738-5744 (2001).
- [37] Holleman, A. F., Wiberg, N., Lehrbuch der Anorganischen Chemie, de Gruyter, Berlin, 101. Auflage, S. 1516 (1995).
- [38] Vela, J., Vaddadi, S., Cundari, T. R., Smith, J. M., Gregory, E. A., Lachicotte R. J., Flaschenreim, C. J., Holland, P. L.: Reversible Beta-Hydrogen Elimination of Three-Coordinate Iron(II) Alkyl Complexes: Mechanistic and Thermodynamic Studies, *Organometallics*, 23, 5226-5239 (2004).
- [39] Deng, L., Margl, P., Ziegler, T.: Mechanistic aspects of Ethene Polymerization by Iron(II)-Bisimine Pyridine Catalysts: A Combined density Functional Theory and Molecular Mechanics Study, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 6479-6487 (1999).
- [40] Khoroshun, D. V., Musaev, D. G., Vreven, T., Morokuma, K.: Theoretical Study on Bis(imino)pyridyl-Fe(II) Olefin Poly- and Oligomerization catalysts. Dominance of Different Spin States in Propagation and  $\beta$ -Hydride Transfer Pathways, *Organometallics*, 20, 2007-20026 (2001).
- [41] Percec V., Popov A. V., Ramirez-Castillo E., Monteiro M., Barboiu B., Weichold O., Asandei A. D., Mitchell C. M.: Aqueous Room Temperature Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization of Vinyl Chloride, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 18, 4940 -4941 (2002).
- [42] Lu, Z.; Fryd, M.; Wayland, B. B.: New Life for Living Radical Polymerization Mediated by Cobalt(II) Metalloradicals, *Macromolecules*; (Communication), 37(8); 2686-2687 (2004).
- [43] Thole, S., P. Werner (1988): Bodenkotamination mit polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und Möglichkeiten der Sanierung durch mikrobiellen Abbau. Literaturstudie. DVGW - Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V. -Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe, Karlsruhe.

- [44] Wissenschaftlich-Technische-Werkstätten (WTW). Bedienungsanleitung zu Sonden Br 500 und R 501/502, Weilheim
- [45] Ebert, M.: Elementares Eisen in permeablen reaktiven Barrieren zur in-situ Grundwassersanierung – Kenntnisstand nach zehn Jahren Technologieentwicklung. Habilitation Universität Kiel, 289 S. 2004
- [46] Ebert, M., Dahmke, A., Köber, R., Schäfer, D.: Problems of upscaling the time in Fe<sup>0</sup> reactive barriers. In: DFG Geochemical processes, conceptual models for reactive transport in soil and groundwater (ed. H.D. Schulz & G. Teutsch, pp. 229-241, Willey-VHC, 2002
- [47] Ebert, M., Köber, R., Parbs, A., Schäfer, D., Dahmke, A.: Ionic tracers for the reactivity assessment for Fe<sup>0</sup> PRBs. Consoil 2003: 8th FZK/TNO Conference on contaminated Soil. 12.-16.05.2003, Gent, Belgien, 1582-1590.
- [48] Bonin, P.M.L., Jedral, W., Odziemkowski, M.S., Gilham, R.W.: Electrochemical and Raman spectroscopic studies of the influence of chlorinated solvents on the corrosion behaviour of iron in borate buffer and in simulated groundwater. Corrosion Science, 42: 1921-1939 (1968)
- [49] Erbs, M., Hansen, H.C.B., Olsen, C.E.: Reductive dechlorination of carbon tetrachloride using iron(II)-iron(III) hydroxide sulphate (green rust). Environ. Sci. Technol., 33: 307-311, 1999
- [50] Williams, A.G.B., Scherer, M.M.: Kinetics of Cr(VI) reduction by carbonate green rust. Environ. Sci. Technol., 35: 3844-3494, 2001
- [51] Agrawal, A., Tratnyek, P.G. : Reduction of nitroaromatic compounds by zero-valent iron metal. Environ. Sci. Technol., 30 :153-160, 1996
- [52] Roh, Y., Lee, S.Y., Elless, M.P.: Charakterization of corrosion products in the permeable barriers. Environ. Geol., 40 : 184-194, 2000
- [53] Wilkin, R.T., Puls, R.W., Sewell, G.W. : Long-term performance of permeable reactive barriers using zero-valent iron: Geochemical and microbiological effects. Ground Water 41:, 493-503, 2003
- [54] Wienberg, R., Vollständige, stoffspezifische Bilanzen des Schadstoffumsatzes beim Einsatz reaktiver Wände: Umweltbundesamt, Projektträger Ab-

fallwirtschaft und Altlastensanierung des BMBF: Sanierung von Altlasten mittels durchströmter Reinigungswände. Berlin, S. 112-119, 1998

# Anhang:

## Messmethode für GC-Messungen

Die in diesem Bericht beschriebenen GC-Analysen wurden in der Universität Kiel, Institut für Geowissenschaften, Arbeitsgruppe von Prof. Dahmke mit folgenden Messparametern durchgeführt:

## Gaschromatograph HP 6890 Plus (Chemstation03)

Geräteparameter für die Analyse von:  
N18/N20-Gemisch + VOC-Mix (ohne Toluol)

Methoden-Name: **AT-Q\_1S**

### Inlet

Front: Split Splitless **Inlet**

Mode: Split	Carrier-Gas: He
Temp	230°C
Total Flow	47,2 mL/min
Pressure	2,81 psi
Split ratio	10:1
Split flow	40,0 mL/min
Gas saver	Off

### Column

installed **column** AT-Q 13939: 30 m\*0,53 mm ID,  
(laut Hersteller ist keine Filmdickenangabe möglich)

Mode	Const. Flow
Inlet	Front
Detektor	Front
Outlet psi	Ambient

### He-Flow

Pressure	2,81 psi
Flow	4,0 mL/min
Average Velocity	28 cm/sec

## Oven

### Ovenprogramm:

Setpoint 35°C	Maximum 250°C
Equilibration	0,50 min
Initial	35°C, 4,00 min Hold
Ramp 1	20°C/min, 170°C, 2,00 min Hold
Ramp 2	20,0°C/min, 220°C, 10,00 min Hold
Laufzeit	25,25 min

## Front Detektor: µECD

Temp	230°C
Makeup Flow	48 mL/min N <sub>2</sub>
Data Rate	5 Hz (Signal 1)

## Back Detektor: FID

Temp	230°C
H <sub>2</sub> Flow	35 mL/min
synth. Luft	400 mL/min
Makeup Flow	20 mL/min N <sub>2</sub>
Lit Offset	2,0
Data Rate	5 Hz (Signal 2)

## HP 7694 Headspace Sampler

### Einstellungen für die GC-Methode: AT-Q\_1S

<b>Zone Temp</b>	Oven	80°C
	Loop	90°C
	Tr. Line	90°C
<b>Event Times</b>	GC cycle time	31 min
	Vial eq. Time	30,0 min
	Pressuriz. Time	1,5 min
	Loop fill time	0,03 min
	Loop eq. Time	0,1 min
	Inject time	3,00 min
<b>Pressure</b>	Carrier	3,0 psi
	Vial	16,7 psi
<b>Vial Parameter</b>	Shake 2 (high)	
<b>Handshake Mode</b>	Check GC ready Wait-H	