

Inaugural-Dissertation

zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Diplom-Geologin Verena Haury
aus Bühl/Baden
2001

Thema:

Redox-induzierte Speziesverteilung von Arsen im Eisenreduktionsmilieu
hervorgerufen durch Catechol

Gutachter: Prof. Dr. Margot Isenbeck-Schröter

Prof. Dr. Heinz Friedrich Schöler

Promotionsdatum: 27. Juni 2001

Kurzfassung

In Säulen- und Batchversuchen wurde die Eisenreduktion durch Catechol, als Modellschubstanz für Huminstoffe, und die damit einhergehende Arsenfreisetzung untersucht. Im Vordergrund stand die Frage, ob diese Substanz eine Auflösung von Eisenhydroxiden bewirken und dabei Arsen freisetzen kann. Es wurde weiterhin untersucht, welche Redoxprozesse stattfinden, und wie die Speziesverteilung von Arsen und dessen Mobilität dadurch beeinflusst wird. Die Halbreaktion von Catechol zu ortho-Chinon wurde in das geochemische Modell PHREEQC eingebaut und geprüft, ob mit diesem Ansatz eine realistische Abbildung der Versuchsergebnisse möglich ist.

Die Laborversuche zeigen, dass Catechol in einem System aus Quarzsand und Eisenhydroxid eine leichte, konstante Eisenreduktion bewirkt. Im Versuchszeitraum der Experimente wurde maximal ca. 3.5 % des festen Eisen(III) gelöst. Bei der Reduktion von Goethit wurde Catechol anteilig zu CO₂ abgebaut. Arsen(V) wurde durch Catechol zu Arsen(III) reduziert. Arsen(III) wurde durch Goethit oxidiert und als Arsen(V) an die Festphase sorbiert. Catechol hatte keinen Einfluss auf die Adsorption von Arsen(V), schien aber die Adsorption von Arsen(III) zu hemmen. In dem Säulenversuch zum Transport von Arsen im Milieu der Eisenreduktion trat eine Reduktion des Arsen(V) zu Arsen(III) durch Catechol und eine Reoxidation des Arsen(III) an Eisenhydroxiden parallel zu einer Eisenreduktion durch Catechol auf. Aus dem Säulenversuch zur Arsenfreisetzung von Eisenhydroxid-Oberflächen durch Catechol ergab sich, dass adsorbiertes Arsen(V) zu Arsen(III) reduziert und freigesetzt werden kann. Die Freisetzung des Arsens erfolgte stetig, in geringen Mengen über einen großen Zeitraum, wobei das Arsen(V) hauptsächlich durch Reduktion an der Eisenhydroxid-Oberfläche zur mobileren Spezies Arsen(III) freigesetzt wurde.

Mit dem Modell PHREEQC kann die Eisen(II)-Freisetzung in der Größenordnung der experimentellen Daten modelliert werden. Die experimentell festgestellte Reduktion des Arsen(V) zu Arsen(III), ergab das Modell jedoch nicht. Die Schwierigkeiten bei der Anpassung des Modells an die experimentellen Daten zeigen, dass die eingebaute Halbreaktion nicht ausreichend ist um die Prozesse der Experimente abzubilden. In einem weiteren Schritt ist es nötig,

fehlende Reaktionen bzw. Reaktionskinetiken und katalytischen Effekte zu erfassen und in das Modell zu integrieren. Nicht berücksichtigte Prozesse sind z.B. der partielle Abbau des Catechol während der Reaktion mit Eisen(III), kinetische Effekte, verknüpft mit der Nitratreduktion und die Polymerisation von Catechol.

Abstract

In column and batch studies iron reduction by catechol as a model compound for humic substances and the subsequent release of arsenic was studied. The main objective was to investigate if catechol can cause dissolution of iron hydroxides and a subsequent release of arsenic. Furthermore redox processes that take place were investigated and how they take an effect on the mobility of arsenic. The half-reaction of catechol to ortho-quinone was introduced in the geochemical model PHREEQC and it was examined whether with this approach a realistic modelling of the experimental results is possible.

The laboratory experiments show that catechol in a system with quartz sand and goethite caused a slight, constant iron reduction. During the experimental periods max. ca. 3.5 % of the solid iron(III) was dissolved. Through the reduction of goethite catechol was partly decomposed to CO₂. Arsenic(V) was reduced by catechol to arsenic(III). Arsenic(III) was oxidized by goethite and sorbed onto the solid phase as arsenic(V). Catechol had no influence on the adsorption of arsenic(V), but seemed to hinder the adsorption of arsenic(III). In a column experiment for investigations of the transport of arsenic in an iron reducing environment, reduction of arsenic(V) to arsenic(III) by catechol and reoxidation of arsenic(III) by iron hydroxides took place parallel to iron reduction by catechol. Another column experiment investigating the arsenic release from iron hydroxide surfaces by catechol showed that sorbed arsenic(V) was reduced to arsenic(III) and released. The release of arsenic was steady, in low amounts and over a long period of time. The sorbed arsenic(V) was mainly released by reduction at the iron hydroxide surface to the more mobile arsenic(III) species and not by dissolution of the solid phase.

With the model PHREEQC it was possible to model the experimentally observed iron(II)-release in the order of magnitude. A reduction of arsenic(V) to arsenic(III) in the order of magnitude of the measured data was not possible. Difficulties with fitting the model to the experimental data showed that the introduced half-reaction is not sufficient to depict the processes of the experiment. In a further step it is necessary to find and understand the missing reactions, reaction kinetics and catalytic effects and to include these into the model. Not yet considered processes are, for example, the partial decomposition of catechol by reaction with iron(III), kinetic effects connected with the nitrate reduction and polymerisation of catechol.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Vorkommen und Toxizität von Arsen	5
2.1.1	Arsenkonzentrationen in aquatischen Systemen	5
2.1.2	Arsenquellen	6
2.1.3	Arsentoxizität	7
2.1.4	Trinkwassergrenzwerte	9
2.2	Transport von Arsen im Grundwasser	9
2.2.1	Redox- und pH-Abhängigkeit der Arsenspeziesverteilung	9
2.2.2	Sorption von Arsen im Aquifer	11
2.3	Bisherige Ergebnisse aus Säulenversuchen mit Arsen	13
2.4	Tracerversuche mit Arsen auf Cape Cod	15
2.5	Organische Substanz in aquatischen Systemen	16
2.5.1	Definition und physiko-chemische Eigenschaften von Huminstoffen	16
2.5.2	Bildung von Huminstoffen	18
2.5.3	Huminstoffe als reduzierende Substanzen	19
2.6	PHREEQC für geochemische Modellierungen	20
2.7	Redoxmilieus	21
3	Methodenentwicklung zur Bestimmung von Gesamtgehalt und Speziesverteilung von Arsen im Grundwasser	25
3.1	Einleitung	25
3.2	Aufbau einer HPLC-HG-AAS	26
3.3	Aufbau einer F-HG-AAS (Fließhydridtechnik)	28
3.4	Arsenanalytik mit FIAS 2000-AAS-Kopplung	31
4	Experimentelles	33
4.1	Material und Methoden	33
4.1.1	Probenahme und Konservierung der Säulenversuchsproben	33
4.1.2	Anionen Messung	34
4.1.3	TOC und IC Bestimmungen	35
4.1.4	Redoxpotential und pH-Wert Bestimmungen	35
4.1.5	Eisen(II) Messung	35
4.2	Versuche zur Konservierung von synthetisch hergestellten Säulenversuchsproben zur Arsenspeziesbestimmung	36
4.2.1	Experimentelles	37
4.2.2	Ergebnisse	38

4.2.3	Interpretation der Ergebnisse	41
4.2.4	Schlussfolgerungen	43
4.3	Säulenversuche	44
4.3.1	Versuchsaufbau	44
4.3.2	Tracerversuch mit LiBr	48
4.4	Batchexperimente	48
5	Batchexperimente zur Aufklärung von Reaktionen zwischen den unterschiedlichen Arsenspezies, Goethit und Catechol	51
5.1	Einführung und Zielsetzung	51
5.2	Versuchsdurchführung	56
5.3	Ergebnisse und Diskussion	57
6	Induzierung einer Eisenreduktion durch Catechol (Säule 1)	63
6.1	Einleitung und Zielsetzung	63
6.2	Versuchsdurchführung und Modellierung	64
6.3	Ergebnisse	65
6.4	Diskussion	68
6.4.1	Experimentelle Daten	68
6.4.2	Modellierung des Säulenversuches mit PHREEQC	72
7	Säulenversuch zum Transport und Umsatz von Arsen(V) unter Bedingungen der Eisenreduktion durch Catechol (Säule 1)	77
7.1	Einleitung und Zielsetzung	77
7.2	Versuchsdurchführung	79
7.3	Ergebnisse und Diskussion	80
7.3.1	Adsorptionsphase	80
7.3.2	Desorptionsphase	85
7.4	Modellierung des Säulenversuches mit PHREEQC	87
8	Freisetzung von Arsen aus belastetem Feststoff durch Reduktionsprozesse (Säule 2)	95
8.1	Einleitung und Zielsetzung	95
8.2	Versuchsdurchführung	96
8.3	Ergebnisse und Diskussion	97
8.3.1	Oxische Adsorptions- und Desorptionsphase	97
8.3.2	Reduktionsphase	98
8.4	Modellierung des Säulenversuches mit PHREEQC	100
9	Zusammenfassung und Schlußfolgerungen	107

Literaturverzeichnis

Anhang 1-6

1 Einleitung und Zielsetzung

Arsen kann eine toxische Wirkung auf den Menschen haben und akute oder chronische Gesundheitsschäden verursachen. Eine der Hauptaufnahmekquellen von Arsen ist für den Menschen das Trinkwasser. In Bangladesch und West Bengalen wurden alluviale Aquifere des Ganges, die mit hohen Konzentrationen von Arsen (bis zu 1000 $\mu\text{g/l}$) belastet sind, für die öffentliche Trinkwasserversorgung genutzt. Die Gesundheit von Millionen Menschen wurde dadurch stark beeinträchtigt. Arsen wurde durch reduktive Lösung von arsenreichen Eisenhydroxiden freigesetzt (Nickson et al., 1998).

Erhöhte Arsenkonzentrationen im Grundwasser kommen vor allem unter reduzierten Milieubedingungen vor. Die unter diesen Bedingungen einsetzende Auflösung der Eisenhydroxide bewirkt eine Freisetzung des sorbierten Arsens von den Eisenhydroxid-Oberflächen, an denen Oxoanionen wie das Arsenat bzw. Arsenit häufig angereichert sind (Deuel u. Swoboda, 1972; Marin et al., 1993).

Auch die Speziesverteilung von Arsen ist von entscheidender Bedeutung für die Mobilität von Arsen im Grundwasser, vor allem, weil sich die Arsenspezies in ihrem Sorptionsverhalten unterscheiden. Die größte Bedeutung im Grundwasser haben die anorganischen Formen Arsenat (As(V)) und Arsenit (As(III)). Die Speziesverteilung wird durch die geochemischen Bedingungen im Aquifer bestimmt.

Eisenreduktion ist oft Ursache für eine Arsenmobilisierung im Untergrund. Nach neueren Arbeiten kann dabei die Reduktion von Eisenhydroxiden durch natürliche organische Substanzen eine wichtige Rolle spielen. In den Säulen- und Batchversuchen dieser Arbeit diente Catechol als Reduktionsmittel für die Erzeugung eines anoxischen Milieus. Catechol und dessen Stellungsisomere werden oft als Modellsubstanzen für Huminstoffe verwendet, da angenommen wird, dass sie die wichtigen elektronenübertragenden Gruppen der Huminstoffe darstellen.

In dieser Arbeit wurde die Eisenreduktion durch Catechol und die damit einhergehende Arsenfreisetzung in Laborversuchen (Batch- und Säulenversuche) untersucht. Im Vordergrund stand die Frage, ob diese Substanzen eine Auflösung von Eisenhydroxiden bewirken und dabei Arsen freisetzen können. Es wurde weiterhin untersucht, welche Redoxprozesse stattfinden, und wie die Speziesverteilung von Arsen und dessen Mobilität dadurch beeinflusst wird. Redoxprozesse

können prinzipiell mit dem geochemischen Programm PHREEQC nachgebildet bzw. modelliert werden. Hierzu wurde die Halbreaktion von Catechol zu ortho-Chinon in das Modell eingebaut und geprüft, ob mit diesem Ansatz eine realistische Abbildung der Versuchsergebnisse möglich ist.

Im Folgenden wird der Aufbau dieser Arbeit kurz skizziert:

In dem Grundlagenkapitel (Kapitel 2) werden Basisinformationen über das Arsen, dessen Vorkommen, Toxizität und Transporteigenschaften im Grundwasser gegeben. Es beinhaltet eine Beschreibung der Eigenschaften und Bildung von Huminstoffen, von denen ein „Grundbaustein“ Catechol als Modellsubstanz für Huminstoffe diente. Es enthält allgemeine Informationen über das Programm PHREEQC (Parkhurst u. Appelo, 1999), welches für Vergleiche und Interpretationen der experimentellen Daten verwendet wurde, und eine Übersicht von Modellvorstellungen zur Ausbildung unterschiedlicher Redoxmilieus.

Als Grundlage für diese Arbeit wurde eine Analytik zur Arsengesamtmessung und Speziesunterscheidung erstellt. In Kapitel 3 ist der Aufbau einer HPLC-HG-AAS (Hochleistungs- Flüssigkeits- Chromatographie- Hydrid- Generierungs- Atom-Absorptions- Spektrometrie), einer F-HG-AAS (Fließ- Hydrid- Generierungs- AAS) und einer FIAS 2000 AAS-Kopplung (Fließ- Injektions- AAS) zur Arsenspeziesmessung beschrieben.

Die Proben der Batchexperimente und Säulenversuche wurden auf verschiedene Parameter hin untersucht, die im Methodenteil (Kapitel 4) dargestellt sind. Dieses Kapitel enthält eine Beschreibung der Messmethoden, der verwendeten Chemikalien und eine Beschreibung des Säulenversuchsaufbaus sowie der Batchversuche. Es wurden im Vorfeld Konservierungsversuche für Proben zur Arsenspeziesbestimmung unternommen, die in einem weiteren Abschnitt in Kapitel 4 ausgewertet und diskutiert werden.

Batchexperimente wurden in verschiedenen Systemen mit Quarzsand, Goethit, synthetisch hergestelltem Grundwasser, Arsen(V), Arsen(III) und Catechol durchgeführt (Kapitel 5), um eine Vorstellung über die Redox- und Adsorptionsprozesse zu erhalten, die in den Säulenversuchen, (Kapiteln 6, 7 und 8), zu erwarten waren.

In einem Säulenversuch wurde zunächst durch Eingabe von Catechol als Modellsubstanz für Huminstoffe ein Eisenreduktionsmilieu etabliert (Kapitel 6). In der selben Säule wurde in dem zuvor initiierten Eisenreduktionsmilieu ein Transportexperiment mit den Spezies Arsen(III) und Arsen(V) gestartet (Kapitel 7), um Aufschluss über das Verhalten der beiden Arsenspezies im Zusammenhang mit der Sorption an Eisenhydroxiden und der Freisetzung durch Eisenreduktion unter anoxischen Bedingungen zu bekommen.

In der Natur ist Arsen häufig als Arsen(V) an Eisenhydroxiden festgelegt. Die Freisetzungsprozesse von Arsen(V) wurden in einem weiteren Säulenexperiment untersucht, das sich mit der reduktiven Lösung von Arsen durch Catechol aus einem mit Arsen(V) kontaminierten Aquifermaterial (aus Quarzsand und Goethit) beschäftigt (Kapitel 8).

Mit dem geochemischen Modell PHREEQC wurde jeweils versucht, die Säulenversuche zu simulieren (Kapitel 6, 7, 8), um zu prüfen, ob die Modellvorstellungen mit den Experimenten übereinstimmen und gegebenenfalls Hinweise auf noch nicht bekannte Prozessmechanismen zu bekommen.

In Kapitel 9 wird eine Zusammenfassung der Resultate und sich daraus ergebende Schlussfolgerungen gegeben, welche den Abschluss der Arbeit bilden.

Die vorliegende Arbeit wurde als ein Projekt der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) initiiert. In dem Projekt sollten Untersuchungen hinsichtlich der Speziesverteilung von Arsen, und damit verbunden dem Transportverhalten von Arsen, in anoxischen Grundwasserleitern durchgeführt werden.

2 Grundlagen

Das folgende Kapitel enthält Basisinformationen über das Arsen, dessen Vorkommen, Toxizität und Transporteigenschaften im Grundwasser. Es beinhaltet eine Beschreibung der Eigenschaften und Bildung von Huminstoffen, von denen ein „Grundbaustein“ Catechol als Modellsubstanz für Huminstoffe in dieser Arbeit diente. Es enthält allgemeines über das Programm PHREEQC (Parkhurst u. Appelo, 1999), welches für Vergleiche und Interpretationen der experimentellen Daten verwendet wurde, und eine Übersicht über Modellvorstellungen zur Ausbildung unterschiedlicher Redoxmilieus.

2.1 Vorkommen und Toxizität von Arsen

Die akute und chronische Aufnahme von erhöhten Arsenkonzentrationen, meist durch Trinkwasser, kann die Gesundheit des Menschen stark beeinträchtigen (Nickson et al., 1998). Die Arsenkonzentrationen in aquatischen Systemen werden von Arsenquellen anthropogener und natürlicher Art bestimmt und beeinflusst. Beide Quellen können zu erheblichen Kontaminationen des Grundwassers führen und damit Trinkwasserressourcen gefährden.

2.1.1 Arsenkonzentrationen in aquatischen Systemen

In Süßwassersystemen schwanken die Arsenkonzentrationen beträchtlich mit der geologischen Beschaffenheit des Abflussgebietes und dem Ausmaß des anthropogenen Eintrages (Andreae et al., 1983; Cullen u. Reimer, 1989; Le et al., 2000). Konzentrationen von 0.4-80 µg/l sind für Süßwassersysteme typisch (Cullen u. Reimer, 1989; Le et al., 2000). Andreae et al. (1983) sammelten Daten über Konzentrationen von gelöstem Arsen in einigen europäischen und amerikanischen Flüssen und fanden eine durchschnittliche Arsenkonzentration von 1.4 µg/l. Die Konzentrationen lagen zwischen 0.1-75 µg/l. Im Allgemeinen erscheint es extrem schwierig typische Arsenkonzentrationen für Süßwassersysteme anzugeben, doch bewegen sich die Gehalte meist im µg/l Bereich.

Die Varianz von Arsenkonzentrationen im Grundwasser ist ebenfalls hoch. Driehaus (1994) gibt eine Schwankungsbreite der Konzentrationen für

Grundwasser von 0.01-800 µg/l an, die hoch mineralisiertes Grundwasser mit einschließt.

Für Meerwasser wurden Arsenkonzentrationen von 1-1.8 µg/l für tiefes Pazifikwasser und Atlantikwasser angegeben. In Küstenbereichen sind 1-3 µg/l typisch. Arsenkonzentrationen im marinen Oberflächenwasser können bedingt durch biologische Aufnahme saisonalen Schwankungen unterliegen. Diese Varianzen sind bedeutend in hochproduktiven Küstenwässern (Cullen u. Reimer, 1989).

2.1.2 Arsenquellen

Es können natürliche und anthropogene Quellen für erhöhte Arsenkonzentrationen im Grundwasser verantwortlich sein.

Natürliche Quellen

Der durchschnittliche Gehalt von Arsen in der Erdkruste beträgt 2 mg/kg (Cullen u. Reimer, 1989). Natürliche Phänomene wie Verwitterung, biologische Aktivität und vulkanische Aktivität sind hauptsächlich verantwortlich für Arsenemissionen in die Atmosphäre und Hydrosphäre (Yan et al., 2000). Bis heute sind 245 Arsen enthaltende Minerale bekannt. Reines Arsen kommt in der Natur als trigonales, kryptokristallines Mineral vor (Scherbenkobalt). Das häufigste vorkommende Arsenerz ist das monokline Arsenopyrit (FeAsS). Arsensulfide in der Natur sind z.B. Realgar (As_4S_4) und Auripigment (As_2S_3). Anreicherungen bis zu 400 mg As/kg kommen vor allem in magmatischen Gesteinen, Sedimentgesteinen und sedimentären Eisenerzen vor. Andere wichtige arsenführende Gesteine sind Kohle (bis zu 2000 mg As/kg) und sulfidische Erzablagerungen, die die höchsten Arsenanreicherungen aufweisen (Rüde, 1996).

In Böden liegen die natürlichen Arsenkonzentrationen, abhängig vom Muttergestein, bei 0.1-40 mg/kg. Das weltweite Mittel liegt bei 5-6 mg/kg (Woolson, 1983).

Anthropogene Quellen

Anthropogene Arsenquellen sind Emissionen und Abfälle bei der Hochtemperatur-Verbrennung (z.B. in Öl- und Kohlekraftwerken, Abfallverbrennung, Zementwerke), Ö raffinerien, Erzverhüttung und -verarbeitung. Die Verhüttung von Kupfer- Nickel-, Blei und Zinkerzen stellt die bedeutendste Quelle für Arsenemissionen dar und führt zu einer geschätzten weltweiten Arsenemission von 62000 t/a (Piver, 1983).

Arsenhaltige Abfallstoffe kommen aus Abfällen von intensiver Landwirtschaft (Desinfektionsmittel), Kompost und Dung (Arsenzusatz in Viehfutter), Hausmülldeponien, Abfällen bei der Glasproduktion (Entfärbungsmittel), Industrieabfälle von Zement- Ziegel, und Keramikindustrie.

Verwendung findet Arsen in der Chemischen Industrie (z.B. Färbemittel und Farben, Trockenmittel für Baumwolle, Öl- und Lösemittelrecycling), Elektronikindustrie (Beimischungen in der Halbleiterproduktion, Arsenide als Lasermaterial um elektrische Energie in kohärentes Licht umzuwandeln), Metallverarbeitung (Zusätze bei der Bronzeherstellung, in Blei und Kupferlegierungen), Galvanisierbetrieben, Munitionsfabriken (Härtung und Verbesserung von Flugcharakteristiken von Projektilen), Landwirtschaft (Gebrauch von arsenhaltigen Düngemitteln und Pestiziden (z.B. Kupferacetoarsenit (Pariser Grün)), und in der pharmazeutischen Industrie (Medikamente) (NRCC, 1978; Savory u. Willis, 1984; Pacyna, 1987; Belzile u. Tessier, 1990; Trueb, 1996; Reimann u. Caritat, 1998; Winter, 1998; Matschullat, 1999).

2.1.3 Arsentoxizität

Arsen ist ein toxisches Element. Der Grad der Toxizität ist abhängig von der Elementspezies und der Bindungsform mit der Arsen in den Organismus gelangt. Die anorganischen Arsenspezies Arsenit (Arsen(III)) und Arsenat (Arsen(V)) sind toxischer als die organischen Spezies, dabei ist Arsen(III) toxischer als Arsen(V). Arsen(V) verhält sich analog zu Phosphor(V) und kann unter anderem die Phosphorylierung im glycolytischen Stoffwechselkreislauf entkoppeln (Stryer, 1981). Arsen(III) besitzt eine starke Affinität für SH-Gruppen

von Aminosäuren wie Cystein. Dadurch kann es eine große Anzahl von Enzymen im intermediären Stoffwechsel deaktivieren (Ehrich, 1990; Yan et al., 2000).

Anorganisches Arsen kann bei akuter und chronischer Aufnahme toxische Auswirkungen auf den menschlichen Körper haben. Die letale Dosis für Arsen liegt zwischen 1-4 mg/kg Körpergewicht (Vallee et al., 1960; Winship, 1984). Hohe akute Dosen von anorganischem Arsen können bei Menschen unter anderem starke Auswirkungen auf das nervale System (neurologische Effekte), dermale System (Hautveränderungen), Magen-Darm (gastroenterologische Effekte), Blut (hämatologische Effekte) und vaskuläre System haben und Schock und Neuritis (kontinuierlicher Schmerz) verursachen (Buchanan, 1962; US EPA, 2000).

Die Langzeitaufnahme von Arsen in geringen Konzentrationen über das Trinkwasser kann zu Hautkrebs, Nieren-, Harnblasen-, Lungen-, Leber-, Rückenmarks- und Prostatakarzinomen führen (Chen et al., 1985; Smith et al., 1998; US EPA, 2000). Andere Auswirkungen auf die Gesundheit durch Arsenaufnahme in niedrigen Konzentrationen sind Hautveränderungen wie Hyperpigmentierungen und Keratose, kardiovaskuläre Krankheiten, Diabetes mellitus und Anämie, sowie Effekte auf die Reproduktion und Entwicklung, immunologische und neurologische Effekte (ATSDR, 1998).

Die „Black foot disease“ ist ein Symptomkomplex, der bei Menschen auftrat, die über lange Zeit sehr arsenhaltiges Grundwasser tranken (bis 500 µg/L). Die Symptome von der „Black foot disease“ sind allgemeine Lethargie des Patienten und die Verdickung und abschließende Schwarzfärbung der Haut des Gesichtes, der Hände und der Füße. Diese Krankheit trat in Taiwan, Burkina Fasso und Japan auf. Die Hyperpigmentierung und Keratose auf Teilen des Körpers trat auch bei Patienten auf, die mit der Fowlerschen Lösung (1% Kaliumarsenit) behandelt wurden (Cuzick et. al., 1982), die zur Therapie von Asthma, Psoriasis, rheumatischem Fieber, Leukämie, Fieber, Schmerzen und als Tonikum (Stärkungsmittel) verwendet wurde (WHO, 1981; NRC, 1999; US EPA, 2000).

2.1.4 Trinkwassergrenzwerte

In Deutschland liegt der Grenzwert für die Arsenkonzentration im Trinkwasser derzeit bei 10 µg/l. Mit der aktuellen Trinkwasserverordnung der BRD, die am 01.01.1991 in Kraft trat, wurde der Standard der Trinkwasserkonzentration von Arsen von 40 µg/l auf 10 µg/l gesenkt und damit den EU-Richtlinien angepasst.

Der Grenzwert für Arsen im Trinkwasser liegt in den USA derzeit bei 50 µg/l (NRC, 1999) und in Kanada bei 25 µg/L (Health and Wellfare Canada, 1992). Die US Environmental Protection Agency (US EPA) hat derzeit einen Vorschlag eingereicht, in dem der Arsengrenzwert von 50 µg/l auf 5 µg/l im Trinkwasser gesenkt werden soll (US EPA, 2000).

Die Welt Gesundheitsorganisation (WHO) schlägt in ihren Richtlinien einen Grenzwert für Arsen im Trinkwasser von 50 µg/l und einen Wert von 10 µg/l als vorläufigen Richtwert vor (WHO, 1999).

Diese niedrigen Grenzwerte sollen sicherstellen, dass das Trinkwasser ein Leben lang getrunken werden kann, ohne dass eine Gefährdung des Menschen durch Arsen auftritt.

2.2 Transport von Arsen im Grundwasser

Sorptionsprozesse und Redoxreaktionen beeinflussen stark die Mobilität und Löslichkeit von Arsen im Grundwasser (Masscheleyn et al., 1991; Mariner et al., 1996; Isenbeck-Schröter et al., 1999). Die Hauptfaktoren, die die Mobilität von Arsen bestimmen, sind die vorherrschenden Redoxbedingungen, der pH-Wert, die mineralogische Beschaffenheit des Aquifers und die Konzentrationen konkurrierender Anionen.

2.2.1 Redox- und pH-Abhängigkeit der Arsenspeziesverteilung

Die anorganischen Arsenspezies dominieren im Grundwasser. Der Anteil der organischen Arsenspezies im Grundwasser wird als sehr gering eingeschätzt (< 1 %) (Chen et al., 1994). Im Grundwasser herrschen bei den anorganischen Spezies vor allem die Oxidationsstufen +V und +III vor. Unter oxidierenden Bedingungen ist Arsen(V) die thermodynamisch stabile Form, die als

deprotonierte Oxoanionen der Arsensäure vorherrscht (z.B., H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} und AsO_4^{3-}). Die pKs-Werte sind: $\text{pK}_1 = 2.19$, $\text{pK}_2 = 6.94$ und $\text{pK}_3 = 11.50$. Arsen(III) stellt unter anoxischen Bedingungen die thermodynamisch stabile Form dar (H_3AsO_3 , H_2AsO_3^-). Der pKs-Wert ist: $\text{pK}_1 = 9.23$ (Deuel u. Swoboda, 1972; Hess u. Blanchar, 1976; Hollemann u. Wiberg, 1995). Im pH Bereich von natürlichem Grundwasser herrscht Arsen(III) primär als H_3AsO_3 und anorganisches Arsen(V) als H_2AsO_4^- oder HAsO_4^{2-} vor. Die Abhängigkeit der Arsenspeziesverteilung von den pH und pe Bedingungen kann aus dem pH-pe Diagramm ersehen werden (Abb. 2.2.1.1).

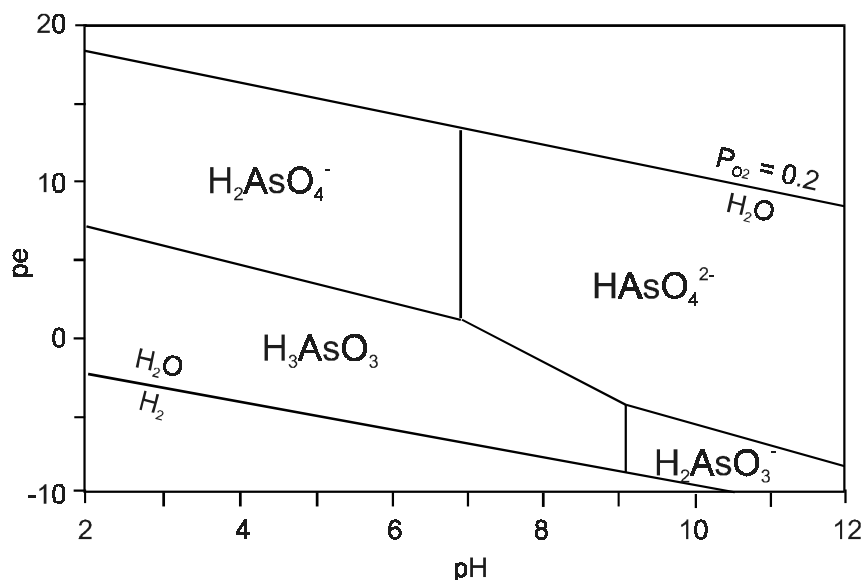


Abb. 2.2.1.1: pH-pe Diagramm von Arsen im System As- H_2O (aus Appelo u. Postma, 1996)

Cherry et al. (1979) schlugen vor, das Verhältnis von gelöstem Arsen(V) und Arsen(III) als Redoxindikator zu verwenden, da das Redoxpaar in der Mitte des Redoxbereichs liegt, der normalerweise in natürlichen Grundwässern gemessen wird. Yan et al. (2000) testete die Eignung des As(V)-As(III) Redoxpaares als Redoxindikator in einer Aquitarde im südlichen Saskatchewan in Kanada. Andere Arbeiten weisen darauf hin, dass die anorganische Arsenspeziesverteilung selten im thermodynamischen Gleichgewicht steht (Cullen u. Reimer, 1989; Seyler u. Martin, 1989; Anderson u. Burland, 1991).

Die chemische Oxidation von Arsen(III) zu Arsen(V) unter oxidierenden Bedingungen ist typischerweise ein langsamer Prozess, der bei neutralen pH Werten abläuft (Lemmo et al., 1983), bei der die Gleichgewichtseinstellung Wochen bis Monate in Anspruch nimmt (Cherry et al., 1979). Bei Anwesenheit von Mangan- bzw. Eisenoxiden oxidiert Arsenit unter leicht oxidierenden Bedingungen ($> + 100$ mV) zu Arsenat (Deuel u. Swoboda, 1972). Ein Gleichgewicht stellt sich innerhalb von Stunden bis Tagen, durch Austausch von Elektronen mit Eisen(III)- und Mangan(IV)oxyhydroxiden, ein (Oscarson et al., 1981). Mangan ist meist das effizienteste Oxidationsmittel für Arsenit, doch über längere Zeiträume und in ausreichender Menge kann Eisen eine bedeutende Rolle spielen (Scott u. Morgan, 1995).

2.2.2 Sorption von Arsen im Aquifer

Mineralogie des Aquifermaterials

Die Mobilität von Arsen ist abhängig von den Eigenschaften des Aquifermaterials. Arsen kann an Phyllosilikate (z.B. Frost u. Griffin, 1977; Manning u. Goldberg, 1997), Aluminiumoxide (z.B. Anderson et al., 1976; Gupta u. Chen, 1978) Eisenoxide/hydroxide (Livesey u. Huang, 1981; Pierce u. Moore, 1982; Elkhatib et al., 1984; Belzile u. Tessier, 1990, Hsia et al. 1992) und Manganoxide/hydroxide (Oscarson et al., 1983) sorbieren.

Eine große Bedeutung haben Eisenhydroxide als Sorbenten wegen ihrer universellen Präsenz in Sedimenten und Böden und ihrer bedeutenden adsorptiven Eigenschaften. Sie sind positiv geladen, wenn der pH niedrig ist und anionische Arsenmoleküle können sehr gut daran sorbieren (Isenbeck-Schröter et al., 1995). Die Wechselwirkungen von Arsen(III) und Arsen(V) mit Eisenhydroxid spielen eine entscheidende Rolle bei der Mobilität von Arsen.

pH-Abhängigkeit

Das unterschiedliche Sorptionsverhalten von Arsen(V) und Arsen(III) beeinflusst die Mobilität von Arsen im Grundwasser. In einem typischen Grundwassermilieu (pH 4-8) wird Arsen(V) stärker zurückgehalten als Arsen(III) (Gulens et al., 1979). Dabei korreliert die Sorptionstendenz mit der Speziation des Arsens.

Unter diesen Bedingungen ist die vorherrschende Spezies von Arsenit neutral und die Arsen(V)-Spezies negativ geladenen. Mit steigendem pH-Wert sinkt die Adsorption von Arsen beider Oxidationsstufen (Gupta u. Chen, 1978; Gulens et al., 1979). Der prozentuale Anteil von sorbiertem Arsen(V) steigt mit sinkenden pH-Werten. Stärkere Protonierung erhöht den Anteil an positiv geladenen Bindungsplätze und kann die Anziehungskräfte, die zwischen Eisenhydroxid-Oberflächen und Arsenanionen besteht, erhöhen. Bei höheren pH-Werten dominieren die negativ geladenen Bindungsplätze und der Abstoßungseffekt erhöht sich. Die Adsorption sinkt dadurch. Die Adsorption von Arsen(V)anionen geschieht hauptsächlich über spezifische Adsorption durch Ligandenaustausch (Innersphärische Adsorption) (Parfitt, 1978; Huang, 1980; Waychunas et al., 1993). Unspezifische Adsorption (elektrostatische Anziehung) findet ebenfalls statt, ist aber limitiert auf geladene Oberflächen bei pH-Werten, die unterhalb des Ladungsnullpunktes liegen (Huang, 1980). Arsenit geht ähnliche Adsorptionsreaktionen ein, aber in geringerem Ausmaß im Vergleich zu Arsenat (Pierce u. Moor, 1982; Oscarson et al., 1983).

Redox-Abhängigkeit

Unter oxidischen Bedingungen im Grundwasser ist Arsen relativ immobil. Unter diesen Bedingungen ist die vorherrschende Spezies Arsen(V), welche eine hohe Affinität zur Sorption an Eisenhydroxid-Oberflächen hat (Isenbeck-Schröter, 1995). Unter reduzierenden Bedingungen kann oft ein bedeutender Anstieg der Arsenkonzentration im Grundwasser beobachtet werden. Eisenhydroxide werden zu gelöstem Eisen(II) reduziert. Sorbiertes Arsen(V) kann gleichzeitig zu Arsen(III) reduziert und in das Porenwasser freigesetzt werden. Der Beginn der Eisenreduktion kann bei E_H -Werten niedriger +0.15 V erwartet werden. Unter sulfidischen Bedingungen bildet Arsen lösliche und unlösliche Arsensulfidkomplexe (Wunsch, 1996). Des weiteren kann sich H_2S bilden, welches in der Lage ist unter leicht sauren Bedingungen ($< \text{pH } 4$) das Arsenat sehr schnell zu reduzieren und dadurch die Mobilität von Arsen zu erhöhen (Rochette et al., 2000).

Konkurrierende Anionen

Arsenat, Phosphat und Molybdat sind Oxoanionen, die um Retentionsplätze an Mineraloberflächen konkurrieren können, hauptsächlich wegen ihrer ähnlichen Ionenradien (Goldschmidt, 1958). Die Präsenz anderer Oxoanionen kann die Mobilität von Arsen im Grundwasser beträchtlich erhöhen (Barrow, 1974; Roy et al., 1986; Manning u. Goldberg, 1996).

2.3 Bisherige Ergebnisse aus Säulenversuchen mit Arsen

In Säulenversuchen von Gulens et al. (1979) wurde Sand mit 0.6 Gew. % Eisen und 0.01 Gew. % Mangan als Sedimentfüllung für die Säulen verwendet und die Festphase mit Arsen(III) und Arsen(V) beladen. Wasser mit verschiedenen Redoxpotenzialen wurde zur Elution der zwei Arsenspezies verwendet, um das Desorptionsverhalten von Arsen(III) und Arsen(V) unter den verschiedenen Redoxbedingungen zu untersuchen. Das oxische Wasser hatte einen pH-Wert von 5.4, einen E_H -Wert von +540 mV, das neutrale einen pH von 6.9, einen E_H von +140 mV und das reduzierte einen pH von 8.3 und E_H von +75 mV. Unter oxidischen Bedingungen wurde Arsen(III) fünf bis sechs mal schneller im Eluat der Säule detektiert als Arsen(V), und die Menge des desorbierten Arsen(III) (ca. 60%) war ca. 8 mal höher als die von Arsen(V). Unter „neutralen“ Bedingungen wurde Arsen(V) zwar stärker zurückgehalten als Arsen(III), zeigte aber eine deutlich höhere Mobilität als unter oxidischen Bedingungen. Im reduzierten Milieu war die Mobilität von Arsen(V) und Arsen(III) nahezu gleich und es konnten ca. 100 % des eingegebenen Arsen(III) und ca. 80 % des Arsen(V) eluiert werden. Die Ergebnisse dieser Versuche zeigten, dass die Mobilität von Arsen stark von der Oxidationsstufe des Arsens, dem Redoxmilieu und dem pH-Wert des Wassers abhängen.

Reitz (1992) und Schubert (1993) führten Experimente in Säulen gefüllt mit Quarzsand und Quarzsand/Goethit durch. Synthetisches Grundwasser mit Arsenat und Arsenit wurde durch die Säulen gepumpt. Das Sorptionsverhalten der beiden Arsenspezies an Quarzsand wurde in Säulenversuchen mit permanenter Durchströmung im geschlossenen System (Methode nach Hamer

u. Sieger, 1994) charakterisiert. Versuche mit Durchflussunterbrechung (Methode nach Brusseau et al., 1989) wurden zur Charakterisierung der Sorptionskinetik von Arsen(III) und Arsen(V) an Quarzsand und Goethit durchgeführt.

In einfachen Grundwassersystemen mit Quarzsand bzw. Quarzsand und geringen Eisengehalten war Arsen(III) deutlich mobiler als Arsen(V). Die reduzierte Arsenspezies war im Säulenversuch mit reinem Quarzsand nur um etwa einen Faktor 1.2 bis 1.5 langsamer als der konservative Tracer.

Die Interpretation der Daten durch Isenbeck-Schröter (1995) deutete sowohl auf eine spezifische als auch auf eine unspezifische Sorption von Arsenat an Quarz und an Goethit hin. Durch Modellierungen mit einer Two-Site-Langmuir-Isotherme wurde eine spezifische Sorption mit dem ersten Prozess, mit geringen Sorptionsaffinitäten, hoher Sorptionskinetik und hoher Sorptionskapazität, und eine unspezifische Sorption zu dem zweiten Prozess, mit hohen Affinitäten, langsamer Kinetik und geringer Kapazität, zugeordnet. Die Arsenanteile dieses zweiten Sorptionsprozesses konnten in der Desorptionsphase während der Untersuchungszeit nicht desorbiert werden. Aus den Modellierungen konnte die Sorption der Arsenigen Säure an Quarzsand als Innersphärischer Arsenit-Komplex an der Quarzoberfläche interpretiert werden. Im System Quarzsand/Goethit tritt gegenüber dem reinen Quarzsand eine stärkere Sorption von Arsen(III) auf, was auf eine spezifische und unspezifische Sorption von Arsen(III) an Goethit schliessen läßt.

Säulenexperimente von Hamer (1993) mit Arsenat und Säulenfüllungen mit Quarzsand/Goethit und Quarzsand/Montmorillonit deuteten auf eine spezifische Adsorption von Arsenat an Oberflächen von Goethit und Montmorillonit hin.

In Säulenexperimenten von Wunsch (1996) wurde der Arsentransport in einem sulfidischen Milieu untersucht. Unter diesen Bedingungen entstand H_2S und Ausfällungsprozesse dominierten. Arsen wird in einem sulfidischen Milieu hauptsächlich als Arsensulfid oder eisenhaltiges Mischsulfid ausgefällt und an

Eisensulfide sorbiert (Hunslow, 1980). Sorptionsprozesse spielen eine untergeordnete Rolle.

2.4 Tracerversuche mit Arsen auf Cape Cod

In Feldversuchen durch Tracertests mit Arsen auf dem Testfeld des USGS auf Cape Cod (Massachusetts, USA), die in der Arbeitsgruppe Prof. Isenbeck-Schröter durchgeführt wurden, wurde das Transportverhalten von Arsen unter natürlichen Bedingungen untersucht. In diesem Tracertest wurde Arsen in die oxische (Jann, 2000), suboxische (Stadler, 2000) und anoxische Zone (Höhn, 2000) eines Grundwasserleiters eingebracht.

Bei dem Tracerversuch in der oxischen Zone wurde das punktförmig eingegebene Arsen(III) anteilig zu fünfwertigem Arsen oxidiert. Das Arsen wurde mit zunehmender Fließstrecke und Versuchsdauer verstärkt adsorbiert. Schüttelversuche zeigten, dass dafür die im Aquifermaterial vorhandenen Manganoxide und Eisenoxide/hydroxide verantwortlich sind. Die Momentaufnahmen der Arsen(V)-Wolke zeigen, daß die Ausbreitung nur sehr langsam erfolgte und dann stagnierte. Dagegen war die Mobilität des dreiwertigen Arsens weniger stark durch Sorptionsprozesse beeinträchtigt. Auch im suboxischen Tracerversuch wurde eine rasche Oxidation und eine anteilige Bindung des Arsens an die Sedimente ermittelt. Arsen(III) wurde schneller transportiert, während As(V) am Aquifermaterial sorbiert wurde. Steile, schmale As(V)-Peaks in den Durchbruchkurven wurden beobachtet, die auf einen schnellen Transport bzw. die rasche Entstehung dieser Spezies hinweisen. MnO_2 diente hier als Reaktionspartner für Arsen(III) und war nach abgelaufener Reaktion als Mn^{2+} im Wasser nachweisbar. Es bleibt noch zu klären, ob das Mn^{2+} dabei direkt durch die Oxidation von Arsen(III) an der Manganoxidoberfläche oder durch eine Reoxidation des durch die Arsen(III)-Oxidation freigesetzten Fe^{2+} aus den Eisenhydroxidoberflächen der Sedimente freigesetzt wurde. Bei dem Tracerversuch mit kontinuierlicher Eingabe von Arsen(V) in die anoxische Zone eines sandigen, eisenreichen Aquifers wurde versehentlich Sauerstoff eingeleitet. Dadurch wurden während des Versuchszeitraums verschiedene Reduktionsstadien von oxisch über suboxisch

bis anoxisch durchlaufen. Unter oxidischen Bedingungen wurde das Arsen an der Festphase adsorbiert bzw. mitgefällt. In der suboxidischen Phase fand Manganreduktion statt und ein Einsetzen der Arsenreduktion konnte beobachtet werden. Als sich wieder anoxische Bedingungen eingestellt hatten fand Eisen-, Mangan- und Arsenreduktion statt. Die Mechanismen, die zu einer Eisen- und Manganreduktion und gleichzeitigen Arsen(V)-Reduktion führten, sind noch ungeklärt. Angenommen wird eine Reduktion durch H_2S , welches qualitativ während der Probenahme gefunden wurde. Eine Arsenreduktion durch Mikroorganismen wird als unwahrscheinlich angesehen, da in den Sedimentproben kaum Mikroorganismen nachgewiesen wurden, die Arsenreduzieren können.

2.5 Organische Substanzen in aquatischen Systemen

Die Oxidation von organischem Material ist eine Hauptursache für die Entwicklung von reduzierenden Bedingungen in aquatischen Systemen. Die Reduktionskapazität von organischen Substanzen ist hauptsächlich auf die redox-reaktiven funktionellen Gruppen an Huminstoffen zurückzuführen. Hydroxy-Verbindungen, wie z.B. Catechol (1,2-Dihydroxybenzol), werden als die redox-reaktiven Gruppen der Huminstoffe angesehen (Dunivant et al., 1992; Lovley et al., 1998).

2.5.1 Definition und physiko-chemische Eigenschaften von Huminstoffen

Huminstoffe bilden einen wichtigen Teil der organischen Substanz in Aquifersystemen. Sie sind braune bis schwarze Substanzen, die bei sekundären Synthesereaktionen geformt worden sind (Abb. 2.5.2.1). Ihre Ladung ist hauptsächlich auf deprotonierte carboxylische und phenolische Gruppen zurückzuführen (Stumm u. Morgan, 1996). Huminstoffe sind Teil des SOM (soil organic matter). Sie stellen den Teil der Substanzen dar, die keine diskreten Komponenten, wie Zucker, Aminosäuren, Fette etc. sind und als „Humic Substances“ klassifiziert werden (Abb. 2.5.1.1). Obwohl es nicht möglich ist eine exakte Struktur für organisches Material anzugeben, ist bekannt, dass Huminstoffe vor allem in der ersten Phase der Humifikation eine

Huminstoffe enthalten eng verwandte, hochmolekulare Polymere. Unterschiede zwischen Huminsäuren und Fulvinsäuren können nach Stevenson (1982) durch Unterschiede im Molekulargewicht, Zahl der funktionellen Gruppen (Carboxyl-, phenolische, Hydroxy-Gruppen) und dem Ausmaß der Polymerisation erklärt werden (Abb. 2.5.1.2). Kohlenstoff und Sauerstoffgehalt, Acidität und Grad der Polymerisation steigen systematisch mit zunehmendem Molekulargewicht an. Fulvinsäuren mit niedrigem Molekulargewicht haben nach diesem Konzept generell höhere Sauerstoffgehalte und niedrigere Kohlenstoffgehalte als die höhermolekularen Huminsäuren.

2.5.2 Bildung von Huminstoffen

Bei der Bildung von Huminstoffen können unterschiedliche Abbauprozesse eine Rolle spielen (z.B. Stevenson, 1982).

Die klassische Theorie von Waksman (1932) besagt, dass Huminstoffe aus Ligninen entstehen. Die Mehrzahl der neueren Theorien favorisiert den Mechanismus der Humusbildung unter Beteiligung von Chinonen (Abb. 2.5.2.1).

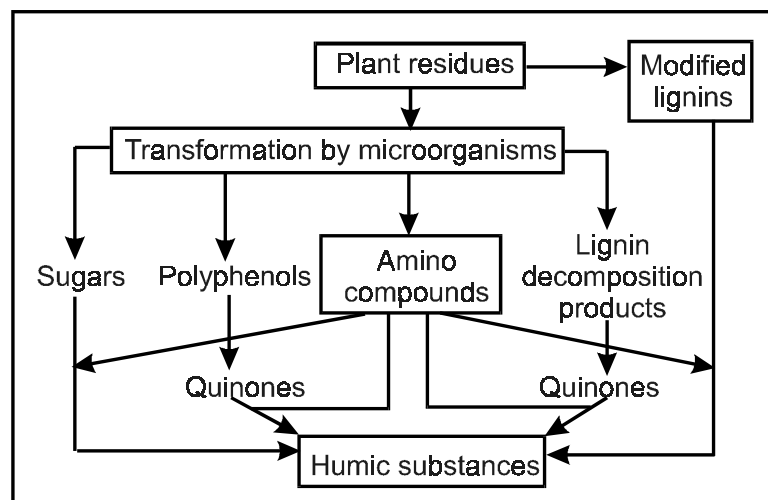


Abb. 2.5.2.1: Mechanismen für die Bildung von Huminstoffen im Boden (Stevenson, 1982)

2.5.3 Huminstoffe als reduzierende Substanzen

Lovley et al. (1998) untersuchten das Potential von Huminstoffen als Elektronenakzeptoren bei der mikrobiellen Respiration und ihre Funktion als Elektronenübermittler zwischen Eisen(III)-reduzierenden Mikroorganismen und Eisen(III)hydroxiden. Nach ihren Ergebnissen können reduzierte Huminstoffe Elektronen auf Eisen(III) übertragen. Die Übertragung von Elektronen von Huminstoffen auf Eisen(III) ist ein abiotischer Prozess. Nachdem Huminstoffe durch Eisen(III) oxidiert wurden, können sie Elektronen von Huminstoff-reduzierenden Mikroorganismen aufnehmen.

Organische Substanz wie Huminstoffe und verwandte aromatische Verbindungen können durch abiotische Prozesse (LaKind u. Stone, 1989) oder durch biotische Prozesse oxidiert werden. Bei der Reduktion von Huminstoffen können Mikroorganismen Huminstoffe als Elektronenakzeptoren für die anaerobe Oxidation von organischer Substanz und Wasserstoff verwenden (Lovley, 1991; Lovley et al., 1996; Lovley et al., 1998).

Pracht et al. (in print) fanden, dass eine abiotische Oxidation phenolischer Substanzen mit Eisen(III) möglich ist. Dabei wurden monomere Einheiten von Huminstoffen wie Catechol, Guajakol und Hydrochinon verwendet. Bei den Verbindungen Catechol und Guajakol wurde ein partieller Abbau der Substanzen zu CO₂ durch die Reaktion mit Eisen(III) festgestellt. Catechol reagierte mit Eisen(III) zu ortho-Chinon und Eisen(II). Ortho-Chinon kann durch die Reaktion mit Eisen(III) zu Muconsäure oder doppelt ungesättigter β -keto ω -Hydroxycarbonsäure aufgespalten und weiter zu CO₂ und anderen Produkten aufoxidiert werden. Ein Aufbrechen der Ringstruktur durch Fe(III) kann erst erfolgen, wenn im ersten Oxidationsschritt ortho-Chinon gebildet wird. Diese Substanz konnte photometrisch qualitativ nachgewiesen werden. Während des Ablaufs der Reaktion konnte eine deutliche Trübung und schwarzer Niederschlag beobachtet werden, der darauf hindeutete, dass zahlreiche polymere Komponenten entstanden sind.

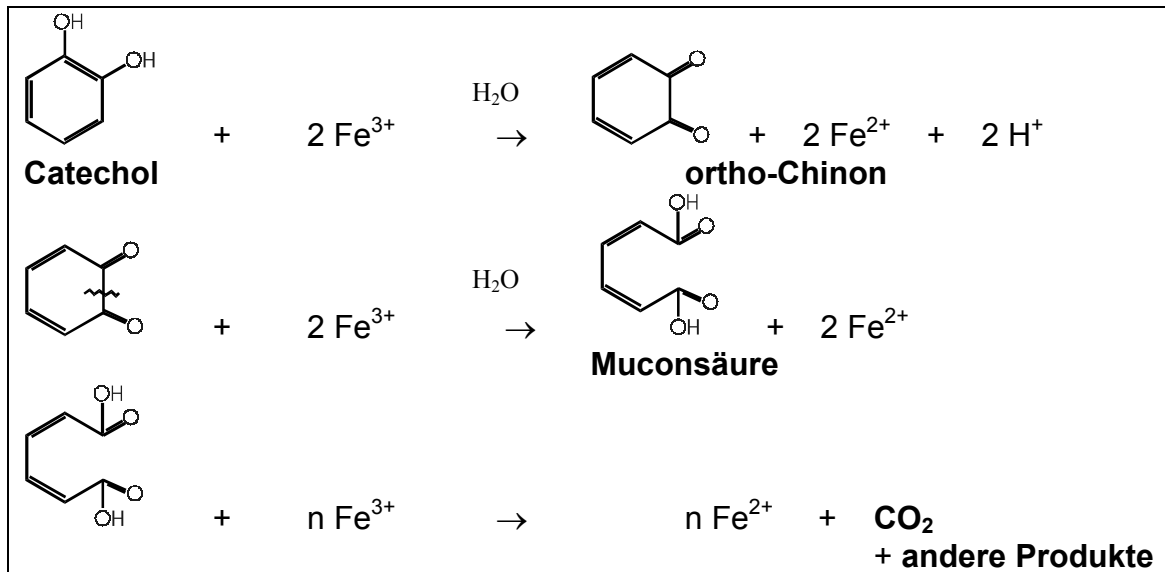


Abb. 2.5.3.1 Mögliche Abbauewege für Catechol bei der Umsetzung mit Eisen(III) (nach Pracht 2001)

Catechol, auch als *o*-Dihydroxybenzol, 1,2-Dihydroxybenzol, Pyrocatechol oder Brenzcatechin bezeichnet, wurde bei den Experimenten der vorliegenden Arbeit als Modellsubstanz für Huminstoffe verwendet. Catechol, wie auch die Stellungsisomere Hydrochinon und Resorcin sind phenolische Hydroxy-Verbindungen und werden als die redox-reaktiven Gruppen der Huminstoffe angesehen (Dunivant et al., 1992; Lovley et al., 1998). Die Reduktionskapazität von organischen Substanzen ist hauptsächlich auf diese funktionellen Gruppen zurückzuführen.

2.6 PHREEQC für geochemische Modellierungen

PHREEQC ist ein Programm für geochemische Modellierungen auf der Basis der Gleichgewichtsthermodynamik. Für die Modellierungen der experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit wurde PHREEQC for Windows (Version 1.5.01) von PARKHURST UND APPELO (1999) mit der graphischen Benutzeroberfläche von POST verwendet (<http://www.geo.vu.nl/users/posv/phreeqc.html>). PHREEQC ist ein Computerprogramm für hydrogeochemische Berechnungen und Transportmodellierungen. Es berücksichtigt Massenerhaltung, Löslichkeitsprodukte, Ionenaustauschreaktionen, Stoffmengenbilanzen, Ladungsbilanzen in der

Lösungsphase und Redoxreaktionen. In PHREEQC sind die Komponenten des geochemischen Systems in Form eines Basisdatensatzes vom Programm abgekoppelt und können dadurch vom Nutzer frei definiert werden. Für jedes betrachtete Element ist dabei eine Hauptspezies ("master species") definiert, alle anderen Spezies sind aus diesen Spezies aufgebaut und werden mit Dissoziationsgleichungen sowie entsprechenden Gleichgewichtskonstanten beschrieben. Die Reaktionen werden durch ein System aus algebraischen Gleichungen beschrieben, dessen Lösung durch iterative Verfahren erfolgt. Mit dem Programm können unter anderem Speziesberechnungen, Batchreaktionen, eindimensionaler Transport und inverse geochemische Berechnungen modelliert werden. Eine genaue Beschreibung der eingebauten Gleichungen, Möglichkeiten und Limitationen des Programms sind im User's Guide to PHREEQC (Version 2) (Parkhurst u. Appelo, 1999) zu finden.

Eine der Begrenzungen für dieses Modellierungsprogramm stellt vor allem die fehlende interne Konsistenz der Daten in den Datenbasen dar, die in dem Programm gegeben sind (Parkhurst u. Appelo, 1999). *Phreeqc.dat* und *wateq4f.dat* stimmen mit dem Modell WATEQ4F (Ball u. Nordstrom, 1991) und mit den Daten von Nordstrom et al. (1990) überein. Der Datenbasisfile *minteq.dat* stammt aus dem Modell MINTEQA2 (Allison et al., 1990). Der überwiegende Teil der log K-Werte und Enthalpiewerte für die Reaktionen, die in den Datenbasen definiert sind, wurden aus verschiedenen Literaturquellen gewonnen. Eine systematische Überprüfung der Modelle und Versuche, die für die Bestimmung der log K-Werte benutzt wurden, wurde noch nicht durchgeführt. Des weiteren müsste systematisch überprüft werden, ob die jeweiligen log K-Werte mit den originalen experimentellen Daten konsistent sind. Daher müssen die Datenbasisfiles, die im Programm gegeben sind, als vorläufig angesehen werden.

2.7 Redoxmilieus

Redoxmilieus können zunächst eingeteilt werden in oxische (O_2 -Gehalt $> 10^{-6}$ M) und anoxische, sowie in sulfidische (Sulfid-Gehalt $> 1 \mu\text{M}$) und nicht

sulfidische Bereiche. In nicht sulfidischen Systemen können Nitratreduktionszonen ($\text{NO}_3^- > 10^{-6} \text{ M}$, $\text{Fe(II)} < 10^{-6} \text{ M}$), Eisenreduktionszonen ($\text{NO}_3^- < 10^{-6} \text{ M}$, $\text{Fe(II)} > 10^{-6} \text{ M}$) (Stumm u. Morgen, 1996) sowie methanogene Zonen unterschieden werden. Durch die enge Koppelung der aquatischen Geochemie an biologische, physikalische Prozesse, Kreisläufe und Transportmechanismen wurden Modelle entwickelt, die die Zonierung anhand der dominierenden Redoxreaktionen beschreiben (z.B. Burdige, 1993). Diese Prozesse werden dominiert durch aeroben und/oder anaeroben Abbau organischer Substanz und dem gleichzeitigen Verbrauch der terminalen Elektronenakzeptoren Sauerstoff, Nitrat, Mangan(IV), Eisen(III), Sulfat, Hydrogencarbonat (Berner, 1980; Santschi et al., 1990). Dabei hat sich das Konzept der relativen Energieausbeute als treibende Kraft der Redoxprozesse in natürlichen Systemen als brauchbar erwiesen (Berner, 1981; Froelich et al., 1979). Die Sequenzen der Reduktions- und Oxidationsreaktionen sind nach ihrem Redoxpotential bei pH 7 in Abb. 2.7.1 dargestellt. Redoxreaktionen mit der höchsten Differenz des Standardpotentials ihrer Halbreaktionen ergeben die größte Energieausbeute. Es entwickelte sich die Vorstellung, dass Redoxprozesse in Abhängigkeit ihrer Reaktionsenergie miteinander konkurrieren und diese sich deshalb gegeneinander abgrenzen. Es bilden sich Redoxzonen aus. Diese können als Bereiche definiert werden, in denen spezifische Reaktionen dominieren. Dabei ergibt sich die Reihenfolge der einzelnen Redoxreaktionen von dem jeweiligen Energiegewinn, der von der Sauerstoffatmung bis zur Methanogenese abnimmt. Die in Abb. 2.7.1 angeführten Reaktionen beschreiben jedoch nicht die hinter den Reaktionen stehenden Mechanismen, sondern stellen nur die vereinfachten Endglieder komplexer Reaktionsketten dar. Die Vorstellung einer klaren räumlichen Trennung der einzelnen Prozesse konnte nicht aufrechterhalten werden. So sind Übergänge zwischen den einzelnen Zonen vorhanden, und es können auch parallel Redoxprozesse ablaufen, wie z.B. Sulfat- und Eisenreduktion (Postma u. Jakobsen, 1996; Peine, 1998).

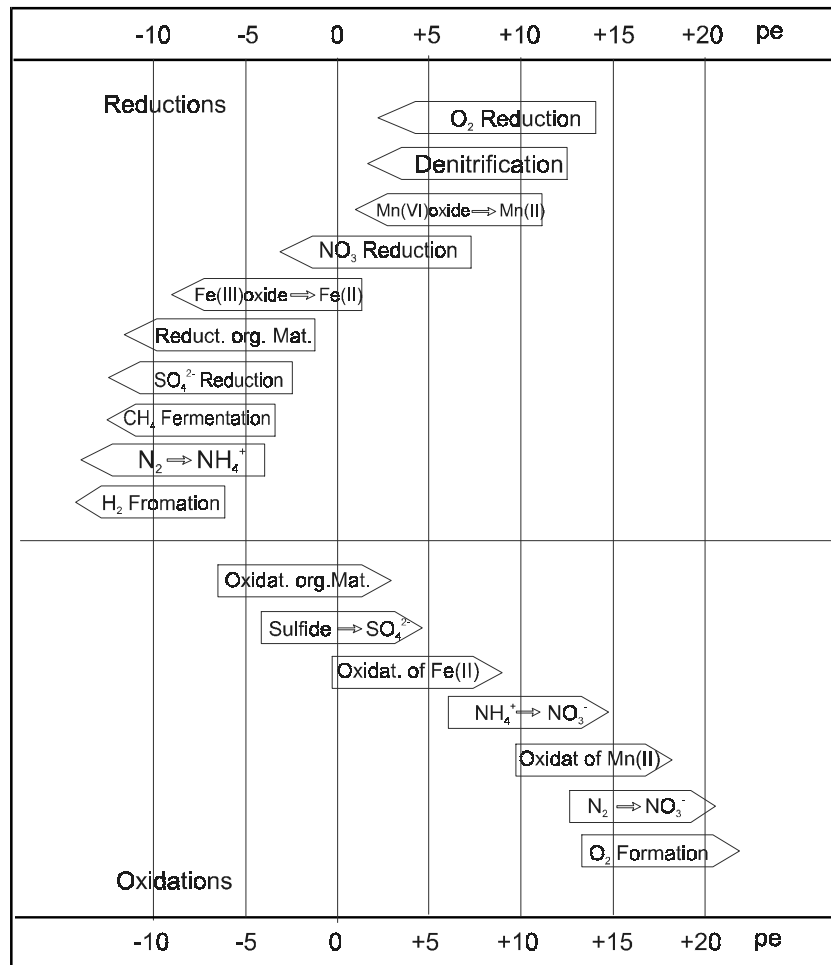


Abb. 2.7.1: Sequenz der wichtigsten Redoxprozesse in natürlichen aquatischen Systemen (Stumm u. Morgan, 1996)

3 Methodenentwicklung zur Bestimmung von Gesamtgehalt und Speziesverteilung von Arsen im Grundwasser

3.1 Einleitung

Methoden, um verschiedene Spezies und Verbindungen von Arsen zu unterscheiden und quantitativ bestimmen zu können, sind wichtig, um Mechanismen und Wechselwirkungen von Arsen in der Umwelt, das Transportverhalten und toxikologische Risiken erfassen und spezifizieren zu können. Der biogeochemische Kreislauf von Arsen kann nur untersucht werden, wenn analytische Methoden vorhanden sind, um zwischen den verschiedenen Spezies unterscheiden zu können.

Übersichten zu verschiedenen Verfahren zum Nachweis von Gesamtarsen und unterschiedlicher Arsenspezies geben Szpunar-Lobinska et al. (1995) und Howard (1997). In den letzten zehn Jahren wurden beträchtliche Fortschritte in der Elementspeziesanalytik erzielt, die hauptsächlich auf der Entwicklung von gekoppelten Systemen beruhen. Arsen und Arsenspezies aus wässrigen Proben werden bereits mit empfindlicher Detektionstechnik, wie Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) bzw. ICP-AES (induktiv gekoppeltes Plasma-Atom-Emissions-Spektrometrie) oder ICP-MS (induktiv gekoppeltes Plasma-Massen-Spektrometrie) oft gekoppelt mit chromatographischer Trennung (HPLC- Hochleistungs- Flüssigkeits- Chromatographie) bestimmt (Hansen et al., 1992; Sheppard et al., 1992; Beauchemin et al., 1998). Zum anderen werden auch Methoden verwendet, die das unterschiedliche Reduktionsverhalten von Arsen(III) und Arsen(V) ausnutzen, wie z.B. bei der Fließinjektions-AAS (FI-AAS) (Rüde, 1996).

Für die Fragestellung der vorliegenden Arbeit war es wichtig, die bedeutendsten Arsenspezies, Arsen(III) und Arsen(V), im Grundwasser bestimmen zu können. Es wurden hierzu 3 unterschiedliche Methoden und Geräte eingesetzt bzw. entwickelt. Im Folgenden (3.2) wird kurz auf den Aufbau einer HPLC-HG-AAS (Hochleistungs- Flüssigkeits- Chromatographie- Hydrid-Generierungs- AAS) eingegangen, um die Methode, die allerdings für die Proben dieser Arbeit nicht

geeignet war, kurz zu dokumentieren. Erfahrungsberichte zum Aufbau und Optimierung der von uns entwickelten Methoden sind im Anhang (Anhang 1) beigefügt und können für den Aufbau weiterer Meßsysteme evtl. von Nutzen sein. Einige Proben der Säulenversuche dieser Arbeit (Proben der Adsorptionsphase des Arsensäulenversuchs in Säule 1) wurden mit der von uns entwickelten F-HG-AAS (Fließ- Hydrid- Generierungs- AAS) gemessen (siehe 3.3). Alle weiteren Proben wurden mit dem Komplettsystem FIAS 200-AAS (Fließinjektions-AAS) der Firma Perkin-Elmer analysiert (siehe 3.4).

3.2 Aufbau einer HPLC-HG-AAS

Zur Arsengehalts- und Arsenspeziesbestimmung sollte im Zuge dieser Arbeit, einer Diplomarbeit (Fahimi, 1999) und im Hinblick auf weitere Forschungsarbeiten mit Arsen, eine Kopplung von Hochdruck- Flüssigkeits- Chromatographie (HPLC) mit einer nachgeschalteten Hydrid-AAS-Einheit (HG AAS) entwickelt werden. Der Aufbau ist in Abb. 3.2.1 schematisch dargestellt. Diese Konfiguration wurde gewählt, weil auf vorhandene Geräte zurückgegriffen werden konnte. Das Ziel der Methode war die Trennung und quantitative Bestimmung der anorganischen Formen Arsen(III) und Arsen(V), sowie der organischen Arsenspezies Monomethylarsonsäure und Dimethylarsinsäure.

Bei der HPLC-HG-AAS werden die unterschiedlichen Arsenspezies in der HPLC-Einheit vor der Reduktion in der Hydrid-Generierungs-Einheit als Anionen getrennt. In der HPLC-Säule werden verschiedene Spezies unterschiedlich lange festgehalten (retardiert) und anschließend nacheinander in der Hydrid-Generierungs-Einheit in flüchtige Hydride umgewandelt und im AA-Spektrometer gemessen. Die Trennung in der HPLC-Einheit erfolgte über Ionenaenchromatographie mit einer RP C-18-Säule (125 X 4,6 mm, Hypersil ODS- 3 µm) (MZ Analystechnik, Mainz). Genauere Informationen zur Methode und deren Optimierung sind in Fahimi (1999) zu finden.

Nach anfänglichen Erfolgen bei der Arsenspeziesstrennung mit der HPLC-HG-AAS (Fahimi, 1999) zeigte sich im weiteren Verlauf der Arbeiten, dass eine

zufriedenstellende quantitative Analyse mit den zur Verfügung stehenden Geräten nicht zu erzielen war.

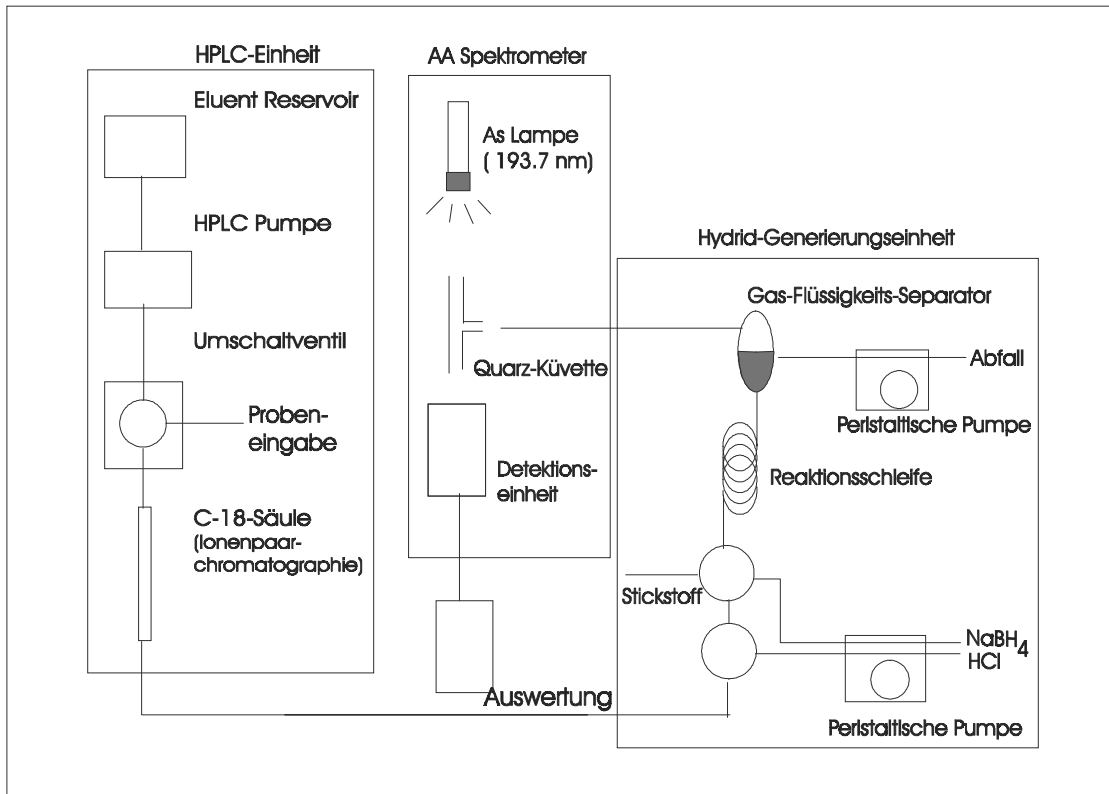


Abb. 3.2.1: Schematischer Aufbau der HPLC-HG-AAS-Kopplung

Das Hauptproblem dieser Methode stellte vor allem der pH-Wert der mobilen Phase dar, die für die HPLC-Säule verwendet wurde. Für die optimale Auftrennung der vier Spezies in der HPLC-Säule war es nötig die mobile Phase mit einem Phosphatpuffer (NaH_2PO_4) auf pH 9 einzustellen, damit sämtliche Arsenspezies in der anionischen Form vorliegen. Bei Proben mit hohen Eisengehalten, aus dem Eisenreduktionsmilieu wurden dadurch Eisenhydroxide beim Einstellen des pH-Wertes der Proben vor dem Injizieren in das HPLC-System ausgefällt. Durch Mitfällung des Arsens mit Eisen(III)-Hydroxid wurde so der Probe Arsen entzogen. Eine bessere Auftrennungsmethode für Grundwässer aller Art könnte durch Ionenpaarchromatographie oder Ionenaustauschchromatographie, z.B. mit einer Hamilton PXP-100-Anionenaustauschersäule und einer sauren mobilen Phase erreicht werden.

3.3 Aufbau einer F-HG-AAS (Fließhydridtechnik)

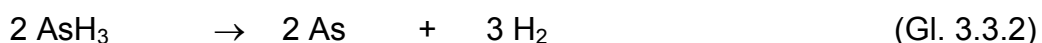
Mit der im Folgenden beschriebenen Methode wurden zufriedenstellende Ergebnisse erzielt. Mit dieser Methode wurden die Proben des Arsen-transportversuches für die Adsorptionsphase in Säule 1 gemessen (Kapitel 7). Die Entwicklung des Messaufbaus der F-HG-AAS und der Methode erfolgte in Anlehnung an das Verfahren von Rüde (1996), der eine Arsenspeziesstrennung mit Hilfe einer Fließinjektions-Hydridtechnik durchführt. Zur Bestimmung der beiden Arsenredoxspezies Arsen(III) und Arsen(V) wurde ein Atomabsorptionsspektrometer (AAS) SpektrAA 600 der Firma Varian mit einer Hydrideinheit gekoppelt.

Geräteaufbau

Der schematische Aufbau der F-HG-AAS ist in Abb. 3.3.1 dargestellt. Die Probe wird mit 2 ml/min an einer Mischeinheit mit einer 6 M HCl-Lösung vermischt. Die Fließrate der HCl-Lösung beträgt 1.6 ml/min. Nach einer 30 mm langen Durchmischungsstrecke kommt das Proben-HCl-Gemisch mit Natriumborhydrid/Natronlauge-Lösung, die mit 1.6 ml/min gepumpt wird, in Verbindung und wird in einer 1 m langen Reaktionsschleife zum Hydrid reduziert. Die Hydridbildung des Arsens basiert auf einer Reaktion der anorganischen Arsenspezies mit Natriumborhydrid (NaBH_4) (Gl. 3.3.1).



Das so entstandene flüchtige AsH_3 wird in einem Gas-Flüssigkeitsseparator durch einen Stickstoffstrom von der Flüssigphase getrennt, in eine Quarzküvette geleitet und durch an der Küvettenoberfläche gebildete Wasserstoffradikale zu atomarem Arsen zersetzt (Welz u. Melcher, 1983) (Gl. 3.3.2).



Die Quarzglas-Küvette ist im Strahlengang des Atomabsorptionsspektrometers

installiert und wird durch eine Heizmanschette (Firma Berghoff) auf 950°C gehalten. Arsen wird mit Hilfe einer Arsen-Hohlkathodenlampe bei einer Wellenlänge von 193.7 nm detektiert.

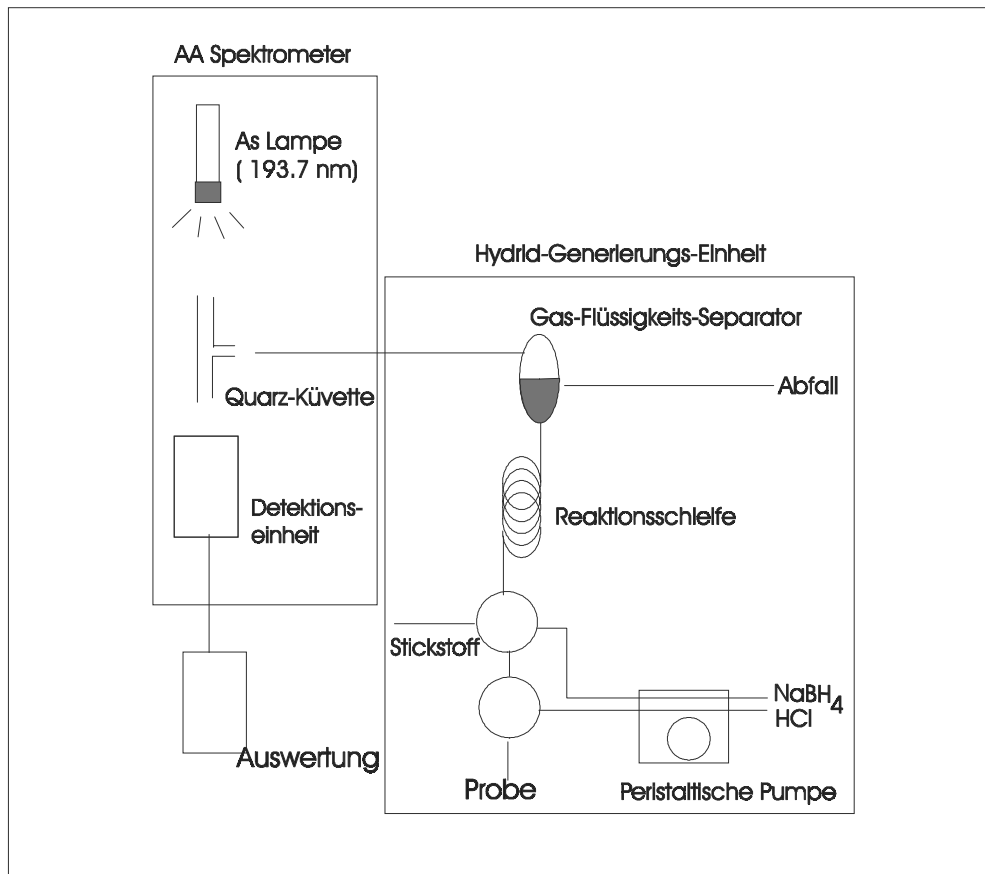


Abb. 3.3.1: Schematischer Aufbau der F-HG-AAS

Methoden

Bei der Arsenmessung mit dem F-HG-AAS-System wird das unterschiedliche Reduktionsverhalten der Arsenspezies ausgenutzt. Es ergeben sich unter gleichen Ausgangsbedingungen mit den gleichen Konzentrationen der Reagenzien deutliche Unterschiede in der Detektionsempfindlichkeit von Arsen(III) und Arsen(V). Das ist darauf zurückzuführen, dass Arsenit leichter zu AsH_3 reduziert wird als Arsenat. Bei der Methode nach Rude (1996) wird dieser Empfindlichkeitsunterschied zur Speziestrennung genutzt. Es werden zwei Messungen durchgeführt. Zunächst wird der Gehalt an Arsen(III) (leicht reduzierbar) bestimmt. Danach wird in einem weiteren Messdurchgang nach

einer Probenvorbehandlung der Gehalt an Gesamt-Arsen gemessen. Die Differenz entspricht in der Regel dem anorganischen Arsen(V). Um mit der Fließ-Hydrid-Generierungs-AAS den Gesamt-Arsengehalt zu bestimmen, werden die Proben vor Beginn der Analysen in HCl angesetzt und mit KI-Lösung versetzt, um das in der Probe enthaltene Arsen(V) zu Arsen(III) zu reduzieren.

Tab. 3.3.1: Angaben zu den verwendeten Reagenzien bei der Arsenspeziesbestimmung mit der F-HG-AAS

Reagenzien zur As(III) und As(ges)-Messung	Konzentration	Hersteller, Reinheitsgrad
NaBH ₄ /NaOH	0.6% NaBH ₄ in 0.6% NaOH	Merck, p.a./Merck, p.a.
HCl	0.2 M	Riedel-de-Haen, p.a.
Reagenzien zur As(V)-Reduktion		
KI/Ascorbinsäure	3% KI in 5% Ascorbinsäure	AppliChem, p.a./Merck, p.a.
HCl	6 M	Riedel-de-Haen, p.a.

Alles in der Probe enthaltene Arsen liegt nach dieser Vorbehandlung als Arsen(III) vor. Durch Messung nicht reduzierter Arsen(V)-Standards wird die Arsen(V)-Empfindlichkeit bei der Arsen(III)-Messung festgestellt. Diese liegt bei unserem System und den verwendeten Konzentrationen der eingesetzten Chemikalien unter 10 %. Die Konzentrationsangaben der verwendeten Chemikalien sind in Tab. 3.3.1 aufgeführt. Bei der Optimierung der Methode wurde eine Arsen(V)-Empfindlichkeit von unter 10 % bei einer Bestimmungsgrenze von 5 µg/l Arsen(III) erreicht. Durch einen iterativen Rechenprozess wird unter Berücksichtigung der Arsen(V)-Empfindlichkeit aus den Messwerten für Arsen(III) und Arsen(gesamt) der tatsächliche Arsen(III) und Arsen(V)-Gehalt

der Probe bestimmt.

3.4 Arsenanalytik mit FIAS 200-AAS-Kopplung

Für den überwiegenden Teil der Proben dieser Arbeit wurde die Arsenspeziesanalytik mit der Kopplung einer FIAS 200 (Perkin Elmer) und einer AAS (Perkin-Elmer AAS 4100) durchgeführt, die im Zuge des Projektes beschafft wurde. Zur Steigerung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen wurde ein EDL-Lampensystem installiert.

Tab. 3.4.1: Angaben zu den verwendeten Reagenzien und Fließraten bei der Arsenspeziesbestimmung mit der FIAS 2000 AAS-Kopplung

Reagenzien zur As(III)-Messung	Konzentration	Hersteller, Reinheitsgrad
NaBH ₄ /NaOH	0.2% NaBH ₄ in 0.02% NaOH	Merck,p.a./Merck,p.a.
HCl	4 M	Riedel-de-Haen,p.a.
Reagenzien zur As(ges)-Messung		
NaBH ₄ /NaOH	0.2% NaBH ₄ in 0.02% NaOH	Merck,p.a./Merck,p.a.
HCl	1.2 M	Riedel-de-Haen,p.a.
Reagenzien zur As(V)-Reduktion		
KI/Ascorbinsäure	3% KI in 5% Ascorbinsäure	AppliChem,p.a./Merck,p.a.
HCl	3 M	Riedel-de-Haen,p.a.

Die Bestimmungsgrenzen konnten auf < 1 µg/l reduziert werden. Durch die niedrigeren Bestimmungsgrenzen ist es möglich, die Proben für die Messung zu verdünnen und somit störende Matrixeffekte auszuräumen. Dies führt zu einer

insgesamt stabileren und weniger fehleranfälligen Messung. Ein weiterer Vorteil liegt in der möglichen automatisierten Anwendung (Messung mit Autosampler). Das Prinzip der Speziesunterscheidung deckt sich mit der oben beschriebenen Fließ-Hydridgenerierungsmethode (F-HG-AAS) zur Unterscheidung von Arsen(III) und Gesamtarsen. Es werden lediglich abweichende Reagenzienkonzentrationen und Fließraten verwendet (Tab. 3.4.1). Eine genauere Beschreibung der Methode befindet sich in Rüde (1996).

4 Experimentelles

4.1 Material und Methoden

Der Methodenteil (Kapitel 4) enthält eine Beschreibung der Meßmethoden, der verwendeten Chemikalien sowie eine Beschreibung des Säulenversuchsaufbaus und der Batchversuche. In einem weiteren Abschnitt wird die Auswertung der Konservierungsversuche für Proben zur Arsenspeziesbestimmung diskutiert.

4.1.1 Probenahme und Konservierung der Säulenversuchsproben

Proben wurden am Auslauf der Säulen (1 u. 2) in verschiedenen Intervallen (meist 6 Stunden Intervallen) durch einen automatischen Probensammler gewonnen. Alle Proben der Säulenversuche wurden in 20 ml Polyethylen-Szintillationsgefäßen gesammelt. Der automatische Probennehmer war in einem luftdichten Plexiglaskasten platziert, der permanent mit Argon geflutet war, um einen Kontakt der Proben mit Luftsauerstoff zu verhindern.

Während des gesamten Versuchszeitraumes wurden Proben gewogen, um durch die Wasserbilanz die Durchflussrate zu erfassen.

In Tab 4.1.1.1 ist der Parameterumfang der Probenanalytik für die Säulenversuche sowie die Analysemethoden für die verschiedenen Parameter im Überblick aufgelistet.

Alle Proben wurden unter Argonatmosphäre behandelt. Die Proben wurden mit einem 0.45 µm Membranfilter (Zelluloseacetat) (Fa. Satorius) gefiltert. Sämtliche Proben wurden bei 4°C gelagert. Für die Versuche und Analysen wurden nur Chemikalien der Reinheitsstufe „zur Analyse“ (p.a.) oder „suprapur“ (s.p.) verwendet (Tab. 4.3.1.3). Die Lösungen wurden mit deionisiertem Wasser oder reinst Wasser angesetzt.

Proben für die Arsenmessungen wurden in dem Arsentransportversuch mit Catechol (Kapitel 7) ohne Ansäuern gefroren konserviert. In allen weiteren Versuchen wurden Proben für die Arsenspeziesbestimmung unter Argonatmosphäre mit konz. HCl auf einen pH-Wert zwischen 1.2 und 1.8 gebracht und der überstehende Luftraum der Probengefäße für die Lagerung (bei 4°C) mit Argon geflutet oder die Proben wurden wenn möglich sofort gemessen. Zur

Konservierung von Proben für Arsenspeziesbestimmungen wurden im Zuge dieser Arbeit verschiedene Versuche durchgeführt (siehe 4.2). Anionenproben wurden sofort gemessen oder durch Einfrieren konserviert. Die Proben für die TOC/IC Analysen blieben unfiltriert. Proben zur Eisen(II)-Messung wurden unter Argonatmosphäre behandelt, und sofort mit Ammoniumacetat-Eisessig und Phenanthrolin-Lösung versetzt, um das Ausfallen von Eisenhydroxiden durch den Kontakt mit Luftsauerstoff zu vermeiden.

Tab. 4.1.1.1: Parameterumfang der Säulenversuche und analytische Methoden

Parameter	Methode und Analysegerät
Li ⁺	Flammen-AAS (Perkin Elmer [®] 4100)
Fe ²⁺	Photometrisch nach DIN 38 406 (1983) Spectroquant [®] Nova 60 Merck
As(III), As(ges)	FI-HG-AAS, Methode nach Rüde (1996) FIAS 200-HG-AAS Perkin Elmer [®] 4100
Cl ⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ⁻	Anionen Chromatographie (Dionex [®] 4000i)
TOC, IC	TOC Analysor (Shimadzu [®] 5000)
pH-Wert	pH Elektrode (Mettler-Toledo [®]), WTW [®] 340
Redoxpotential	Redoxelektrode (Inlab 501 Merck [®]), WTW [®] 340

4.1.2 Anionen Messung

Anionen (Chlorid, Nitrit, Nitrat und Sulfat) wurden mit einem Ionenchromatograph (Series 4000i, Fa. Dionex) mit einem UV- oder Leitfähigkeitsdetektor (Dionex) gemessen. Die Auftrennung erfolgte über eine Vorsäule AG4A-SC (Dionex) und eine Trennsäule AS4A-SC (Dionex). Als Eluent wurde eine Mischung aus 1.8 mM Na₂CO₃ und 1.7 mM NaHCO₃⁻ Lösung mit einer Fließrate von 1,5 ml/min verwendet.

Die Reproduzierbarkeit der Anionenanalyse lag im Bereich von 3 % bis 6 %. Die Messgenauigkeit der Methode lag bei 10 %. Die Nachweisgrenze für Chlorid

und Nitrat lag bei 1 mg/l, für Nitrit bei 0.5 mg/l, und für Sulfat bei 2 bis 5 mg/l. Unter der Nachweisgrenze wird der Analysenwert verstanden, der mindestens drei Standardabweichungen über dem mittleren Blindwert liegt (Fritz u. Schenk, 1989).

4.1.3 TOC und IC Bestimmungen

Ein TOC-Meßgerät (Shimadzu TOC-5050, ASI-5000) wurde für die Messung des gesamten Kohlenstoffs (TC) und des anorganischen Kohlenstoffs verwendet. Die Bestimmung des gesamten, gelösten organischen Kohlenstoffs ergibt sich aus der Differenz von TC (total carbon) und IC (inorganic carbon). Die Genauigkeit der Messung für TC und IC lag bei $\pm 10 \%$.

4.1.4 Redoxpotential und pH-Wert Bestimmungen

Die Messung der pH-Werte erfolgte mit einer pH-Elektrode (Mettler-Toledo®) und einem WTW® 340 Meßgerät. Die Messgenauigkeit beträgt ± 0.01 pH.

Die E_H -Messungen wurden mit einer Redoxelektrode (Inlab 501 Merck®) und einem WTW® 340 Messgerät durchgeführt. Die E_H -Messungen wurden mit einer Platinelektrode gegen eine Standardelektrode (Ag/AgCl) mit bekanntem Potential durchgeführt. Da als Referenzsystem, die Normalwasserstoffelektrode gilt, muss als Korrektur zu den Werten noch das Standardpotential des Ag/AgCl Systems (+222 mV bei 25 °C) addiert werden. Alle hier angeführten Werte sind korrigiert. Die Genauigkeit der Meßmethode liegt bei ± 50 mV (siehe auch Kölling, 1986; Kofod, 2000). Der Messfehler des Gerätes (WTW® 340) beträgt ± 1 mV.

4.1.5 Eisen(II) Messung

Gelöstes Eisen(II) wurde nach DIN 38 406 mit einem Photometer (Spectroquant® Nova 60 Merck) bestimmt. Bei dieser Methode bilden Eisen(II)-Ionen mit 1,10-Phenanthrolin einen orangeroten Komplex, der im pH-Bereich von 2.5 bis 9 stabil ist. Die Farbintensität ist dem Eisen(II)-Gehalt der Wasserprobe im angegebenen Anwendungsbereich proportional. Die photometrische Bestimmung wurde bei einer Wellenlänge von 510 nm durchgeführt. Die

Nachweisgrenze für die photometrische Eisen(II)- Bestimmung lag bei 0.1 mg/l. Bei einem Konservierungsversuch für den gelösten Eisen(II)-Gehalt in Wasserproben (Tretner, 1999) wurden Standards und Proben, (5 ml), mit 500 µl Ammoniumacetat-Eisessig-Lösung und 200 µl Phenanthrolin-Lösung versetzt, in Alufolie lichtdicht verpackt und gekühlt. Es sollte untersucht werden, ob der sich bildende rote Farbkomplex über einen längeren Zeitraum stabil bleibt und somit auch nach mehreren Tagen photometrisch gemessen werden kann. Dabei ergab sich, dass der Eisen(II)-Gehalt der Proben im Rahmen der Messgenauigkeit für mindestens zwei Tage konstant gehalten werden konnte.

4.2 Versuche zur Konservierung von synthetisch hergestellten Säulenversuchsproben zur Arsenspeziesbestimmung

Vielfach wurde beobachtet, dass sich Arsenit-Konzentrationen in Wasserproben durch Oxidation zu Arsenat verringern (Fowler, 1983; Hamsch et al., 1995; Borho, 1998). Die Oxidation von Arsen(III) zu Arsen(V) kann unterschiedliche Ursachen haben. Neben der Möglichkeit von Speziesveränderungen durch mikrobiologische Stoffwechselfvorgänge sind anorganische Redoxreaktionen wichtig. Bei den anorganischen Reaktionsmechanismen spielt in anoxischen Lösungen häufig durch Luftsauerstoff oxidiertes Eisen(II) eine wichtige Rolle bei der Oxidation von Arsenit. Die Oxidation von Arsen(III) durch Eisen(III) ist in (Gl. 4.2.3.3) beschrieben.

In der Literatur werden eine Vielzahl von Probenkonservierungsmethoden vorgeschlagen. Häufige Konservierungsmethoden bestehen im Ansäuern der Proben auf einen pH von 1.5-2 mit unterschiedlichen Säuren (HCl, HNO₃, H₂SO₄) und eine kühle Lagerung der Proben. Probenkonservierung durch Ansäuern hat im wesentlichen den Zweck, Ausfällungen zu vermeiden, mikrobielle Aktivität zu unterdrücken und die zu analysierende Verbindung in Lösung zu halten. Ein Ansäuern verhindert das Ausfällen von Eisenhydroxiden, deren Löslichkeit stark vom pH Wert abhängig ist. Bei der Protonenzugabe wird das Fe(II)-Fe(III)-Gleichgewicht auf die Seite des zweiwertigen Eisens verschoben (siehe Gl. 4.2.3.1). Dies verlangsamt eine Oxidation des Arsen(III) durch Eisen(III). Außerdem kann durch Eisenhydroxid-Ausfällungen Arsen

durch Adsorption einer Analyse entzogen werden. Eine kühle Lagerung der Proben (bei ca. 4 °C) verringert die Aktivität von Mikroorganismen und verlangsamt die Kinetik chemischer Reaktionen.

Rüde (1996) testete verschiedene Konservierungsmethoden für Thermalwasserproben zur Arsenspeziesanalyse. Parallelproben wurden jeweils unter Luftsauerstoff und Argonflutung, unter Raumtemperatur (ca. 20 °C) und bei 2°C aufbewahrt. Er fand, dass die Verlangsamung der Reaktionen durch Kühlung und die Verringerung der Störung der Lösungsgleichgewichte durch Luftsauerstoff (Argonflutung) die As(III)/As(V)-Verhältnisse der Thermalwasserproben am besten stabilisierten. Die Proben konnten unter diesen Bedingungen über mehrere Tage aufbewahrt werden.

Tretner (1999) fand in seinen Probenkonservierungsversuchen, dass der Arsen(III)-Gehalt einer Probe für mindestens zwei Wochen annähernd konstant gehalten werden konnte, wenn die Proben zuvor filtriert, mit Stickstoff ausgeblasen, mit HCl auf einen pH von 1.5-1.8 gebracht und bis zur weiteren Untersuchung bei einer Temperatur von < 5 °C gelagert wurden.

Eine Probenkonservierung durch Ansäuern mit HNO₃ oder H₂SO₄ für Arsenspeziesanalysen scheint nicht sinnvoll, da Salpetersäure und Schwefelsäure oxidierende Eigenschaften besitzen. HNO₃ kann außerdem starke Störungen bei der verwendeten Detektionstechnik verursachen. HCl hingegen verursacht keine störenden Effekte bei der Messung (Cheam u. Agemain, 1989).

4.2.1 Experimentelles

Um für die Säulenversuchsproben der Experimente die Probenhaltbarkeit unter verschiedenen Bedingungen zu testen, wurde die Haltbarkeit von Arsen(III) in Proben mit typischen Stoffkonzentrationen von Säulenversuchsproben untersucht. Allen Proben wurde 100 µg/l Arsen(III) zugegeben, um gegebenenfalls die Umsetzung von Arsen(III) zu Arsen(V) zu verfolgen. Es wurden Arsenkonservierungsversuche unter Argonatmosphäre und unter Sauerstoffatmosphäre durchgeführt. Je eine Probencharge pro Versuchsvariante wurde

im Kühlschrank (bei 4 °C) und im Eisfach aufbewahrt. In Tab. 4.2.1.1 sind die verschiedenen Versuchsvarianten aufgelistet. Die Proben wurden in 20 ml PE Szintillationsgefäßen aufbewahrt. In die Proben der Konservierungsversuche wurde 400 µg/l gelöstes Eisen(II) (Variante 2-9) und 100 mg/l Catechol (Variante 2,4,6,8) zugegeben. Die Lösungen wurden mit synthetischem Grundwasser hergestellt, welches auch für die Säulenversuche verwendet wurde (siehe Tab. 4.3.1.2). Die Proben wurden mit Ausnahme von Versuchsvariante 1 mit HCl auf pH 1.2-1.8 angesäuert. Für die Konservierungsversuche unter Argonschutz wurde aus den Probenlösungen durch ständiges Rühren im Unterdruck der Sauerstoff aus den Lösungen ausgetrieben, so dass ein O₂-Gehalt von unter 0.5 mg/l erreicht wurde.

Tab. 4.2.1.1: Varianten der Konservierungsversuche zur Arsenspeziesbestimmung

	Versuchsvarianten								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
As(III)	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Fe(II)		x	x	x	x	x	x	x	x
Catechol		x		x		x		x	
Kühlschrank	x	x	x	x	x				
Gefrierschrank						x	x	x	x
Ar-Atmosphäre				x	x			x	x
O ₂ -Atmosphäre	x	x	x			x	x		

4.2.2 Ergebnisse

Die Anfangskonzentrationen bei den ersten Proben (nach 1 h) lagen bei den Versuchsvarianten ohne Catecholzusatz bis zu 20 µg/l niedriger als die Eingabekonzentration von 100 µg/l. Gleichzeitig wurde in diesen Proben eine Abnahme der Gehalte an gelöstem Eisen(II) (bis auf 100 µg/l) im Vergleich zur Eingabekonzentration von 400 µg/l gemessen. Bei den Proben mit

Catecholzusatz blieb die Konzentration des gelösten Eisen(II) bei 400 µg/l.

Bei allen Versuchsvarianten war eine geringe Abnahme der Anfangskonzentration schon nach 24 Stunden zu verzeichnen. Die stärkste Arsen(III)-Abnahme war bei Proben ohne Catechol zu verzeichnen. Bei den Proben mit Catechol war die Abnahme der Konzentrationen nicht signifikant und lag im Rahmen der Messungengenauigkeit (5 %). Auf diesem Niveau war die Arsen(III)-Konzentration (im Rahmen der Messgenauigkeit) über 4 Wochen stabil.

Bei allen Versuchsvarianten stiegen die Arsen(V)-Konzentrationen kontinuierlich an, bis sie nach ca. 100 h wieder abnahmen. Bei den Proben nach 650 Stunden ließ sich ein deutlicher Anstieg der Arsen(V)-Konzentration verzeichnen. Die Arsen(V)-Konzentrationen waren bei Proben mit Catechol wesentlich geringer als bei Proben ohne Catechol.

Eine starke Arsen(III)-Abnahme zeigten Proben, die durch Gefrieren konserviert wurden (maximale Abnahme von 100 auf 43 µg/l) (Anhang 2). Die Probenkonservierung durch Gefrieren mit Sauerstoffkontakt zeigte von allen Versuchsvarianten die stärkste Arsen(III)-Abnahme mit der Zeit. Gleichzeitig wurden in diesen Proben signifikant niedrigere Eisen(II)-Konzentrationen gemessen, im Vergleich zur Eingabekonzentration von 400 µg/l (Abb. 4.2.2.2). Die Arsen(V)-Gehalte stiegen in diesen Proben am stärksten mit fortgeschrittener Lagerungszeit an. Die Abnahme der Arsen(III)-Konzentration bei der Probenlagerung im Kühlschrank war geringer als in Proben, die im Gefrierfach aufbewahrt wurden (Abb. 4.2.2.1). Der Konservierungsversuch ohne Eisen(II)-Zusatz und ohne Ansäuern mit HCl (Variante 1) zeigte eine sehr geringe Abnahme der Arsen(III)-Konzentration mit der Zeit (Abb. 4.2.2.2)

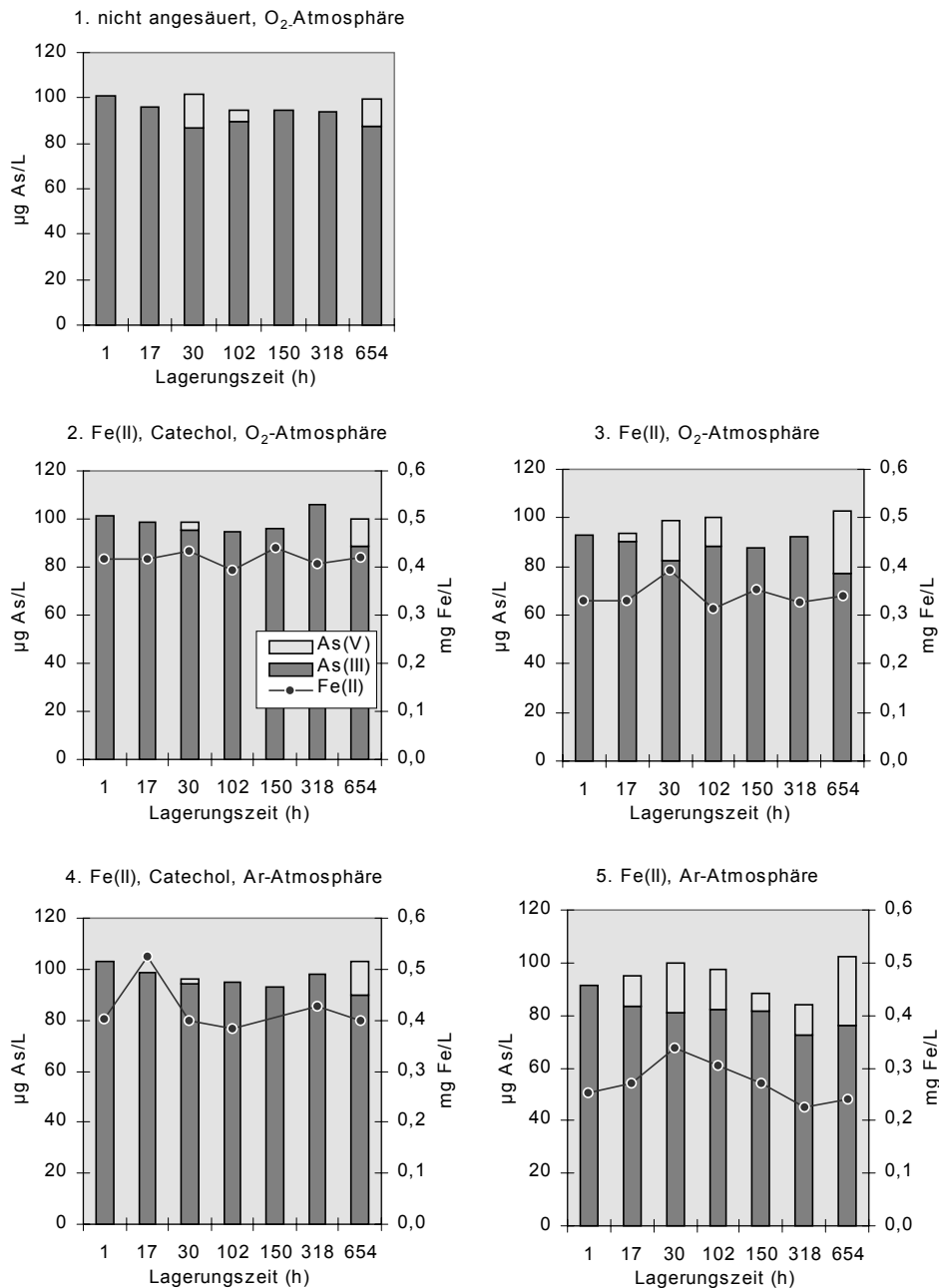


Abb. 4.2.2.1: In Konservierungsversuchen mit synthetisch hergestellten Proben zur Arsenspeziesbestimmung wurden 5 Varianten im **Kühlschrank** aufbewahrt; Alle Proben enthalten 100 µg/l As(III) und 0.4 mg/l Fe(II) und sind mit HCl angesäuert (außer Variante 1, ohne Fe(II), nicht angesäuert); Variante 2 u. 4 enthalten 100 mg/l Catechol. Dargestellt sind As(III), As(V) und Fe(II) Konzentrationen über die Lagerungszeit.

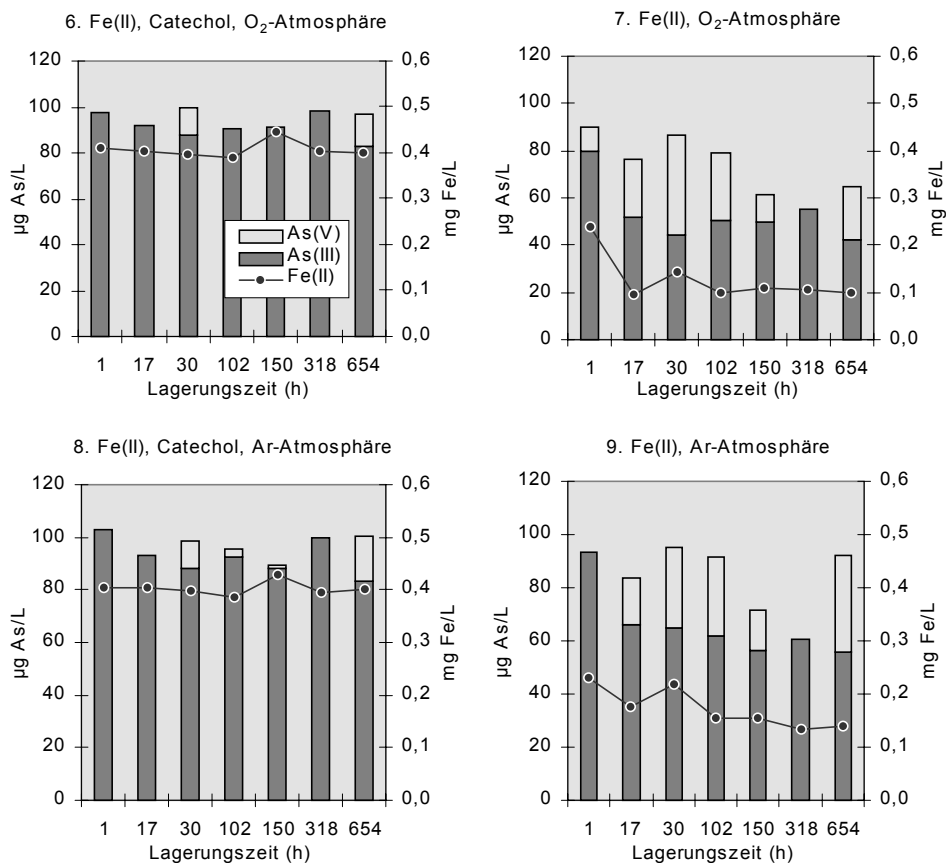


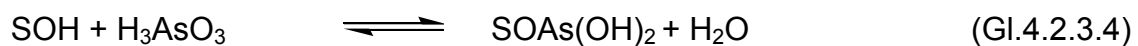
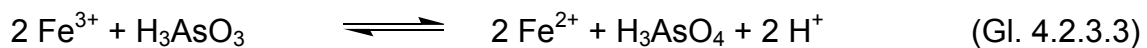
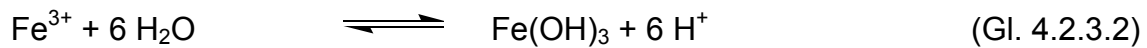
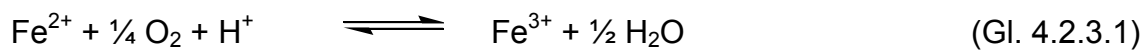
Abb. 4.2.2.2: In Konservierungsversuchen mit synthetisch hergestellten Proben zur Arsenspeziesbestimmung wurden 4 Varianten im **Gefrierschrank** aufbewahrt; Alle Proben enthalten $100 \mu\text{g/l}$ As(III) und 0.4 mg/l Fe(II) und sind mit HCl angesäuert; Variante 6 u. 8 enthalten 100 mg/l Catechol. Dargestellt sind As(III), As(V) und Fe(II) Konzentrationen über die Lagerungszeit.

4.2.3 Interpretation der Ergebnisse

Borho und Wilderer (1998) konnten nachweisen, dass Eisen(III) auch in stark angesäuerten Proben Arsen(III) oxidieren kann. Da Eisen(III) in arsenhaltigen Grundwasserproben enthalten sein kann, muss dieser Effekt zur Vermeidung von Fehlinterpretationen bei Speziesbestimmungen berücksichtigt werden.

Auch bei Proben unter Argonatmosphäre war eine Abnahme der Arsen(III)-Konzentrationen sichtbar. Schon geringe Mengen Sauerstoff, die in den Lösungen aus experimentellen Gründen verblieben, können zu einer sofortigen Reaktion mit vorhandenem Eisen(II) führen und so Arsen(III) oxidieren oder zu

einer Ausfällung führen. Vermutet wird folgender Reaktionsmechanismus: Fe(II) reagiert mit Luftsauerstoff zu Fe(III) (Gl. 4.2.3.1). Dieses reagiert mit As(III) und oxidiert es zu As(V) (Gl. 4.2.3.2). Ein Teil des Arsens wird mit zuvor entstandenem Eisenhydroxid (Gl. 4.2.3.3) ausgefällt (Gl. 4.2.3.4 u. 4.2.3.5a-d). Daraus resultierten verminderte Arsen(III) Gehalte, die schon nach einer Stunde Aufbewahrungszeit gemessen wurden. Dies war besonders deutlich in Proben ohne Catecholzusatz zu erkennen (Abb. 4.2.2.1, Variante 3 u. 5; u. 4.2.2.2, Variante 7 u. 9).



(Gl. 4.2.3.4 u. 4.2.3.5a-d nach Dzombak & Morel 1990)

SOH – reaktive Oberfläche des Hydroxids

Die Konservierungsversuchsvariante von Arsen(III) in Proben ohne Eisen(II) Zusatz unter Sauerstoffatmosphäre (Variante 1), zeigte eine geringe Abnahme der Arsen(III)-Konzentration in zwei Proben, ohne eine trendmäßige Zunahme mit der Lagerungszeit. Dies bestätigt die Annahme, dass die Umsetzung von Arsen(III) zu Arsen(V) stark von dem Vorhandensein von Eisen(II) in der Lösung abhängig ist. Eine direkte Umsetzung mit Sauerstoff ist dagegen ohne Bedeutung.

Bei allen Versuchsvarianten mit Eisen(II)-Zusatz fand eine Umsetzung zu

Arsen(V) statt (Abb. 4.2.2.1, 4.2.2.2). Die Umsetzung zu Arsen(V) war bei Proben, die kein Catechol enthielten, signifikant höher. Sie ging mit einem Rückgang von Eisen(II) in der Lösung einher. Vermutlich fand eine Oxidation des Eisen(II) zu Eisen(III) oder Eisenhydroxid durch Luftsauerstoff und eine anschließende Oxidation des Arsen(III) durch Eisen(III) statt (Gl.4.2.3.1-3)

Bei Proben mit Catechol Anteil spielt der Kontakt mit Sauerstoff offenbar keine Rolle. Die Eisen(II)-Messungen zeigten, dass keine signifikante Abnahme des gelösten Eisen(II) stattgefunden hatte. Catechol als Reduktionsmittel kann die Oxidation des Eisen(II) in der Probe verhindern und somit eine Oxidation des Arsen(III) zu Arsen(V). Diese Konservierungsvariante ist geeignet für Proben, die ausschließlich Arsen(III) enthalten. Bei Proben mit verschiedenen Arsenspezies würde durch Catecholzusatz eine Reduktion des Arsen(V) zu Arsen(III) erfolgen.

Die größte Abnahme der Arsen(III)-Konzentration wurde beim Gefrieren der Proben beobachtet. Dieses stimmt mit Beobachtungen anderer Autoren überein. Aggett u. Kriegman (1987) fanden, dass durch Gefrieren irreversible Änderungen im Chemismus ausgelöst werden können. Arsen könnte zudem einer Fraktionierung zwischen Eis und Wasser unterliegen. Während des Auftauens der Proben kann die Arsenspeziation beeinflusst werden (Aggett u. Kriegman, 1987).

4.2.4 Schlussfolgerungen

Die optimale Konservierung von Proben zur Arsenspeziesbestimmung wird durch Ansäuern der Proben mit HCl und Aufbewahren der Proben im Kühlschrank, und bei Eisen(II)-Gehalten unter Sauerstoffausschluss, erreicht.

- Die Präsenz von Eisen(III) bewirkt eine Umsetzung von Arsen(III) zu Arsen(V).
- Gefrieren der Proben ist für die Konservierung von Arsen(III) am wenigsten geeignet.
- Bei Zusatz von Catechol kann Arsen(III) zwar auch in Proben mit Eisengehalten effektiv konserviert werden, würde aber die Speziesverteilung

bei Anwesenheit von Arsen(V) durch Reduktion des Arsen(V) verändern.

4.3 Säulenversuche

Zur Untersuchung von Stoffen im Hinblick auf ihr Transportverhalten werden häufig Laboruntersuchungen in Säulenversuchen durchgeführt (Schröter, 1983; Isenbeck et al., 1987; Brusseau et al., 1989; Hamer u. Sieger, 1994). Sie nehmen eine Mittelstellung zwischen Grundlagenuntersuchungen und Felduntersuchungen ein. In Säulenversuchen werden im Labormaßstab nachgebildete Aquifere dargestellt, die die Möglichkeit geben, die komplexen Wechselwirkungen zwischen dem Aquifermaterial, dem Grundwasser und anthropogen eingetragenen Schadstoffen zunächst im Labormaßstab besser zu verstehen (z.B. Isenbeck-Schröter, 1995).

Zur Abbildung stilisierter, naturnaher Verhältnisse wurden die Experimente dieser Arbeit hauptsächlich in Laborsäulenversuchen durchgeführt. Ein wichtiger Vorteil im Gegensatz zu Felduntersuchungen sind genauer definierte Randbedingungen. Die Säulenversuchstechnik, zur Entwicklung naturnaher, reduzierender Bedingungen, wurde im Rahmen des DFG-Vorhabens Is 50/1-2 in Bremen entwickelt (Ebert, 1997). Durch Analysen des Eluates am Säulende und durch die Auswertung der Konzentrations-Zeitverteilung können Rückschlüsse auf Wechselwirkungen zwischen dem in der Säule eingebauten Material und den im Versuchswasser gelösten Stoffen gezogen werden. Die Auswertung von Porenwasserkonzentrationsprofilen entlang der Fließstrecke ermöglichen es, die allmähliche Wandlung des geochemischen Milieus in der Säule zu beobachten. Sie stellen Momentaufnahmen der Prozesse entlang des Fließweges dar. Säulenversuche dienen der Aufklärung von Prozessmechanismen und auch der Ermittlung von Messwerten, die als Datengrundlage zur Modellierung der Prozesse genutzt werden können.

4.3.1 Versuchsaufbau

Die Säulenversuche dieser Arbeit wurden in Plexiglasröhren mit einem Durchmesser von 4.6 cm und unterschiedlicher Länge durchgeführt (Tab. 4.3.1.1).

Tab. 4.3.1.1: Säulencharakteristika

		Säule 1	Säule 2
Säulenlänge	(cm)	44.8	44.7
Durchmesser	(cm)	4.6	4.6
Gesamtvolumen	(cm ³ /Säule)	712	710
Kies unten	(g/Säule)	24.6	24.3
Kies oben	(g/Säule)	24.9	24.5
Sand+Goethit	(g/Säule)	1208	1210
Goethit	(g/Säule)	0.60	0.61
Gesamtvolumen	(cm ³ /Säule)	474	475
Porenwasser	(cm ³ /Säule)	238	235
durchschn. Fließrate	(ml/d)	350	284
Austauschrate	(V/Vo*d)	1.47	1.17

Entlang der Säulen waren Hähne angebracht, die das Entnehmen von Porenwasser entlang des Fließweges ermöglichen. Die Säulen wurden mit einem Gemisch aus Quarzsand und 0.05 Gew% Eisenhydroxid befüllt. Das Eisenhydroxid (Riedel de Haen) zeigte bei einer röntgenspektroskopischen Analyse einen Goethitgehalt von ca. 60 %. Der Ladungsnulldpunkt wurde mit einem Partikelladungsdetektor durch Säure-Base-Titration und Polyelektrolyt-Titration bestimmt und lag wie erwartet bei pH 8 (Kofod et al. 1997). Der Sand (Quarzwerke GmbH, Frechen) hat eine Körnung von 0.2-0.6 mm und einen SiO₂-Gehalt von über 99 %. Um Verunreinigungen zu entfernen, wurde der Sand mit 0.05 M HCl und danach mit dest. Wasser gewaschen und bei 105 °C getrocknet. Die Säulen wurden mit dem Sand unter wassergesättigten Bedingungen befüllt. Am unteren und oberen Ende wurde eine etwa 10 mm dicke Schicht Filterkies eingebaut, um gleichmäßiges Durchströmen (von unten nach oben) zu gewährleisten. Eine konstante Durchströmung der Säulen wurde mit einer peristaltischen Pumpe (Ismatek) erreicht. Fließraten von im Mittel 14 ml/h wurden für die Experimente eingestellt. Dies entspricht einer Abstandsgeschwindigkeit von ca. 0.5 m/d. Die Säulen standen im Dunkeln, um lichtkatalysierte Reaktionen zu verhindern und Algenwuchs zu vermeiden. Die

Säulenversuche wurden bei Raumtemperatur (ca. 20 °C) durchgeführt. Ein schematischer Aufbau der Säulenversuche ist in Abb. 4.3.1.1 dargestellt. Der automatische Probennehmer befand sich in einem Plexiglaskasten, der mit Argon geflutet war, um eine Rückoxidation der Proben durch Sauerstoffeinfluss zu vermeiden. Das Versuchswasser für das Durchströmen der Säulen wurde künstlich hergestellt. Es entspricht etwa dem Grundwasser der flachen, sandigen Grundwasserleiter aus glazialen Ablagerungen N-W Deutschlands (Fic u. Isenbeck, 1989). Die Ionenzusammensetzung des Versuchswassers ist in Tab. 4.3.1.2 aufgeführt. Die für die Versuche verwendeten Chemikalien mit Reinheitsgrad und Hersteller sind in Tab. 4.3.1.3 aufgelistet.

Vor Versuchsbeginn wurde zunächst ein Gleichgewicht zwischen der Festphase und dem Versuchswasser eingestellt. Diese Konditionierungsphase lief für Säule 1 über 89 Stunden und für Säule 2 über 70 Stunden.

Tab. 4.3.1.2: Zusammensetzung des Versuchswassers

Versuchswasser	
Konzentrationen	(mmol/l)
Na ⁺	0.920
K ⁺	0.051
Ca ²⁺	0.267
Mg ²⁺	0.152
Cl ⁻	0.632
NO ₃ ⁻	0.403
SO ₄ ²⁻	0.460
pH	5.42
Eh (mV)	426

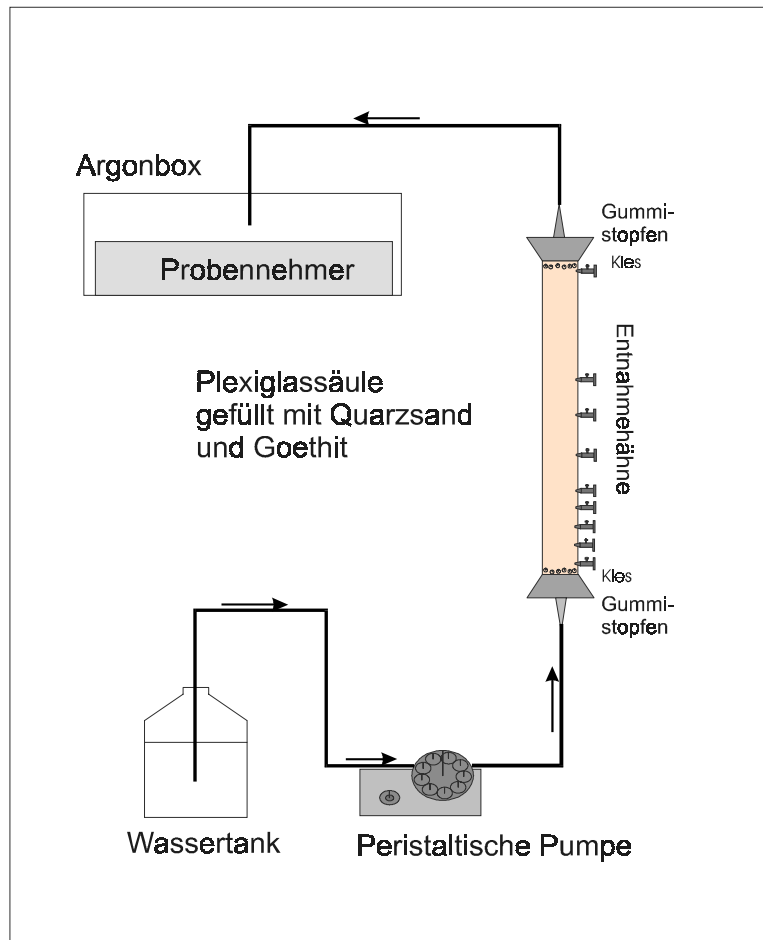


Abb. 4.3.1.1: Schematischer Aufbau der Säulenversuche

Tab. 4.3.1.3: In den Versuchen verwendete Chemikalien

Chemikalien	Reinheitsgrad	Hersteller
As ₂ O ₃	p.a.	Merck
Na ₂ HAsO ₄	Titrisol	Merck
Catechol	p.a.	Lancaster
CaSO ₄ xH ₂ O	p.a.	Merck.
Ca ₂ (CH ₃ COO) ₂	p.a.	Merck
KH ₂ PO ₄	p.a.	Ferak
KNO ₃	p.a.	Merk
NaCl	p.a.	Merck
NaNO ₃	p.a.	Riedel de Haen
Mg Cl ₂ x6H ₂ O	p.a.	Baker
Mg(NO ₃) ₂ x6H ₂ O	reinst	Merck
MgSO ₄ x7H ₂ O	p.a.	Merck

4.3.2 Tracerversuch mit LiBr

Nach dem Befüllen und Konditionieren der Säulen mit dem Versuchswasser wurden durch Tracerversuche mit LiBr die hydrodynamischen Parameter der Säulen, d.h. das effektive Porenvolumen und die Dispersivität, bestimmt. Die Tracereingabe erfolgte kontinuierlich mit einer Konzentration von 1 mg/l Li. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tab. 4.3.2.1 aufgeführt. Die Auswertung der Durchbruchkurven von Lithium erfolgte durch ein analytisches 1D-Transportmodell (Isenbeck-Schröter, 1995) mit einer analytischen Lösung der eindimensionalen Transportgleichung (z.B. Kinzelbach, 1987). Die Durchbruchkurvendaten sind im Anhang 2 aufgeführt.

Darauffolgend wurden verschiedene Experimente mit den Säulen gestartet. In den Kapiteln zu den Versuchen werden die Versuchsbedingungen für die einzelnen Säulen geschildert (siehe Kapitel 6 und 7 für Säule 1, und Kapitel 8 für Säule 2)

Tab. 4.3.2.1: Hydrodynamische Parameter der Säulen

Säulen	1	2
v_a (m/d)	0.62	0.54
α_l (mm)	3,1	2,7
PV _{eff} (%)	33	33
<i>v_a: Abstandsgeschwindigkeit α_l: Dispersivität PV: Porenvolumen</i>		

4.4 Batchexperimente

Batchexperimente wurden in verschiedenen Kombinationen mit den Substanzen Quarzsand, Goethit, Versuchswasser, Arsen(V), Arsen(III) und Catechol durchgeführt, um eine Vorstellung über die Redox- und Adsorptionsprozesse zu erhalten, die in den Säulenversuchen (vergl. Kapitel 6, 7 und 8) zu erwarten waren.

Für die Batchexperimente wurde der selbe Quarzsand verwendet wie für die Säulenversuche. Das Goethit wurde nach Schwertmann und Cornell (2000)

synthetisch hergestellt. Die Zusammensetzung des Versuchswassers entsprach dem der Säulenversuche (Tab. 4.3.1.2). Die Batchexperimente wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt, um Sauerstoffkontakt mit den Proben zu verhindern. Für jeden Versuch wurden acht 500 ml PE-Flaschen für das jeweilige Experiment vorbereitet, in einer Argonbox aufbewahrt und ca. alle 48 h geschüttelt. Proben der einzelnen Experimente wurden ca. alle zwei Tage genommen (vergl. Kapitel 5). Beprobt wurde das überstehende Wasser über der Festphase. Dieses wurde dekantiert und wie die Eluatproben der Säulenversuche behandelt und konserviert.

5 Batchexperimente zur Aufklärung von Reaktionen zwischen den unterschiedlichen Arsenspezies, Goethit und Catechol

5.1 Einführung und Zielsetzung

Es wurden sechs Batchexperimente mit Zugabe von Quarzsand, synthetischem Grundwasser, Goethit, Arsen(V), Arsen(III) und Catechol in unterschiedlicher Kombination durchgeführt. Dabei wurden ähnliche Konzentrationen wie in den später beschriebenen Säulenversuchen eingestellt (Kapitel 6, 7 und 8). Es sollte eine Vorstellung über die Redox- und Sorptionsprozesse erhalten werden, die in den Säulenversuchen zu erwarten waren.

Um eine Vorstellung über wahrscheinlich auftretende Reaktionen in den Systemen zu erhalten, wurden die Standard-Elektroden-Potentiale (E_0 -Werte) der Halbreaktionen von Catechol, Goethit und Arsen betrachtet (Tab. 5.1.1).

Tab. 5.1.1: Liste der Standard Elektroden Potentiale für die Halbreaktionen von Catechol, Goethit und Arsen

Halbreaktion	Standard Elektroden Potential E_0 (V) bei 25 °C
$C_6H_4O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow C_6H_4(OH)_2$ Mentasi u. Pelizzeti, 1976	+0.79
$FeOOH_{(s)} + 3 H^+ + e^- \rightarrow Fe^{2+} + 2 H_2O$ LaKind u. Stone, 1989	+0.67
$H_3AsO_{4(aq)} + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_3AsO_{3(aq)} + H_2O$ Appelo u. Postma, 1996	+0.56

In Abb. 5.1.1 ist die Arsen(V)-Reduktion durch Oxidation von Catechol schematisch dargestellt.

Standard-Elektroden-Potentiale von Halbreaktionen geben einen Hinweis auf

die Tendenz eines Stoffes, Elektronen aufzunehmen oder abzugeben. E_0 -Werte sind nützlich, um einen ersten Überblick über die Richtung von chemischen Reaktionen zu bekommen (Appelo u. Postma, 1996). Nach der Reihenfolge der E_0 -Werte kann das Catechol Arsen(V) reduzieren.

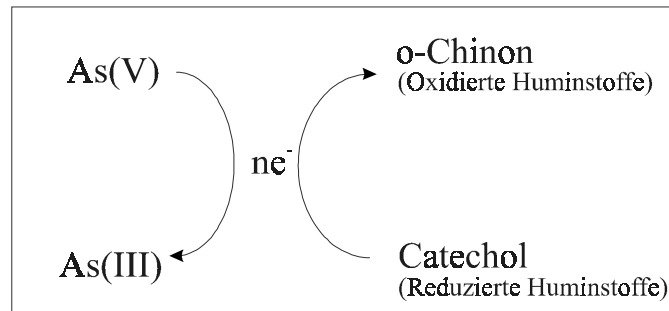


Abb. 5.1.1: Schematische Darstellung der Arsen(V)-Reduktion durch Oxidation von Catechol

Goethit kann durch Catechol zu Eisen(II) reduziert werden. In Abb. 5.1.2 ist die Reduktion von Goethit durch Catechol schematisch dargestellt.

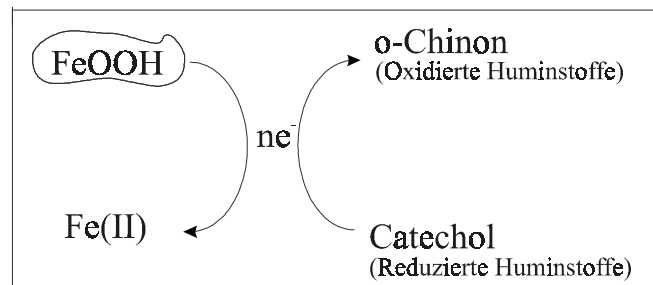


Abb. 5.1.2: Schematische Darstellung der Reduktion von Goethit zu löslichem Eisen(II) durch Oxidation von Catechol

Potentielle Mechanismen der Arsenfreisetzung

Arsen(V), sowie Arsen(III) können an Goethit adsorbieren. Arsen(V) hat vermutlich wegen seiner negativen Ladung bei pH-Werten um den Neutralpunkt eine stärkere Affinität, an Goethit zu adsorbieren als Arsen(III) (siehe Kapitel 2). Um eine genaue Vorstellung über die Mechanismen der Freisetzung von adsorbiertem Arsen durch Catechol zu bekommen wurden verschiedene Modellvorstellungen entwickelt. Mögliche Mechanismen für eine Freisetzung

von adsorbiertem Arsen(V) sind in Abb. 5.1.3 dargestellt. Sorbiertes Arsenat kann direkt an der Goethit-Oberfläche durch Catechol zu Arsen(III) reduziert, und als solches freigesetzt werden. Goethit kann durch Reduktion zu Eisen(II) umgesetzt und gelöst werden und damit das adsorbierte Arsen(V) als Arsen(V) freisetzen und dieses kann gleichzeitig oder im Porenwasser zu Arsen(III) reduziert werden.

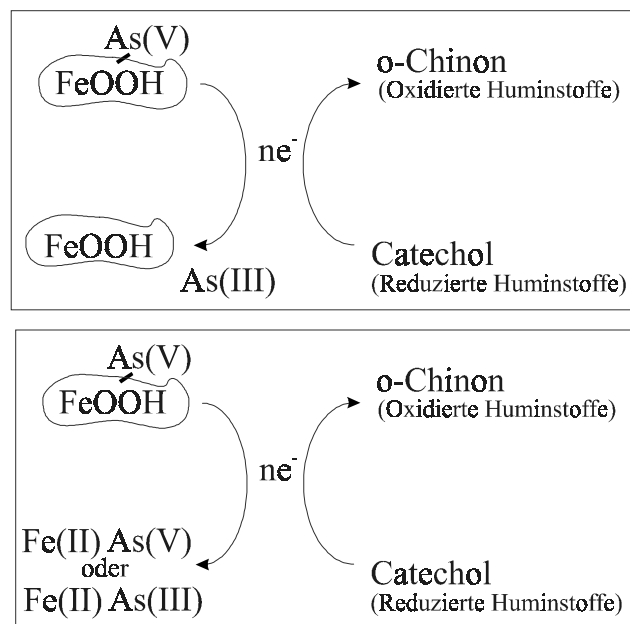


Abb. 5.1.3: Mögliche Mechanismen für eine Freisetzung von an Goethit adsorbiertem Arsen(V) durch Reduktionsprozesse mit Catechol

An Goethit sorbiertes Arsen(III) kann möglicherweise durch Komplexbildung mit Catechol (Weinland u. Heinzler, 1919, Roy et al., 1957) von der Goethit-Oberfläche desorbiert werden. Durch Reduktion der Festphase zu löslichem Eisen(II) kann das adsorbierte Arsen(III) in das Porenwasser freigesetzt werden. In Abb. 5.1.4 sind die möglichen Mechanismen für eine Freisetzung von an Goethit adsorbiertem Arsen(III) im Schema dargestellt.

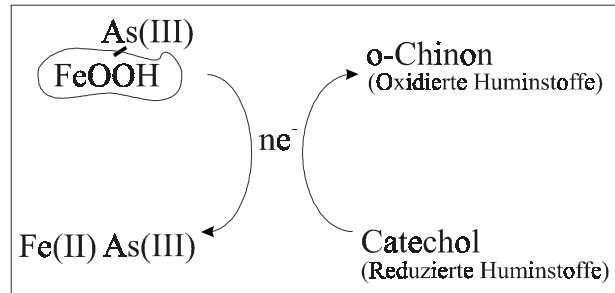


Abb. 5.1.4: Mögliche Mechanismen für eine Freisetzung von an Goethit adsorbiertem Arsen(III) durch Reduktionsprozesse mit Catechol

Potentielle Rückreaktionen

Eine mögliche Rückreaktion in einem System mit Catechol, Arsen und Goethit ist die Reoxidation von Arsen(III) durch Goethit (Abb. 5.1.5). Dadurch entsteht Arsen(V) und es wird Eisen(II) ins Porenwasser freigesetzt.

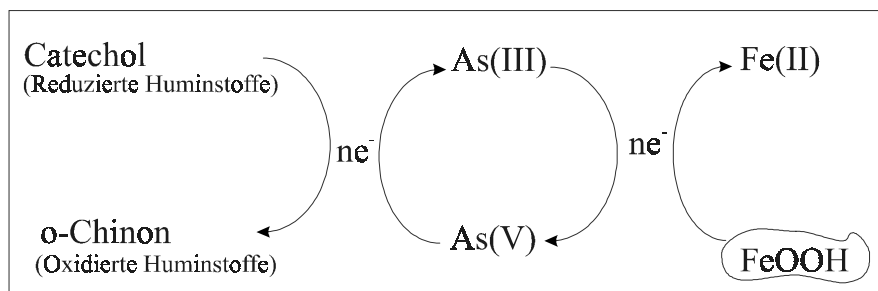


Abb. 5.1.5: Mögliche Rückreaktion von Arsen in einem System mit Catechol, Arsen und Goethit

Die einzelnen Schüttelversuche wurden durchgeführt, um folgende Fragen zu klären:

Experiment 1 (Versuchswasser, Catechol, Arsen(V)):

- Kann Catechol Arsen(V) reduzieren?

Wenn ja:

- Wie schnell und stark erfolgt die Reduktion von Arsen(V) durch Catechol?
- Findet ein Abbau des Catechols bei der Reduktion von Arsen(V) statt?

Experiment 2 (Quarzsand, Versuchswasser, Goethit, Arsen(V)):

- Wie schnell und stark erfolgt die Adsorption von Arsen(V) an Goethit?

Experiment 3 (Quarzsand, Versuchswasser, Goethit, Arsen(III)) mit anschließender Elution des adsorbierten Arsens von der Festphase (mit $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und HCL):

- Kann eine Oxidation des Arsen(III) mit Goethit beobachtet werden?
- Wird Arsen(III) als Arsen(III) oder Arsen(V) an Goethit sorbiert oder beides?
- Wie schnell und stark erfolgt die Adsorption von Arsen an Goethit?

Experiment 4 (Quarzsand, Versuchswasser, Catechol, Goethit):

- Wie schnell und stark erfolgt die Reduktion des Goethits durch Catechol?
- Kann ein Abbau von Catechol durch die Reduktion des Goethits beobachtet werden?

Experiment 5 (Quarzsand, Versuchswasser, Catechol, Goethit, Arsen(V)):

- Beeinflusst Catechol die Adsorption von Arsen(V) an Goethit?
- Erfolgt die Adsorption von Arsen(V) an Goethit schneller als die Reduktion des Arsen(V) durch Catechol?
- Wie schnell und stark erfolgt die Reduktion von Arsen(V) durch Catechol in Anwesenheit von Goethit?
- Findet eine Freisetzung des adsorbierten Arsen(V) durch Reduktionsprozesse statt?

Wenn ja:

- Wird das adsorbierte Arsen als Arsen(V) oder als Arsen(III) freigesetzt?
- Wird das adsorbierte Arsen(V) durch Reduktion der Festphase freigesetzt oder durch Reduktion des adsorbierten Arsen(V) zu Arsen(III) an der Goethit-Oberfläche?

Experiment 6 (Quarzsand, Versuchswasser, Catechol, Goethit, Arsen(III)):

- Beeinflusst Catechol die Adsorption von Arsen(III) an Goethit?
- Findet eine Freisetzung des adsorbierten Arsen(III) durch Reduktion der

Festphase statt?

- Kann eine Oxidation des Arsen(III) mit Goethit beobachtet werden?

5.2 Versuchsdurchführung

In Abb. 5.2.1 sind die Eingabesubstanzen und -mengen der 6 Batchexperimente dargestellt. Die Batchexperimente wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Für jedes Experiment wurden acht Gefäße vorbereitet, von denen jeweils eines, im Abstand von ca. zwei Tagen (nach einer, 48, 96, 144, 240, 288, 336, 408 Stunden) beprobt wurde.

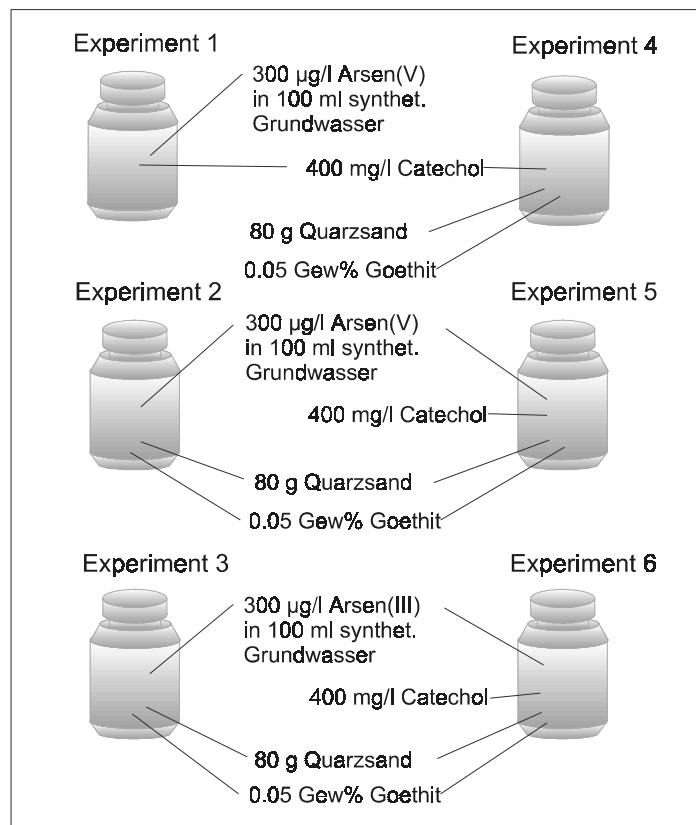


Abb. 5.2.1: Eingabesubstanzen und -mengen der Batchexperimente

Bei Experiment 3 wurden zwei Proben vorbereitet, um nach der Adsorptionsphase (nach 14 Tagen) eine Elution des Arsens von der Festphase durchzuführen. Für die Elution wurde eine 1 molare $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Lösung und eine 1 molare HCl Lösung verwendet. Der Feststoff (80 g) wurde mit 80 ml

Eluent behandelt.

In dem verwendeten synthetischen Grundwasser sind weitere Elektronenakzeptoren enthalten wie O_2 , NO_3 und SO_4 , die an den Redoxreaktionen mit teilnehmen können. Denkbare Reaktionen wären z.B. eine Polymerisierung des Catechol mittels dem im Versuchswasser gelösten Sauerstoff. Tatsächlich wurde eine schwarz-braun Färbung der Festphase bei Experimenten mit Catechol und Quarzsand u. Goethit beobachtet (Experiment 4, 5, 6).

5.3 Ergebnisse und Diskussion

Experiment 1 (Versuchswasser, Catechol, Arsen(V)):

Arsen(V) wurde nach zwei Tagen (48 h) und dann innerhalb von acht Tagen (192 h), vollständig durch Catechol zu Arsen(III) reduziert. Der pH-Wert lag während des Experimentes im Mittel bei 4.8 und der E_H -Wert nahezu konstant bei ca. +200 mV. Die TOC-Konzentrationen lagen im Verlauf des Versuches zwischen 258.2-274.6 mg/l und die IC-Konzentrationen zwischen 0.2-0.4 (Abb. 5.3.1).

Experiment 2 (Quarzsand, Versuchswasser, Goethit, Arsen(V)):

Eine vollständige Arsen(V)-Adsorption an die Festphase konnte schon nach 48 h beobachtet werden, und war möglicherweise schon früher abgeschlossen. Der pH-Wert lag im Mittel bei ca. 4.5 und der E_H -Wert bei ca. +280 mV. Konzentrationen von TOC und IC lagen zwischen 2.3-1.0 und 0.1-0.3 mg/l respektive und somit an der unteren Grenze der Messbarkeit (Abb. 5.3.1).

Experiment 3 (Quarzsand, Versuchswasser, Goethit, Arsen(III)):

Der größte Teil des eingegebenen Arsen(III) war nach 48 h an Goethit adsorbiert. Eine vollständige Adsorption war nach zehn Tagen (240 h) zu beobachten. E_H und pH-Werte zeigten in der Anfangsprobe mit pH 8.2 und E_H +100 starke Abweichungen zu den Werten im weiteren Verlauf des Versuches. Dies ist auf die stark basische Standardlösung für Arsen(III) zurückzuführen. Der pH-Wert lag im weiteren Verlauf des Versuches im Mittel bei ca. 4.5 und der E_H -Wert bei ca. +250 mV (siehe Anhang 3). Auch hier lagen TOC und IC

am unteren Limit der Messbarkeit (Abb. 5.3.1).

Bei der Elution des Feststoffes nach 14 Tagen mit $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurden $300 \mu\text{g/l}$ Arsen(V) und $4.5 \mu\text{g/l}$ Arsen(III) von der Festphase abgelöst. Die Elution des Feststoffes mit HCl ergab kein Arsen(III) und $150 \mu\text{g/l}$ Arsen(V), die vom Feststoff desorbiert werden konnten.

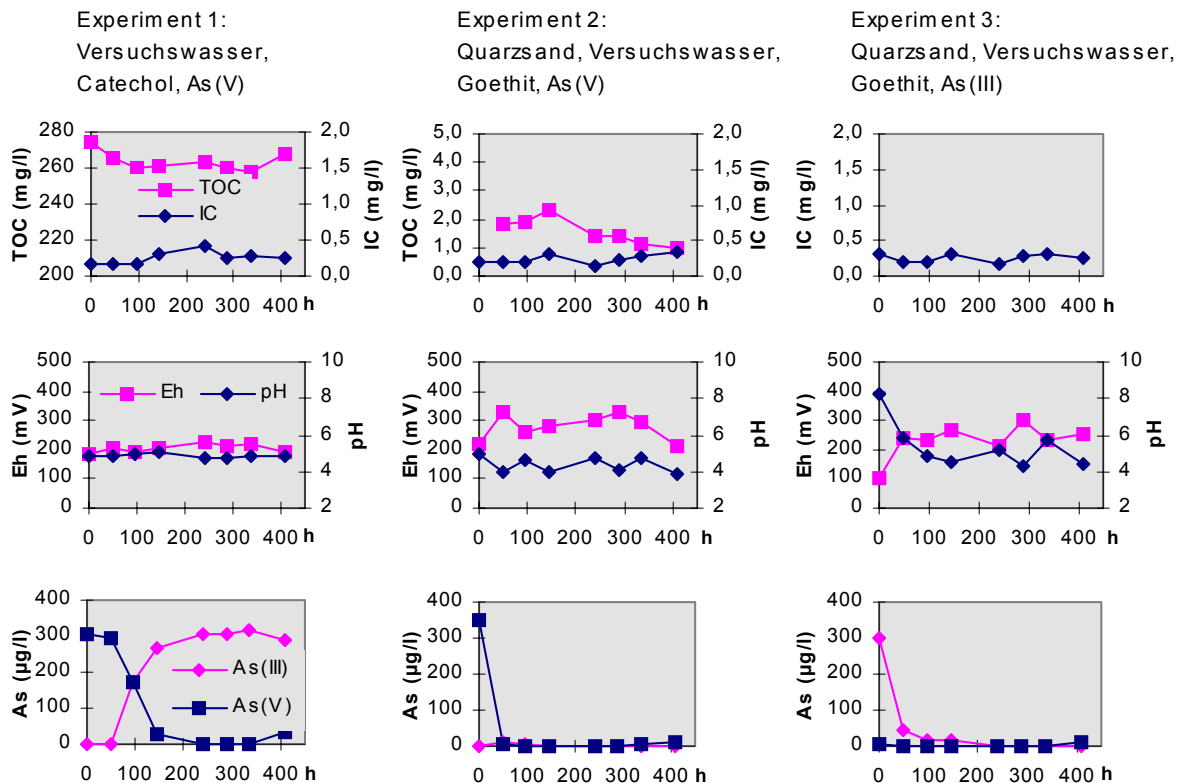


Abb. 5.3.1: Veränderung der Konzentrationen von TOC, IC, As(III), As(V) und pH-, E_H -Werte in den Batchexperiment 1-3 sind im zeitlichen Verlauf dargestellt.

Mit HCl lässt sich Arsen demnach schlechter eluieren als mit $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Die Elution des Feststoffes mit $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und mit HCl zeigte, dass das gesamte Arsen(III) als Arsen(V) an der Festphase sorbiert war. Daraus kann geschlossen werden, dass eine Oxidation von Arsen(III) an Goethit in diesem Versuch stattfand.

Nach diesen Ergebnissen wurde das gesamte eingegebene Arsen(III) zu

Arsen(V) oxidiert und als Arsen(V) an der Festphase sorbiert. Während der 14-tägigen Sorptionsphase traten keine erhöhten Eisen(II)-Konzentration (siehe Anhang 3) sowie keine Arsen(V)-Gehalte in der Lösung auf, was einen Hinweis auf eine Oxidation des Arsen(III) durch Goethit schon während dieser Versuchsphase, ohne anschließende Elution, gegeben hätte. Dies zeigt, dass entstandenes Arsen(V) sofort an Goethit adsorbiert wurde und Eisen(II) vermutlich sehr schnell als Eisenhydroxid wieder ausfiel.

Experiment 4 (Quarzsand, Versuchswasser, Catechol, Goethit):

Die Eisen(II)-Gehalte in der Lösung stiegen schnell und blieben auf einer konstanten, niedrigen Konzentration. Die Eisen(II)-Konzentrationen erreichten nach 96 h ihr Maximum (0.45 mg/l). Eine weitere Erhöhung fand nicht statt. Die TOC-Konzentrationen sanken im Verlauf des Versuches von 265.6 auf 234.0 mg/l. Gleichzeitig stieg der IC-Gehalt von 0.18 auf 1.6 mg/l. Ähnliche Analysenergebnisse ergaben sich auch in Experiment 5 und 6 (Abb. 5.3.2). Dies deutet auf einen anteiligen Abbau von Catechol bei der Reduktionsreaktion mit Goethit zu CO₂ hin. Der pH-Wert lag auch bei diesem Versuch im Mittel bei 4.5 und der E_H bei ca. +220 mV (Abb. 5.3.2).

Experiment 5 (Quarzsand, Versuchswasser, Catechol, Goethit, Arsen(V)):

Das gesamte Arsen(V) war, wie in Experiment 2 (ohne Catechol), nach 48 h vollständig an der Festphase adsorbiert. Daraus kann geschlossen werden, dass Catechol keinen Einfluss auf die Adsorption von Arsen(V) an Goethit hat. Im weiteren Verlauf des Versuches waren, nach 6 Tagen (144 h), 17.5 bis max. 54.0 µg/l Arsen(III) in der Lösung messbar, was auf eine Reduktion des Arsen(V) durch Catechol zurückzuführen ist. Nur ca. 1/6 des eingegebenen Arsen(V) wurde maximal im Experiment als Arsen(III) in der Lösung wiedergefunden. Die Adsorption von Arsen(V) an Goethit erfolgte schneller als die Reduktion von Arsen(V) durch Catechol. Gleichzeitig fand eine Reduktion des Goethits durch Catechol statt, die im Verlauf eine relativ konstante Mittlere Eisen(II)-Konzentration von ca. 0.4 mg/l in der Lösung ergab. Von 40 mg Stoffmenge Goethit wurden nach 408 h, nach den Eisen(II)-Gehalten im Eluat,

1,29 mg Goethit gelöst, also ca. 3 %. An 40 mg Goethit wurden im Verlauf des Experimentes maximal 30 µg Stoffmenge Arsen sorbiert.

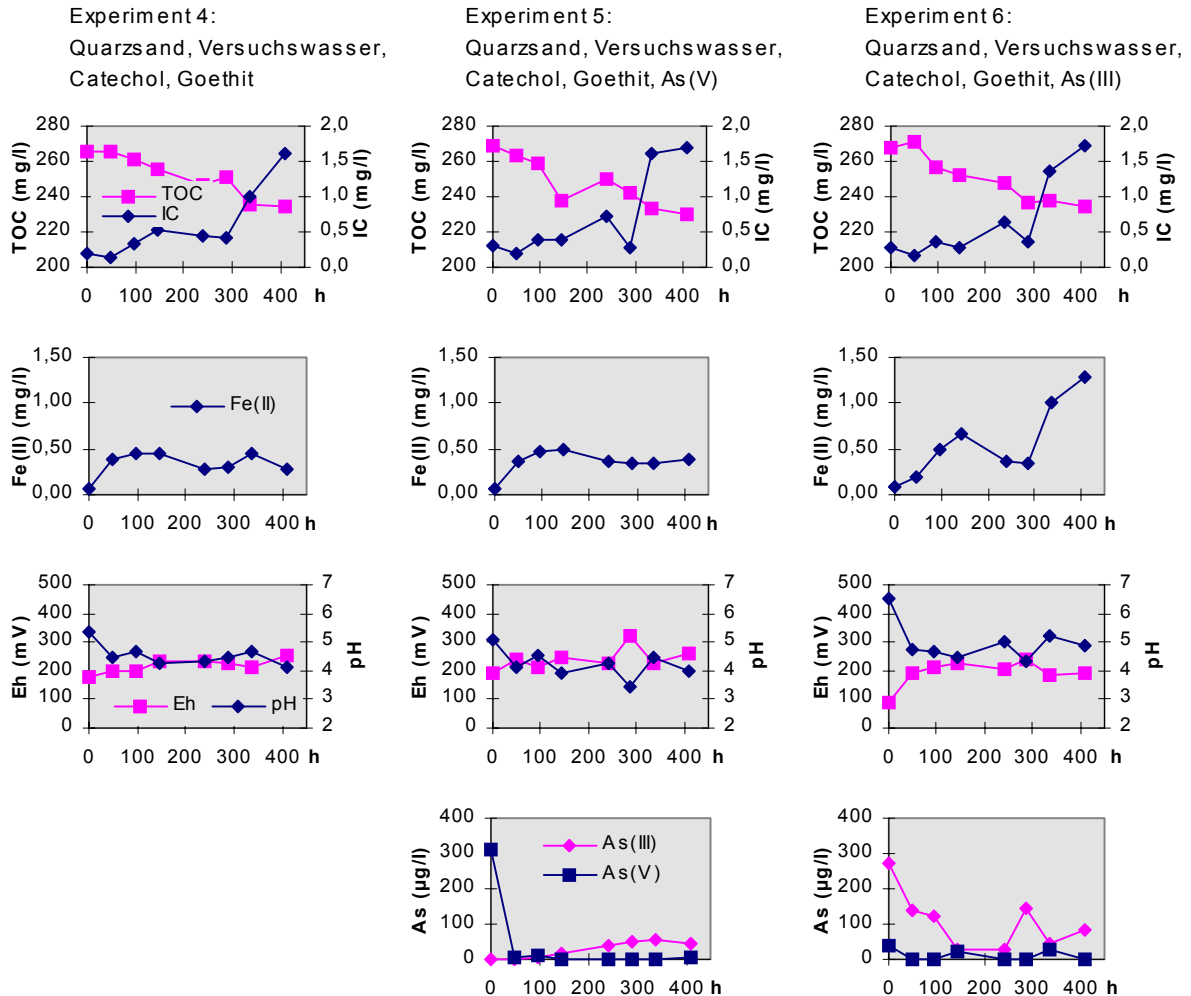


Abb. 5.3.2: Veränderungen der Konzentrationen von TOC, IC, Fe(II), As(III), As(V) und pH-, E_H -Werte von Batchexperiment 1-3 sind im zeitlichen Verlauf dargestellt.

Die relativ geringe Eisenreduktion macht, nach diesem Experiment, eine Freisetzung von adsorbiertem Arsen durch Auflösung des Goethits unwahrscheinlich. Demnach wird sorbiertes Arsen(V) nicht primär durch die Reduktion der Festphase freigesetzt, sondern durch Reduktion des adsorbierten Arsen(V) zu Arsen(III) an der Goethit-Oberfläche (Abb.5.3.2).

Experiment 6 (Quarzsand, Versuchswasser, Catechol, Goethit, Arsen(III)):

Eine maximale Adsorption von Arsen(III) an die Festphase wurde in diesem Experiment erst nach sechs Tagen (144 h) erreicht. Dabei blieben noch 28 µg/l Arsen(III) in Lösung. Im Vergleich zu Experiment 3 (ohne Catechol) fand eine verzögerte Adsorption des Arsen(III) statt, was auf eine Hemmung der Adsorption von Arsen(III) durch Catechol hindeutet. Arsen(III) weist eine starke Tendenz zur Komplexbildung mit Catechol auf (Roy et al., 1957), was zu einer verminderten Adsorption an Eisenhydroxyden führen kann. Im weiteren Verlauf wurde Arsen(III) wieder vermehrt (43-141 µg/l) in die Lösung freigesetzt. Die Reduktion von Goethit durch Catechol hatte in diesem Versuch eine steigende Tendenz von 0.08 mg/l nach einer Stunde bis 1.29 mg/l nach 400 h. Eine Oxidation des Arsen(III) kann in diesem Versuch nicht ausgeschlossen werden, da Arsen(V)-Konzentrationen von 22-36 µg/l und höhere Eisen(II)-Konzentrationen als in Experiment 4 und 5 auftraten (siehe Anhang 3).

6 Induzierung einer Eisenreduktion durch Catechol (Säule1)

6.1 Einleitung und Zielsetzung

Die Oxidation von organischem Material, wie z.B. Huminstoffen, ist eine der Hauptursachen für die Entwicklung von reduzierenden Milieubedingungen in aquatischen Systemen (siehe Kapitel 2). Durch die reduktive Auflösung von Eisenhydroxiden können sorbierte Spurenmetalle und Schadstoffe mobilisiert werden. Die Fähigkeit, Eisenhydroxide zu reduzieren, hängt dabei hauptsächlich mit den redox-reaktiven funktionellen Gruppen der Huminstoffe zusammen. LaKind und Stone (1989) beschrieben eine abiotische Reduktion und Lösung von Goethit und Hämatit durch redox-reaktive phenolische Substanzen wie Catechol, Hydrochinon, 3,4-Dihydroxybenzoesäure und Resorcinol-phenol-4-hydroxybenzoesäure. Sie zeigten, dass diese Substanzen effektiv Eisenhydroxide reduzieren und auflösen können, und dass Sonnenlicht oder direkte mikrobielle Einwirkung nicht für das Ablaufen der Reaktionen nötig sind. Catechol und Hydrochinon waren die effektivsten Reduktionsmittel in den Experimenten.

Eine allgemeine Vorstellung ist, dass in natürlichen Systemen Redoxprozesse sequentiell von Reaktionen mit dem höchsten zum niedrigsten Energiegewinn ablaufen (siehe Kapitel 2). Die Anwesenheit oder Abwesenheit von indikativen Redoxspezies dienen als Basis für eine Klassifikation der Redoxsysteme (Appelo u. Postma, 1996; Berner, 1981). Ein Eisenreduktionsmilieu ist etabliert, wenn signifikante Mengen an Eisen(II) ($\text{Fe(II)} > 10^{-6} \text{ M}$) das Porenwasser gelangen.

Mit Säule 1 wurde zunächst getestet, wie stark und schnell die Eisenreduktion durch Catechol erfolgt. Die Veränderungen weiterer Parameter, wie pH, pe und Anionengehalte sollten erfasst werden, um die durch die Catecholzugabe eingeleitete geochemische Milieuentwicklung charakterisieren zu können. Mit dem geochemischen Modell PHREEQC wurde geprüft, ob die Modellvorstellungen zur Wirkung von Catechol auf Eisenhydroxide mit den Säulenversuchsergebnissen übereinstimmen.

6.2 Versuchsdurchführung und Modellierung

Nach dem Tracerversuch (siehe 4.3.2) wurde Säule 1 mit Versuchswasser, dem 400 mg/l Catechol zugesetzt waren, durchströmt, um ein Milieu der Eisenreduktion einzustellen. Durch Porenwasserbeprobungen entlang des Fließweges nach 3, 10 und 20 ausgetauschten Porenvolumen, wurde die Änderung des geochemischen Milieus und die Intensität der Eisenreduktion entlang des Fließweges, verfolgt. Am Auslauf der Säule wurde mit Hilfe eines automatischen Probennehmers in 6 h-Intervallen Proben genommen.

Für die Modellierung der Prozesse im Säulenversuch mit PHREEQC wurde der Datenbasissatz *minteq.dat* (Parkhurst u. Appelo, 1999) verwendet. Die Datenbasis wurde durch log K und pKs-Werte für Catechol in der Eingabe ergänzt (siehe Anhang 5). Die pks-Werte von Catechol sind pKs_1 : 9.45 und pKs_2 : 13.1 (Serjeant u. Dempsey, 1979) und das Standard Elektroden Potential (SHE) ist 0.79 Volt (Mentasti u. Pellizetti, 1976). Der log K-Wert wurde aus dem Standard Elektroden Potential für den Übergang von Catechol zu ortho-Chinon aus folgenden Beziehungen berechnet (Gl. 6.2.1 - 6.2.2):

$$\Delta G = nFE_o \quad (\text{Gl. 6.2.1})$$

ΔG : freie Reaktionsenthalpie (KJ/mol)

n: Zahl der transferierten Elektronen

F: Faraday Konstante ($9.648456 \cdot 10^4 \text{ A}\cdot\text{s/mol}$)

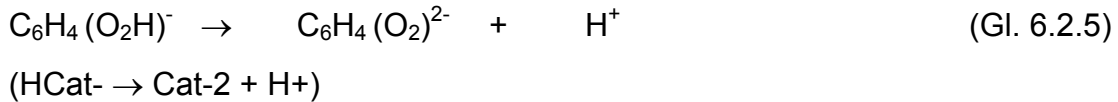
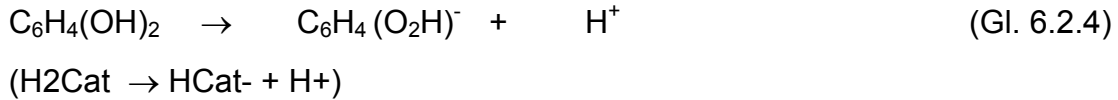
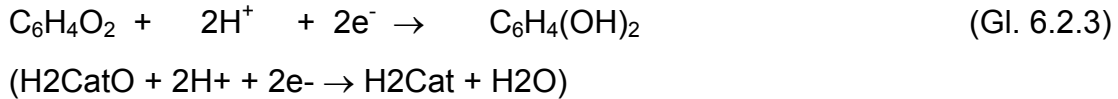
E_o : Elektrodenpotential (V)

$$\Delta G = -RT * 2.303 \log K \quad (\text{Gl. 6.2.2})$$

R: allgem. Gaskonstante (0.00831 KJ/(K mol))

T: absolute Temperatur (K)

Aus den Berechnungen ergab sich ein log K-Wert von 23.65. In dem Modell wurden folgende Reaktionen des Catechols berücksichtigt (Gl. 6.2.3 - 6.2.5):



In den Säulenexperimenten wurde ein Eisenhydroxid eingesetzt, welches 60% Goethit und 40 % Ferrihydrit enthielt. In den durchgeführten Modellläufen wurde angenommen, dass das Eisenhydroxid zu 100 % aus Ferrihydrit besteht. Die Zahl der Oberflächenplätze und die Größe der Oberfläche der Festphase wurde bei einer Modellierung für ein Transportexperiment mit Arsenat, Phosphat und Chromat, in ähnlichen Säulenversuchen, bei denen das gleiche Material verwendet wurde, abgeschätzt (siehe Kofod et al., eingereicht).

Es wurde eine Eingabedatei zur Modellierung des Säulenversuches erstellt (siehe Anhang 5). Eine Eingabelösung mit der Zusammensetzung des synthetischen Grundwassers wurden mit Ferrihydrit (mit einem Zielsättigungsindex von 0.0 und 0.027 mol/l Stoffmenge) und der Oberfläche (aus Ferrihydrit mit 0.074 mol/l Bindungsplätze und 6500 m²/mol Oberfläche) ins Gleichgewicht gebracht, und in 20 Schritten (Porenvolumenaustauschen) durch die Säule transportiert. Danach wurde eine Eingabelösung mit der Zusammensetzung des synthetischen Grundwassers und Catechol in 200 Schritten durch die Säule (die aus 1-10 Oberflächen besteht) transportiert. Ein Ausgabefile und Plots wurden erstellt (Abb. 6.4.1).

6.3 Ergebnisse

Säulenauslauf

Die Veränderung der Wasserzusammensetzung des Säulenauslaufs ist am Beispiel der Milieuparameter sowie mit Hilfe anderer redox-relevanter Parameter in Abb. 6.3.1 dargestellt. Nach zwei ausgetauschten Porenvolumen

konnte eine Konzentration von 0.002 mmol/l Eisen(II) im Auslauf gemessen werden. Der Eisen(II)-Gehalt im Auslauf der Säule stieg kontinuierlich und erreichte eine maximale Konzentration von 0.011 mmol/l nach 18 Porenvolumen. An das Sinken des pe-Wertes war ein Anstieg des Eisen(II)-Gehaltes gekoppelt. Der pe-Wert und pH-Wert verliefen gegenläufig. Nach zwei Porenvolumen sank das Redoxpotential kontinuierlich von pe 6.95 auf pe 4.69 im Verlauf des Experimentes, während der pH-Wert von 5.80 auf 6.91 stieg.

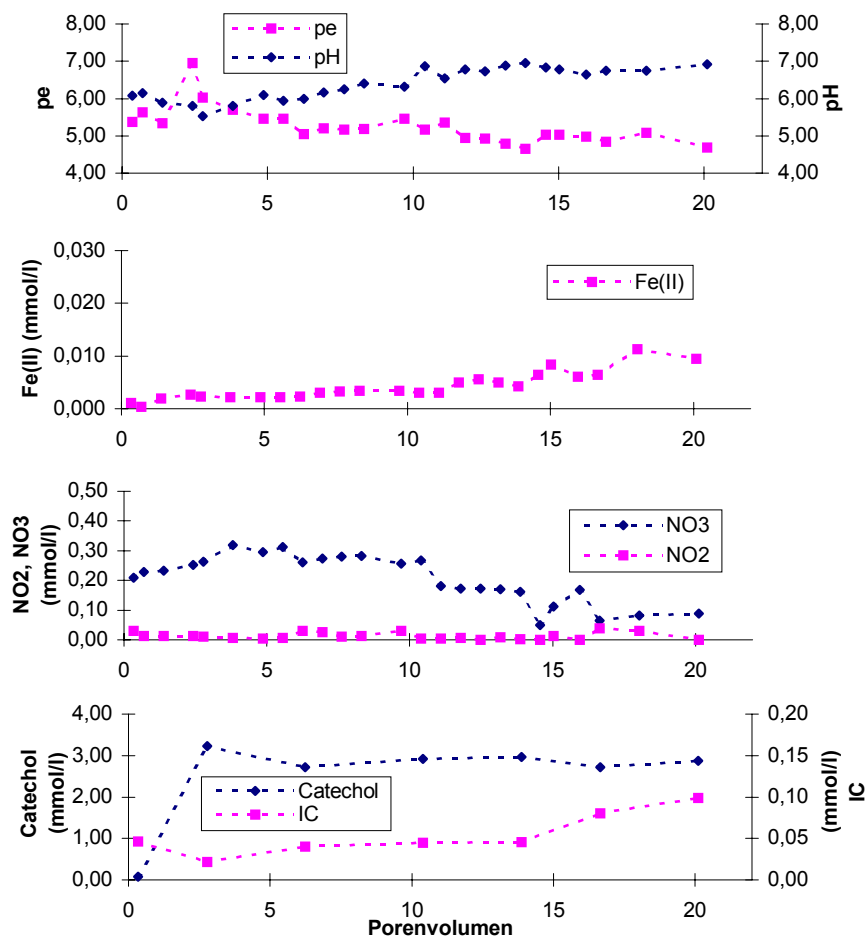


Abb. 6.3.1: Konzentrationen von Fe(II), NO_3^- , NO_2^- , Catechol, IC sowie Redoxpotential und pH-Wert im Eluat von Säule 1 während des Eintrags von Catechol zur Induzierung einer Eisenreduktion.

Die Nitratkonzentration nahm im Verlauf des Versuches von max. 0.31 auf 0.09

mmol/l deutlich ab. Gleichzeitig waren in fast allen Eluatproben geringe Nitrit-Konzentrationen von 0.002 bis 0.04 mmol/l zu finden. Der organische Kohlenstoffgehalt (TOC) pendelte sich im Verlauf des Versuchs bei ca. 17 mmol/l ein. Die Konzentrationen des anorganischen Kohlenstoffanteils (IC) lagen bei Porenvolumen 3 bei 0.04 mmol/l und stiegen gegen Ende des Versuches auf 0.09 mmol/l an (Abb. 6.3.1). Die Konzentration von Chlorid und Sulfat blieben bei ca. 0.6 mmol/l und ca. 0.5 mmol/l konstant (siehe Anhang 4).

In Tab. 6.3.1 sind die Eingangs- und Ausgangsmengen von Eisen, Catechol, Nitrat und Sulfat zusammengestellt. Nur 0.02 mmol des in der Säule eingebauten Eisen(III) (6.61 mmol) wurden während des Versuches als gelöstes Eisen(II) ausgetragen. Bis zum Austauschvolumen 20 waren 3.9 mmol Catechol in der Säule verblieben.

Tab. 6.3.1: Bilanzierung der Eingangs- und Ausgangsmenge von Eisen, Catechol, Nitrat und Sulfat für Säulenversuch 1 innerhalb der ersten 20 ausgetauschten Porenvolumen.

	Fe (mmol)	Catechol (mmol)	NO ₃ (mmol)	SO ₄ (mmol)
Input	6.61	18.2	2.4	2.7
Output	0.02	14.3	1.1	2.9
in Säule verblieben	6.58	3.9		

Beprobung des Porenwassers entlang des Fließweges

Das Porenwasser wurde nach 3, 10 und 20 ausgetauschten Porenvolumen beprobt, um die Milieuentwicklung mit dem Fließweg zu verfolgen und um zu beobachten, ob sich eine Zonierung in der Eisenhydroxid-Reduktion entlang des Fließweges einstellt. Es wäre zu erwarten, dass eine schnelle Reaktion des Eisenhydroxids mit dem einströmenden Catechol eine starke Reduktion am Anfang der Säule ausbildet. Dies würde eine punktuelle Freisetzung des Eisens

am Beginn des Fließweges auslösen. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.3.2 abgebildet. Die redox-sensitiven Parameter zeigten nach einem bzw. drei ausgetauschten Porenvolumen zunächst am Einlauf der Säule die stärkste Reaktion: der Eisen(II)-Gehalt nahm vom Einlauf zum Säulenauslauf hin ab, das Redoxpotential sank vom Säuleneinlauf zum Auslauf hin leicht, die Nitratkonzentration sank am Ende des Fließweges während Nitrit leicht anstieg.

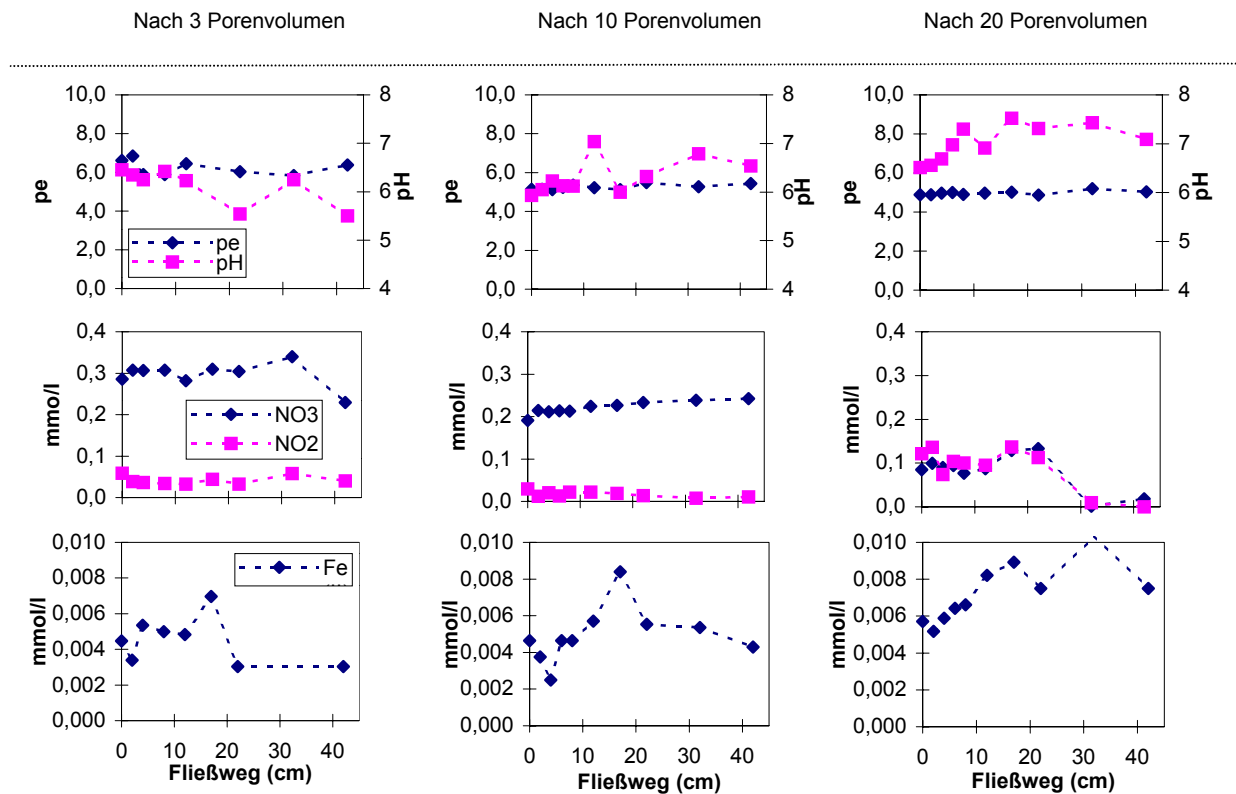


Abb. 6.3.2: Konzentrationsverlauf von Nitrit, Nitrat und Eisen(II) sowie pe und pH-Werte im Porenwasser entlang des Fließweges nach 3, 10 und 20 ausgetauschten Porenvolumen von Säule 1.

6.4 Diskussion

6.4.1 Experimentelle Daten

Die kontinuierliche Eingabe von Catechol bewirkte eine schnell einsetzende, leichte Eisenfreisetzung und damit verbunden ein sinkendes Redoxpotential. Schon nach 2 ausgetauschten Porenvolumen war eine Konzentration von 0.002

mmol/l gelöstem Eisen(II) im Auslauf zu finden. Während der Reduktion des in der Säule eingebauten Goethits durch Catechol nach Gl. 6.4.1 (LaKind u. Stone, 1989), sank das Redoxpotential und gleichzeitig stieg der pH-Wert, da dieser Prozess Protonen verbrauchte und das Fe(II)/Fe(III)-Verhältnis verschob.



Das Redoxpotential reagierte umgehend auf diesen Prozess, da sich das Redoxgleichgewicht zwischen Fe(II)/Fe(III) verhältnismäßig schnell einstellt und das geochemische Milieu in der Säule bestimmt (Stumm u. Sulzberger, 1992).

Eisenreduktion

Die kontinuierliche Eingabe von Catechol bewirkte eine schnelle und relativ schwache Eisenreduktion. Die Konzentrationen von gelöstem Eisen(II) lagen während des Versuches bei 0.002 bis 0.011 mmol/l. Die Säule enthielt 6.61 mmol Eisen (siehe Tab. 6.3.1). 3.7 mmol/l Catechol wurden kontinuierlich in die Goethit-Quarzsand Säule eingegeben. Pro Porenvolumen wurden 0.99 mmol Catechol eingegeben. Nach der Stöchiometrie der Reaktion (Gl. 6.4.1) kann ein Mol Catechol zwei Mol Goethit reduzieren. Die Menge Catechol, die im Säulenexperiment kontinuierlich eingegeben wurde, würde theoretisch ausreichen um das gesamte Eisen nach drei bis vier Porenvolumen vollständig zu reduzieren (siehe Tab. 6.3.1).

Die kontinuierliche Eingabe von Catechol bewirkte eine schnelle aber überraschend schwache Eisenreduktion. Dabei könnte die Reaktivität der Minerale eine Rolle spielen. Goethit (das verwendete Eisenhydroxid besteht zu ca. 60 % aus Goethit) stellt ein relativ stabiles Eisenhydroxid dar. Sorptionseffekte können ebenfalls einen Einfluss auf die Eisenreduktionsrate haben. Gelöstes Eisen(II) kann an Eisenhydroxid-Oberflächen sorbieren und die Reduktion des Eisenhydroxids behindern (Parkhurst u. Appelo, 1999). Daneben könnten die in der Säule verbliebenen Polymerisationsprodukte von Catechol einen Einfluss auf die Reduktionsrate von Goethit durch Catechol haben. Die

Bilanzierungsrechnungen für die Eingabe- und Ausgabekonzentrationen zeigten, dass nach 20 ausgetauschten Porenvolumen 3.9 mmol Catechol in der Säule verblieben sind. Eine Sorption des Catechols an die Eisenhydroxide ist unwahrscheinlich. Untersuchungen von Yost und Anderson (1984) zeigten, dass das Ausmaß der Phenoladsorption an Eisenhydroxidoberflächen über einen weiten pH-Wert Bereich niedrig ist. Wahrscheinlicher ist also, dass Polymerisationsprodukte von Catechol in der Säule verblieben sind, sich in den Porenräumen des Säulenmaterials befinden und eventuell eine verminderte Erreichbarkeit der Eisenhydroxide bewirken können.

Andere Elektronenakzeptoren

Catechol kann auch durch andere Elektronenakzeptoren wie z.B. Nitrat oxidiert werden. Das synthetische Grundwasser enthielt 0.40 mmol/l Nitrat. Nach einem Porenvolumenaustausch wurde die Säule schwarz-braun und blieb in dieser Farbe bis zum Ende des Experimentes. Parsons und Tinsley (1975) zeigten die oxidative Polymerisation von Catechol in alkalischer Lösung. Catechol polymerisierte zu braunen, unlöslichen Polymeren. Produkte der Autooxidation, wie huminsäureähnliche Polymere wurden dabei festgestellt. Bei pH-Werten von pH 8 bis 10 wurde 1 mol O₂ innerhalb von 300 min bei der Polymerisation von Catechol reduziert. Um eine Autooxidation von Catechol während des Experimentes zu vermeiden, wurde der Eingabekolben unter Argonatmosphäre gehalten und kontinuierlich mit Argon geflutet. Trotz dieser Maßnahmen ist es möglich, dass geringe Mengen Sauerstoff durch die Befüllung der Säule und als im Versuchswasser gelöste Gasphase in die Säule gelangten.

Geringe Nitrit- Gehalte in der Lösung und das Abfallen der NO₃-Konzentration zeigten, dass auch eine Nitratreduktion erfolgte. Nur eine leichte Nitratreduktion fand während der ersten zehn Porenvolumen statt. 0.002 bis 0.04 mmol/l Nitrit traten in fast allen Eluatproben auf. Nach 10 Porenvolumenaustauschen wurde die Nitratreduktion stärker und die Nitratkonzentration sank deutlich von 0.27 mmol/l auf 0.09 mmol/l bis Porenvolumen 20. Eine abiotische Nitratreduktion durch Catechol ist unwahrscheinlich, da in diesem Falle eine sofortige starke

Nitratreduktion schon am Anfang des Experimentes zu erwarten wäre. Nitratreduktion durch organisches Material ist meist mikrobiell katalysiert und läuft über Zwischenprodukte wie NO_2^- , NO und N_2O zu N_2 ab. Abbauprodukte wie diese treten in geringen Konzentrationen im Porenwasser auf und sind gute Indikatoren für eine Nitratreduktion. In dem Säulenversuch kann ein mikrobieller Einfluss nicht ausgeschlossen werden, der vor allem während der stärkeren Eisenreduktion nach 10 Porenvolumen deutlicher wird. Eine Besiedelung der Säule durch Mikroorganismen ca. eine Woche nach Versuchsbeginn könnte eine Ursache sein. Nitratreduktion durch Eisen(II) wird in der Literatur beschrieben (Apello u. Postma, 1996) und könnte prinzipiell in dem Säulenversuch eine Rolle spielen, da sowohl Eisen(II) als auch Nitrat im Porenwasser vorhanden sind. Das Ansteigen der Eisen(II)-Konzentration im Auslauf der Säule zum Zeitpunkt der verstärkt einsetzenden Nitratreduktion zeigt aber, dass dieser Prozess für die Nitratreduktion im Säulenversuch nicht entscheidend sein kann.

Pracht et al. (2000) zeigten, dass bei der abiotischen Oxidation des Catechols durch Eisen(III) durch den Abbau von Catechol CO_2 entstehen kann. Diese Prozesse wurden bei pH-Werten von 1-3 untersucht. Im Versuchsverlauf des vorliegenden Säulenexperimentes stieg der anorganische Kohlenstoffgehalt leicht von 0.02 auf 0.10 mmol/l an (Abb. 6.3.1). Ein gleichzeitiger Abfall der TOC-Konzentration in der Größenordnung des IC-Anstiegs konnte nicht eindeutig bestimmt werden, da dieser im Bereich der Meßgenauigkeit der TOC-Messung liegt. Der Anstieg der IC-Konzentration, der auch in den Batchexperimenten beobachtet wurde (vergl. Kapitel 5), deutet aber auf einen Abbau von Catechol hin.

Die Sulfatkonzentration im Auslauf der Säule blieb konstant. Es fand keine Sulfatreduktion während des Versuches statt.

6.5.2 Modellierung des Säulenversuches mit PHREEQC

Vier verschiedene Modellläufe wurden durchgeführt und mit den experimentellen Daten verglichen, um zu überprüfen, ob die Modell-

vorstellungen zur Wirkung von Catechol auf Eisenhydroxide mit den Säulenversuchsergebnissen übereinstimmen. In Modelllauf 1 (*ohne Veränderungen*) wurde das Säulensystem exakt nachgestellt (siehe Anhang 5). Die Modifikationen im Modelllauf 2-4 wurden unternommen, um eine bessere Anpassung an die experimentellen Daten zu erhalten. Modelllauf 2 wurde mit einem fixen pH-Wert von 6.2 durchgeführt. In dem Modelllauf 3 u. 4 wurde angenommen, dass in den Lösungen kein Nitrat vorhanden ist. Der pH-Wert wurde in Modelllauf 3 auf pH 5.6 fixiert und in Modelllauf 4 auf pH 5.8. Die Ergebnisse der Modellierungen sind in Abb. 6.5.2.1 dargestellt.

Die pe-Werte sanken zu Beginn von Modelllauf 1, 2, 3 und 4 von einem Anfangswert von 15.6 auf pe 7.2 (Modelllauf 1) bzw. auf pe 6.2 (Modelllauf 2, 3 u. 4). Die hohen Anfangswerte des pe im Modell, ergeben sich daraus, dass zu Anfang der Modellrechnung Spezies in der Lösung eingegeben wurden, die geochemisch nicht gemeinsam auftreten können. Das Programm errechnet ein Gleichgewicht zwischen dem Reduktionsmittel und den Elektronenakzeptoren der Eingabelösung. Die experimentellen Daten zeigen diese Anfangswerte daher nicht. Die Modelldaten aller vier Läufe pendeln sich aber nach einem Porenvolumenaustausch und der Reaktion mit der Festphase nahe dem pe-Wert der experimentellen Daten ein.

Im Modelllauf 1 (*ohne Veränderungen*) steigt der pH-Wert nach vier Porenvolumen drastisch von pH 5.5 auf 8.9 an. Dieser Anstieg ist verknüpft mit der Nitratreduktion, die im realen Experiment eine untergeordnete Rolle spielt, aber nach Berechnungen mit PHREEQC vollständig innerhalb des ersten Porenvolumenaustausches abläuft. Um die Effekte der Nitratreduktion bei der Modellierung zu eliminieren, und um damit ein realistischeres Bild der Abläufe während des Versuches zu bekommen, wurde in Modelllauf 3 und 4 das Nitrat aus der Anfangslösung herausgenommen. Da der pH-Wert einen entscheidenden Einfluss auf die betrachteten Redoxreaktionen im System hat, war es nötig den pH-Wert in den Modellläufen möglichst nahe an den gemessenen Werten konstant zu halten. Eine Anpassung mit einem fixen pH-Wert ohne die

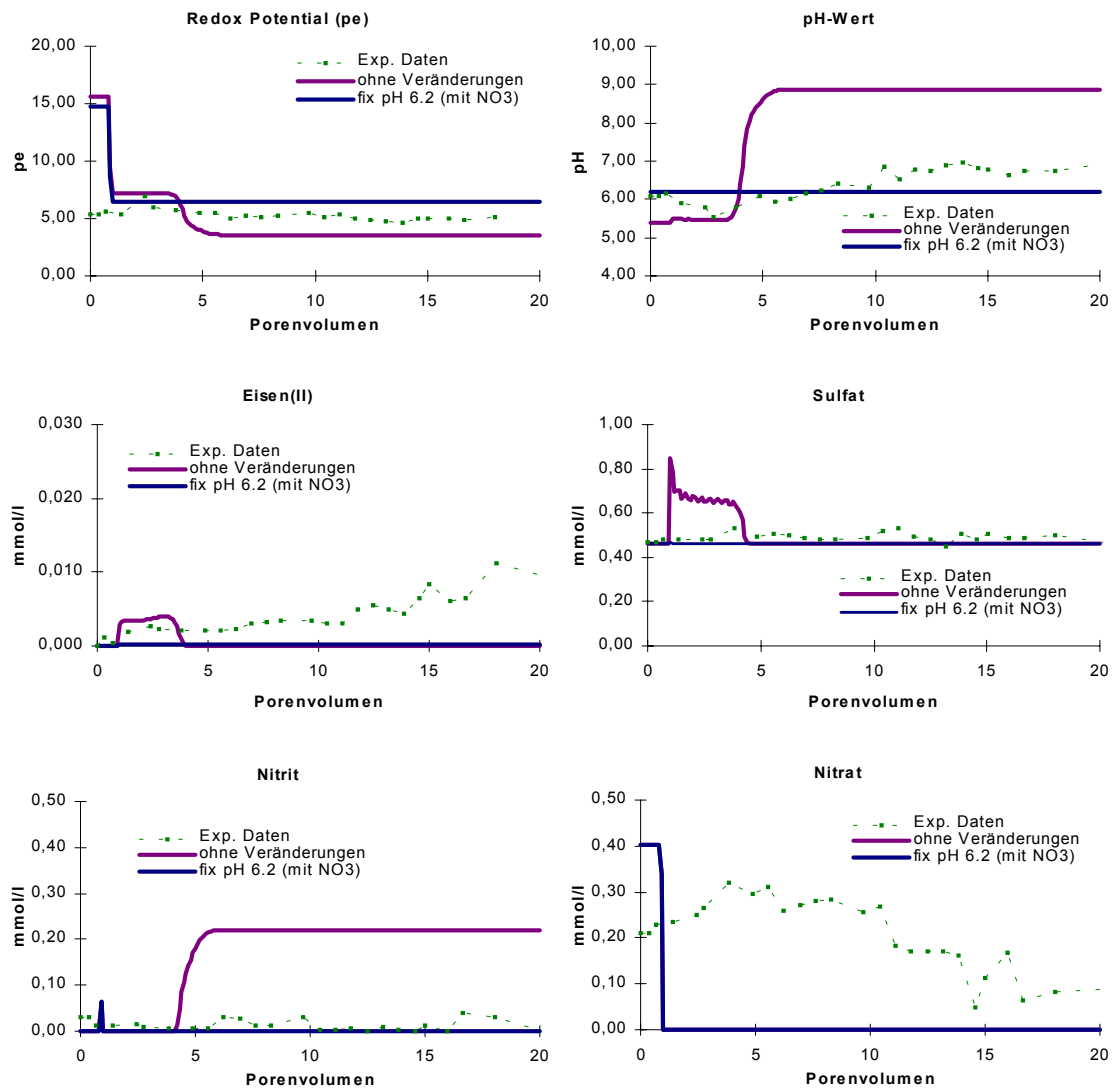
Eliminierung des Nitrates (Modelllauf 2) ergibt eine gute Anpassung des p_e -Wertes aber kein realistisches Bild bei der Eisen(II)-Freisetzung durch Reduktion der Festphase. Diese Anpassung konnte nur durch das Herausnehmen des Nitrates aus der Eingabelösung erreicht werden.

Die Eisen(II)-Konzentration in der Lösung ist empfindlich mit dem pH-Wert verknüpft. Schon eine minimale Änderung des pH-Wertes von 5.6 auf 5.8 (Modelllauf 3 und 4) ergibt eine deutlich niedrigere Eisen(II)-Freisetzung. Modelllauf 1 zeigt eine geringe Eisen(II)-Freisetzung während Porenvolumen eins bis vier, die im Bereich der gemessenen Konzentrationen lag. Diese kurzzeitige Eisen(II)-Freisetzung kann auf die niedrigen pH-Werte von 5.4 während dieser Phase zurückgeführt werden, die eine Eisenreduktion begünstigen. Die beste Anpassung an die experimentellen Daten konnte mit dem PHREEQC-Modell erreicht werden, wenn der pH-Wert konstant bei 5.8 gehalten wurde und Nitrat unberücksichtigt blieb. Mit dieser Modellierung konnte die Eisen(II)-Freisetzung in der Größenordnung der experimentellen Daten gut simuliert werden. Die kontinuierlich ansteigende Eisen(II)-Freisetzung konnte nicht modelliert werden. Der ansteigende Kurvenverlauf lässt eine langsame Kinetik bei der Reaktion von Catechol mit Goethit vermuten. Der Abtransport der Produkte ist schneller als die Reaktion des Goethit mit Catechol.

In Modelllauf 1 ist während Porenvolumen eins bis vier eine Sulfatkonzentration aufgetreten, die höher als die Eingabekonzentration war. Sulfat wurde zuvor an die Festphasen-Oberfläche sorbiert und unter den veränderten Bedingungen (pH-Werte bei 5.4) wieder freigesetzt.

Die experimentellen Daten des Catecholplots im Vergleich zu den Modelldaten reflektieren die Annahme, dass eine bedeutende Menge des Catechols, welches in die Säule eingeleitet wurde, in der Säule verblieb, während des Experimentes autooxidierte und zu einer kolloiden Phase polymerisiert wurde, was zu einer schwarzbraunen Färbung der Säule führte.

Der anorganische Kohlenstoff (IC) konnte für Modelllauf 2, 3 und 4 relativ gut modelliert werden. In Modelllauf 1 traten kurzzeitig leicht erhöhte Konzentrationen bei Porenvolumen drei bis fünf auf, die bei anfänglich niedrigen pH-Werten (pH 5.4) auf Desorption des Karbonatanions von der Eisenhydroxid-Oberfläche zurückzuführen sind.



6 Induzierung einer Eisenreduktion durch Catechol (Säule 1)

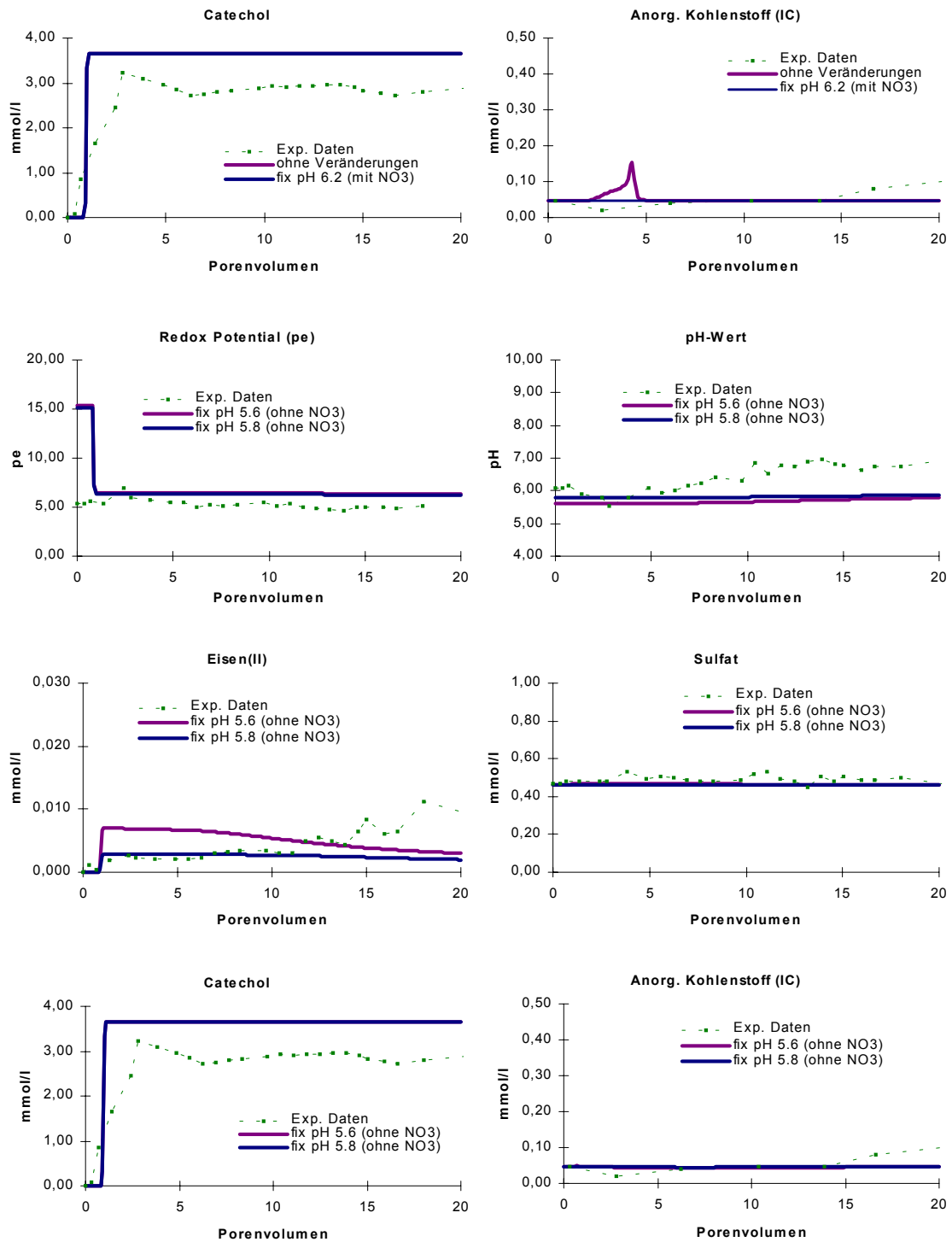


Abb. 6.5.2.1: Die Ergebnisse der verschiedenen Modellierungen mit PHREEQC sind im Vergleich mit den experimentellen Daten dargestellt.

6 Induzierung einer Eisenreduktion durch Catechol (Säule 1)

7 Säulenversuch zum Transport und Umsatz von Arsen(V) unter Bedingungen der Eisenreduktion durch Catechol (Säule 1)

7.1 Einleitung und Zielsetzung

Unter oxidierenden Bedingungen ist Arsen(V) die dominierende Arsenspezies und wird, vor allem wegen seiner negativen Ladung, von im Untergrund befindlichen Eisenhydroxiden stark zurückgehalten. Unter reduzierenden Bedingungen ist Arsen(III) die thermodynamisch stabilere Spezies. Sie wird generell an Eisenhydroxiden weniger stark adsorbiert als die oxidierte Arsenspezies (Abb.7.1.1) (vergl. Kapitel 2).

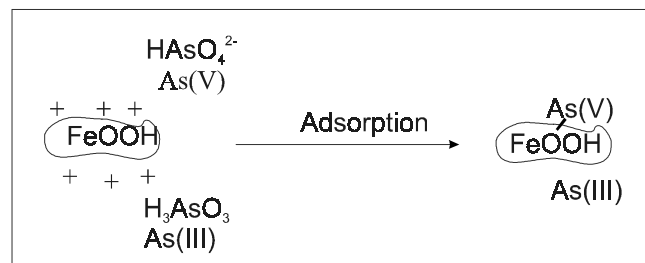


Abb. 7.1.1: Adsorption von Arsen(V) und Arsen(III) an Goethit

Im anoxischen Milieu können stark erhöhte Arsengehalte in Lösung auftreten. Die unter diesen Bedingungen einsetzende Eisenreduktion bewirkt eine Freisetzung des adsorbierten Arsens von der Eisenhydroxid-Oberfläche. Im Eisenreduktionsmilieu sind verschiedene Prozesse denkbar, welche die Arsenspeziesverteilung im Grundwasser beeinflussen können. An Eisenhydroxiden adsorbiertes Arsen(V) kann durch die Reduktion der Festphase als Arsen(V) in das Porenwasser freigesetzt werden (Abb. 7.1.2). Ein weiterer denkbarer Prozess ist die Reduktion von Arsen(V) zu Arsen(III) an der Festphase und eine damit verbundene Freisetzung ohne die Reduktion des Eisen(III) (Abb. 7.1.2). An der Festphase adsorbiertes Arsen(V) kann durch Reduktion des Eisens, zu löslichem Eisen(II), freigesetzt, und gleichzeitig zu Arsen(III) reduziert werden (Abb. 7.1.2).

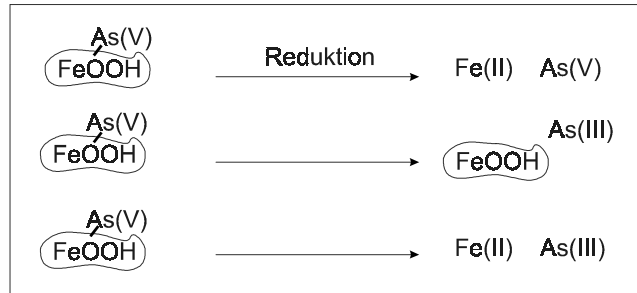


Abb. 7.1.2: Mögliche Prozesse zur Freisetzung von Arsen(V) durch Reduktionsprozesse

Gleichzeitig sind Rückreaktionen denkbar. Durch Reduktion freigesetztes Arsen(V) kann sofort nach der Freisetzung an verbliebenen Eisenhydroxiden festgelegt werden (Abb. 7.1.3). Ein weiterer denkbarer Prozess ist eine Reoxidation von Arsen(III) zu Arsen(V) an der Festphase, die durch diesen Prozess zu löslichem Eisen(II) reduziert wird (Abb. 7.1.3).

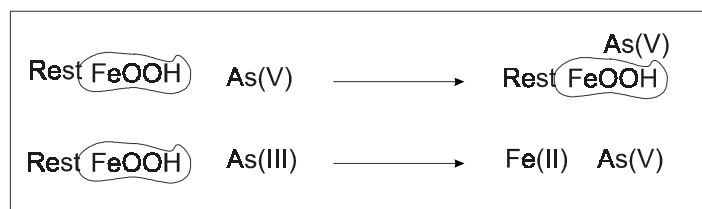


Abb. 7.1.3: Mögliche Rückreaktionen von freigesetztem Arsen im Porenwasser der Säule

Die oben beschriebenen Prozesse sind noch weitgehend ungeklärt und in der Literatur nur teilweise bekannt und beschrieben (vergl. Kapitel 2).

Nach dem Einstellen eines Eisenreduktionsmilieus in Säule 1 (siehe Kapitel 6), wurde in dieser Säule ein Arsentransportversuch gestartet, in dem kontinuierlich Arsen(V) zusammen mit Catechol in das Versuchswasser eingegeben wurde. Bewirkt werden sollte eine vollständige Reduktion des Arsen(V) zu Arsen(III) im Eingabekammer um die Reoxidation des Arsens mit Eisenhydroxid in der Säule und die damit verbundenen Änderungen im Transportverhalten von Arsen zu untersuchen. In der Eingabelösung wurde das Arsen(V) durch Catechol nur zum Teil zu Arsen(III) reduziert. Es wurde daher das Transportverhalten von

Arsenat und Arsenit, das durch Reduktion während des Versuches entstanden ist, betrachtet. Eine Adsorptions- und Desorptionsphase wurde durchgeführt. Die zu untersuchenden Fragen in diesem Säulenversuch waren:

- Wie schnell und stark erfolgt die Adsorption von Arsen(III) und Arsen(V) an Eisenhydroxid bei einem Transport in einem Eisenreduktionsmilieu?
- Kann eine Reoxidation von Arsen(III) durch Eisenhydroxid beobachtet werden?
- Wird das Arsen als Arsen(V) durch Reduktion der Festphase oder durch Reduktion des adsorbierten Arsen(V) zu Arsen(III) an der Eisenhydroxid-Oberfläche freigesetzt?

Das geochemische Modell PHREEQC wurde für Vorhersagen und Vergleiche der Modellvorstellungen mit den Versuchsergebnissen verwendet.

7.2 Versuchsdurchführung

Nach Erreichen von Bedingungen der Eisenreduktion durch Catechol in Säule 1 (Kapitel 6) wurde dem Versuchswasser, in dem Catechol enthalten war, 300 µg/l Arsen(V) in Form von $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ zugesetzt. Das arsenhaltige Versuchswasser und Catechol (400 mg/l) wurde solange in die Säule eingegeben, bis die Arsengesamtkonzentrationen im Auslauf die Eingabekonzentration erreichten. Danach wurde durch die Eingabe von arsenfreiem Versuchswasser und Catechol (400 mg/l) eine Desorptionsphase durchgeführt. Die Versuchsdurchführung in Säule 1 ist in Abb. 7.2.1 dargestellt. Porenwasserproben entlang des Fließweges wurden ca. alle zwei Wochen entnommen. Proben am Auslauf der Säule wurden in 6 h Intervallen mit einem automatischen Probennehmer gewonnen, der in einer mit Argon gefluteten Box platziert war.

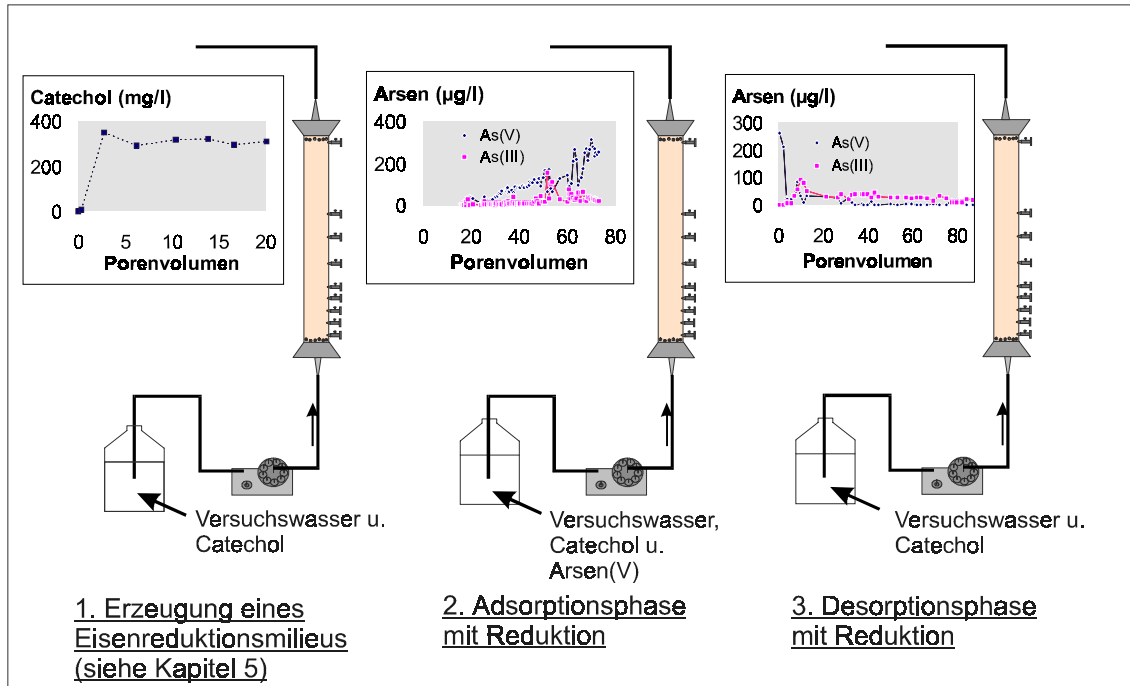


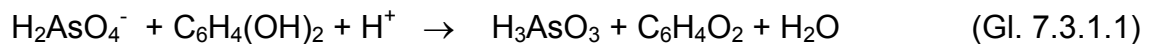
Abb. 7.2.1 Versuchsdurchführung in Säule 1.

7.3 Ergebnisse und Diskussion

7.3.1 Adsorptionsphase

Eingabelösung und Fließwegsbeprobung

Bereits in der Eingabelösung wurde das Arsen(V) durch Catechol zum Teil zu Arsen(III) reduziert. Diese Reaktion kann mit folgender Reaktionsgleichung beschrieben werden (Gl. 7.3.1.1):



Bei der beschriebenen Reaktion (Gl. 7.3.1.1) wurde neben der arsenigen Säure vermutlich ortho-Chinon gebildet, das Redoxpotential sank ab und der pH-Wert stieg an. Der beschriebene Prozess ist ein abiotischer Redoxvorgang, der gegebenenfalls auch unter natürlichen Bedingungen von Bedeutung ist. Durch die beschriebene Redoxreaktion gelangten beide Arsenspezies in die Säule. Die Speziesverteilung in der Lösung sowie die Verteilungen der beiden Arsenspezies entlang des Fließweges zu 8 Probenahmeterminen sind in Abb.

7.3.1.1 dargestellt.

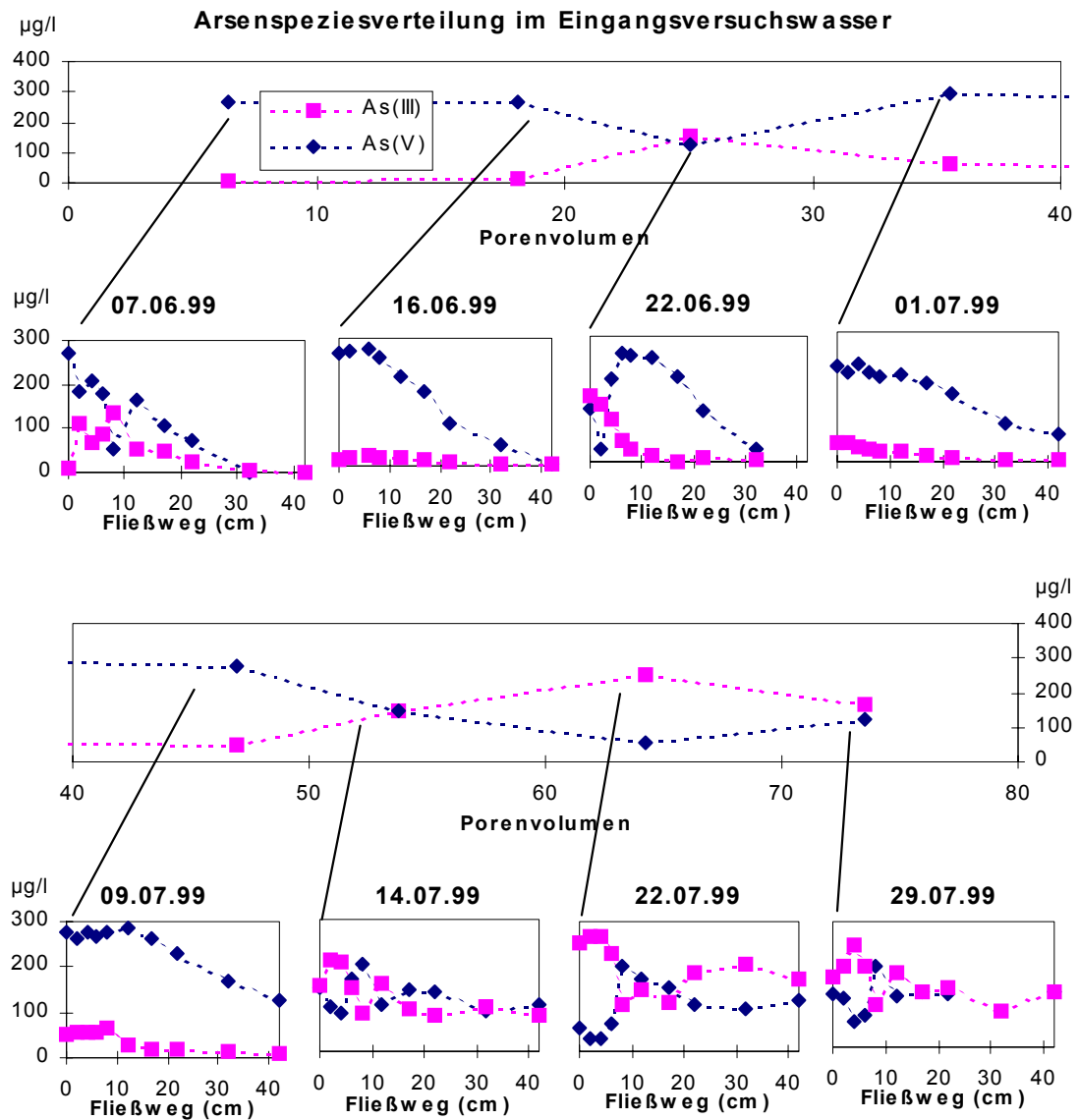


Abb. 7.3.1.1: Speziesverteilung von Arsen ($\mu\text{g/l}$) in der Eingabelösung und die Verteilung der Arsenspezies im Porenwasser entlang des Fließweges zu acht Probenahmeterminen nach Beginn der Arseneingabe

Die Speziesverteilung in der Eingangslösung war leider nicht konstant und deutete auf einen oszillierenden Redoxprozess hin, der evtl. auf nicht konstante Randbedingungen durch Sauerstoffeintrag in den Eingabekolben zurück-

zuführen ist. Zunächst dominierte die oxidierte Arsenspezies. Ca. drei Wochen nach Versuchsbeginn lagen beide Spezies etwa zu 50 % vor und danach dominierte wiederum die oxidierte Spezies. Weitere drei Wochen später hatte sich wiederum ein 50 % Gleichgewicht eingestellt und danach dominierte das Arsen(III). Danach war die Verteilung wieder etwa zu gleichen Anteilen. Die variierenden Eingabebedingungen bildeten sich entlang des Fließweges ab. Die Momentaufnahmen zeigten wellenförmige Verteilungen der Spezies in der Säule. Dennoch zeigte sich deutlich, dass auch innerhalb der Säule Redoxvorgänge ablaufen, die zu einer Umverteilung der Spezies führen. Dieses wird vor allem deutlich, wenn man die kontinuierlich gemessenen Proben am Säulenausgang betrachtet (Abb. 7.3.1.2).

Auslaufproben der Säule

Nach Eingabe des Arsens wurde die Eingangskonzentration von 300 µg/l (als Gesamtarsen) erstmals nach 51 Tagen (1244 h) erreicht, das entspricht 74.5 ausgetauschten Porenvolumen der Säule (Abb. 7.3.1.2). Das erste Auftreten von Arsen im Auslauf der Säule war nach 11 Tagen (15.5 ausgetauschten Porenvolumen) zu beobachten. Die Durchgangskurve von Arsen(gesamt) zeigte einen kontinuierlichen, gleichmäßigen Konzentrationsanstieg. Dabei variierten die Anteile von Arsen(III), es dominierte sehr deutlich das Arsen(V). Aus Konservierungsversuchen für Proben zu Arsenspeziesmessungen (siehe Kapitel 4) ergab sich, dass eine Konservierung durch Gefrieren zu einer Abnahme der Arsen(III)-Konzentrationen führt. Mit Catecholzusatz war die Abnahme gering. Da die Proben der Adsorptionsphase dieses Versuches durch Gefrieren konserviert wurden, aber Catechol enthielten, kann von einem geringen Arsen(III)-Verlust ausgegangen werden. Die Konservierungsmethode, die nur für die Proben der Adsorptionsphase angewandt wurde, ist also nicht der Grund für die geringen Arsen(III)-Konzentrationen in den Auslaufproben der Säule. Die Dominanz von Arsen(V) deutet auf eine Reoxidation des eingetragenen Arsen(III) hin.

Eine Bilanzierung von Eingabe- u. Ausgangsmenge ist in Tab. 7.3.1.1 angegeben. Die Bilanzierung wurde durch Integration der jeweiligen Auslauf-

proben-Messkurve erhalten, deren Genauigkeit von der Messdichte der Proben abhängig war. Aus der Bilanzierung von Eingabe- u. Ausgangsmenge (Tab. 7.3.1.1) ergibt sich, dass zum Zeitpunkt des Erreichens der Eingangskonzentration von Arsen im Eluat nach 74.5 Porenvolumen insgesamt 54.1 μmol Arsen in der Säule akkumuliert wurden. Es wurden nur 2.3 μmol Arsen(III) ausgetragen, der Austrag an Arsen(V) lag eine Zehnerpotenz höher. Bis zu diesem Zeitpunkt wurden 0.16 mmol Eisen(II) von insgesamt 6.58 mmol Eisen(III) ausgetragen. 3.9 mmol Catechol wurden seit dem Beginn der Arseneingabe in der Säule akkumuliert. Auch die Arsenbilanz in Tab. 7.3.1.1 stützt die Annahme, dass relativ mehr Arsen(V) ausgetragen wurde, obwohl bekanntlich das Arsen(V) stärker retardiert wird. Somit ist eine Reoxidation von Arsen(III) in der Säule anzunehmen.

Tab. 7.3.1.1: Bilanzierung der Eingabe- und Austrittsmenge von Eisen, Catechol und Arsen für den Transportversuch mit Arsen in Säule 1 nach 74.5 Porenvolumen nach der Arseneingabe (Adsorptionsphase).

	Fe (mmol)	Catechol (mmol)	As(III) (μmol)	As(V) (μmol)	As(ges) (μmol)
in Säule verblieben (nach Milieueinstell. (siehe Kapitel 6))	6.58	3.9			
Input		67.5	25.6	54.1	79.7
Output	0.16	65.3	2.3	22.7	25.0
in Säule verblieben	6.42	2.2 + 3.9 = 6.1	23.3	31.4	54.7

Bei der Betrachtung der in Abb. 7.3.1.2 ausgewählten Parameter Arsen(III), Arsen(V), Redoxpotential, pH-Wert und Eisen(II)-Konzentration (Haury et al., 2000) lassen sich unterschiedliche Versuchsstadien aufzeigen, in denen die Kurvenverläufe auf variierende Prozesse in der Säule hinweisen. Diese Prozesse in der Säule können nach den Verläufen des Redoxpotentials, des pH-Wertes, anhand der Arsenspeziesverteilung bzw. den Durchbruchkurven

sowie den Eisen(II)-Gehalten in den Auslaufproben deutlich in fünf Phasen eingeteilt werden.

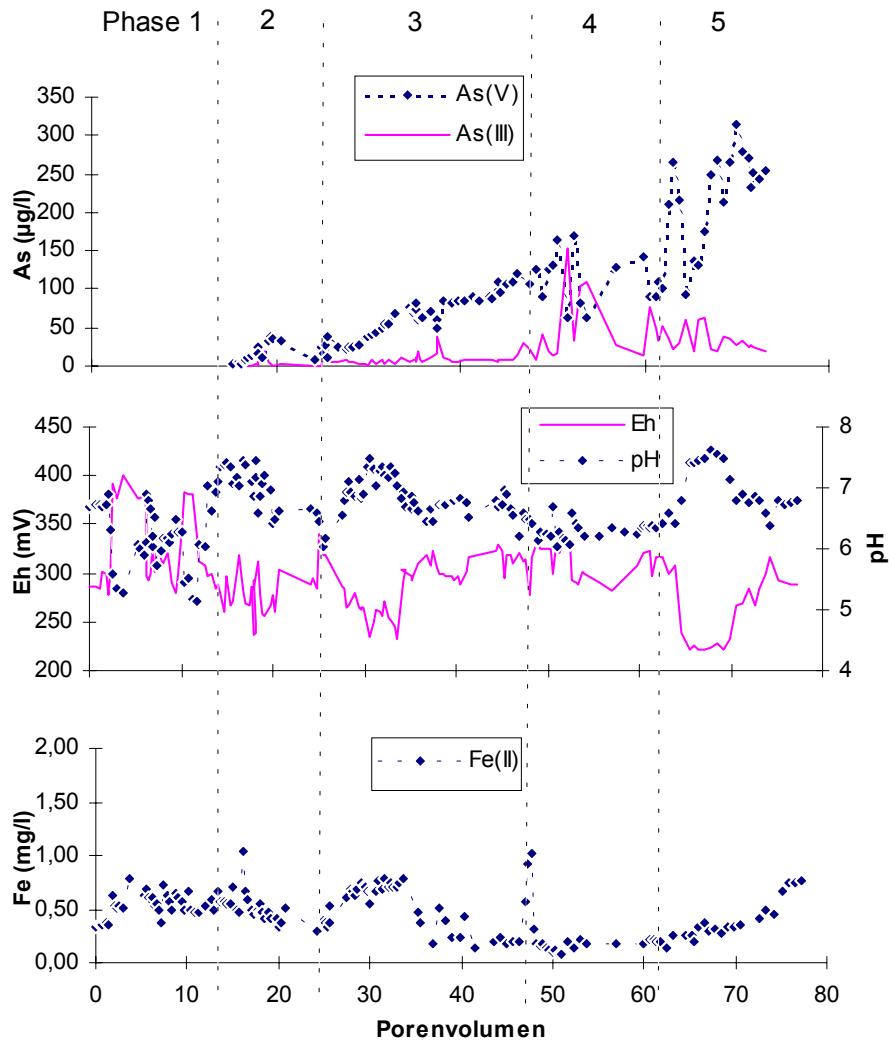
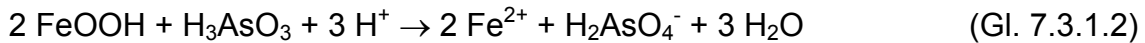


Abb. 7.3.1.2: Speziesverteilung von Arsen(III) und Arsen(V), Eisen(II) Konzentrationen und pH-, E_H -Werte in den Säulenauslaufproben, und Versuchsstadien mit der Dominanz unterschiedlicher geochemischer Prozesse während der Adsorptionsphase des Arsentransportversuches in Säule 1

Redoxpotential und pH-Werte sind negativ miteinander korreliert. Die Versuchsstadien 2, 3 und 5 sind durch hohe pH-Werte und niedrige Redoxpotentiale gekennzeichnet, d.h. es dominiert ein Protonen zehrender

Redoxprozess. Der Anstieg von Arsen(V) im Auslauf der Säule bzw. ein deutlicher Anstieg in der Arsen(V)-Konzentration kann hiermit ebenso korreliert werden wie ein deutlicher Anstieg in der Eisen(II)-Konzentration. Dieser Vorgang lässt sich mithilfe von Gl. 7.3.1.2 als Reoxidation von Arsen(III) an Eisenhydroxid beschreiben:



Dabei werden Arsen(V) und Eisen(II) freigesetzt, und pro Mol Arsenumsatz drei Mol Protonen gezehrt. Das Redoxpotential wird durch das Redoxpaar Fe(II)/Fe(III) gesteuert. Durch den hohen Catechol-Überschuß in der Eingangslösung kann eine Reduktion des Arsenates durch Catechol (Gl. 7.3.1.2) auch parallel zur Reoxidation von Arsenit in der Säule ablaufen. Dadurch ließen sich Phasen mit stärkeren Arsen(III)-Peaks und nur moderaten Auswirkungen auf pH-Werte und Redoxpotentiale kennzeichnen, wie sie in Phase 4 beobachtet werden. In der ersten Versuchsphase wirken sich in der Porenwasserzusammensetzung zunächst noch keine Redoxumsätze des Arsens in der Säule aus, sondern das Catechol reagiert vermutlich hauptsächlich mit dem Eisen(III) (Gl. 6.4.1). Parallel kann das Arsen durch Sorptionsvorgänge in der Säule gebunden werden.

Die Dominanz von Arsen(V) und die aus der Bilanz ersichtliche Umsetzung von Arsen(III) in der Säule deuten auf folgende dominierende Prozesse in der Säule hin: Einströmendes Arsen(V) wird an Eisenhydroxiden sorbiert und durch Catechol als Arsen(III) freigesetzt. Das bewegliche Arsen(III) wird durch Eisenhydroxide zu Arsen(V) reoxidiert und wieder festgelegt. Lösliches Eisen(II) wird durch diesen Prozess ins Porenwasser freigesetzt.

7.3.2 Desorptionsphase

Während der Desorptionsphase war der Arsen(V)-Austrag von Porenvolumen eins bis fünf dominant. Insgesamt fiel die Konzentration von 250 auf 30 µg/l. Von Porenvolumen fünf bis 30 wurden beide Spezies etwa zu gleichen Teilen ausgetragen. Der Konzentrationsbereich von Arsen(gesamt) lag zwischen 50-

30 µg/l. Ab Porenvolumen 30 dominierte die dreiwertige Arsenspezies im Auslauf der Säule. Insgesamt lagen die Konzentrationen zwischen 45 und 8 µg/l gegen Ende des Versuches. Der pH-Wert lag im Trend zwischen pH 6-7. Ein langsamer Anstieg des Redoxpotentials bis Porenvolumen 30 ist im Verlauf der Desorptionsphase zu verzeichnen (von E_H ca. +250 auf ca. +320 mV).

Es fand ein kontinuierlicher steter Austrag von Eisen(II) von durchschnittlich 0.3 mg/l statt. Ab Porenvolumen 80 bis 100 fielen die Eisen(II)-Konzentrationen in den Auslaufproben von ca. 0.4 auf 0.1 mg/l.

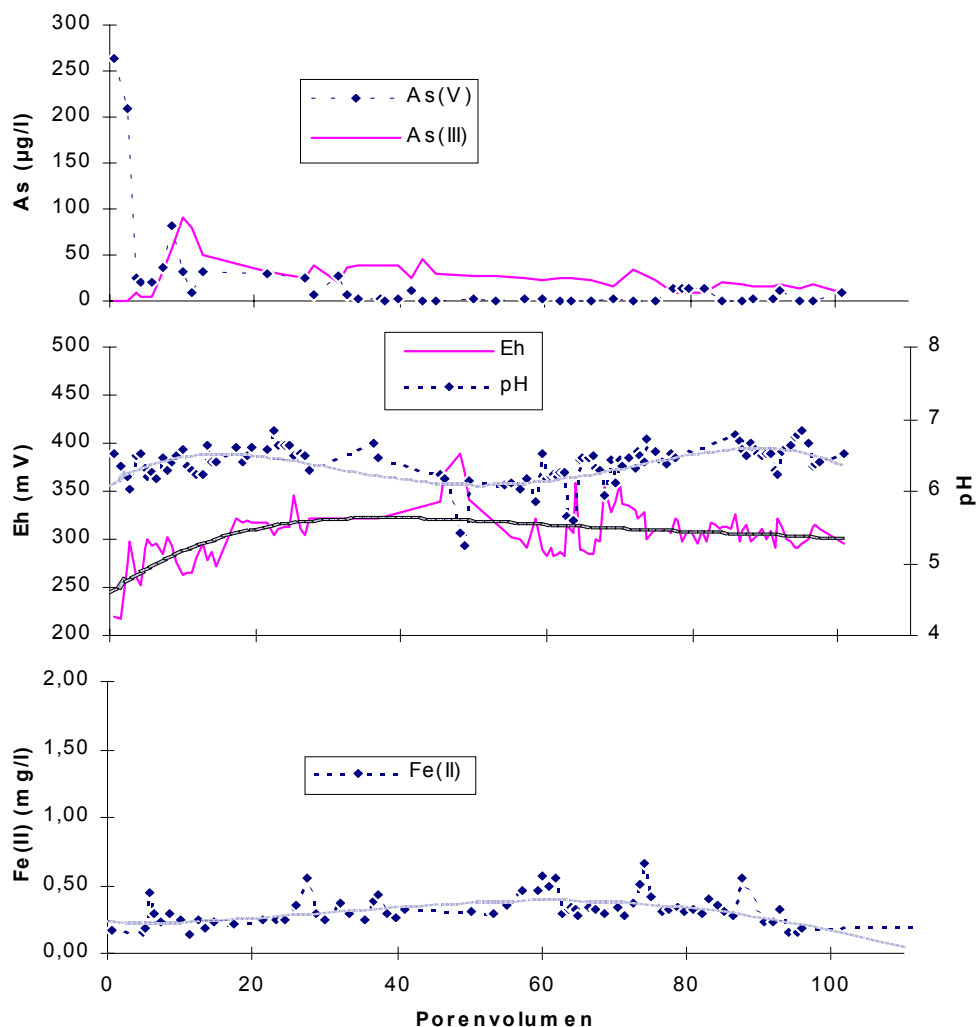


Abb. 7.3.2.1: Konzentrationen von Arsen(V), Arsen(III) und Eisen(II), pH und pe-Werte mit Trendlinien in Eluatproben während der Desorptionsphase des Arsentransportversuches in Säule 1

Aus der Bilanzierung von Eingabe- u. Austrittsmenge während der Desorptionsphase (Tab. 7.3.2.1) ergibt sich, dass nach 100.8 ausgetauschten Porenvolumen insgesamt 15.7 μmol Arsen aus der Säule ausgetragen wurden. Es sind 39.1 μmol Arsen(gesamt) in der Säule verblieben. Der Austrag von Arsen(V) lag bei 6.1 μmol von 31.4 μmol nach der Adsorptionsphase verbliebenem Arsen(V). Es wurde 9.7 μmol Arsen(III) von 23.3 μmol sorbiertem Arsen(III) ausgetragen. Während der Desorptionsphase wurden 0.15 mmol Eisen(II) von 6.42 mmol Eisen(III) ausgetragen. 11.8 mmol Catechol wurden während der Desorptionsphase in der Säule akkumuliert. Insgesamt wurden 18.0 mmol Catechol seit dem Beginn der Adsorptionsphase in der Säule akkumuliert.

Tab. 7.3.2.1: Bilanzierung der Eingabe- und Ausgangsmenge von Eisen, Catechol und Arsen für die Desorptionsphase des Arsen-Transportversuches in Säule 1 nach 100,8 Porenvolumen.

	Fe (mmol)	Catechol (mmol)	As(III) (μmol)	As(V) (μmol)	As(ges) (μmol)
in Säule verblieben (nach Adsorption)	6.42	6.1	23.3	31.4	54.7
Input		91.3			
Output	0.15	79.5	9.7	6.1	15.7
in Säule verblieben	6.28	11.8+6.1=18.0 8.0	13.7	25.3	39.1

7.4 Modellierung des Säulenversuches mit PHREEQC

In Abb. 7.4.1, 7.4.2 und 7.4.3 sind Adsorptionsphase, Desorptionsphase und Milieueinstellung der experimentellen Daten zusammen mit den Modellgraphen dargestellt. Die Milieueinstellungsphase entspricht der Initiierung eines Eisenreduktionsmilieus aus Kapitel 5. Es sind drei Varianten der Modellierung dargestellt. Ein Modelllauf wurde *ohne Veränderungen* durchgeführt, in dem die experimentellen Bedingungen mit einem angenommenen Modell nachgestellt wurden. Bei den weiteren Simulationen wurde versucht eine Anpassung der

gemessenen Parameter zu erzielen. Bei einem Modelllauf wurde der pH-Wert auf 5.6 fixiert und mit einer Eingabelösung ohne Nitrat modelliert (*fix pH 5.6 ohne NO₃*). Bei einer weiteren Simulation wurde der log K-Wert von 23.65 auf 20.00 herabgesetzt und der pH-Wert auf 6 fixiert, um eine stärkere Reduktionskraft von Catechol zu simulieren. Aus der Eingabelösung wurde Nitrat herausgenommen (*logK 20 fix pH 6 (ohne NO₃)*). Die Inputfiles mit den jeweiligen Modelleingaben sind dem Anhang (Anhang 5) beigefügt.

Die Modellkurven des Catechol für die *reduzierte+oxidierte Spezies*, geben die Summe des Catechols (Catechol u. o-Chinon) an, welches durch die Säule transportiert wurde. Aus dem Vergleich des Modells mit den experimentellen Daten ist ersichtlich, dass Catechol während des gesamten Versuches in geringen Mengen in der Säule verblieben ist. In Tab. 7.3.1.1 und 7.3.2.1 wurde eine Bilanzierung des Catechols für die Adsorptionsphase und Desorptionsphase erstellt und die Gesamtmenge des in der Säule verbliebenen Catechols mit insgesamt 18.0 mmol berechnet.

Aus dem Vergleich der Modellkurven für reduzierte Catecholspezies mit den Kurven für *reduzierte+oxidierte Spezies* ist ersichtlich, wie viel Catechol während eines Modelllaufs oxidiert wurde. In dem Modelllauf *ohne Veränderungen* wurde im Vergleich zu den anderen beiden Simulationen am meisten Catechol oxidiert. Nitrat wird im Modell sehr leicht von Catechol reduziert. In den Modellläufen *logK 20 fix pH6 (ohne NO₃)* und *fix pH 5.6 (ohne NO₃)*, in denen kein Nitrat vorhanden war, wurde daher weniger Catechol oxidiert.

Der Zeitpunkt des ersten Durchbrechens von Arsen(V) in der Adsorptionsphase konnte mit der Modellierung *ohne Veränderungen* am besten simuliert werden. Die Durchbruchkurven von Arsen für alle drei Modellläufe zeigen für die Adsorptionsphase starke Abweichungen zu den experimentellen Daten. Der weitere Verlauf der Arsendurchbruchskurve ergab im Experiment einen langsamen kontinuierlichen Anstieg. Die Eingabemenge konnte erst nach ca. 70

ausgetauschten Porenvolumen im Auslauf der Säule gemessen werden. Die dominierende Spezies im Ausfluss der Säule war in dieser Phase Arsen(V). Im Modell hingegen erfolgte der vollständige Arsen(V)-Durchbruch schon nach ca. 20 Porenvolumen. Eine Erklärung für die Unterschiede zwischen Modell und Experiment könnte folgende Prozessabfolge darstellen: einströmendes Arsen(V) wird an Eisenhydroxide sorbiert und durch Catechol als Arsen(III) freigesetzt. Das bewegliche Arsen(III) wird durch Eisenhydroxide zu Arsen(V) reoxidiert und wieder festgelegt. Lösliches Eisen(II) wird durch diesen Prozess ins Porenwasser freigesetzt. Durch diese Prozessabfolge der Festlegung und Wiederfreisetzung kann ein langsamer kontinuierlicher Arsenanstieg erklärt werden. Auch die Dominanz von Arsen(V) und die aus der Bilanz ersichtliche Umsetzung von Arsen(III) in der Säule deuten auf diese Prozesse hin. Die Kurvenform der Desorption von Arsen(V) konnte mit dem Modelllauf *ohne Veränderungen* am besten simuliert werden.

Bei dem Modelllauf *ohne Veränderungen* (Abb. 7.4.1) konnte eine minimale Eisenreduktion (Konzentrationen im Bereich 10^{-7} $\mu\text{mol/l}$) und eine minimale Arsenreduktion (Konzentrationen im Bereich 10^{-17} $\mu\text{mol/l}$) erzeugt werden. Im Experiment hingegen traten Eisen(II)-Konzentrationen von bis zu 20 μmol und maximale Arsen(III)-Konzentrationen von ca. 2 $\mu\text{mol/l}$ auf. Der pH-Wert stieg nach der Milieueinstellungsphase im Modell auf 8.94, der pe fiel auf 3.51. Im Experiment hingegen lag der pH-Wert bei ca. 6-7 und der pe bei ca. 5. Der pe-Wert wurde in diesem Modelllauf vor allem durch das Vorhandensein von Nitrat/Nitrit bestimmt. Die geringen Reduktionsraten von Arsen(V) und Ferrihydrit haben ihre Ursache in einer verringerten Reduktionskapazität von Catechol. Das Vorhandensein von Nitrat als Reduktionspartner und der hohe pH-Wert schwächen die Reduktionskraft von Catechol. Je geringer der pH-Wert ist, um so größer wird die Reduktionskraft der reduzierenden organischen Substanz.

Die Modellierung *fix pH 5.6 (ohne NO_3)* (Abb.7.4.2) ergab eine gute Anpassung der Eisen(II)-Konzentrationen der Modelldaten an die experimentellen Daten.

Die Modelldaten zeigten eine sehr geringe Arsenreduktion, die im Konzentrationsbereich 10^{-8} $\mu\text{mol/l}$ lag. Der pe lag im Modell bei 6.5 und somit wenig über den experimentellen Werten von ca. 5.

Bei der Simulation *logK 20 fix pH6 (ohne NO₃)* (Abb. 7.4.3) wurde versucht eine größere Reduktionskraft für Catechol zu simulieren. Es ergibt sich eine größere Reduktionskraft von Catechol bei möglichst niedrigen pH-Werten, geringen log K-Werten und Herausnahme von NO₃ aus der Modell-Versuchslösung. Der log K-Wert zusammen mit dem pH-Wert können bei der Modellierung nicht beliebig verringert werden. Bei einem Minimalwert wird das System instabil und Berechnungen können von PHREEQC nicht mehr korrekt ausgeführt werden. Bewirkt wurde mit diesen Einstellungen eine starke Eisen(II)-Freisetzung, die das gesamte Eisen der Festphase innerhalb der Milieueinstellungsphase und der ersten 20 Porenvolumen freisetzte. Es wurde eine minimale Arsenreduktion, mit Arsen(III)-Konzentrationen (im Bereich von 10^{-4} $\mu\text{mol/l}$), in der Adsorptionsphase erreicht. Der pe stellte sich auf 4.28 ein und lag damit nahe der experimentellen Werte (ca. pe 5). Selbst bei einer Simulation mit der größtmöglichen Reduktionskraft von Catechol, die im Modell möglich war, konnte nur eine minimale Arsen(V)-Reduktion erreicht werden, die weit geringer war als die im Experiment gemessene.

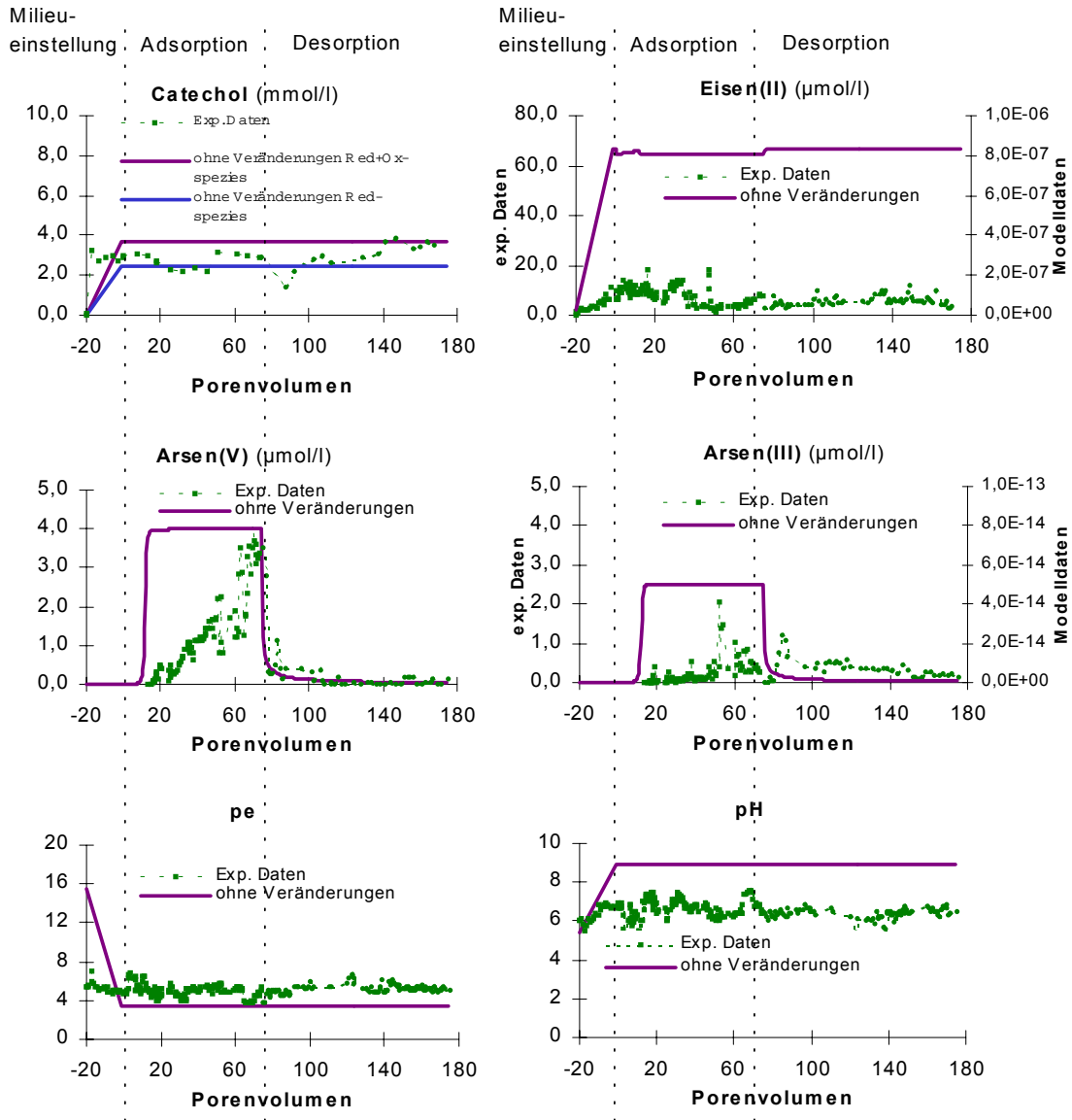


Abb. 7.4.1: Die Ergebnisse der Modellierung mit PHREEQC ohne Veränderungen und die experimentellen Daten der Milieueinstellungsphase, der Adsorptionsphase und der Desorptionsphase des Arsentransportversuches in Säule 1 sind im Vergleich dargestellt.

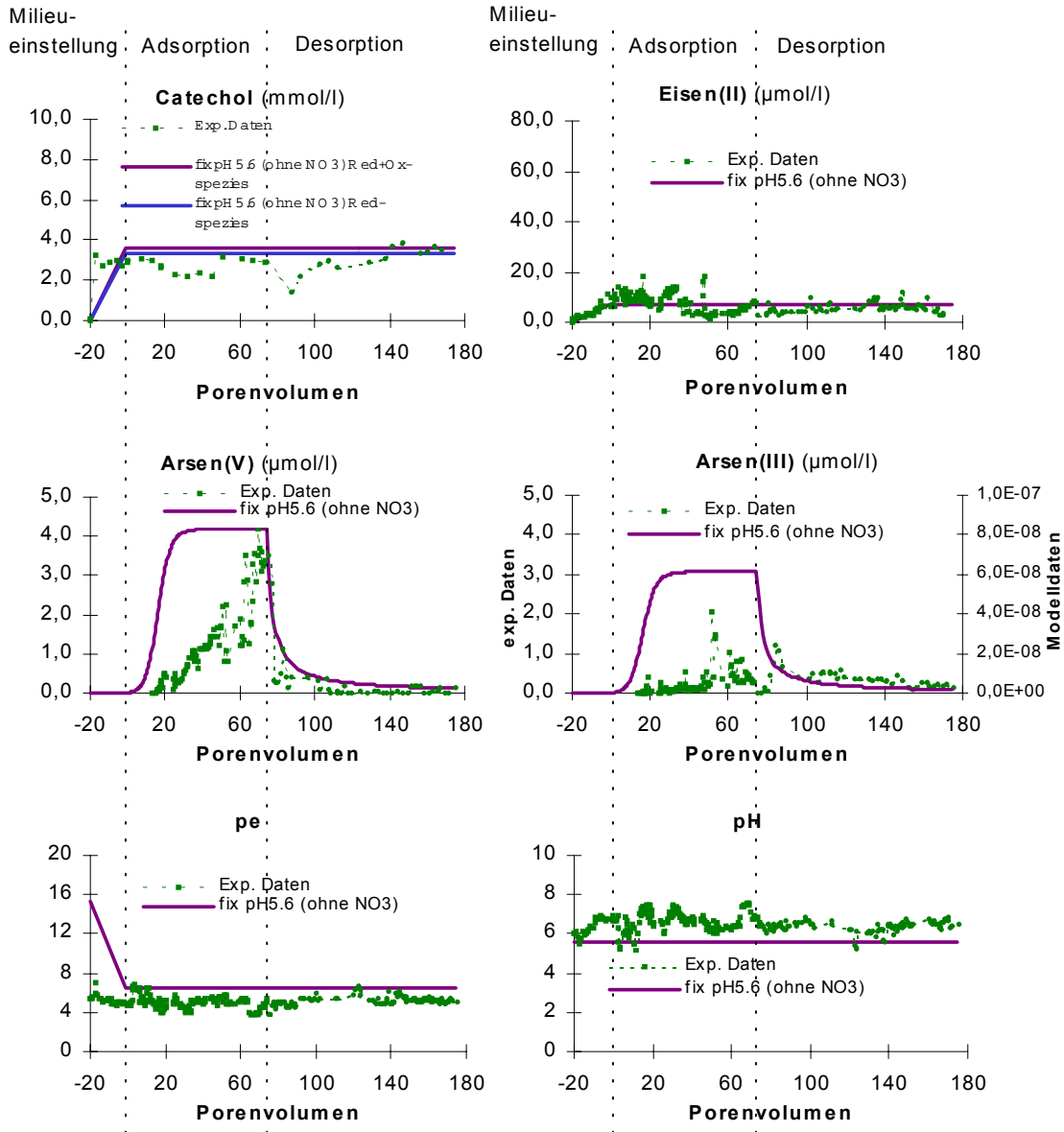


Abb. 7.4.2: Die Ergebnisse der Modellierung mit PHREEQC mit fixem pH-Wert bei 5.6 und ohne Nitrat und die experimentellen Daten der Milieueinstellungsphase, der Adsorptionsphase und der Desorptionsphase des Arsentransportversuches in Säule 1 sind im Vergleich dargestellt.

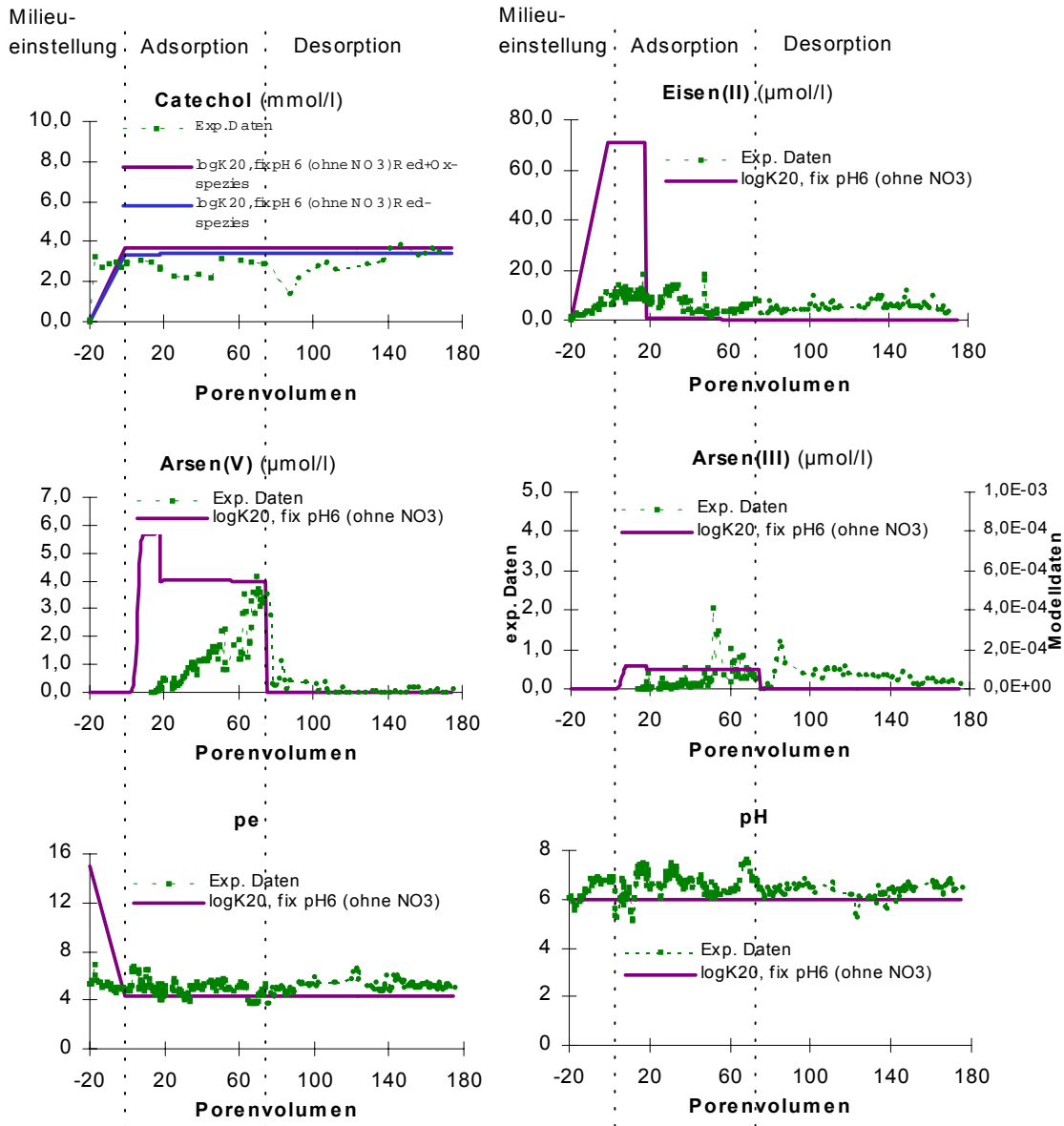


Abb. 7.4.3: Die Ergebnisse der Modellierung mit PHREEQC mit log k 20, fixem pH-Wert bei 6 und ohne Nitrat und die experimentellen Daten der Milieueinstellungsphase, der Adsorptionsphase und der Desorptionsphase des Arsentransportversuches in Säule 1 sind im Vergleich dargestellt.

8 Freisetzung von Arsen aus belastetem Feststoff durch Reduktionsprozesse (Säule 2)

8.1 Einleitung und Zielsetzung

In einem oxischen Modell-Grundwasserleiter aus reinem Quarzsand und Eisenhydroxid, der zuvor künstlich mit Arsen(V) kontaminiert wurde, wurde in dem Säulenexperiment (Säule 2) durch Eingabe von Catechol ein anoxisches Milieu bis zum Einsetzen von Eisenreduktion initiiert.

Wie zuvor beschrieben (vergl. Kapitel 7) wird Arsen(V) stark an im Untergrund befindliche Eisenhydroxide adsorbiert. Mögliche Mechanismen der Freisetzung von an Eisenhydroxiden adsorbiertem Arsen(V) durch Reduktionsprozesse sind in Kapitel 7 dargestellt (Abb. 7.1.2) und beschrieben.

Ziel dieses Versuches war es, Erkenntnisse über Mechanismen und die Kinetik der Freisetzung von Arsen(V) von Bindungsplätzen an Eisenhydroxiden durch Initiierung einer Eisenreduktion mit Catechol zu gewinnen. Die oxische Adsorptionsphase diente zur Belegung der Eisenhydroxid-Oberflächen mit Arsen(V). Mit den Ergebnissen aus der Phase der Freisetzung durch Reduktionsprozesse mit Catechol sollten folgende Fragen geklärt werden:

- Wie stark und schnell ist die Freisetzung von adsorbiertem Arsen(V) durch Catechol?
- Wird das adsorbierte Arsen(V) durch Auflösung des Goethits als Arsen(V) freigesetzt?
- Wird das adsorbierte Arsen(V) durch Reduktion des Arsens an der Goethit-Oberfläche mobilisiert?
- Wird das adsorbierte Arsen(V) gleichzeitig mit der Reduktion des Goethits zu Arsen(III) reduziert?

Mit PHREEQC wurde geprüft, ob die durch den den Eintrag des Reduktionsmittels Catechol ausgelösten Prozesse in ihrem Zusammenwirken mit dem Modell beschrieben werden können.

8.2 Versuchsdurchführung

Arsen wurde mit einer Konzentration von 4.5 mg/l Arsen(V) in Form von $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in das Versuchswasser eingegeben und die Säule (Säule 2) solange kontinuierlich mit der Lösung durchströmt, bis die Eingangskonzentration im Auslauf erreicht wurde (Adsorptionsphase). In der folgenden Desorptionsphase wurde arsenfreies Versuchswasser in die Säule eingeleitet und so lange durchströmt, bis nur noch minimale Konzentrationen von Arsen im Auslauf zu messen waren. Die Säule wurde vor der Reduktionsphase 225 Tage im Leerlauf betrieben. Danach begann die Eingabe von Versuchswasser und Catechol (400 mg/l) ohne Arsenzugabe, um ein reduzierendes Milieu zu erzeugen. Der Ablauf der Versuchsdurchführung ist in Abb. 8.2.1 dargestellt. Proben wurden am Auslauf der Säule in Intervallen von sechs Stunden mit Hilfe eines automatischen Probennehmers gewonnen, der in einer mit Argon gefluteten Box platziert war.

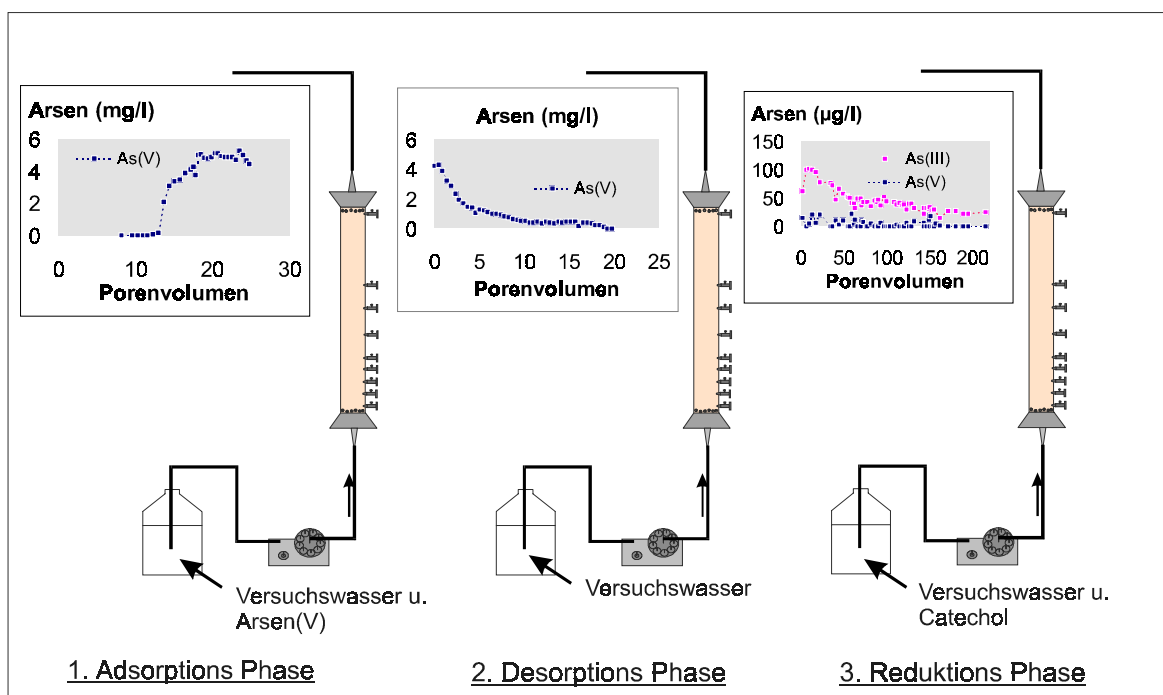


Abb. 7.2.1: Versuchsdurchführung in Säule 2

8.3 Ergebnisse und Diskussion

8.3.1 Oxische Adsorptions- und Desorptionsphase

Die oxische Adsorptions- und Desorptionsphase diente zur Belegung der Eisenhydroxid-Oberflächen mit Arsen(V). Der Arsen(V)-Durchbruch erfolgte in der oxischen Phase nach 12 ausgetauschten Porenvolumen (Abb. 8.3.1.1). Die Eingabekonzentration wurde nach 17 ausgetauschten Porenvolumen erreicht.

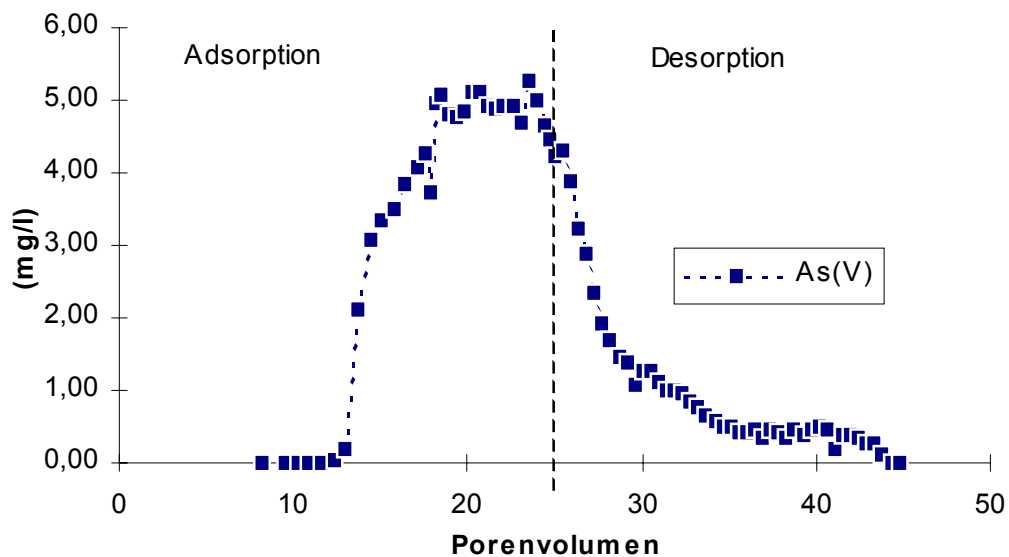


Abb. 8.3.1: Arsen(V)-Konzentrationen im Auslaufwasser von Säule 2 während der Adsorptionsphase und Desorptionsphase (oxisch) aufgetragen über die ausgetauschten Porenvolumen

Die Arsen(V)-Eingabe wurde bis Porenvolumen 24,7 fortgesetzt. Die Form der Kurve zeigt zwei unterschiedliche Steigungen, die auf unterschiedliche Adsorptionsprozesse mit unterschiedlicher Kinetik zurückgeführt werden können (Isenbeck-Schröter, 1995). Insgesamt wurden in der Adsorptionsphase 348,0 μmol Arsen(V) in die Säule eingegeben. Dabei verließen 155,2 μmol Arsen(V) wieder die Säule. Es sind im Verlauf der Adsorptionsphase 192,8 μmol Arsen(V) an der Festphase der Säule adsorbiert worden (Tab. 8.3.1.1). Die Desorptionsphase, die ab Porenvolumen 24,7 eingeleitet wurde, war nach 44,4 Porenvolumen abgeschlossen (Abb. 8.3.1.1). Während der Desorptionsphase wurden 66,3 μmol Arsen(V) wieder aus der Säule freigesetzt. Nach der

Desorptionsphase sind noch 126.5 μmol Arsen(V) als Anteil in der Säule verblieben (Tab. 8.3.1.1).

Tab. 8.3.1.1: Bilanzierung der Eingabe- und Ausgangsmenge von Arsen für die oxische Adsorptionsphase und Desorptionsphase mit Arsen(V) in Säule 2 nach 24.7 Porenvolumen nach der Arseneingabe.

	As(V) = As(ges) (μmol)
Adsorption (bis PV 24.7)	
Input	348.0
Output	155.2
In Säule verblieben	192.8
Desorption (bis PV 44.4)	
Output	66.3
In Säule verblieben	126.5

8.3.2 Reduktionsphase

In der Säule sind nach einer Leerlaufphase von 225 Tagen ca. 80 μg Arsen(V) verblieben, die noch an der Festphase adsorbiert waren (Tab. 8.3.2.1). Dieser Wert wurde aus Arsengehaltmessungen des Auslaufwassers der Säule berechnet, die in der Leerlaufphase ca. alle zwei Monate durchgeführt wurden und kann nur als Überschlagswert angesehen werden. Nach der Catecholeingabe wurde nach diesem Wert etwa 40 % des ursprünglich adsorbierten Arsen(V) als Arsen(III) aus der Säule ausgetragen. Eine geringe Arsen(V)-Konzentration von maximal 20 $\mu\text{g/l}$ konnte nur in vereinzelt Auslaufproben (vor allem während der ersten Porenvolumen bei hohen Arsen(ges)-Konzentrationen) gemessen werden. Die Arsen(ges)-Konzentrationen nahmen langsam, kontinuierlich ab. Nach einem Austausch von 200 Porenvolumen der Säule wurden immer noch kontinuierlich ca. 20 $\mu\text{g/l}$ Arsen(ges) ausgetragen. Der E_{H} -Werte und der pH-Wert blieben während des Versuches im Trend zwischen ca. +300 und +400 mV und pH 5.5-6.5 respektive. Die Konzentrationen von löslichem Eisen(II) schwankten im Verlauf

des Versuches zwischen 0.1 und 1.0 mg/l bei einem relativ konstanten Trend (Abb. 8.3.2.1).

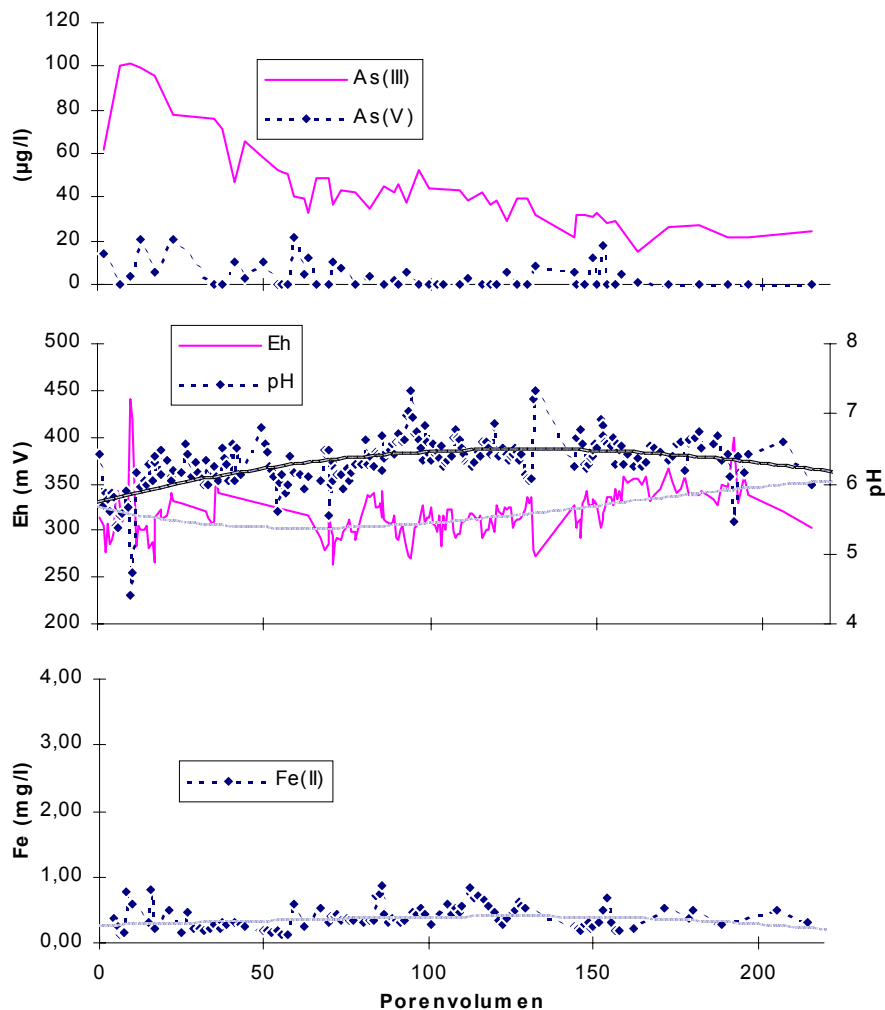


Abb. 8.3.2.1: Konzentrationen von Arsen(V), Arsen(III) und Eisen(II), pH und E_H -Werte mit Trendlinien im Auslauf während der Desorptionsphase des Arsentransportversuches in Säule 2

Nach der Eingabe von Catechol verließen 3.1 μmol Arsen(V) die Säule und 29.8 μmol Arsen(III). Adsorbiertes Arsen(V) wurde überwiegend als Arsen(III) freigesetzt. Demnach wurde das adsorbierte Arsen(V) entweder durch Reduktion des Arsens an der Goethit-Oberfläche mobilisiert oder das adsorbierte Arsen(V) wurde gleichzeitig mit der Reduktion des Eisenhydroxids zu Arsen(III) reduziert. In dem Batchexperiment mit Goethit, Catechol und Arsen(V) (vergl. Kapitel 5, Experiment 5) gab es Hinweise darauf, dass das

adsorbierte Arsen(V) zum größten Teil durch Reduktion zu Arsen(III) an der Goethit-Oberfläche freigesetzt wurde, da die relativ geringe Eisenreduktion, nach diesem Experiment, eine Freisetzung von adsorbiertem Arsen durch Auflösung des Goethits unwahrscheinlich machte. Maximal 30 µg Stoffmenge Arsen wurden im Verlauf des Experimentes an 40 mg Goethit sorbiert und nach den Eisen(II)-Gehalten im Eluat nur ca. 3 % der Festphase aufgelöst.

Auch im Verlauf dieses Säulenversuches wurden von 10.9 mmol Eisen(III), die als Eisenhydroxid in die Säule eingebaut waren, 0.4 mmol Eisen(II) gelöst aus der Säule ausgetragen (ca. 3.4 %). An 10.9 mmol Eisenhydroxid waren zu Beginn der Reduktionsphase ca. 0.08 mmol Arsen sorbiert, d.h. das Verhältnis Eisenhydroxid zu Arsen war 1 : 0.007. Eine Auflösung genau der mit Arsen belegten Eisenhydroxid-Moleküle ist unwahrscheinlich. Dies lässt darauf schließen, dass auch im Säulenversuch der dominierende Prozess zur Arsenfreisetzung die Reduktion des Arsen(V) zu Arsen(III) an der Eisenhydroxid-Oberfläche darstellt und Mobilisierung durch Auflösung der Festphase eine untergeordnete Rolle spielt.

Tab. 8.3.2.1: Bilanzierung der Eingabe- und Austrittsmenge von Eisen und Arsen für den Transportversuch mit Arsen in Säule 2 nach 206 Porenvolumen nach der Catecholeingabe (Reduktionsphase).

	Fe (mmol)	Catechol (mmol)	As(III) (µmol)	As(V) (µmol)	As(ges) (µmol)
in Säule verblieben (nach 225 d)	10.9		-	ca. 80	ca.80
Input		175.0	-	-	-
Output	0.4	115.1	29.8	3.1	34.2
in Säule verblieben	10.6	59.9	?	?	ca.45

8.4 Modellierung des Säulenversuches mit PHREEQC

Sorptions- und Redoxprozesse für den Arsentransportversuch in Säule 2 wurden mit PHREEQC modelliert. In Abb. 8.4.1, 8.4.2 und 8.4.3 sind die experimentellen Daten der Adsorptionsphase, Desorptionsphase und

Reduktionsphase zusammen mit den Modellgraphen dargestellt. Sorptionsphase und Desorptionsphase fanden unter oxidischen Bedingungen statt. Ab dem Beginn der Reduktionsphase wurde Catechol in das Versuchswasser eingegeben. Es sind drei Varianten der Modellierung dargestellt. Eine Simulation wurde *ohne Veränderungen* durchgeführt, in dem die experimentellen Versuchsbedingungen mit einem angenommenen Modell nachgestellt wurden. Bei einem weiteren Modelllauf wurde aus der Eingabelösung das Nitrat herausgenommen (*ohne NO₃*). Bei der dritten Simulation wurde der log K-Wert von 23.65 auf 20.00 herabgesetzt und der pH-Wert auf 6 fixiert, um damit die Reduktionskraft von Catechol zu erhöhen. Auch hier wurde aus der Eingabelösung Nitrat herausgenommen (*logK 20 fix pH 6 ohne NO₃*). Diese Modellierung wurde unternommen um die Resultate bei veränderten Inputfiles zu vergleichen (siehe 7.4). Die Inputfiles mit den jeweiligen Modelleingaben sind im Anhang 5 zu finden.

Wie in Kapitel 7 beschrieben gibt die Catecholkurve für die *reduzierte+oxidierte Spezies* die Summe des Catechols an, das durch die Säule transportiert wurde (Catechol u. o-Chinon). Catechol wurde im Modell ungehindert durch die Säule transportiert. Die experimentellen Daten, sowie die Bilanzen der Eingangs- und Ausgangsmengen von Catechol (Tab. 8.3.2.1) zeigen, dass Catechol während des gesamten Versuches in der Säule verblieben ist. Die Akkumulation von Catechol in der Säule wurde auch in den Modellierungen dieses Kapitels nicht berücksichtigt (siehe 6.4.2 und 7.4).

Die Modellkurven für reduzierte Catecholspezies, geben an, wieviel Catechol während der Simulationen nicht oxidiert wurden. Im Modelllauf *ohne Veränderungen* wurde am meisten Catechol oxidiert. In den Modellläufen *logK 20 fix pH6 ohne NO₃* und *ohne NO₃*, in denen kein Nitrat vorhanden war, wurde sehr wenig Catechol oxidiert (Abb. 8.4.1, 8.4.2 und 8.4.3) (siehe 7.4).

Bei dem Modelllauf *ohne Veränderungen* und *logK 20 fix pH6 ohne NO₃* zeigte die Arsenkurve der oxidischen Adsorptions- und Desorptionsphase eine sehr gute Anpassung an die experimentellen Daten. Der pH-Wert lag bei der Simulation

ohne Veränderungen, während der oxischen Phasen, bei ca. 5.5 und damit unter den experimentell gemessenen, die zwischen ca. 7.5 und 6.0 lagen. Vor allem der pH-Wert und die Ionenkonzentration und Zusammensetzung des Versuchswassers nehmen Einfluss auf die Adsorption des Arsen(V) am Feststoff (siehe 7.4). Der Arsen(V)-Durchbruch in der Adsorptionsphase bei dem Simulation *ohne NO₃* fand bedeutend schneller statt, als bei den experimentellen Daten, was im Vergleich zu dem Modelllauf *logK 20 fix pH6 (ohne NO₃)* die Abhängigkeit der Adsorption vom pH-Wert verdeutlicht. Niedrige pH-Werte begünstigen eine Arsen(V)-Adsorption an Ferrihydrit.

Bei dem Modelllauf *ohne Veränderungen* (Abb. 8.4.1) konnte in der Reduktionsphase eine minimale Eisenreduktion (im $\mu\text{mol/l}$ Bereich) und eine minimale Arsenreduktion (im Bereich 10^{-8} $\mu\text{mol/l}$), am Anfang der Reduktionsphase, erreicht werden. Zu Beginn der Reduktionsphase fand im Modell, bei Porenvolumen 45-48, eine starke Freisetzung von Arsen(V) von den Ferrihydrit-Oberflächen statt.

Im Experiment traten Eisen(II)-Konzentrationen von maximal 15 $\mu\text{mol/l}$ und Arsen(III)-Konzentrationen von maximal 1.3 $\mu\text{mol/l}$ auf. Im Experiment fand, im Gegensatz zum Modell, am Anfang der Reduktionsphase eine verstärkte Freisetzung des Arsens als Arsen(III) statt. Der pe-Wert sank im Modell, zu Anfang der Reduktionsphase, auf 4.5 und lag damit nahe der im Experiment gemessenen Werte (pe ca. 5.5). Der pe-Wert wurde in diesem Modelllauf vor allem durch das Vorhandensein von Nitrat/Nitrit bestimmt. Die großen Mengen der e-Akzeptoren Nitrat/Nitrit verhindern ein Abfallen des pe im Modell. In der Reduktionsphase stieg der pH-Wert im Modell auf 8 an. Ein hoher pH-Wert und das Vorhandensein von Nitrat im Versuchswasser verringerten im Modell die Reduktionskraft von Catechol (siehe 7.4).

Bei der Modellierung *logK 20 fix pH6 (ohne NO₃)* (Abb.8.4.2) wurde, wie in Kapitel 7 (siehe 7.4), versucht eine größere Reduktionskraft für Catechol zu simulieren. Diese Modellierung wurde unternommen um die Resultate bei veränderten Inputfiles zu vergleichen. In der Reduktionsphase konnte mit dieser

Einstellung eine extrem starke Eisenreduktion erzeugt werden, durch welche konstant 71 $\mu\text{mol/l}$ Eisen(II) freigesetzt wurden. Es fand eine minimale Arsen(V)-Reduktion zu Arsen(III) statt, die im Konzentrationsbereich 10^{-5} $\mu\text{mol/l}$ lag. Der pH-Wert war im Mittel bei pH 6 für die experimentellen Daten gut angepasst. Der pe-Wert lag in der Reduktionsphase im Modell bei pe 4, und somit nahe den gemessenen Daten, die bei ca. pe 5.5 lagen.

Auch bei dieser Simulation konnte selbst mit optimaler Einstellung für eine Oxidation von Catechol durch Ferrihydrit und Arsen nur eine minimale Arsen(V)-Reduktion erreicht werden, die sehr viel geringer war, als im Experiment gemessen wurde. Diese Ergebnisse deuten auch hier darauf hin, dass die im Modell eingebauten Reaktionen noch nicht ausreichen um eine gute Modellierung des Experimentes zu bekommen (Vergleich 7.4).

Bei der Modellierung *ohne* NO_3 (Abb. 8.4.3) wurde eine relativ gute Anpassung des pH-Wertes, des pe-Wertes, sowie der Eisen(II)-Konzentrationen bei allen Phasen, ohne eine Fixierung des pH-Wertes, erreicht. Die Modelldaten zeigten eine sehr geringe Arsenreduktion. Die Arsen(V)-Freisetzung in der Reduktionsphase ergab eine gute Anpassung zu den experimentellen Daten. Dies bedeutet, dass das Nitrat im Modell eine erhebliche Rolle bei Redoxprozessen und Einstellung der Redox-sensitiven Parameter spielt, hingegen im Experiment kaum Einfluss nimmt.

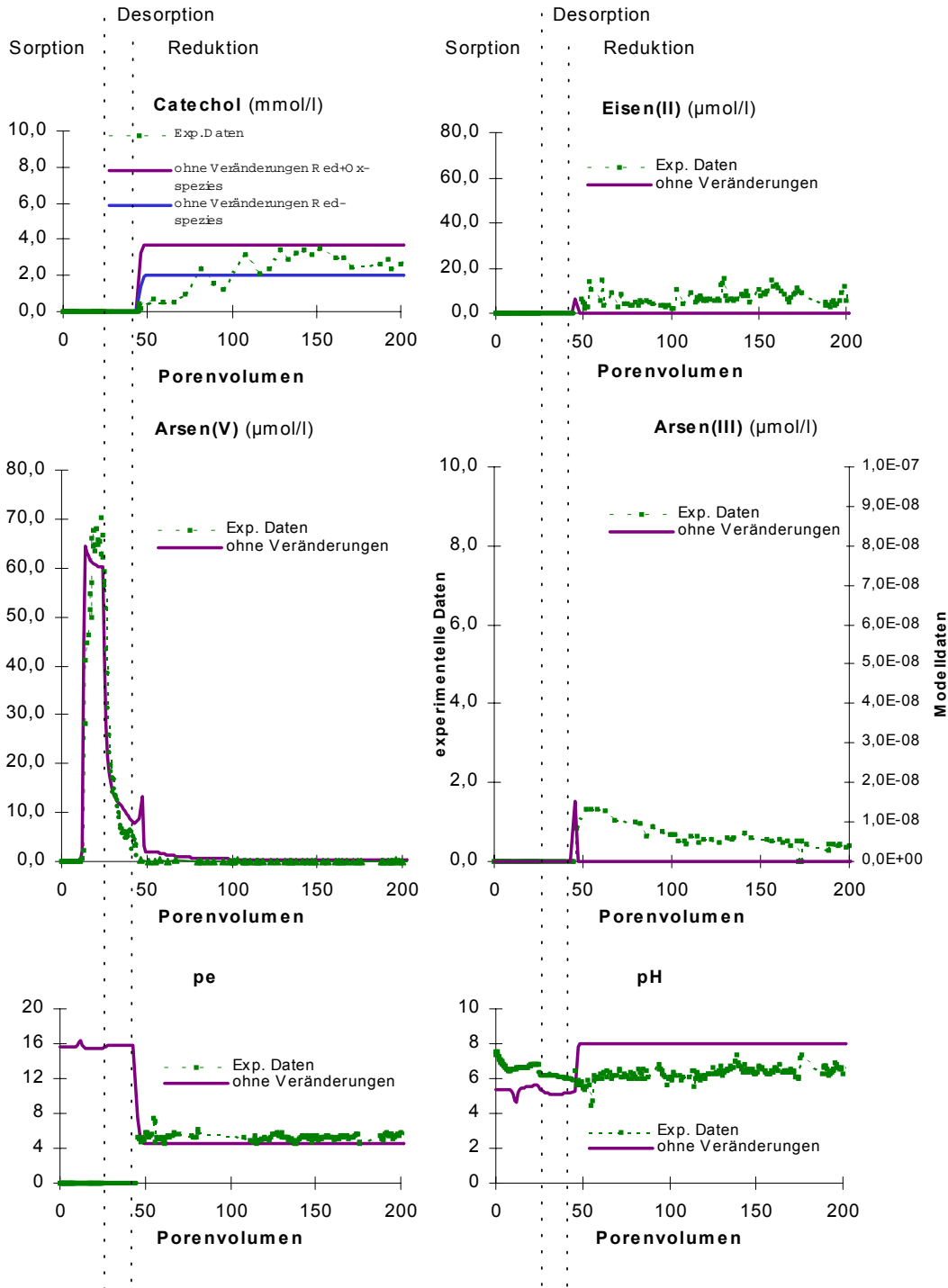


Abb. 8.4.1: Die Ergebnisse der Modellierung mit PHREEQC ohne Veränderungen (mit unverändert nachgestellten Versuchsbedingungen) und die experimentellen Daten der Adsorptionsphase, Desorptionsphase und Reduktionsphase des Arsentransportversuches in Säule 2 sind im Vergleich dargestellt.

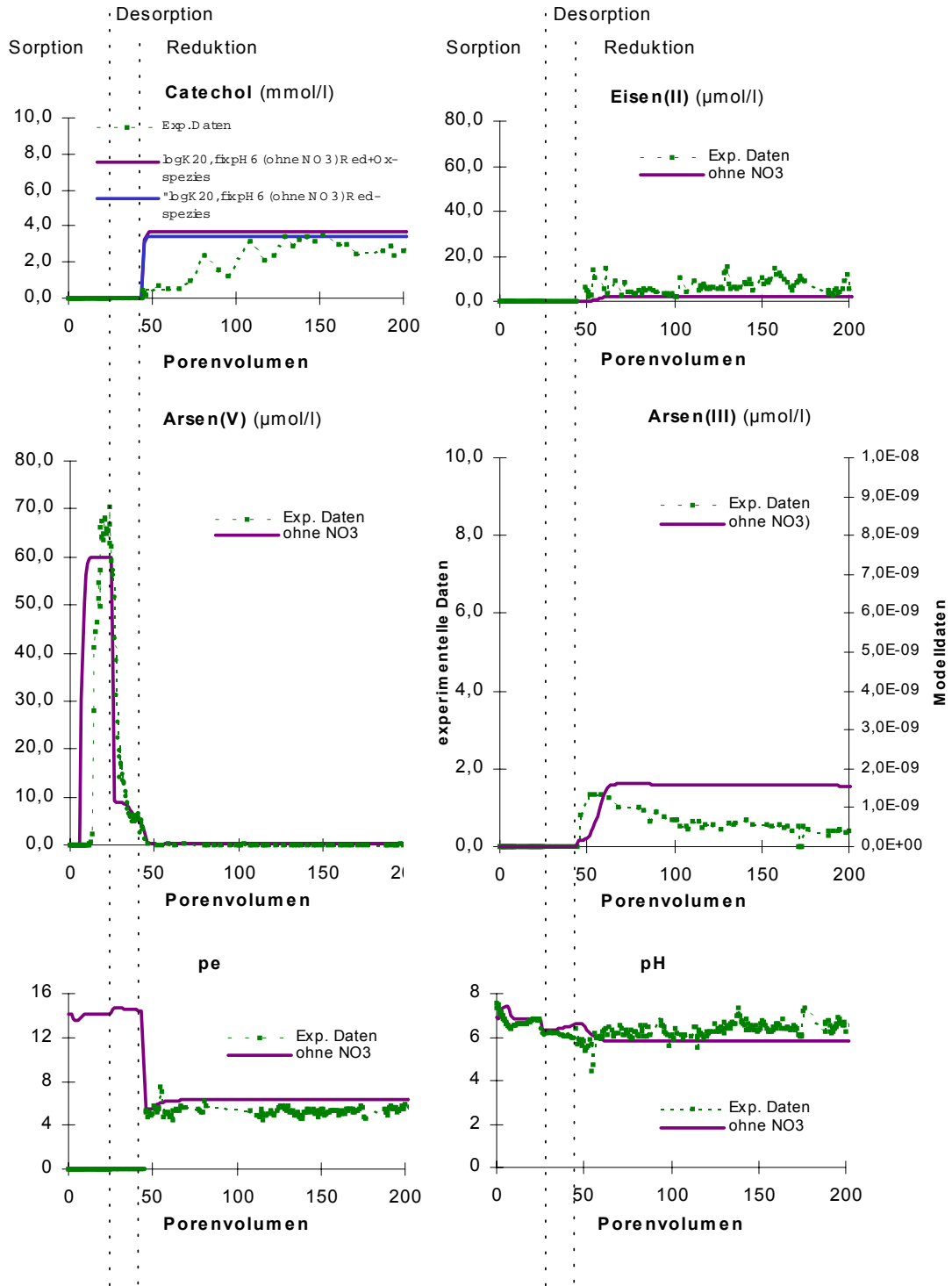


Abb. 8.4.2: Die Ergebnisse der Modellierung mit PHREEQC mit fixem pH-Wert bei 5.6 und ohne Nitrat und die experimentellen Daten der Adsorptionsphase, Desorptionsphase und der Reduktionsphase des Arsentransportversuches in Säule 2 sind im Vergleich dargestellt.

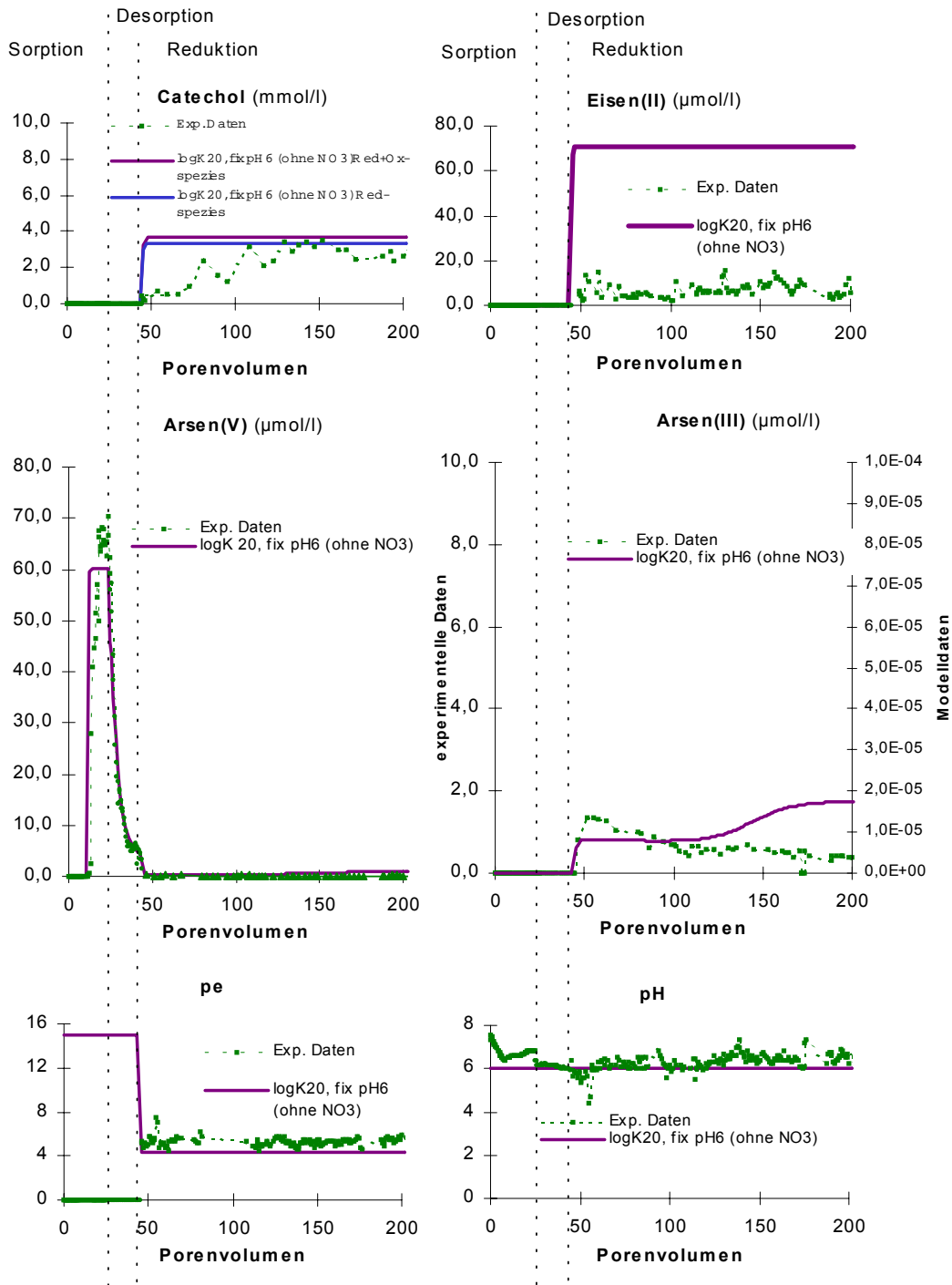


Abb. 8.4.3: Die Ergebnisse der Modellierung mit PHREEQC mit log K 20 und fixem pH-Wert bei 6.0 und ohne Nitrat und die experimentellen Daten der Adsorptionsphase, Desorptionsphase und Reduktionsphase des Arsentransportversuches in Säule 2 sind im Vergleich dargestellt.

9 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Die Eisenreduktion ist oft Ursache für eine Arsenmobilisierung im Untergrund. Nach neueren Arbeiten kann dabei die Reduktion von Eisenhydroxiden durch Dihydroxy-Verbindungen natürlicher organischer Substanzen eine wichtige Rolle spielen. In den Säulen- und Batchversuchen dieser Arbeit diente die Dihydroxy-Verbindung Catechol als Reduktionsmittel für die Erzeugung eines anoxischen Milieus. Catechol und dessen Stellungsisomere werden oft als Modellsubstanzen für Huminstoffe verwendet, da angenommen wird, dass sie die wichtigen elektronenübertragenden Gruppen der Huminstoffe darstellen.

In dieser Arbeit wurde die Eisenreduktion durch Catechol und die damit einhergehende Arsenfreisetzung in Laborversuchen (Batch- und Säulenversuche) untersucht. Im Vordergrund stand die Frage, ob Dihydroxy-Verbindungen wie Catechol eine Auflösung von Eisenhydroxiden bewirken und Arsen dabei freisetzen können. Es wurde weiterhin untersucht, welche Redoxprozesse dabei stattfinden und wie die Speziesverteilung von Arsen und dadurch dessen Mobilität beeinflusst wird. Redoxprozesse können prinzipiell mit dem geochemischen Programm PHREEQC nachgebildet bzw. modelliert werden. Hierzu wurde die Halbreaktion von Catechol zu ortho-Chinon in das Modell eingebaut und geprüft, ob mit diesem Ansatz eine realistische Abbildung der Versuchsergebnisse möglich ist.

Zunächst wurde mithilfe von Batchexperimenten (Kapitel 5) die Wechselwirkung zwischen den Substanzen Quarzsand, Goethit, synthetisch hergestelltem Grundwasser, Arsen(V), Arsen(III) und Catechol untersucht, um eine Vorstellung über die Redox- und Adsorptionsprozesse zu erhalten, die in den Säulenversuchen (vergl. Kapitel 6, 7 und 8) zu erwarten waren. Die Substanzen wurden in unterschiedlichen Kombinationen eingesetzt und die Zeitabhängigkeit der Reaktionen innerhalb eines Versuchszeitraums von 14 Tagen erfasst. Catechol bewirkte in einem System mit Goethit eine leichte, konstante Erhöhung der Eisen(II)-Gehalte in der Lösung. Bei der Reduktion von Goethit wird Catechol anteilig zu CO_2 oxidiert. Es zeigte sich, dass auch Arsen(V) durch

Catechol reduziert werden kann. Die Reduktion begann erst nach zwei Tagen und war nach acht Tagen vollständig abgeschlossen. Ohne Catechol war eine vollständige Adsorption des Arsen(V) an Goethit nach zwei Tagen (oder früher) erreicht und in dem Versuch mit Arsen(III) nach zehn Tagen. Bei der Elution der Festphase mit $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und HCl in dem Sorptionsversuch mit Arsen(III) ergab sich, dass alles Arsen als Arsen(V) sorbiert war. Es fand also eine Oxidation des Arsen(III) durch Goethit und eine anschließende Sorption des Arsen(V) statt. In einem weiteren Versuch fand trotz Zugabe von Catechol eine starke Adsorption von Arsen(V) an Goethit statt. Die Adsorption von Arsen(III) war unter gleichen Bedingungen verringert. Die Adsorption von Arsen(V) erfolgte schneller als die Reduktion. Eine Freisetzung von Arsen(V) bei der Reduktion der Festphase durch Catechol konnte nicht festgestellt werden; in den Lösungen trat Arsen in diesen Versuchen als Arsen(III) auf. Es fand vermutlich auch eine Oxidation des Arsen(III) durch Goethit in einem System mit Catechol statt.

In einem Säulenversuch wurde zunächst getestet, ob durch Eingabe von Catechol als Modellsubstanz für Huminstoffe ein Eisenreduktionsmilieu erzeugt werden kann (Kapitel 6). Ziel war es dabei zu untersuchen, wie stark und schnell die Eisenreduktion durch Catechol erfolgt. Mit dem geochemischen Modell PHREEQC wurde geprüft, ob die Modellvorstellungen zur Wirkung von Catechol auf Eisenhydroxide mit den Säulenversuchsergebnissen übereinstimmen. Es wurde in PHREEQC ein Modell erstellt, in dem Catechol mit seiner typischen Redoxreaktion eingebaut wurde. Catechol gibt dabei zwei Elektronen ab und wird in ortho-Chinon überführt. Aufgrund der log K-Werte für diese Halbreaktion muss erwartet werden, dass Sauerstoff, Nitrat und Eisen reduziert werden. Nach dem Einbau von Catechol in das PHREEQC Modell als Reduktionsmittel wurde versucht die Säulenversuchsergebnisse nachzubilden. Im Experiment konnte durch Eingabe von Catechol in eine Quarzsand-Goethit-Säule ein Eisenreduktionsmilieu erzeugt werden. Die Eisen(II)-Konzentrationen durch Reduktion des Eisenhydroxids im Säulenexperiment stieg langsam an, blieb über den ganzen Versuchszeitraum gering und erreichte eine maximale

Konzentration von 0.011 mmol/l. Es wurden nur 0.4 % des festen Eisen(III) gelöst. Eine leichte Zonierung in der Intensität der Eisenreduktion war sichtbar. Es konnte beobachtet werden, dass Catechol polymerisierte und in der Säule eine schwarzbraune Ablagerung bildete. Obwohl die Eisenreduktion deutlich zu erkennen war, fand erst nach zehn Porenvolumen eine stärker werdende Nitratreduktion in der Säule statt. Sulfat wurde zu keinem Zeitpunkt reduziert. Mit PHREEQC wurde eine sofortige und komplette Nitratreduktion vorhergesagt. Eine Eisen(II)-Freisetzung konnte im Modell nur erreicht werden, wenn Nitrat aus den Modellrechnungen herausgenommen wurde. In den Modellläufen wurde keine Sulfatreduktion durch Catechol vorhergesagt. Wegen seines starken Einflusses auf die Redoxreaktionen wurde der pH-Wert möglichst nahe an den gemessenen Werten konstant gehalten. Die beste Anpassung an die experimentellen Daten konnte mit dem PHREEQC-Modell erreicht werden, wenn der pH-Wert konstant bei 5.8 gehalten wurde und Nitrat unberücksichtigt blieb. Mit dieser Modellierung konnte die Eisen(II)-Freisetzung in der Größenordnung der experimentellen Daten gut simuliert werden. Die kontinuierlich ansteigende Eisen(II)-Freisetzung konnte nicht modelliert werden.

Nach der Versuchsphase zur Einstellung eines Eisenreduktionsmilieus durch Catechol, die in Kapitel 5 beschrieben wurde, wurde in dieser Säule ein Arsentransportversuch gestartet, in dem kontinuierlich Arsen(V) zusammen mit Catechol in das Versuchswasser eingegeben wurde (Kapitel 7). Bewirkt werden sollte eine vollständige Reduktion des Arsen(V) zu Arsen(III) im Eingabekolben um die Reoxidation des Arsens mit Goethit in der Säule und die damit verbundenen Änderungen im Transportverhalten von Arsen zu untersuchen. In der Eingabelösung wurde das Arsen(V) durch Catechol nur zum Teil zu Arsen(III) reduziert. In diesem Säulenversuch wurde unbeabsichtigterweise sowohl Arsenat als auch Arsenit in die Säule eingetragen. Es wurde eine Adsorptions- und Desorptionsphase hinsichtlich des Arseneintrages in die Säule durchgeführt. Die Modellvorstellungen aus dem geochemischen Modell PHREEQC wurden für Vergleiche mit den Versuchsergebnissen und zur Interpretation verwendet.

In der Adsorptionsphase des Säulenversuches dominierte deutlich das Arsen(V) im Auslaufwasser der Säule. Die Arsenbilanz von eingetragenem zu ausgetragenem Arsen zeigt, dass relativ mehr Arsen(V) ausgetragen wurde, obwohl bekanntlich das Arsen(V) stärker retardiert wird. Somit ist eine Reoxidation von Arsen(III) in der Säule anzunehmen. Bei der Betrachtung der Kurvenverläufe von Arsen(III), Arsen(V), Redoxpotential, pH-Wert und Eisen(II)-Konzentration lassen sich unterschiedliche Versuchsstadien aufzeigen, in denen die Kurvenverläufe auf variierende Prozesse in der Säule hinweisen.

Bei einer Modellierung mit PHREEQC, bei der die experimentellen Bedingungen direkt nachgestellt wurden (*ohne Veränderungen*), konnte keine Eisenreduktion und keine Arsenreduktion erreicht werden. Auch bei einer Simulation mit Einstellung einer stärkeren Reduktionskraft von Catechol (*logK 20, fix pH 6, ohne NO₃*) ergab sich im Modell nur eine minimale Arsen(V)-Reduktion, die weit geringer war als im Experiment beobachtet wurde. Im Modelllauf mit festgelegtem pH bei 5.6 und einer Eingabelösung ohne NO₃ (*fix pH 5.6 (ohne NO₃)*) ergab sich eine gute Anpassung des Modells an die gemessenen Eisen(II)-Konzentrationen und den pe-Wert, aber auch hier konnte keine Anpassung des Modells an die gemessenen Arsen(III)-Konzentrationen erreicht werden. Die Arsen(V)-Durchbruchskurve in der Adsorptionsphase zeigte im Experiment einen bedeutend langsameren Anstieg als in allen drei Modellläufen modelliert werden konnte. Der bedeutend langsamere Anstieg der Arsenkonzentration im Experiment (im Vergleich zum Modell), die Dominanz von Arsen(V) und die aus der Bilanz ersichtliche Umsetzung von Arsen(III) in der Säule deuten auf eine Prozessabfolge in der Säule hin. Einströmendes Arsen(V) wird an Eisenhydroxide sorbiert und durch Catechol als Arsen(III) freigesetzt. Arsen(III) wird durch Eisenhydroxide zu Arsen(V) reoxidiert und wieder festgelegt.

In einem weiteren Säulenversuch wurde die Freisetzung von Arsenat durch Reduktionsprozesse untersucht. Dieser Säulenversuch stellte die Fortsetzung eines oxisch durchgeführten Säulenversuches zur Sorption von Arsen(V) an Eisenhydroxid dar. Am Ende des oxischen Säulenversuches war eine

signifikante Menge Arsen(V) an dem Eisenhydroxid gebunden. Es wurde geprüft, ob und wie das adsorbierte Arsen freigesetzt wird, wenn in dieses oxische System Catechol eingebracht wird. In dem Transportversuch lag das Augenmerk auf der Untersuchung der Prozesse, die zu einer reduktiven Freisetzung von Arsen(V) durch Catechol führen. Es wurde geprüft, ob PHREEQC die durch Eintrag des Reduktionsmittels Catechol ausgelösten Prozesse in ihrem Zusammenwirken beschreiben kann.

In der Reduktionsphase des Säulenversuches konnte etwa 40 % des an Eisenhydroxiden adsorbierten Arsen(V) nach der Catecholeingabe freigesetzt werden. Etwa 90 % des mobilisierten Arsens wurden als Arsen(III) aus der Säule ausgetragen. Auch im Verlauf dieses Säulenversuches wurden nur ca. 3.4 % des als Eisenhydroxid in die Säule eingebauten Eisen(III) als gelöstes Eisen(II) aus der Säule ausgetragen. An 10.92 mmol Eisenhydroxid waren zu Beginn der Reduktionsphase ca. 0.08 mmol Arsen sorbiert, d.h. das Verhältnis Eisenhydroxid zu Arsen war 1 : 0.007. Eine Auflösung genau der, mit Arsen belegten Eisenhydroxid-Moleküle, ist unwahrscheinlich. Dies lässt darauf schließen, dass im Säulenversuch der dominierende Prozess zur Arsenfreisetzung die Reduktion des Arsen(V) zu Arsen(III) an der Eisenhydroxid-Oberfläche darstellt und Mobilisierung durch Auflösung der Festphase eine untergeordnete Rolle spielt. Die Arsenfreisetzung erfolgte langsam und in geringen Konzentrationen. Nach 200 ausgetauschten Porenvolumen war mehr als die Hälfte des Arsens noch in der Säule verblieben und es wurden immer noch kontinuierlich ca. 20 µg/l Arsen ausgetragen.

Bei der Modellierung mit PHREEQC *ohne Veränderungen* konnte eine minimale Eisenreduktion und minimale Arsenreduktion erreicht werden. Im Modelllauf *ohne NO₃* ergab sich eine gute Anpassung des Modells an die gemessenen Eisen(II)-Konzentrationen, pe- und pH-Werte. Aber auch hier konnte keine Anpassung des Modells an die gemessenen Arsen(III)-Konzentrationen erreicht werden.

Aus den log K-Werten kann entnommen werden, dass Catechol ein Reduktionsmittel für Eisen(III) darstellt. Die Menge Catechol, die im Säulen-

experiment kontinuierlich eingegeben wurde, würde theoretisch ausreichen um das gesamte Eisen nach drei bis vier Porenvolumen vollständig zu reduzieren. Die kontinuierliche Eingabe von Catechol bewirkte eine schnelle aber überraschend schwache Eisenreduktion. Dabei spielt vor allem die Kraft des Reduktionsmittels und die Reaktivität des Eisenhydroxids eine Rolle (siehe Kapitel 6). Dies wird in den Modellierungen mit PHREEQC deutlich. Bei der optimalen Anpassung wird die Eisenreduktion in der Größenordnung der experimentellen Daten gut getroffen. Der kontinuierliche Eisen(II)-Anstieg bei dem Versuch der Induzierung eines Eisenreduktionsmilieus konnte allerdings nicht modelliert werden. Der ansteigende Kurvenverlauf der Eisen(II)-Konzentration lässt eine langsame Kinetik bei der Reaktion von Catechol mit Goethit vermuten. Der Abtransport der Produkte ist schneller als die Reaktion des Goethit mit Catechol.

Bei den Modellierungen der Säulenversuche in Kapitel 6, 7 und 8 wurde durch Eingabe von Catechol mit dem Modell PHREEQC eine sofortige und komplette Nitratreduktion vorhergesagt, die experimentell nicht stattfand. Dagegen wurde im Säulenversuch in Kapitel 7 nur eine leichte Nitratreduktion während der ersten zehn Porenvolumen beobachtet, die erst nach zehn Porenvolumenaustauschen deutlich stärker wurde. Daraus ist ersichtlich, dass keine abiotische Nitratreduktion durch Catechol stattfindet. Eine abiotische Nitratreduktion ist auch deshalb unwahrscheinlich, da eine Nitratreduktion durch organisches Material meist mikrobiell katalysiert ist (Apello u. Postma, 1998) (siehe Kapitel 6). Die Kinetik dieser Prozesse ist mit dem unveränderten Modell, das nur thermodynamische Parameter enthält nicht nachzubilden. Katalytische Effekte wie bei der Nitratreduktion sind nicht berücksichtigt. In diesem Falle wurde sich durch Herausnehmen des Nitrates aus der Eingabelösung im Modell beholfen. Im Modell findet eine sofortige Nitratreduktion statt. Dadurch werden andere Parameter wie p_e - und pH-Wert beeinflusst, die eine Änderung der Milieubedingungen zur Folge haben (siehe Kapitel 6, 7 u.8) und eine Abbildung der experimentellen Situation unmöglich

machen. Eine noch bessere Anpassung könnte durch den Einbau einer Kinetik für die Nitratreduktion erreicht werden.

Der pH-Wert wird im Modell von verschiedenen Prozessen, wie Dissoziationsreaktionen, Oberflächenkomplexierungs- Adsorptions- und Desorptionsreaktionen und Redoxreaktionen beeinflusst. Er zeigt bei den Modellierungen große Abweichungen zu den experimentellen Daten, woraus sich Schwierigkeiten bei der Abbildung aller anderen Parameter der Modellierung ergeben. Diese Schwierigkeiten in dem Modell PHREEQC wurden schon an anderer Stelle beschrieben und diskutiert (siehe Kofod, eingereicht). Alle Prozesse, die den pH-Wert beeinflussen können, können für die fehlerhafte pH-Modellierung verantwortlich sein. Daher ist es nötig zu untersuchen ob diese Prozesse in PHREEQC angepasst werden müssen (z.B. bei Reaktionsgleichungen, Reaktionskonstanten). Da der pH-Wert einen entscheidenden Einfluss auf die betrachteten Redoxreaktionen im System hat, wurde sich damit beholfen, den pH-Wert in den Modellläufen möglichst nahe an den gemessenen Werten konstant zuhalten. Mit dem Herausnehmen des Nitrates und dem Konstanthalten des pH-Wertes konnten zumindest der Eisen(II)-Konzentrationsverlauf in der Größenordnung der experimentellen Daten, pe-Wert und der IC-Konzentrationsverlauf gut nachgebildet werden.

Der log K-Wert der Catecholreaktion wurde aus der Literatur als E_0 -Wert der Halbreaktion von Catechol zu ortho-Chinon entnommen. Mit dem Verändern des log K-Wertes wurde überprüft, wie sensitiv dieser Wert auf die betrachteten Redoxreaktionen wirkt. Aus den Modellierungen mit niedrigeren log K-Werten (Kapitel 7 u. 8) ergibt sich, dass in beiden Modellierungen eine spontan erhöhte Eisenreduktion erzeugt werden kann, die ca. 60 $\mu\text{mol/l}$ höher ist als die experimentell gemessene. Die Arsenreduktion blieb aber immer noch ca. 4 oder 5 Zehner Potenzen unter der gemessenen zurück. Der log K-Wert von Catechol ist also nicht entscheidend für das Ablaufen einer Arsenreduktion. Selbst wenn alles Eisenhydroxid reduziert würde, könnte im Modell keine Arsenreduktion in der Größenordnung der gemessenen Daten stattfinden. Die Ursache liegt darin,

dass in dem aufgebauten Modell die Redoxreaktionen allein vom pe-Wert abhängig sind und umgekehrt. Das Modell ist ein thermodynamisches Modell, in dem sich alle Reaktionen im Redoxgleichgewicht befinden. Katalytische Effekte oder Kinetiken sind nicht enthalten. Daher ist dieses Modell in dieser Form nur begrenzt aussagefähig. Welche Prozesse für die Arsenreduktion letztlich verantwortlich sind bleibt ungeklärt. Katalytische Effekte könnten eine Reaktion des Catechols mit Arsen fördern. Roy et al. (1957) berichten von einer Komplexbildung des Arsenit mit Catechol und Weinland u. Heinzler (1919) von einer Komplexbildung des Arsenat mit Catechol. Eine Komplexbildung von Arsen mit Catechol könnte die Reaktionsenergie herabsetzen und eine Reduktion des Arsens ermöglichen. Pracht (2001) fand, dass bei der Reaktion des Catechols mit Eisen(III) die Ringstruktur von Catechol aufgebrochen wird, und über entstandene Zwischenprodukte teilweise eine vollständige Oxidation zu CO₂ stattfindet. Im ersten Schritt kann Muconsäure entstehen oder doppelt ungesättigte β -keto- ω -Hydroxycarbonsäuren, die sehr einfach weiter oxidiert werden können (siehe Kapitel 2). Denkbar für die Erklärung einer Arsenreduktion wäre ebenfalls, eine noch nicht berücksichtigte Redoxreaktion des Arsens mit einem Bruchstück des Catechols, die unter den herrschenden Milieubedingungen stattfinden kann.

Starke Differenzen ergaben sich auch bei der Modellierung der Adsorption von Arsen im Eisenreduktionsmilieu (siehe Kapitel 7). Dabei wurde in der Modellierung Arsen(V) eingegeben, welches bei Anwesenheit von Eisenhydroxiden eine geringere Mobilität als Arsen(III) aufweist. Der Zeitpunkt des ersten Auftretens von Arsen konnte gut simuliert werden. Der weitere Verlauf der Arsendurchbruchskurve ergab im Experiment einen langsamen kontinuierlichen Anstieg. Die Eingabemenge konnte erst nach ca. 70 ausgetauschten Porenvolumen im Auslauf der Säule gemessen werden. Die dominierende Spezies im Ausfluss der Säule war in dieser Phase Arsen(V). Im Modell hingegen erfolgte der vollständige Arsen(V)-Durchbruch schon nach ca. 20 Porenvolumen. Eine Erklärung für die Unterschiede zwischen Modell und Experiment könnte folgende Prozessabfolge darstellen: einströmendes

Arsen(V) wird an Eisenhydroxide sorbiert und durch Catechol als Arsen(III) freigesetzt. Das bewegliche Arsen(III) wird durch Eisenhydroxide zu Arsen(V) reoxidiert und wieder festgelegt. Lösliches Eisen(II) wird durch diesen Prozess ins Porenwasser freigesetzt. Durch diese Prozessabfolge der Festlegung und Wiederfreisetzung kann ein langsamer kontinuierlicher Arsenanstieg erklärt werden. Auch die Dominanz von Arsen(V) und die aus der Bilanz ersichtliche Umsetzung von Arsen(III) in der Säule deuten auf diese Prozesse hin.

Die Tracertests mit Arsen auf Cape Cod, die parallel zu den Untersuchungen dieser Arbeit in der Arbeitsgruppe Isenbeck-Schröter durchgeführt wurden (siehe Kapitel 2) zeigten, dass Arsen(III) an Eisenhydroxiden bzw. Manganoxiden im Untergrund oxidiert wird. Arsen(V) wird bedeutend stärker retardiert als Arsen(III). Im oxischen Milieu des Grundwasserleiters wurde das eingegebene Arsen(III) sehr schnell an Eisenhydroxiden zu Arsen(V) oxidiert und festgelegt. Im suboxischen Versuch war die Mobilität des Arsens höher. Es fand eine geringere Adsorption der beiden Arsenspezies als im oxischen Milieu statt, was auf geringere Manganoxidgehalte und höhere pH-Werte in dieser Zone zurückgeführt werden kann. In der Eisenreduktionszone des Aquifers war die Mobilität des Arsens am höchsten. Hier stellte sich die Frage welcher Reaktionspartner für eine Reduktion des Arsens in Frage kommt (siehe Kapitel 2)

In den Säulen- und Batchversuchen dieser Arbeit konnten diese Phänomene ebenfalls beobachtet werden. Arsen(III) wurde an Eisenhydroxiden zu Arsen(V) oxidiert und als Arsen(V) an die Festphase adsorbiert. Im Eisenreduktionsmilieu fand ebenfalls eine Arsenreduktion statt. In den Transportversuchen dieser Arbeit spielt die eingegebene organische Substanz eine wichtige Rolle. In dem Eisenreduktionsmilieu, das durch Catechol als Huminstoff-Modellsubstanz bzw. Reduktionsmittel hervorgerufen wurde, können spezifische Reaktionen des Eisens und des Arsens mit dieser Substanz stattfinden. Diese Prozesse sind erheblich komplexer, als durch einfache Redox- und Gleichgewichtsreaktionen dargestellt werden kann und führen deshalb zu Schwierigkeiten bei dem

Versuch das System mit dem thermodynamischen Modell PHREEQC nachstellen zu wollen. In weiterer Forschungsarbeit ist es nötig diese Prozesse, Reaktionskinetiken und katalytischen Effekte aufzuklären um die Modellvorstellungen zu verbessern und in der Zukunft eine Vorhersage der Prozesse mit dem Modell zu ermöglichen.

Die Batch- und Säulenversuche haben gezeigt, dass Catechol im System mit Goethit eine leichte, konstante Eisenreduktion bewirkt. Durch Eingabe von Catechol in eine Quarzsand-Goethit-Säule kann ein Eisenreduktionsmilieu erzeugt werden. In den Experimenten werden während des Versuchszeitraumes nur maximal ca. 3.5 % des festen Eisen(III) gelöst. Eine leichte Zonierung in der Intensität der Eisenreduktion ist im Säulenexperiment sichtbar. Bei der Reduktion von Goethit wird Catechol anteilig zu CO_2 abgebaut. Arsen(V) wird durch Catechol zu der mobileren Spezies Arsen(III) reduziert. Arsen(III) wird durch Goethit oxidiert und als Arsen(V) an die Festphase sorbiert. Catechol hat keinen Einfluss auf die Adsorption von Arsen(V), scheint aber die Adsorption von Arsen(III) zu hemmen. Arsen(V) wird nicht primär durch Reduktion der Festphase freigesetzt sondern durch Reduktion des adsorbierten Arsen(V) zu Arsen(III) an der Goethit-Oberfläche.

In dem Säulenversuch zum Transport von Arsen im Milieu der Eisenreduktion zeigte sich, dass eine Reduktion des Arsen(V) zu Arsen(III) durch Catechol und eine Reoxidation des Arsen(III) an Eisenhydroxiden unter den vorliegenden leicht sauren pH-Bedingungen parallel zu einer Eisenreduktion durch Catechol auftreten kann. Bei der Präsenz von Catechol während der Adsorptionsphase von Arsen ist Arsen(V) die dominante Spezies; die Festlegung des Arsens wird aber hinausgezögert. Die Ursache könne eine Prozessabfolge sein. Einströmendes Arsen(V) wird an Eisenhydroxide sorbiert und durch Catechol als Arsen(III) freigesetzt. Das bewegliche Arsen(III) wird durch Eisenhydroxide zu Arsen(V) reoxidiert und wieder festgelegt. Der dominierende Prozess in der Adsorptionsphase des Säulenversuches ist eine Reoxidation des Arsen(III) zu Arsen(V) an Eisenhydroxiden.

Aus dem Säulenversuch zur Arsenfreisetzung von Eisenhydroxid-Oberflächen durch Initiierung einer Eisenreduktion mit Catechol ergab sich, dass an Eisenhydroxiden adsorbiertes Arsen(V) in einem Eisenreduktionsmilieu erzeugt durch Catechol zu Arsen(III) reduziert und freigesetzt werden kann. Die Freisetzung des adsorbierten Arsens erfolgte stetig, in geringen Mengen über einen großen Zeitraum, wobei das festgelegte Arsen(V) hauptsächlich durch Reduktion an der Eisenhydroxid-Oberfläche zur mobileren Spezies Arsen(III) und nicht primär durch Reduktion der Eisenhydroxide freigesetzt wird.

Aus den Modellierungen mit PHREEQC ergibt sich, dass mit dem geochemischen Modell PHREEQC die experimentellen Daten am besten mit einer Eingabelösung ohne Nitrat und einem fixen pH bei 5.8 abgebildet werden. Die Eisen(II)-Freisetzung kann mit dem bestehenden Modell in der Größenordnung der experimentellen Daten modelliert werden. Eine Reduktion des Arsen(V) zu Arsen(III) in der Größenordnung der gemessenen Daten ist mit dem bestehenden Modell nicht möglich. Die Schwierigkeiten bei der Anpassung des Modells an die experimentellen Daten zeigen, dass in dem Modell PHREEQC eingebaute Halbreaktion nicht ausreichend ist um die Prozesse des Experimentes abzubilden. In einem weiteren Schritt ist es nötig fehlende Reaktionen bzw. Reaktionskinetiken und katalytischen Effekte zu erfassen und in das Modell zu integrieren. Nicht berücksichtigte Prozesse sind z.B. der partielle Abbau von Catechol während der Reaktion des Catechols mit Eisen(III), kinetische Effekte, verknüpft mit der Nitratreduktion und die Polymerisation von Catechol.

Literaturverzeichnis

- Aggett, J., Kriegman, M.R., 1987: Preservation of arsenic(III) and arsenic(V) in samples of sediment interstitial water.- *Analyst*, 112, 153-157, London.
- Allison, J.D., Brown, D.S., Novo-Gradac, K.J., 1990: MINTEQA2/PRODEFA2- A geochemical assessment model for environmental systems- version 3.0 user's manual.- Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Athens, Georgia, 106 p.
- Andreae, M.O., Byrd, J.T., Froelich, P.N., 1983: Arsenic, antimony, germanium and tin in the Tejo Estuary, Portugal: modeling a polluted estuary.- *Environ. Sci. Technol.*, 17, 731-737.
- Anderson, M.A., Ferguson, J.F., Gavis, J., 1976: Arsenate adsorption on amorphous aluminium hydroxide.- *J. Colloid Interface Sci.*, 54, 391-399.
- Anderson, L., Burland, K.W., 1991: Biogeochemistry of Arsenic in Natural Waters: The Importance of Methylated Species.- *Environ. Sci. Technol.*, 25, 3, 420-427.
- Appelo, C.A.J., Postma, D., 1996: *Geochemistry, groundwater and pollution*.- Balkema Rotterdam/Brookfield, 536 p., ISBN 9054101067
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Diseases Registry), 1998: Draft Toxicological Profile for Arsenic.- Prepared for the US Department of Health and Human Services by the Research Triangle Institute.
- Ball, J.W., Nordstrom, D.K., 1991: WATEQ4F-User's manual with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters.- U.S. Geological Survey Open-File Report, 90-129, 185 p.
- Barrow, N.J., 1974: On the displacement of adsorbed anions from soil: 2. Displacement of phosphate by arsenate.- *Soil Sci.*, 117, 28-33.
- Beauchemin, D., Siu, K.W.M., McLaren, J.W., Berman, S.S., 1989: Determination of arsenic species by high-performance liquid chromatography - inductively coupled plasma mass spectrometry.- *J. of Anal. At. Spectrom.*, 4, 285-289.
- Belzile, N., Tessier, A., 1990: Interactions between arsenic and iron oxyhydroxides in lacustrine sediments.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 103-110.
- Berner, R.A., 1980: *Early Diagenesis- a theoretical Approach*.- Princeton University Press, Princeton, N.J., USA, 241 p.
- Berner, R.A., 1981: A new geochemical classification of sedimentary environments.- *J. Sed. Petrol.*, 51, 359-365.
- Borho, M., 1998: Aktueller Stand der Arsenanalytik- Konservierung und Bestimmung der anorganischen Arsenspezies As(III) und As(V), In: Kleeberger, U., Frisch, H. Heinrichs, G., (Hrsg.): *Arsen im Grund- und Trinkwasser Bayerns. Statusseminar in Nürnberg Mai 1998, GeoCongress*.- Sven von Loga, Köln, 4, 83-95.
- Brusseau, M.L., Rao, P.S.C., Jessup, R.E., Davidson, J.M., 1989: Flow interruption: A Method for Investigation of Sorption Nonequilibrium.- *J. Contaminant Hydrology*, 4, 223-240.
- Buchanan, W.D., 1962: *Toxicity of Arsenic Compounds*.- Elsevier Scientific Publishers, Amsterdam, 5-8.
- Burdige, D.J., 1993: The biogeochemistry of manganese and iron reduction in marine sediments.- *Earth Sci. Rev.*, 35, 249-284.
- Cheam, V., Agemain, H., 1989: Preservation of Inorganic Arsenic Species at Microgram Levels in Water Samples.- *The Analyst*, v. 105, n. 1253, 1980.
- Chen, C.J., Chuang, Y.C., Lin, T.M., Wu, H.Y., 1985: Malignant Neoplasms Among Residents of Blackfoot Disease Endemic Area in Taiwan: High Arsenic Well Water and Cancers.- *Cancer Research*, 45, 5895-5899.
- Chen, J.C., Lin, L.J., 1994: Human carcinogenicity and atherogenicity induced by chronic exposure to inorganic arsenic, 109-157, In: Nriagu, J.O., (ed.): *Arsenic in the Environment: Part II. Human Health and Ecosystem Effects*.- Wiley, New York.
- Cherry, J.A., Shaik, A.U., Tallman, D.E., Nicholson, R.V., 1979: Arsenic species as an indicator of redox conditions in groundwater.- *J. Hydrology*, 43, 373-392.

- Cullen, W.R. Reimer, K.J., 1989: Arsenic Speciation in the Environment.- Chem. Rev. 89: 713-764.
- Cuzick, J., Evans, S., Gillman, M., Price Evans, D.A., 1982: Medicinal Arsenic and Internal Malignancies.- British Journal of Cancer, 45, 904-911.
- Deuel, L. E., Swoboda, A.R., 1972: Arsenic solubility in reduced environment.- Soil Sci. Am. Proc., 36, 276-278.
- DIN 38 406, 1983: Deutsche Norm: Kationen (Gruppe E): Bestimmung von Eisen
- Driehaus, W., 1994: Arsenentfernung mit Mangandioxid und Eisenhydroxid in der Trinkwasseraufbereitung.- VDI-Fortschrittbericht, Reihe Umwelttechnik 15, 133, 117 S.
- Dunivant, F.M., Schwarzenbach, R.P., Macalady, D.L., 1992: Reduction of substituted nitrobenzenes in aqueous solutions containing natural organic matter.- Environ. Sci. Technol., 26, 2133-2142.
- Dzombak, D.A., Morel, F.M.M., 1990: Surface complexation modeling- hydrous ferric oxide.- Wiley, New York, 376 p.
- Elkhatib, E.A., Bennett, O.L., Wright, R.J., 1984: Arsenite sorption and desorption in soils.- Soil Sci. Soc. Am. J., 48, 1025-1030.
- Ehrich, H.L., 1990: Geomicrobiology.- Marcel Dekker, New York, 719 S., ISBN 0824795415.
- Fic, M., Isenbeck-Schröter, M., 1989: Batch Studies for the Investigation of Mobility of the Heavy Metals Cd, Cr, Cu and Zn.- J. Contaminant Hydrology, 4, 69-78.
- Fowler, B.A., 1983: Biological and environmental effects of arsenic.- Elsevier Science Publisher, Amsterdam, 281 S.
- Fritz, J., Schenk, G., 1989: Quantitative Analytische Chemie.- Vieweg Verlag, Braunschweig, 816 S.
- Froehlich, P.N., Klinkhammer, G.P., Bender, M.L., Luedtke, N.A., Heath, G.R., Cullen, D., Dauphin, P., Hammond, D., Hartman, B., Maynard, V., 1979: Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial atlantic: suboxic diagenesis.- Geochim. Cosmochim. Acta, 43, 1075-1090.
- Frost, R.R., Griffin, R.A., 1977: Effect of pH on adsorption of arsenic and selenium from landfill leachate by clay minerals.- Soil Sci. Soc. Am. J., 41, 53-57.
- Goldschmidt, V.M., 1958: Geochemistry, Clarendon Press, Oxford.
- Gulens, J., Champ, D.R., Jackson, R.E., 1979: Influence of redox environment on the mobility of Arsenic in groundwater, 81-95, In: Jenne, E.A., (ed.): Chemical Modeling in Aqueous Systems.- ACS Symposium Series 93, American Chemical Society, Washington D.C.
- Gupta, S.K., Chen, K.Y., 1978: Arsenic removal by adsorption.- J. Water Poll. Control Fed., 50, 493-506, Washington.
- Hamsch, B., Raue, B., Brauch, H.J., 1995: Determination of Arsenic(III) for the investigation of the microbial oxidation of arsenic(III) to arsenic(V).- Acta Hydrochim. Hydrobiol., 23, 166-172.
- Hamer, K., 1993: Entwicklung von Laborversuchen als Grundlage für Modellierung des Transportverhaltens von Arsenat, Blei, Cadmium und Kupfer in wassergesättigten Säulen.- Berichte aus dem Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen Nr. 39, 147 S.
- Hamer, K., Sieger, R., 1994: Anwendung des Modells CoTAM zur Simulation von Stofftransport und geochemischen Reaktionen.- Ernst und Sohn Verlag, Berlin, 186 S.
- Hansen, S.H., Larsen, E.H., Pritzl, G., Cornett, C., 1992: Separation of seven arsenic compounds by high-performance liquid chromatography with on-line detection by hydrogen-argon flame atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry.- J. Anal. At. Spectrom., 7, 629-634.
- Haury, V., Jann, S., Kofod, M., Scholz, C., Isenbeck-Schröter, M., 2000: Redox-induced species distribution of arsenic in a suboxic groundwater environment- column experiments, 197-198, In: Rosbjerg et al. (eds): Groundwater Research, Balkema, Rotterdam, ISBN 90 5809 133 3.
- Health and Welfare Canada, 1992: Guidelines for Canadian Frinking Water Quality, Arsenic, August 1992.

- Hess, R.E., Blanchar, R.W., 1976: Arsenic stability in contaminated soils.- *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40, 847-852.
- Höhn, R., Isenbeck-Schröter, M., Niedan, V., Scholz, C., Tretner, A., Jann, S., Stadler, S., Kent, D.B., Davis, J.A., Jakobsen, R., 2001: Tracer test with arsenic (V) in an iron-reducing environment at the USGS Cape Cod Site (Mass., USA), In: Cidu R., (ed.): *Proc. Tenth International Symposium on Water Rock Interaction.*- Balkema, Rotterdam.
- Holleman, A.F., Wiberg, E., 1995: *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 100. Auflage.- de Gruyter, Berlin, 1451 S.
- Howard, A. G., 1997: (Boro)Hydride techniques in trace element speciation.- *J. Anal. At. Spectrom.*, 12, 267-272.
- Hsia, T.H., Lo, S.L., Lin, C.F., 1992: As(V) adsorption on amorphous iron oxide: Triple layer modelling.- *Chemosphere*, 25, 1825-1837.
- Huang, P.M., 1980: Adsorption processes in soil, 47-59, In: Hutzinger, O., (ed.): *Handbook of environmental chemistry.*- Springer-Verlag, Amsterdam.
- Hunslow, A.W., 1980: Groundwater geochemistry: Arsenic in landfills.- *Groundwater*, 18, 331-333, Oklahoma.
- Isenbeck, M., Schröter, J., Taylor, T., Fic, M., Pekdeger, A., Matthes, G., 1987: Adsorption/Desorption and solution/precipitation behaviour of Cadmium as influenced by chemical properties of Groundwater and aquifer material.- *Meyniana*, 39, 7-21, Kiel.
- Isenbeck-Schröter, M., 1995: Transportverhalten von Schwermetallkationen und Oxoanionen-Laborversuche in Säulen und ihre Modellierung.- *Berichte aus dem Fachbereich Geowissenschaften der Universitaer Bremen*, Nr. 67, 182 S.
- Isenbeck-Schröter, M., Fahimi, I., Haury, V., Kofod, M., 1999: Hydrogeologische Relevanz: Arsen im Grundwasser, 6, 43-54, In: Rosenberg, F., Röhling, H.G., (Hrsg): *Arsen in der Geosphäre.*- Schriftenreihe der DGG.
- Ji, R., Kappler, A., Brune, A., 2000: Transformation and mineralization of synthetic 14-C-labeled humic model compounds by soil-feeding termites.- *Soil Biol. Biochem.*, 32, 1281-1291.
- Joslyn, M.A., Branch, G.E.K., 1953: The Kinetics of Absorption of Oxygen by Catechol.- *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1779.
- Kinzelbach, W., 1987: *Numerische Methoden zur Modellierung des Transports von Schadstoffen im Grundwasser.*- Oldenbourg Verlag, München, Wien, 317 S.
- Kölling, M., 1986: Vergleich verschiedener Methoden zur Bestimmung des Redoxpotentials natürlicher Wässer.- *Meyniana*, 38, 1-19, Kiel.
- Kofod, M., Hader, A., Isenbeck-Schröter, M., 1997: Oberflächeneigenschaften eisenhydroxidreicher Bodenmaterialien, 467-473, In: Kreysa, G., Wiesner, J., (Hrsg.): *Möglichkeiten und Grenzen der Reinigung kontaminierter Grundwässer.*- Resümee und Beiträge des 12. DECHMA-Fachgespräches Umweltschutz, 8.-10.10.96, Leipzig.
- Kofod, M., 2000: Variance of the Redox Potential Value in Two Anoxic Groundwater Systems, In: Schüring, J. et al., (Hrsg): *Redox - Fundamentals, Processes and Applications.*- Springer, Berlin.
- Kofod, M., Haury, V., Janardhana Raju, N., Isenbeck-Schröter, M., (eingereicht): Oxoanion Transport in Aquifers Containing Iron Hydroxide- Modelling of Column Experiments with Phreeqc2- zur Veröffentlichung eingereicht, In: Schulz, H.D., Teutsch, G., (Eds): *Geochemical Processes - Concepts for Modelling Reactive Transport in Soils and Groundwater*, Wiley, New York.
- LaKind, S., Stone, A.T., 1989: Reductive dissolution of goethite by phenolic reductants.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 961-971.
- Le, C.X., Yalcin, S., Ma, M., 2000: Speciation of Submicrogram per Liter Levels of Arsenic in Water: On-Site Species Separation Integrated with Sample Collection.- *Environ. Sci. Technol.*, 34, 2342-2347.
- Lemmo, N.V., Faust, S.D., Belton, T., Tucker, R., 1983: Assessment of chemical and biological significance of arsenical compounds in a heavily contaminated water-shed. Part 1. The fate and speciation of arsenical compounds in aquatic environments- A literature review.- *J. Environ. Sci. Health A*, 18, 335-387.

- Livesey, N.T., Huang, P.M., 1981: Adsorption of arsenate by soils and its relation to selected chemical properties and anions.- *Soil Sci.*, 131, 88-94.
- Lovley, D.R., 1991: Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction. *Microbiol. Rev.*, 55, 259-287.
- Lovley, D.R., Coates, J.D., Blunt-Harris, E.L., Phillips, E.J.P., Woodward, J.C., 1996: Humic substances as electron acceptors for microbial respiration.- *Nature*, 382, 445-448.
- Lovley, D.R., Fraga, J.L., Blunt-Harris, E.L., Hayes, L.A., Phillips, E.J.P., Coates, J.D., 1998: Humic Substances as a Mediator for Microbially Catalyzed Metal Reduction.- *Acta hydrochim. Hydrobiol.*, 26, 152-157.
- Manning, B.A., Goldberg, S., 1996: Modeling competitive adsorption of arsenate with phosphate and molybdate on oxide minerals.- *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 60, 121-131.
- Manning, B.A., Goldberg, S., 1997: Adsorption and Stability of Arsenic(III) at the Clay Mineral-Water Interface.- *Environ. Sci. Technol.*, 7, 2005-2011.
- Mariner, P.E., Hozmer, F.J., Jackson, R.E., Meinardus, H.W., 1996: Effects of High pH on Arsenic Mobility in a Shallow Sandy Aquifer and on Aquifer Permeability along the Adjacent Shoreline, Commencement Bay Superfund Site, Tacoma, Washington.- *Environ. Sci. Technol.*, 5, 1645-1651.
- Masscheleyn, P.H., Delaune, R.D., Patrick, Jr. W.H., 1991: Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil.- *Environ. Sci. Technol.*, 25, 1414-1418.
- Matschullat, J., 1999: Arsen in der Geosphäre, 6, 1-18, In: Rosenberg, F., Röhling, H.G., (Hrsg): *Arsen in der Geosphäre*.- Schriftenreihe der DGG.
- Mentasi, E., Pelizzetti, E., 1976: Kinetics and mechanism of oxidation of catechols and quinols by tris(2, 2'-bipyridal)- and tris(4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridal)-iron(III) in aqueous acidic perchloric media.- *Trans. Met. Chem.*, 1, 281-284.
- Nickson R., McArthur J., Burgess W., Ahmed K. M., Ravenscroft P., Rahman M., 1998: Arsenic poisoning of Bangladesh groundwater, *Nature*.v. 395, p. 338.
- Nordstrom, D.K., Plummer, L.N., Langmuir, Donald, Busenberg, Eurybiades, May, H.M., Jones, B.F., Parkhurst, D.L., 1990: Revised chemical equilibrium data for major water-mineral reactions and their limitations, 416, 31, 398-413, In: Melchior, D., (ed.): *Chemical modeling in aqueous systems II*.- Amer. Soc. Sympos Ser., Washington D.C.
- NRCC (National Research Council of Canada), 1978: Effects of Arsenic in the Canadian Environment.- NRCC n. 15391, Ottawa, Canada.
- Oscarson, D.W., Huang, P.M., Hammer, U.T., 1983: Oxidation and sorption of arsenite by manganese dioxide as influenced by surface coatings of iron and aluminium oxides and calcium carbonate.- *Wat. Air Soil Poll.*, 20, 233-244.
- Pacyna, J.M., 1987: Atmospheric emissions of arsenic, cadmium, lead and mercury from high temperature processes in power generation and industry, In: Huchison, T.C., Meema, K.M., 31, 69-87, (eds): *Lead, mercury, cadmium and arsenic in the environment*, Scope.- Wiley, New York.
- Parfitt, R.L., 1978: Anion adsorption by soils and soil materials.- *Adv. Agron.*, 30, 1-15.
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 1999: User's guide to PHREEQC (Version 2)- A computer program for speciation, reaction-path, 1D-transport, and inverse geochemical calculations.- U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report, 99-4259. <http://www.geo.vu.nl/users-/posv/phreeqc.html>
- Parson, J.W., Tinsley, J., 1975: In: Gieseking, J.E., (ed.): *Soil Components, Volume 1, Organic Compounds*.- Springer-Verlag.
- Peine, A., 1998: Saure Restseen des Braunkohletagebaus- Charakterisierung und Quantifizierung biogeochemischer Prozesse und Abschätzung ihrer Bedeutung für die seeinterne Neutralisierung.- Dissertationsschrift, Bayreuther Inst. Für terr. Ökosystemforschung (Hrsg), Band 62.
- Pierce, M.L., Moore, C.B., 1982: Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide.- *Water Resource*, 16, 1247-1253.
- Piver, W.T., 1983: Mobilization of arsenic by natural and industrial processes, 1-50, In: Fowler, B.A., (ed.): *Biological and environmental effects of arsenic*, Elsevier Verlag, Amsterdam.

- Postma, D., Jakobsen, R., 1996: Redox zonation: Equilibrium constraints on the Fe(III)/SO₄-reduction interface.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 60, 17, 3169-3175.
- Pracht, J., 2001: Abiotische frühdiagenetische Redoxprozesse mit Eisen.- Dissertationsschrift, Institut für Umwelt-Geochemie, Universität Heidelberg, 110 S.
- Pracht, J., Boenigk, J., Isenbeck-Schröter, M., Keppler, F., Schöler, H.F., (in print): Abiotic Fe(III) induced mineralization of phenolic substances.- *Chemosphere*, accepted.
- Reimann, C., Caritat, P. de, 1998: Chemical elements in the environment.- Springer, Berlin. 398 S.
- Rochette, E.A., Bostick, B.C., Le, G., Fendorf, S., 2000: Kinetics of Arsenate Reduction by Dissolved Sulfide.- *Environ. Sci. Technol.*, 34, 4714-4720.
- Roy, G.L., Laferriere, A.L., Edwards, J.O., 1956: A Comparative Study of Polyol Complexes of Arsenite, Borate, and Tellurate Ions.- *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 4, 106-114, London.
- Roy, W.R., Hassett, J.J., Griffin, R.A., 1986: Competitive interactions of phosphate and molybdate on arsenate adsorption.- *Soil Sci.*, 142, 203-210.
- Rüde, T.R., 1996: Beiträge zur Geochemie des Arsens.- *Karlsruher Geochem. H.*, 10, 1-206, Karlsruhe.
- Santschi, P., Höher, P., Benoit, G., Buchholtzen-Brink, M., 1990: Chemical processes at the sediment-water interface.- *Marine Chemistry*, 30, 269-315.
- Savory, J., Willis, M.R., 1984: Arsen, 319-334, In: Merian, E. (ed.), *Metalle in der Umwelt*, VCH-Verlag, Weinheim.
- Schröter, J., 1983: Der Einfluss von Textur- und Struktureigenschaften poröser Medien auf Dispersivität, Dissertationsschrift, Universität Kiel, 152 S.
- Schwertmann, U., Cornell, R.M., 2000: *Iron Oxides in the Laboratory*.- Wiley-VCH, Weinheim, 188 S.
- Scott, M.J., Morgan, J.J., 1995: *J. Environ. Sci. Technol.*, 29, 1898-1905.
- Serjeant, E.P., Dempsey, B., 1979: Ionization Constants of Organic Acids in Aqueous Solution.- IUPAC Chemical Data Series, 23, 989 p., Pergamon Press.
- Seyler, P., Martin, J.M., 1989: Biogeochemical processes affecting arsenic species distribution in a permanently stratified lake.- *Environ. Sci. Technol.*, 23, 1258-1263.
- Sheppard, B.S., Caruso, J.A., Heitkemper, D.T., 1992: Arsenic speciation by ion chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometric detection.- *Anal.*, 117, 971-975.
- Smith, A.H., Goycolea, M., Haque, R., Biggs, M.L., 1998: Marked Increase in Bladder and Lung Cancer Mortality in a Region of Northern Chile Due to Arsenic in Drinking Water.- *Amer. J. of Epidem.*, 147, 7, 660-669.
- Stadler, S., Jann, S., Höhn, R., Isenbeck-Schröter, M., Niedan, V., Scholz, C., Tretner, A., 2001: Tracer test with As(III) in the oxic and suboxic groundwater zones at the USGS Cape Cod site, (Mass., USA), In: R. Cidu (ed.): *Proc. Tenth International Symposium on Water Rock Interaction*.- Balkema, Rotterdam.
- Stevenson, F.J., 1982: *Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reactions*.- Wiley, New York, 496 S.
- Stevenson, F.J., 1994: *Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reactions*, 2nd ed.- Wiley, New York, 496 S.
- Stryer, L., 1981: *Biochemistry*.- Freeman, New York.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1996: *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, 3rd ed.- Wiley, New York, 1022 p.
- Stumm, W., Sulzberger, B., 1992: The Cycling of Iron in Natural Environments: Considerations Based on Laboratory Studies of Heterogeneous Redox Processes.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 3233-3257.
- Szpunar-Lobinska, J., Witte, C., Lobinski, R., Adams, F.C., 1995: Separation techniques in speciation analysis for organometallic species.- *Fresenius J. Anal. Chem.*, 351, 351-377.
- Trüb, L.F., 1996: *Die chemischen Elemente- ein Streifzug durch das Periodensystem*.- Hirzel, Stuttgart, 300-305.
- Tretner, A., Kofod, M., Scholz, C., Isenbeck-Schröter, M., 2001: Einflüsse des geochemischen Milieus und der Eintragsform auf die Verteilung der anorganischen

- Redoxspezies des Arsens im Grundwasser.- Grundwasser-Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie, 1, 3-7.
- US EPA (United States Environmental Protection Agency), 2000: National Primary Drinking Water Regulations; Arsenic and Clarifications to Compliance and New Source Contaminants Monitoring.- 40 CFR Parts 141, 142, RIN 2040-AB75 (<http://www.epa.gov/safewater/arsenic.html>).
- Vallee, B.L., Ulmer, D.D., Wacker, W.E.C., 1960: Arsenic Toxicology and Biochemistry.- AMA Arch. Ind. Med., 21, 56-75.
- Waksman, S.A., 1932: Humus.- Baillière, Tindall and Cox, London, Baltimore, 494 S.
- Waychunas, G.A., Rea, B.A., Fuller, C.C., Davis, J.A., 1993: Surface chemistry of ferrihydrite: Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate.- Geochim. Cosmochim. Acta, 57, 2251-2269.
- Weinland, R.F., Heinzler, J., 1919: Über Arsensäure-brenzcatechin-Verbindungen.- Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 52 B, 1316-1329.
- Welz, B., Melcher, M., 1983: Investigation on atomisation mechanisms of volatile hydride-forming elements in a heated quartz cell. Part 1.-Gas-phase and surface effects, decomposition and atomisation of arsenic.- Analyst, 108, 213-224, London.
- WHO (World Health Organization), 1981: Environmental Health Criteria 18 Arsenic, United Nations Environment Programme, International Labour Organisation, and the World Health Organization.
- Winship, K.A., 1984: Toxicity of Inorganic Arsenic Salts.- Adverse Drug Reactions and Acute Poisoning Reviews, 3, 129-160.
- Winter, M., 1998: Web elements, <http://www.shef.ac.uk/chemistry/web-elements>; Univ. of Sheffield.
- Woolson, E.A., 1983: Emissions, cycling and effects of arsenic in soil ecosystems, 51-139, In: Fowler, B.A., (Hrsg.): Biological and environmental effects of arsenic, Elsevier Verlag, Amsterdam.
- Yan, X.P., Kerrich, R., Hendry, M.J., 2000: Distribution of arsenic(III), arsenic(V) and total arsenic in porewaters from a thick till and clay-rich aquitard sequence, Saskatchewan, Canada.- Geochim. Cosmochim. Acta, 15, 2637-2648.
- Yost, E.C., Anderson, M.A., 1984: Absence of phenol adsorption on goethite.- Environ. Sci. Technol., 18, 101-106.

Unveröffentlichte Unterlagen

- Ebert, Markus (1997): Der Einfluss des Redoxmilieus auf die Mobilität von Chrom im Durchströmten Aquifer (Dissertation).- Berichte aus dem Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen, Nr. 101, 135 S.
- Fahimi, Isabelle (1999): Bestimmung von Arsenspezies in Grundwasserproben mit HPLC-HG-AAS.- Diplomarbeit im Fachbereich Geowissenschaften der Universität Heidelberg, 58 S.
- Höhn, Rouven (2001): Tracertest mit Arsen(V) zum Transport- und Reaktionsverhalten in der Eisenreduktionszone des Cape Cod Aquifers, Massachusetts, USA.- Diplomarbeit im Fachbereich Geowissenschaften der Universität Heidelberg, (in Vorbereitung)
- Jann, Steffen (2001): Tracertest zum Reaktions- und Transportverhalten von Arsen im oxidischen Bereich des Cape Cod Aquifers, Massachusetts, USA.- Diplomarbeit im Fachbereich Geowissenschaften der Universität Heidelberg, 51 S.
- Reitz, Frank (1992): Transport- und Sorptionsverhalten von As(III) und As(V) in verschiedenen Sanden.- Diplomarbeit Teil 2 im Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen, 53 S.
- Schubert, Jan (1993): Transportverhalten von Arsen(V) in Grundwasserleitersanden unter Berücksichtigung der Sorptionskinetik.- Diplomarbeit Teil 2 im Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen, 62 S.
- Stadler, Susanne (2001): Transport- und Reaktionsverhalten von Arsen(III) im suboxidischen Milieu eines kontaminierten Sand- und Kiesaquifers auf Cape Cod, Massachusetts,

- USA.- Diplomarbeit im Fachbereich Geowissenschaften der Universität Heidelberg, 74 S.
- Tretner, Andreas (1999): Arsenspezifizierung im Grundwasser. - Verteilung der anorganischen Arsenspezies As (III) und As(V) in Abhängigkeit des Redoxmilieus im Grundwasser.- Diplomarbeit im Fachbereich Geowissenschaften der Universität Heidelberg, 65 S.
- Wunsch, Stefan (1996): Säulenversuche zur Untersuchung oberflächenaktiver Prozesse beim Transport von Arsen im oxidischen und sulfidischen Grundwassermilieu.- Diplomarbeit Teil 2 im Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen, 55 S.

Internet-Adressen

<http://www.ar.wroc.pl/~weber/humic.htm#start>
<http://www.geo.vu.nl/users-/posv/phreeqc.html>

Anhang

- 1 Zu optimierende Faktoren beim Aufbau einer HPLC-HG-AAS u. F-HG-AAS (Kapitel 3)
- 2 Daten der Konservierungsversuche (Kapitel 4)
- 2 Daten der Tracerversuche (Kapitel 4)
- 3 Daten der Batchexperimente (Kapitel 5)
- Daten des Säulenversuches in Säule 1 zur Induzierung einer Eisenreduktion durch Catecholeingabe (Kapitel 6)
- 4 Daten der Fließwegsbeprobungen
- 4 Daten der Säulenauslaufproben
- 5 PHREEQC-Eingabedateien für die Modellierung des Säulenversuches aus Kapitel 6
- Daten des Arsentransportversuches im Eisenreduktionsmilieu in Säule 1 (Kapitel 7):
- 6 Daten der Fließwegsbeprobungen
- 6 Daten der Adsorptionsphase
- 6 Daten der Desorptionsphase
- 5 PHREEQC-Eingabedateien für die Modellierung des Säulenversuches aus Kapitel 7
- Daten des Transportversuches zur Arsenat-Desorption durch Catecholeingabe (Kapitel 8):
- 7 Daten der oxischen Adsorptions- u. Desorptionsphase
- 7 Daten der Reduktionsphase
- 5 PHREEQC-Eingabedateien für die Modellierung des Säulenversuches aus Kapitel 8

Anhang 1: Optimierung einer HPLC-HG-AAS/F-HG-AAS

Zu optimierende Faktoren bei der Entwicklung einer HPLC-HG-AAS/ F-HG-AAS

Bei der Entwicklung und Optimierung der Methoden für die HPLC-HG-AAS und der F-HG-AAS haben sich Erfahrungen ergeben, die hier kurz dokumentiert werden sollen:

Gas-Flüssigkeitsseparator

Das flüchtige Arsenhydrid muss effektiv aus dem Flüssigkeitsgemisch im Gas-Flüssigkeitsseparator ausgeblasen werden. Reste im Flüssigkeitsgemisch führen zu Tailings im Peak des Chromatogramms und zu Empfindlichkeitsverlusten bei der Messung. Eine Ausgasung des Flüssigkeitsgemisches kann bei manchen Methoden schon in der Reaktionsschleife, vor dem Gas-Flüssigkeitsseparator, stattfinden (z.B. Prinzip bei der FIAS 200 von Perkin Elmer).

Der Gasraum über der Flüssigkeit im Gas-Flüssigkeitsseparator und bis zur Glasküvette sollte möglichst gering sein um Verbreiterungen der Peaks durch unnötiges Totvolumen zu vermeiden. Verwirbelungen im Gasraum des Gas-Flüssigkeitsseparators ergeben Tailing im Peak oder Mehrfachpeaks. Das Volumen des Gasraumes im Gas-Flüssigkeitsseparator sollte nicht zu gering sein, da Flüssigkeitstropfen sonst in die Küvette gelangen oder die Flüssigkeit überlaufen kann.

Ein guter, konstanter und ausreichender Abtransport des Abfalls ist nötig um ein Überlaufen des Gas-Flüssigkeitsseparators zu verhindern.

Verschiedene Gas-Flüssigkeitsseparatoren weisen verschiedene Charakteristika, Defizite und Vorteile auf. Ein Gas-Flüssigkeitsseparator kann nur dann optimal für die Messungen sein, wenn das gesamte System auf den Gas-Flüssigkeitsseparator eingestellt wird.

Verbindungsschläuche, T-Stücke, Reaktionsschleife

Alle Verbindungsschläuche, T-Stücke sowie die Reaktionsschleife bestehen aus Teflon, welches ein nichtreaktives Material darstellt. Natriumborhydrid (starkes Reduktionsmittel) und starke Salzsäure Konzentrationen würden andere Materialien angreifen.

Kleine Durchmesser und kurze Verbindungsschläuche bzw. Reaktionsschleife ergeben ein geringes Totvolumen um eine unnötige Verbreiterung oder Tailing der Peaks im Chromatogramm zu vermeiden. Zu kleine Durchmesser der Schläuche erhöhen den Druck des Flüssigkeitsstroms im System und fördern Leckbildungen im System, ein Aufschäumen der Flüssigkeiten, und können ggf. zur Verdrängung des Gasstroms führen. Um eine gute Durchmischung der Flüssigkeiten und eine vollständige Reaktion und Reduktion zu Arsin zu ermöglichen, muss die Länge der Reaktionsschleife für das System optimiert werden (Länge bis 1m).

Pumpraten, Gasstrom

Die Pumpraten und die Geschwindigkeit des Argongasstrom müssen für jedes System neu optimiert werden. Zu hoher Gasstrom verringert die Empfindlichkeit der Messung, und verursacht bei manchen Gas-Flüssigkeitsseparatoren ein Überlaufen der Flüssigkeit oder einen tröpfchenförmigen Eintrag von Flüssigkeit in die Glasküvette. Zu geringer Gasstrom führt zu einem nicht effektiven Ausblasen des Arsins in die Küvette und verursacht Tailings oder Doppelpeaks im Chromatogramm. Die Pumprate beeinflusst die Chromatogrammlänge (die Zeit, die für eine Messung benötigt wird) und andererseits auch die Trennung der verschiedenen Peaks im Chromatogramm. Je schneller die Pumprate, umso dichter rücken die Peaks zusammen, bis sie nicht mehr zu unterscheiden sind.

Säule, Mobile Phase

Es gibt Chromatographie-Säulen, die über Anion- oder Kation-Austausch die verschiedenen Arsenspezies retardieren können. Von der Wahl der Säule hängt die Zusammensetzung und der pH-Wert der mobilen Phase ab. Der pH-Wert, den eine Probe zur Messung mit einer analytischen Methode haben muss, entscheidet auch über die Probenkonservierung und -behandlung. Bei einer mobilen Phase mit pH 9, die mit einer Anionen Austauschsäule Nucleosil SB 5 µm verwendet wird können in einer Probe mit hohen Eisengehalten ggf. Eisenhydroxide ausfallen, die sich evtl. in der Säule festsetzen.

AAS-Gerät

Die richtige Justierung des Gerätes, die Optimierung der Position der Glasküvette im Strahlengang, die Optimierung des Strahlengangs der HK-Lampe und der Deuterium-Lampe und die Einstellung des optimalen Lampenstroms kann die Empfindlichkeit der Messung erheblich erhöhen. Eine EDL Lampe bzw. Ultra Lampe (Varian) kann die Empfindlichkeit des Systems für Arsenmessungen deutlich steigern.

Für die Auswertung der Messungen ist eine Chromatographie Software nötig, oder Integration der Peaks per Hand erforderlich. Die Integration der Peaks mit einem extern angeschlossenen Integrator war bei dem verwendeten Varian Gerät dieses Typs nicht möglich, da kein Analogsignal am Gerät direkt abgreifbar war.

Daher wurde die vorhandene Einzelpeakauswertungs Software so umgestaltet, dass bei den Messungen mit der HPLC-HG-AAS in 20-Replikate-Einheiten gemessen wurde. Die Dauer der Zeitintervalle zwischen den einzelnen Replikaten (bei uns meist 25, 5 und 0,25 Sekunden) konnte am Gerät eingestellt werden. Je kürzer die Intervalle waren, über die gemessen wurde, desto besser war die zeitliche Auflösung. Bei 0,25 Sekundenintervalle wurden deutlich getrennte Peaks erhalten, aber das Hintergrundrauschen wurde hier bemerkbar, und die dadurch entstehenden Schwankungen der Extinktion waren beträchtlich. Für die Quantifizierung des Signals wurde das ermittelte Extinktionssignal vom AAS-Gerät über die Peakfläche gemessen.

Heizsystem

Die optimale Heiztemperatur liegt bei 900 °C. Bei dieser Temperatur findet eine optimale Atomisierung der Arsinmoleküle an der Quarzküvettenoberfläche statt. Eine möglichst konstante Temperatur der Küvette während der Messungen ist wegen der Vergleichbarkeit der Messwerte erforderlich. Eine möglichst gleichmäßige Temperaturverteilung in der Quarzküvette wirkt sich positiv auf die Reaktionen in der Küvette aus.

Quarzküvette

Es hat sich gezeigt, dass die Reinheit des Quarzglases der Küvette eine erhebliche Rolle für die Empfindlichkeit der Messungen spielt. Verunreinigungen durch Spurenmetallen (z.B. Kupfer), können die Reaktionen an der Oberfläche der Quarzküvette hemmen. Störung der Reaktionen an der Quarzoberfläche durch Beläge mit anderen Molekülen und Ionen beeinträchtigen die Messung. Die Form der Küvette zusammen mit dem Gasstrom beeinflussen die Aufenthaltsdauer der Moleküle in der Küvette und somit die Empfindlichkeit der Messung und Breite der Peaks.

Reagenzien, Standards

Für eine Optimierung der Meßmethode ist die Optimierung der Zusammensetzung der Reagenzien erforderlich. Zu hohe Natriumborhydrid Konzentrationen bewirken Turbulenzen, plötzliche Reaktionen und Schaumbildung und ergeben ein unruhiges Signal. Zu geringe an Natriumborhydrid Konzentrationen bewirken eine unvollständige Arsinbildung und damit Peak-Tailings oder Verunreinigungen im System. Eine hohe Salzsäurekonzentration wirkt positiv auf die Reduktionsreaktion des Arsens mit Natriumborhydrid. Eine zu hohe Salzsäurekonzentration kann die Säule beschädigen und Korrosion an Nicht-Teflon-Stellen im System bewirken.

Standards müssen täglich frisch hergestellt werden, da bei geringen Arsen Konzentrationen in kürzester Zeit Verluste durch Umwandlung (Oxidation) oder durch Anlagerung an die Gefäßwände festzustellen sind. Die Empfindlichkeit für As(V) steigt mit geringeren Salzsäurekonzentrationen (Rüde, 1996).

Anhang 2: Li-Tracertestproben, Konservierungsversuchsproben Kapitel 4

Tracertest mit LiBr (Kapitel 4)

Zeit (h)	Säule 1	Säule 2
	Konzentration	
	(mg/l) Li	(mg/l) Li
1	0,00	0,00
2	0,00	0,00
3	0,00	0,00
4	0,00	0,00
5	0,00	0,00
6	0,00	0,00
7	0,00	0,00
8	0,00	0,00
9	0,00	0,00
10	0,00	0,00
11	0,00	0,00
12	0,00	0,00
13	0,00	0,00
14	0,06	0,00
15	0,49	0,00
16	0,82	0,16
17	0,92	0,71
18	0,94	0,91
19	0,95	0,95
20	0,95	0,96
21	0,96	0,96
22	0,96	0,96
23	0,96	0,97
24	0,95	0,96
25	0,90	0,94
26	0,90	0,93
27	0,89	0,94
28	0,90	0,93
29	0,91	0,94
30	0,89	0,93
31	0,92	0,94
32	0,90	0,93
33	0,91	0,94
34	0,90	0,94
35	0,90	0,94
36	0,90	0,93
37	0,91	0,93
38	0,91	0,93
39	0,91	0,93
40	0,91	0,93

Konservierungsversuche zur Arsenpeziesbestimmung (Kapitel 4)

1 As(III), Kühlschrank, O2-Atmosphäre			
Zeit [h]	As(III)	As(V)	
1	100,8	0,0	
17	96,3	0,0	
30	87,0	15,0	
102	89,7	4,9	
150	94,3	0,0	
318	93,7	0,0	
654	87,4	12,2	

2 As(III), Fe(II), Catechol, O2-Atmosphäre				6 As(III), Fe(II), Catechol, Eisfach, O2-Atmosphäre			
Zeit [h]	As(III)	As(V)	Fe(II)	Zeit [h]	As(III)	As(V)	Fe(II)
1	101,2	0,0	0,4	1	97,6	0,0	0,4
17	98,4	0,0	0,4	17	92,2	0,0	0,4
30	95,2	3,8	0,4	30	88,0	11,4	0,4
102	94,8	0,0	0,4	102	90,7	0,0	0,4
150	96,2	0,0	0,4	150	91,0	0,0	0,4
318	106,0	0,0	0,4	318	97,9	0,0	0,4
654	88,7	11,3	0,4	654	82,6	14,0	0,4

3 As(III), Fe(II), Kühlschrank, O2-Atmosphäre				7 As(III), Fe(II), Eisfach, O2-Atmosphäre			
Zeit [h]	As(III)	As(V)	Fe(II)	Zeit [h]	As(III)	As(V)	Fe(II)
1	93,1	0,0	0,3	1	79,9	10,0	0,2
17	90,1	3,7	0,3	17	51,8	24,7	0,1
30	82,4	16,8	0,4	30	44,2	42,2	0,1
102	88,3	12,0	0,3	102	50,3	28,9	0,1
150	87,7	0,0	0,4	150	49,8	11,9	0,1
318	92,3	0,0	0,3	318	55,4	0,0	0,1
654	77,1	25,6	0,3	654	42,3	22,8	0,1

4 As(III), Fe(II), Catechol, Kühlschrank, Ar-Atmosphäre				8 As(III), Fe(II), Catechol, Eisfach, Ar-Atmosphäre			
Zeit [h]	As(III)	As(V)	Fe(II)	Zeit [h]	As(III)	As(V)	Fe(II)
1	103,0	0,0	0,4	1	102,7	0,0	0,4
17	98,4	0,0	0,5	17	93,2	0,0	0,4
30	94,4	2,0	0,4	30	88,2	10,4	0,4
102	95,0	0,0	0,4	102	92,6	2,8	0,4
150	93,1	0,0	x	150	88,0	1,1	0,4
318	98,0	0,0	0,4	318	99,7	0,0	0,4
654	89,7	13,2	0,4	654	83,4	17,1	0,4

5 As(III), Fe(II), Kühlschrank, Ar-Atmosphäre				9 As(III), Fe(II), Eisfach, Ar-Atmosphäre			
Zeit [h]	As(III)	As(V)	Fe(II)	Zeit [h]	As(III)	As(V)	Fe(II)
1	91,1	8,9	0,3	1	93,2	0,0	0,2
17	83,2	4,7	0,3	17	66,2	17,6	0,2
30	80,8	0,4	0,3	30	64,9	30,5	0,2
102	82,3	2,3	0,3	102	62,0	29,3	0,2
150	81,6	11,9	0,3	150	56,3	15,5	0,2
318	72,7	15,9	0,2	318	60,4	0,0	0,1
654	76,1	25,1	0,2	654	55,6	36,3	0,1

Anhang 3: Batchversuchsproben Kapitel 5

Konz.			(mV)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(mg/l)	(mg/l)
Versuch 1	h	pH	Eh	Fe(II)	Fe(III)	Fe(tot)	As(III)	As(V)	IC	TOC
Versuchs-	1	4,86	185	0,07	0,00	0,01	6,8	295,2	0,18	274,6
wasser	48	4,88	203	0,17	0,00	0,09	6,7	283,3	0,17	265,7
Catechol	96	4,97	192	0,11	0,00	0,07	176,0	166,0	0,17	260,5
As (V)	144	5,10	205	0,07	0,00	0,02	270,0	26,2	0,30	261,5
	240	4,72	229	0,10	0,00	0,01	307,0	0,0	0,41	263,0
	288	4,76	215	0,07	0,00	0,02	305,0	0,0	0,26	259,5
	336	4,80	217	0,07	0,00	0,03	319,0	0,0	0,28	258,2
	408	4,84	194	0,07	0,00	0,00			0,26	267,4
Versuch 2	h	pH	Eh	Fe(II)	Fe(III)	Fe(tot)	As(III)	As(V)	IC	TOC
Versuchs-	1	5,01	220	0,05	0,00	0,00	7,9	340,1	0,20	
wasser	48	4,01	331	0,08	0,00	0,04	10,4	5,6	0,20	1,8
As (V)	96	4,59	262	0,05	0,00	0,03	5,7	0,3	0,20	1,9
Goethit	144	4,00	284	0,02	0,09	0,11	1,4	1,4	0,30	2,3
Quarzsand	240	4,79	300	0,04	0,00	0,02	0,3	0,4	0,13	1,4
	288	4,09	328	0,03	0,00	0,02	0,0	2,6	0,22	1,4
	336	4,79	293	0,02	0,00	0,01	0,0	2,9	0,29	1,1
	408	3,91	214	0,03	0,03	0,06			0,35	1,0
Versuch 3	h	pH	Eh	Fe(II)	Fe(III)	Fe(tot)	As(III)	As(V)	IC	TOC
Versuchs-	1	8,21	100	0,05	0,00	0,00	301,0	8,0	0,30	
wasser	48	5,79	240	0,06	0,00	0,02	45,7	0,0	0,20	
As (III)	96	4,89	232	0,05	0,00	0,00	18,3	1,7	0,20	
Goethit	144	4,54	269	0,01	0,00	0,01	15,6	1,2	0,30	
Quarzsand	240	5,13	214	0,04	0,00	0,00	0,5	0,2	0,17	
	288	4,29	303	0,02	0,00	0,00	0,0	1,2	0,28	
	336	5,70	236	0,03	0,00	0,00	0,1	1,8	0,30	
	408	4,45	251	0,03	0,00	0,01			0,25	
Versuch 4	h	pH	Eh	Fe(II)	Fe(III)	Fe(tot)	As(III)	As(V)	IC	TOC
Versuchs-	1	5,35	177	0,07	0,00	0,00			0,18	265,6
wasser	48	4,45	198	0,39	0,00	0,34			0,15	265,6
Catechol	96	4,64	200	0,45	0,00	0,39			0,32	261,2
Goethit	144	4,23	235	0,45	0,00	0,28			0,54	255,4
Quarzsand	240	4,32	236	0,28	0,15	0,43			0,44	247,0
	288	4,46	224	0,31	0,00	0,20			0,41	250,6
	336	4,70	215	0,46	0,04	0,50			1,01	235,1
	408	4,10	253	0,29	0,27	0,56			1,60	234,0
Versuch 5	h	pH	Eh	Fe(II)	Fe(III)	Fe(tot)	As(III)	As(V)	IC	TOC
Versuchs-	1	5,11	190	0,06	0,00	0,01	7,3	302,7	0,30	268,6
wasser	48	4,13	240	0,37	0,00	0,24	0,6	3,7	0,20	263,1
Catechol	96	4,54	211	0,47	0,00	0,38	3,3	9,9	0,40	259,2
As (V)	144	3,91	247	0,50	0,00	0,29	17,5	1,8	0,39	238,2
Goethit	240	4,25	225	0,37	0,00	0,30	39,7	0,0	0,73	249,7
Quarzsand	288	3,42	320	0,34	0,00	0,33	50,5	0,0	0,28	242,3
	336	4,49	223	0,35	0,16	0,51	54,0	1,2	1,62	233,1
	408	3,97	258	0,39	0,75	1,14			1,68	230,1
Versuch 6	h	pH	Eh	Fe(II)	Fe(III)	Fe(tot)	As(III)	As(V)	IC	TOC
Versuchs-	1	6,55	87	0,08	0,00	0,00	276,0	36,0	0,28	267,4
wasser	48	4,73	190	0,20	0,00	0,15	137,6	0,0	0,18	271,0
Catechol	96	4,70	215	0,50	0,00	0,27	121,0	0,0	0,35	256,5
As (III)	144	4,45	227	0,66	0,00	0,16	27,8	22,0	0,27	252,2
Goethit	240	5,03	208	0,36	0,00	0,16	28,1	0,0	0,65	248,2
Quarzsand	288	4,36	242	0,34	0,00	0,27	141,0	0,0	0,35	236,8
	336	5,25	182	1,02	0,00	0,43	43,0	27,3	1,36	238,1
	408	4,88	194	1,29	0,00	0,62			1,73	234,3

Säulenvers. zur Induz. eines Eisenredukt.milieus durch Catecholeingabe (Kapitel 6)

Datum	(mV)		(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)
Hahn	Eh	pH	Fe2	NO3	NO2	Cl	SO4
18.05.99							
H1	390	6,45	0,25	17,7	2,7	19,6	41,2
H2	404	6,35	0,19	19,1	1,8	19,5	41,2
H3	347	6,25	0,30	19,0	1,7	21,4	40,5
H4	347	6,42	0,28	19,1	1,6	20,2	41,2
H5	380	6,23	0,27	17,5	1,5	19,0	39,3
H6	220		0,39	19,2	2,0	19,3	41,0
H7	356	5,54	0,17	18,9	1,5	18,7	42,9
H9	344	6,25		21,1	2,6	21,7	38,4
H10	376	5,50	0,17	14,2	1,9	14,6	33,3
20.05.99							
H1	330	6,65	0,20	16,2	1,9	17,6	44,4
H2	322	6,77	0,16	15,9	0,7	15,8	47,3
H3	357	7,03	0,17	16,2	0,8	17,0	47,4
H4	334	6,72	0,19	13,5	0,7	14,7	35,9
H5	327	6,81	0,19	10,6	0,9	12,1	47,5
H6	332	5,75	0,31	12,1	1,2	14,5	47,3
H7	258	6,88	0,24	26,9	1,2	25,9	47,5
H8	267	5,71	0,14	26,3	1,2	25,5	35,3
H9	284	6,08	0,18	20,6	0,2	25,6	49,8
H10	297	5,92	0,11	20,7	0,2	26,9	50,0
24.05.99							
H1	303	5,93	0,3	11,9	1,4	22,9	44,9
H2	303	6,05	0,2	13,3	0,6	21,6	46,2
H3	302	6,23	0,1	13,1	0,9	21,4	46,3
H4	309	6,13	0,3	13,3	0,6	21,2	46,3
H5	316	6,12	0,3	13,2	1,0	21,1	45,7
H6	308	7,04	0,3	13,9	1,0	21,2	46,1
H7	302	6,00	0,5	14,1	0,9	21,0	46,2
H8	324	6,32	0,3	14,5	0,6	21,0	46,2
H9	311	6,79	0,3	14,8	0,3	21,2	46,0
H10	321	6,54	0,2	15,0	0,5	21,0	46,2
31.05.99							
H1	288	6,51	0,32	5,3	5,1	20,1	41,7
H2	288	6,56	0,29	6,2	5,7	22,1	46,3
H3	293	6,69	0,33	5,6	3,1	20,5	44,7
H4	295	6,98	0,36	5,8	4,4	22,3	45,7
H5	289	7,30	0,37	4,7	4,2	18,4	37,1
H6	293	6,91	0,46	5,4	4,0	21,8	46,0
H7	296	7,52	0,50	8,0	5,7	22,2	43,4
H8	287	7,31	0,42	8,3	4,7	23,7	45,6
H9	307	7,43	0,58	0,1	0,4	34,4	53,3
H10	297	7,09	0,42	1,1	0,0	23,4	44,6

Anhang 4: Auslaufproben Kapitel 6

Säulenversuch zur Induzierung eines Eisenreduktionsmilieus durch Eingabe von Catechol (Kapitel 6)

Konz.			($\mu\text{mol/l}$)	(mmol/l)	(mmol/l)	(mmol/l)	(mmol/l)	(mmol/l)	(mmol/l)	(mmol/l)	
V/Vo	pe	pH	Fe(II)	TOC	IC	Catechol	NO3	NO2	SO4	Cl	
0	5,40	6,08	0,00	0,0			0,0	0,2	0,0	0,5	0,0
0,35	5,37	6,08	1,07	0,5	0,05		0,1	0,2	0,0	0,5	0,6
0,69	5,63	6,15	0,36	5,1				0,2	0,0	0,5	0,6
1,39	5,34	5,89	1,97	10,0				0,2	0,0	0,5	0,6
2,43	6,95	5,80	2,69	14,7				0,3	0,0	0,5	0,6
2,77	6,03	5,53	2,33	19,4	0,02		3,2	0,3	0,0	0,5	0,6
3,81	5,69	5,80	2,15	18,6				0,3	0,0	0,5	0,6
4,85	5,46	6,10	2,15	17,8				0,3	0,0	0,5	0,7
5,55	5,46	5,94	2,15	17,1				0,3	0,0	0,5	0,6
6,24	5,05	6,00	2,33	16,3	0,04		2,7	0,3	0,0	0,5	0,6
6,93	5,20	6,16	3,04	16,5				0,3	0,0	0,5	0,6
7,63	5,17	6,25	3,22	16,8				0,3	0,0	0,5	0,6
8,32	5,19	6,40	3,40	17,0				0,3	0,0	0,5	0,6
9,71	5,46	6,31	3,40	17,3				0,3	0,0	0,5	0,6
10,40	5,17	6,87	3,04	17,6	0,05		2,9	0,3	0,0	0,5	0,8
11,09	5,36	6,54	3,04	17,5				0,2	0,0	0,5	0,8
11,79	4,95	6,78	5,01	17,6				0,2	0,0	0,5	0,7
12,48	4,93	6,73	5,55	17,7				0,2	0,0	0,5	0,8
13,17	4,80	6,88	5,01	17,8				0,2	0,0	0,5	1,0
13,87	4,64	6,95	4,30	17,8	0,05		3,0	0,2	0,0	0,5	0,9
14,56	5,03	6,83	6,45	17,4				0,0	0,0	0,5	1,0
15,02	5,03	6,78	8,42	17,0				0,1	0,0	0,5	0,7
15,95	4,98	6,64	6,09	16,7				0,2	0,0	0,5	0,7
16,64	4,85	6,74	6,45	16,3	0,08		2,7	0,1	0,0	0,5	0,6
18,03	5,08	6,74	11,28	16,8				0,1	0,0	0,5	0,6
20,11	4,69	6,91	9,49	17,3	0,10		2,9	0,1	0,0	0,5	0,7

Anhang 5: PHREEQC-Eingabedateien

Inputfile der Phreeqc-Modellierung von Kapitel 6: ohne Veränderungen

```

SOLUTION_MASTER_SPECIES
Cat          H2CatO  0.00   108.00  108.00
Cat(0)       H2CatO  0.00   108.00  108.00
Cat(-2)      H2Cat   0.00   110.00  110.00
SOLUTION_SPECIES
H2CatO      = H2CatO
          log_k          0.00
          delta_h 0.00   kcal
H2CatO + 2H+ + 2e- = H2Cat + H2O
          log_k          23.649
          delta_h -134.00 kcal
H2Cat       = HCat-   +   H+
          log_k          -9.45
          delta_h 0      kcal
          -gamma 0      0.06
HCat-       = Cat-2   +   H+
          log_k          -13.1
          delta_h 0      kcal
          -gamma 0      0.06

#PHASES
#Fix H+
#H+ = H+
#log_k 0.0
#Phase I Säule ins Gleichgewicht mit
Versuchswasser
SOLUTION
temp      20
pH        5.4
pe        7.2
redox     pe
units     mMol/kgw
Na        0.920 charge
K         0.051
N(5)     0.403
Cl        0.632
Mg        0.152
S(6)     0.460
Ca        0.267
O(0)     0.260
C         0.046

SOLUTION
1-10
temp      20
pH        5.4
pe        7.2
redox     pe
units     mMol/kgw
Na        0.920 charge
K         0.051
N(5)     0.403
Cl        0.632
Mg        0.152
S(6)     0.460
Ca        0.267
O(0)     0.260
C         0.046

EQUILIBRIUM_PHASES
1-10
Ferrihydrite 0.0   0.027
#O2(g)       0.2
#CO2(g)     -3.5
#Fix H+     -6.2   HCl   10.0

SURFACE 1-10
-equilibrate with solution 1-10
Hfo_wOH Ferrihydrite equilibrium_phase
0.074 6500
SAVE SURFACE 1-10
TRANSPORT
-cells 10
-length 0.0448
-shifts 20
-flow_direction forward
-boundary_conditions flux flux
-diffc 0.0e-9
-dispersivity 0.0005
-correct_disp true
-punch_cells 1
-punch_frequency 10
-print 1
-print_frequency 10

USER_GRAPH
-headings Schritt Catech/Orthoch
Catechol IC NO3 NO2 SO4 Fe2 O2 pe pH
-axis_titles "PORE VOLUME" "MILLIMOLES
PER KILOGRAM WATER" "pe/pH"
-axis_scale x_axis
-axis_scale y_axis
-initial_solutions false
-plot_concentration_vs time
-start
10 GRAPH_X (step_no/10)-2
20 GRAPH_Y tot("Cat")*1000
mol("H2Cat")*1000 tot("C")*1000
tot("N(5)")*1000 tot("N(3)")*1000

```

```

tot("S(6)")*1000 TOT("Fe(2)")*1000
tot("O(0)")*1000 (-1*la("e-")) (-1*la("H+"))
-end
END
#Phase II Versuchswasser und Catechol durch die
Säule
SOLUTION
temp      20
pH        5.4
pe        7.2
redox     pe
units     mMol/kgw
Na        0.920 charge
K         0.051
N(5)     0.403
Cl        0.632
Mg        0.152
S(6)     0.460
Ca        0.267
O(0)     0.260
C         0.046
Cat(-2)  3.66

use surface 1-10
TRANSPORT
-cells 10
-length 0.0448
-shifts 200
-flow_direction forward
-boundary_conditions flux flux
-diffc 0.0e-9
-dispersivity 0.0005
-correct_disp false
-punch_cells 1
-punch_frequency 10
-print 1
-print_frequency 10

USER_GRAPH
-headings Schritt Catech/Orthoch
Catechol IC NO3 NO2 SO4 Fe2 O2 pe pH
-axis_titles "PORE VOLUME" "MILLIMOLES
PER KILOGRAM WATER" "pe/pH"
-axis_scale x_axis
-axis_scale y_axis
-initial_solutions true
-plot_concentration_vs time
-start
10 GRAPH_X step no/10
20 GRAPH_Y tot("Cat")*1000
mol("H2Cat")*1000 tot("C")*1000
tot("N(5)")*1000 tot("N(3)")*1000
tot("S(6)")*1000 TOT("Fe(2)")*1000
tot("O(0)")*1000 (-1*la("e-")) (-1*la("H+"))
-end
END

```

Inputfile der Phreeqc-Modellierung von Kapitel 6: fix pH 6.2 (mit NO3)

```

TITLE catechol transport durch eine hfo - säule
SOLUTION_MASTER_SPECIES
Cat          H2CatO  0.00   108.00  108.00
Cat(0)       H2CatO  0.00   108.00  108.00
Cat(-2)      H2Cat   0.00   110.00  110.00
SOLUTION_SPECIES
H2CatO      = H2CatO
          log_k          0.00
          delta_h 0.00   kcal
H2CatO + 2H+ + 2e- = H2Cat + H2O
          log_k          23.649
          delta_h -134.00 kcal
H2Cat       = HCat-   +   H+
          log_k          -9.45
          delta_h 0      kcal
          -gamma 0      0.06
HCat-       = Cat-2   +   H+
          log_k          -13.1
          delta_h 0      kcal
          -gamma 0      0.06

PHASES
Fix H+
H+ = H+
log_k 0.0
#Phase I Säule ins Gleichgewicht mit
Versuchswasser
SOLUTION
temp      20
pH        6.2
pe        7.2
redox     pe
units     mMol/kgw
Na        0.920 charge
K         0.051

```

Anhang 5: PHREEQC-Eingabedateien

```

N(5)      0.403
Cl        0.632
Mg        0.152
S(6)     0.460
Ca        0.267
O(0)     0.260
C         0.046
SOLUTION  1-10
temp     20
pH       5.4
pe       7.2
redox    pe
units    mMol/kgw
Na       0.920 charge
K        0.051
N(5)     0.403
Cl       0.632
Mg       0.152
S(6)    0.460
Ca       0.267
O(0)    0.260
C        0.046
EQUILIBRIUM PHASES  1-10
Ferrihydrite  0.0      0.027
#O2(g)        0.2
#CO2(g)      -3.5
Fix H+      -6.2      HCl      10.0
SURFACE 1-10
-equilibrate with solution 1-10
Hfo_wOH Ferrihydrite equilibrium_phase
0.074 6500
SAVE SURFACE 1-10
TRANSPORT
-cells      10
-length     0.0448
-shifts    20
-flow_direction forward
-boundary_conditions flux flux
-diffc     0.0e-9
-dispersivity 0.0005
-correct_disp true
-punch_cells 1
-punch_frequency 10
-print     1
-print_frequency 10
USER_GRAPH
-headings Schritt Catech/Orthoch
Catechol IC NO3 NO2 SO4 Fe2 O2 pe pH
-axis_titles "PORE VOLUME" "MILLIMOLES
PER KILOGRAM WATER" "pe/pH"
-axis_scale x_axis
-axis_scale y_axis
-initial_solutions false
-plot_concentration_vs time
-start
10 GRAPH_X (step_no/10)-2
20 GRAPH_Y tot("Cat")*1000
mol("H2Cat")*1000 tot("C")*1000
tot("N(5)")*1000 tot("N(3)")*1000
tot("S(6)")*1000 TOT("Fe(2)")*1000
tot("O(0)")*1000 (-1*la("e-")) (-1*la("H+"))
-end
END
#Phase II Versuchswasser und Catechol durch die
Säule
SOLUTION 0
temp     20
pH       5.4
pe       7.2
redox    pe
units    mMol/kgw
Na       0.920 charge
K        0.051
N(5)     0.403
Cl       0.632
Mg       0.152
S(6)    0.460
Ca       0.267
O(0)    0.260
C        0.046
Cat(-2) 3.66
use surface 1-10
TRANSPORT
-cells      10
-length     0.0448
-shifts    200
-flow_direction forward
-boundary_conditions flux flux
-diffc     0.0e-9
-dispersivity 0.0005
-correct_disp false
-punch_cells 1
-punch_frequency 10
-print     1
-print_frequency 10

```

```

USER_GRAPH
-headings Schritt Catech/Orthoch
Catechol IC NO3 NO2 SO4 Fe2 O2 pe pH
-axis_titles "PORE VOLUME" "MILLIMOLES
PER KILOGRAM WATER" "pe/pH"
-axis_scale x_axis
-axis_scale y_axis
-initial_solutions true
-plot_concentration_vs time
-start
10 GRAPH_X step_no/10
20 GRAPH_Y tot("Cat")*1000
mol("H2Cat")*1000 tot("C")*1000
tot("N(5)")*1000 tot("N(3)")*1000
tot("S(6)")*1000 TOT("Fe(2)")*1000
tot("O(0)")*1000 (-1*la("e-")) (-1*la("H+"))
-end
END

```

Inputfile der Phreeqc-Modellierung von Kapitel 6: fix pH 5.6 (ohne NO3)

```

SOLUTION_MASTER_SPECIES
Cat      H2CatO 0.00      108.00 108.00
Cat(0)   H2CatO 0.00      108.00 108.00
Cat(-2)  H2Cat  0.00      110.00 110.00
SOLUTION_SPECIES
H2CatO   = H2CatO
log_k    0.00
delta_h  0.00      kcal
H2CatO + 2H+ + 2e- = H2Cat + H2O
log_k    23.649
delta_h  -134.00 kcal
H2Cat    = HCat- + H+
log_k    -9.45
delta_h  0          kcal
HCat-    = Cat-2 + H+
log_k    -13.1
delta_h  0          kcal
-gamma   0          0.06
PHASES
Fix H+
H+ = H+
log_k 0.0
#Phase I Säule ins Gleichgewicht mit
Versuchswasser
SOLUTION 0
temp     20
pH       5.6
pe       7.2
redox    pe
units    mMol/kgw
Na       0.920 charge
K        0.051
#N(5)    0.403
Cl       0.632
Mg       0.152
S(6)    0.460
Ca       0.267
O(0)    0.260
C        0.046
SOLUTION 1-10
temp     20
pH       5.6
pe       7.2
redox    pe
units    mMol/kgw
Na       0.920 charge
K        0.051
#N(5)    0.403
Cl       0.632
Mg       0.152
S(6)    0.460
Ca       0.267
O(0)    0.260
C        0.046
EQUILIBRIUM PHASES  1-10
Ferrihydrite  0.0      0.027
#O2(g)        0.2
#CO2(g)      -3.5
Fix H+      -5.6      HCl      10.0
SURFACE 1-10
-equilibrate with solution 1-10
Hfo_wOH Ferrihydrite equilibrium_phase
0.074 6500
SAVE SURFACE 1-10
TRANSPORT
-cells      10
-length     0.0448
-shifts    20
-flow_direction forward
-boundary_conditions flux flux

```

Anhang 5: PHREEQC-Eingabedateien

```

-diffc 0.0e-9
-dispersivity 0.0005
-correct_disp true
-punch_cells 1
-punch_frequency 10
-print 1
-print_frequency 10
USER_GRAPH
-headings Schritt Catech/Orthoch
Catechol IC NO3 NO2 SO4 Fe2 O2 pe pH
-axis_titles "PORE VOLUME" "MILLIMÖLES
PER KILOGRAM WATER" "pe/pH"
-axis_scale x_axis
-axis_scale y_axis
-initial_solutions false
-plot_concentration_vs time
-start
10 GRAPH_X (step_no/10)-2
20 GRAPH_Y tot("Cat")*1000
mol("H2Cat")*1000 tot("C")*1000
tot("N(5)")*1000 tot("N(3)")*1000
tot("S(6)")*1000 TOT("Fe(2)")*1000
tot("O(0)")*1000 (-1*la("e-")) (-1*la("H+"))
-end
END
#Phase II Versuchswasser und Catechol durch die
Säule
SOLUTION 0
temp 20
pH 5.6
pe 7.2
redox pe
units mMol/kgw
Na 0.920 charge
K 0.051
#N(5) 0.403
Cl 0.632
Mg 0.252
S(6) 0.460
Ca 0.267
O(0) 0.260
C 0.046
Cat(-2) 3.66
use surface 1-10
TRANSPORT
-cells 10
-length 0.0448
-shifts 200
-flow direction forward
-boundary_conditions flux flux
-diffc 0.0e-9
-dispersivity 0.0005
-correct_disp false
-punch_cells 1
-punch_frequency 10
-print 1
-print_frequency 10
USER_GRAPH
-headings Schritt Catech/Orthoch
Catechol IC NO3 NO2 SO4 Fe2 O2 pe pH
-axis_titles "PORE VOLUME" "MILLIMÖLES
PER KILOGRAM WATER" "pe/pH"
-axis_scale x_axis
-axis_scale y_axis
-initial_solutions true
-plot_concentration_vs time
-start
10 GRAPH_X step no/10
20 GRAPH_Y tot("Cat")*1000
mol("H2Cat")*1000 tot("C")*1000
tot("N(5)")*1000 tot("N(3)")*1000
tot("S(6)")*1000 TOT("Fe(2)")*1000
tot("O(0)")*1000 (-1*la("e-")) (-1*la("H+"))
-end
END

```

Inputfile der Phreeqc-Modellierung von Kapitel 6: fix pH 5.8 (ohne NO3)

```

TITLE catechol transport durch eine hfo - säule
SOLUTION_MASTER_SPECIES
Cat H2CatO 0.00 108.00 108.00
Cat(0) H2CatO 0.00 108.00 108.00
Cat(-2) H2Cat 0.00 110.00 110.00
SOLUTION_SPECIES
H2CatO = H2CatO
log_k 0.00
delta_h 0.00 kcal
H2CatO + 2H+ + 2e- = H2Cat + H2O
log_k 23.649
delta_h -134.00 kcal
H2Cat = HCat- + H+

```

```

log_k -9.45
delta_h 0 kcal
-gamma 0 0.06
HCat- = Cat-2 + H+
log_k -13.1
delta_h 0 kcal
-gamma 0 0.06
PHASES
Fix H+
H+ = H+
log_k 0.0
#Phase I Säule ins Gleichgewicht mit
Versuchswasser
SOLUTION 0
temp 20
pH 5.8
pe 7.2
redox pe
units mMol/kgw
Na 0.920 charge
K 0.051
#N(5) 0.403
Cl 0.632
Mg 0.152
S(6) 0.460
Ca 0.267
O(0) 0.260
C 0.046
SOLUTION 1-10
temp 20
pH 5.8
pe 7.2
redox pe
units mMol/kgw
Na 0.920 charge
K 0.051
#N(5) 0.403
Cl 0.632
Mg 0.152
S(6) 0.460
Ca 0.267
O(0) 0.260
C 0.046
EQUILIBRIUM PHASES 1-10
Ferrihydrite 0.0 0.027
#O2(g) 0.2
#CO2(g) -3.5
Fix_H+ -5.8 HCl 10.0
SURFACE 1-10
-equilibrate with solution 1-10
Hfo_wOH Ferrihydrite equilibrium_phase
0.074 6500
SAVE SURFACE 1-10
TRANSPORT
-cells 10
-length 0.0448
-shifts 20
-flow direction forward
-boundary_conditions flux flux
-diffc 0.0e-9
-dispersivity 0.0005
-correct_disp true
-punch_cells 1
-punch_frequency 10
-print 1
-print_frequency 10
USER_GRAPH
-headings Schritt Catech/Orthoch
Catechol IC NO3 NO2 SO4 Fe2 O2 pe pH
-chart_title "iron reduction by catechol"
-axis_titles "PORE VOLUME" "MILLIMÖLES
PER KILOGRAM WATER" "pe/pH"
-axis_scale x_axis
-axis_scale y_axis
-initial_solutions false
-plot_concentration_vs time
-start
10 GRAPH_X (step_no/10)-2
20 GRAPH_Y tot("Cat")*1000
mol("H2Cat")*1000 tot("C")*1000
tot("N(5)")*1000 tot("N(3)")*1000
tot("S(6)")*1000 TOT("Fe(2)")*1000
tot("O(0)")*1000 (-1*la("e-")) (-1*la("H+"))
-end
END
#Phase II Versuchswasser und Catechol durch die
Säule
SOLUTION 0
temp 20
pH 5.8
pe 7.2
redox pe
units mMol/kgw

```

Anhang 5: PHREEQC-Eingabedateien

```

Na      0.920      charge
K       0.051
#N(5)  0.403
Cl      0.632
Mg      0.152
S(6)   0.460
Ca      0.267
O(0)   0.260
C       0.046
Cat(-2) 3.66
use surface 1-10
TRANSPORT
-cells      10
-length     0.0448
-shifts     200
-flow direction forward
-boundary_conditions flux flux
-diffc      0.0e-9
-dispersivity 0.0005
-correct_disp false
-punch_cells 1
-punch_frequency 10
-print      1
-print_frequency 10
USER_GRAPH
-headings Schritt Catech/Orthoch
Catechol IC NO3 NO2 SO4 Fe2 O2 pe pH
-chart title "iron reduction by catechol"
-axis titles "PORE VOLUME" "MILLIMOLES"
PER KILOGRAM WATER" "pe/pH"
-axis_scale x_axis
-axis_scale y_axis
-initial_solutions true
-plot_concentration_vs time
-start
10 GRAPH_X step no/10
20 GRAPH_Y tot("Cat")*1000
mol("H2Cat")*1000 tot("C")*1000
tot("N(5)")*1000 tot("N(3)")*1000
tot("S(6)")*1000 TOT("Fe(2)")*1000
tot("O(0)")*1000 (-1*la("e-")) (-
1*la("H+"))
-end
END

```

Inputfile der Phreeqc-Modellierung von Kapitel 7: ohne Veränderungen

```

SOLUTION_MASTER_SPECIES
Cat      H2CatO 0.00 108.00 108.00
Cat(0)   H2CatO 0.00 108.00 108.00
Cat(-2)  H2Cat  0.00 110.00 110.00
SOLUTION_SPECIES
H2CatO = H2CatO
log_k 0.00
delta_h 0.00 kcal
H2CatO + 2H+ + 2e- = H2Cat + H2O
log_k 23.649
delta_h -134.00 kcal
H2Cat = HCat- + H+
log_k -9.45
delta_h 0.00 kcal
-gamma 0.00 0.06
HCat- = Cat-2 + H+
log_k -13.1
delta_h 0.00 kcal
-gamma 0.00 0.06
#PHASES
#Fix_H+
#H+ = H+
#log_k 0.0
#Phase I Säule ins Gleichgewicht mit
Versuchswasser
SOLUTION
temp 20
pH 5.4
pe 7.2
redox pe
units mMol/kgw
Na 0.920 charge
K 0.051
N(5) 0.403
Cl 0.632
Mg 0.152
S(6) 0.460
Ca 0.267
O(0) 0.260
C 0.046
SOLUTION
1-10
temp 20
pH 5.4
pe 7.2

```

```

redox pe
units mMol/kgw
Na 0.920 charge
K 0.051
N(5) 0.403
Cl 0.632
Mg 0.152
S(6) 0.460
Ca 0.267
O(0) 0.260
C 0.046
EQUILIBRIUM PHASES 1-10
Ferrihydrite 0.0 0.027
#O2(g) 0.2
#CO2(g) -3.5
#Fix_H+ -7 HCl 10.0
SURFACE 1-10
-equilibrate with solution 1-10
Hfo_wOH Ferrihydrite equilibrium_phase
0.074 6500
SAVE SURFACE 1-10
TRANSPORT
-cells 10
-length 10*0.0448
-shifts 20
-flow direction forward
-boundary_conditions flux flux
-diffc 0.0e-9
-dispersivity 10*0.0005
-correct_disp true
-punch_cells 1
-punch_frequency 5
-print 1
-print_frequency 5
USER_GRAPH
-headings Schritt GesCatechol Catechol
IC NO3 NO2 SO4 Fe2 O2 As5 As3 pe pH
-axis titles "PORE VOLUME" "MILLIMOLES"
PER KILOGRAM WATER" "pe/pH"
-axis_scale x_axis
-axis_scale y_axis
-initial_solutions false
-plot_concentration_vs time
-start
10 GRAPH_X (step no/10)-22
20 GRAPH_Y tot("Cat")*1000
mol("H2Cat")*1000 tot("C")*1000
tot("N(5)")*1000 tot("N(3)")*1000
tot("S(6)")*1000 TOT("Fe(2)")*1000
tot("O(0)")*1000 tot("As(5)")*1000000
tot("As(3)")*1000000
30 Graph_sY (-1*la("e-")) (-1*la("H+"))
-end
End
#Phase II Versuchswasser und Catechol durch die
Säule
SOLUTION
temp 20
pH 6.8
pe 4.6
redox pe
units mMol/kgw
Na 0.920 charge
K 0.051
N(5) 0.403
Cl 0.632
Mg 0.152
S(6) 0.460
Ca 0.267
O(0) 0.260
C 0.046
Cat(-2) 3.660
TRANSPORT
-cells 10
-length 10*0.0448
-shifts 200
-flow direction forward
-boundary_conditions flux flux
-diffc 0.0e-9
-dispersivity 10*0.0005
-correct_disp false
-punch_cells 1
-punch_frequency 10
-print 1
-print_frequency 10
USER_GRAPH
-headings Schritt GesCatechol Catechol
IC NO3 NO2 SO4 Fe2 O2 As5 As3 pe pH
-axis titles "PORE VOLUME" "MILLIMOLES"
PER KILOGRAM WATER" "pe/pH"
-axis_scale x_axis
-axis_scale y_axis
-initial_solutions true
-plot_concentration_vs time

```

Anhang 5: PHREEQC-Eingabedateien

```

-start
10 GRAPH_X (step_no/10)-20
20 GRAPH_Y tot("Cat")*1000
mol("H2Cat")*1000 tot("C")*1000
tot("N(5)")*1000 tot("N(3)")*1000
tot("S(6)")*1000 TOT("Fe(2)")*1000
tot("O(0)")*1000 tot("As(5)")*1000000
tot("As(3)")*1000000
30 Graph_sY (-1*la("e-")) (-1*la("H+"))
-end

End

# Phase III Arsen- u. Catecholtransport durch
Säule-Adsorptionsphase
SOLUTION 0
temp 20
pH 7.3
pe 0.6
redox pe
units mMol/kgw
Na 0.920 charge
K 0.051
N(5) 0.403
Cl 0.632
Mg 0.152
S(6) 0.460
Ca 0.267
O(0) 0.260
C 0.046
Cat(-2) 3.66
As(5) 0.004

TRANSPORT
-cells 10
-length 10*0.0448
-shifts 745
-flow direction forward
-boundary_conditions flux flux
-diffc 0.0e-9
-dispersivity 10*0.0005
-correct_disp true
-punch_cells 1
-punch_frequency 5
-print 1
-print_frequency 5

USER_GRAPH
-headings Schritt GesCatechol Catechol
IC NO3 NO2 SO4 Fe2 O2 As(5) As(3) pe pH
-axis_titles "PORE VOLUME" "MILLIMOLES"
PER KILOGRAM WATER" "pe/PH"
-axis_scale x_axis
-axis_scale y_axis
-initial_solutions false
-plot_concentration_vs time
-start
10 GRAPH_X step_no/10
20 GRAPH_Y tot("Cat")*1000
mol("H2Cat")*1000 tot("C")*1000 tot("N(5)")*1000
tot("N(3)")*1000 tot("S(6)")*1000
TOT("Fe(2)")*1000 tot("O(0)")*1000
tot("As(5)")*1000000 tot("As(3)")*1000000
30 Graph_sY (-1*la("e-")) (-1*la("H+"))
-end

end

# Phase IV Catecholtransport durch Säule-
Desorptionsphase
SOLUTION 0
temp 20
pH 6.8
pe 4.6
redox pe
units mMol/kgw
Na 0.920 charge
K 0.051
N(5) 0.403
Cl 0.632
Mg 0.152
S(6) 0.460
Ca 0.267
O(0) 0.260
C 0.046
Cat(-2) 3.660

TRANSPORT
-cells 10
-length 10*0.0448
-shifts 1000
-flow direction forward
-boundary_conditions flux flux
-diffc 0.0e-9
-dispersivity 10*0.0005
-correct_disp true
-punch_cells 1
-punch_frequency 10
-print 1
-print_frequency 10

USER_GRAPH

```

```

-headings Schritt GesCatechol Catechol
IC NO3 NO2 SO4 Fe2 O2 As5 As3 pe pH
-axis_titles "PORE VOLUME" "MILLIMOLES"
PER KILOGRAM WATER" "pe/PH"
-axis_scale x_axis
-axis_scale y_axis
-initial_solutions false
-plot_concentration_vs time
-start
10 GRAPH_X (step_no/10)+74.5
20 GRAPH_Y tot("Cat")*1000
mol("H2Cat")*1000 tot("C")*1000
tot("N(5)")*1000 tot("N(3)")*1000
tot("S(6)")*1000 TOT("Fe(2)")*1000
tot("O(0)")*1000 tot("As(5)")*1000000
tot("As(3)")*1000000
30 GRAPH_SY (-1*la("e-")) (-1*la("H+"))
-end

END

```

Inputfile der Phreeqc-Modellierung von Kapitel 7: fix pH 5.6 (ohne NO3)

```

SOLUTION_MASTER_SPECIES
Cat H2CatO 0.00 108.00 108.00
Cat(0) H2CatO 0.00 108.00 108.00
Cat(-2) H2Cat 0.00 110.00 110.00
SOLUTION_SPECIES
H2CatO = H2CatO
log_k 0.00
delta_h 0.00 kcal
H2CatO + 2H+ + 2e- = H2Cat + H2O
log_k 23.649
delta_h -134.00 kcal
H2Cat = HCat- + H+
log_k -9.45
delta_h 0.00 kcal
-gamma 0.00 0.06
HCat- = Cat-2 + H+
log_k -13.1
delta_h 0.00 kcal
-gamma 0.00 0.06

PHASES
Fix_H+
H+ = H+
log_k 0.0

#Phase I Säule ins Gleichgewicht mit
Versuchswasser
SOLUTION 0
temp 20
pH 5.6
pe 7.2
redox pe
units mMol/kgw
Na 0.920 charge
K 0.051
#N(5) 0.403
Cl 0.632
Mg 0.152
S(6) 0.460
Ca 0.267
O(0) 0.260
C 0.046

SOLUTION 1-10
temp 20
pH 5.4
pe 7.2
redox pe
units mMol/kgw
Na 0.920 charge
K 0.051
#N(5) 0.403
Cl 0.632
Mg 0.152
S(6) 0.460
Ca 0.267
O(0) 0.260
C 0.046

EQUILIBRIUM_PHASES 1-10
Ferrihydrite 0.0 0.027
#O2(g) 0.2
#CO2(g) -3.5
Fix_H+ -5.6 HCl 10.0

SURFACE 1-10
-equilibrate with solution 1-10
Hfo_wOH Ferrihydrite equilibrium_phase
0.074 6500 -
SAVE SURFACE 1-10

TRANSPORT
-cells 10
-length 10*0.0448
-shifts 20

```

Anhang 5: PHREEQC-Eingabedateien

```

-flow direction forward
-boundary_conditions flux flux
-diffc 0.0e-9
-dispersivity 10*0.0005
-correct_disp true
-punch_cells 1
-punch_frequency 5
-print 1
-print_frequency 5
USER_GRAPH
-headings Schritt GesCatechol Catechol
IC NO3 NO2 SO4 Fe2 O2 As5 As3 pe pH
-axis titles "PORE VOLUME" "MILLIMOLES
PER KILOGRAM WATER" "pe/pH"
-axis_scale x_axis
-axis_scale y_axis
-initial_solutions false
-plot_concentration_vs time
-start
10 GRAPH_X (step_no/10)-22
20 GRAPH_Y tot("Cat")*1000
mol("H2Cat")*1000 tot("C")*1000
tot("N(5)")*1000 tot("N(3)")*1000
tot("S(6)")*1000 TOT("Fe(2)")*1000
tot("O(0)")*1000 tot("As(5)")*1000000
tot("As(3)")*1000000
30 Graph_sY (-1*la("e-")) (-1*la("H+"))
-end
End
#Phase II Versuchswasser und Catechol durch die
Säule
SOLUTION 0
temp 20
pH 5.6
pe 4.6
redox pe
units mMol/kgw
Na 0.920 charge
K 0.051
#N(5) 0.403
Cl 0.632
Mg 0.152
S(6) 0.460
Ca 0.267
O(0) 0.260
C 0.046
Cat(-2) 3.660
TRANSPORT
-cells 10
-length 10*0.0448
-shifts 200
-flow direction forward
-boundary_conditions flux flux
-diffc 0.0e-9
-dispersivity 10*0.0005
-correct_disp false
-punch_cells 1
-punch_frequency 10
-print 1
-print_frequency 10
USER_GRAPH
-headings Schritt GesCatechol Catechol
IC NO3 NO2 SO4 Fe2 O2 As5 As3 pe pH
-axis titles "PORE VOLUME" "MILLIMOLES
PER KILOGRAM WATER" "pe/pH"
-axis_scale x_axis
-axis_scale y_axis
-initial_solutions true
-plot_concentration_vs time
-start
10 GRAPH_X (step_no/10)-20
20 GRAPH_Y tot("Cat")*1000
mol("H2Cat")*1000 tot("C")*1000
tot("N(5)")*1000 tot("N(3)")*1000
tot("S(6)")*1000 TOT("Fe(2)")*1000
tot("O(0)")*1000 tot("As(5)")*1000000
tot("As(3)")*1000000
30 Graph_sY (-1*la("e-")) (-1*la("H+"))
-end
End
# Phase III Arsen- u. Catecholtransport durch
Säule-Adsorptionsphase
SOLUTION 0
temp 20
pH 5.6
pe 0.6
redox pe
units mMol/kgw
Na 0.920 charge
K 0.051
#N(5) 0.403
Cl 0.632
Mg 0.152
S(6) 0.460
Ca 0.267
O(0) 0.260
C 0.046
Cat(-2) 3.660
TRANSPORT
-cells 10
-length 10*0.0448
-shifts 745
-flow direction forward
-boundary_conditions flux flux
-diffc 0.0e-9
-dispersivity 10*0.0005
-correct_disp true
-punch_cells 1
-punch_frequency 5
-print 1
-print_frequency 5
USER_GRAPH
-headings Schritt GesCatechol Catechol
IC NO3 NO2 SO4 Fe2 O2 As(5) As(3) pe pH
-axis titles "PORE VOLUME" "MILLIMOLES
PER KILOGRAM WATER" "pe/pH"
-axis_scale x_axis
-axis_scale y_axis
-initial_solutions false
-plot_concentration_vs time
-start
10 GRAPH_X step_no/10
20 GRAPH_Y tot("Cat")*1000
mol("H2Cat")*1000 tot("C")*1000
tot("N(5)")*1000 tot("N(3)")*1000
tot("S(6)")*1000 TOT("Fe(2)")*1000
tot("O(0)")*1000 tot("As(5)")*1000000
tot("As(3)")*1000000
30 Graph_SY (-1*la("e-")) (-1*la("H+"))
-end
end
# Phase IV Catecholtransport durch Säule-
Desorptionsphase
SOLUTION 0
temp 20
pH 5.6
pe 4.6
redox pe
units mMol/kgw
Na 0.920 charge
K 0.051
#N(5) 0.403
Cl 0.632
Mg 0.152
S(6) 0.460
Ca 0.267
O(0) 0.260
C 0.046
Cat(-2) 3.660
TRANSPORT
-cells 10
-length 10*0.0448
-shifts 1000
-flow direction forward
-boundary_conditions flux flux
-diffc 0.0e-9
-dispersivity 10*0.0005
-correct_disp true
-punch_cells 1
-punch_frequency 10
-print 1
-print_frequency 10
USER_GRAPH
-headings Schritt GesCatechol Catechol
IC NO3 NO2 SO4 Fe2 O2 As5 As3 pe pH
-axis titles "PORE VOLUME" "MILLIMOLES
PER KILOGRAM WATER" "pe/pH"
-axis_scale x_axis
-axis_scale y_axis
-initial_solutions false
-plot_concentration_vs time
-start
10 GRAPH_X (step_no/10)+74.5
20 GRAPH_Y tot("Cat")*1000
mol("H2Cat")*1000 tot("C")*1000
tot("N(5)")*1000 tot("N(3)")*1000
tot("S(6)")*1000 TOT("Fe(2)")*1000
tot("O(0)")*1000 tot("As(5)")*1000000
tot("As(3)")*1000000
30 GRAPH_SY (-1*la("e-")) (-1*la("H+"))
-end
END

```


Anhang 5: PHREEQC-Eingabedateien

```

SOLUTION_MASTER_SPECIES
Cat      H2CatO  0.00   108.00  108.00
Cat(0)   H2CatO  0.00   108.00  108.00
Cat(-2)  H2Cat   0.00   110.00  110.00
SOLUTION_SPECIES
H2CatO   = H2CatO
          log_k      0.00
          delta_h    0.00 kcal
H2CatO + 2H+ + 2e- = H2Cat + H2O
          log_k      20#23.649
          delta_h   -134.00 kcal
H2Cat    = HCat- + H+
          log_k      -9.45
          delta_h    0.00 kcal
          -gamma     0.00 0.06
HCat-    = Cat-2 + H+
          log_k      -13.1
          delta_h    0.00 kcal
          -gamma     0.00 0.06
PHASES
Fix_H+
H+ = H+
log_k 0.0
#Phase I Säule ins Gleichgewicht mit
Versuchswasser
SOLUTION
temp      20
pH        6.0
pe        7.2
redox     pe
units     mMol/kgw
Na        0.920 charge
K         0.051
#N(5)     0.403
Cl        0.632
Mg        0.152
S(6)     0.460
Ca        0.267
O(0)     0.260
C         0.046
SOLUTION
temp      20
pH        6.0
pe        7.2
redox     pe
units     mMol/kgw
Na        0.920 charge
K         0.051
#N(5)     0.403
Cl        0.632
Mg        0.152
S(6)     0.460
Ca        0.267
O(0)     0.260
C         0.046
EQUILIBRIUM_PHASES
Ferrihydrite 1-10 0.0 0.027
#O2(g) 0.2
#CO2(g) -3.5
Fix H+ -6 HCl 10.0
SURFACE 1-10
-equilibrate with solution 1-10
Hfo_wOH Ferrihydrite equilibrium_phase
0.074 6500
SAVE SURFACE 1-10
TRANSPORT
-cells 10
-length 10*0.0448
-shifts 20
-flow_direction forward
-boundary_conditions flux flux
-diffc 0.0e-9
-dispersivity 10*0.0005
-correct_disp true
-punch_cells 1
-punch_frequency 5
-print 1
-print_frequency 5
USER_GRAPH
-headings Schritt GesCatechol Catechol
IC NO3 NO2 SO4 Fe2 O2 As5 As3 pe
pH
-axis titles "PORE VOLUME" "MILLIMOLES"
PER KILOGRAM WATER "pe/pH"
-axis_scale x_axis
-axis_scale y_axis
-initial_solutions false
-plot_concentration_vs time
-start
10 GRAPH_X (step_no/10)-22
20 GRAPH_Y tot("Cat")*1000
mol("H2Cat")*1000 tot("C")*1000
tot("N(5)")*1000 tot("N(3)")*1000
tot("S(6)")*1000 TOT("Fe(2)")*1000
tot("O(0)")*1000 tot("As(5)")*1000000
tot("As(3)")*1000000
30 Graph_sY (-1*la("e-")) (-1*la("H+"))
-end

tot("O(0)")*1000 tot("As(5)")*1000000
tot("As(3)")*1000000
30 Graph_sY (-1*la("e-")) (-1*la("H+"))
-end
End
#Phase II Versuchswasser und Catechol durch die
Säule
SOLUTION
temp 20
pH 6.0
pe 7.2
redox pe
units mMol/kgw
Na 0.920 charge
K 0.051
#N(5) 0.403
Cl 0.632
Mg 0.152
S(6) 0.460
Ca 0.267
O(0) 0.260
C 0.046
Cat(-2) 3.660
TRANSPORT
-cells 10
-length 10*0.0448
-shifts 200
-flow_direction forward
-boundary_conditions flux flux
-diffc 0.0e-9
-dispersivity 10*0.0005
-correct_disp false
-punch_cells 1
-punch_frequency 10
-print 1
-print_frequency 10
USER_GRAPH
-headings Schritt GesCatechol Catechol
IC NO3 NO2 SO4 Fe2 O2 As5 As3 pe pH
-axis titles "PORE VOLUME" "MILLIMOLES"
PER KILOGRAM WATER "pe/pH"
-axis_scale x_axis
-axis_scale y_axis
-initial_solutions true
-plot_concentration_vs time
-start
10 GRAPH_X (step_no/10)-20
20 GRAPH_Y tot("Cat")*1000
mol("H2Cat")*1000 tot("C")*1000
tot("N(5)")*1000 tot("N(3)")*1000
tot("S(6)")*1000 TOT("Fe(2)")*1000
tot("O(0)")*1000 tot("As(5)")*1000000
tot("As(3)")*1000000
30 Graph_sY (-1*la("e-")) (-1*la("H+"))
-end
End
# Phase III Arsen- u. Catecholtransport durch
Säule-Adsorptionsphase
SOLUTION
temp 20
pH 6.0
pe 7.2
redox pe
units mMol/kgw
Na 0.920 charge
K 0.051
#N(5) 0.403
Cl 0.632
Mg 0.152
S(6) 0.460
Ca 0.267
O(0) 0.260
C 0.046
Cat(-2) 3.66
As(5) 0.004
TRANSPORT
-cells 10
-length 10*0.0448
-shifts 745
-flow_direction forward
-boundary_conditions flux flux
-diffc 0.0e-9
-dispersivity 10*0.0005
-correct_disp true
-punch_cells 1
-punch_frequency 5
-print 1
-print_frequency 5
USER_GRAPH
-headings Schritt GesCatechol Catechol
IC NO3 NO2 SO4 Fe2 O2 As(5) As(3) pe pH
-axis titles "PORE VOLUME" "MILLIMOLES"
PER KILOGRAM WATER "pe/pH"
-axis_scale x_axis
-axis_scale y_axis

```

Anhang 5: PHREEQC-Eingabedateien

```

-initial solutions false
-plot_concentration_vs time
-start
10 GRAPH_X step_no/10
20 GRAPH_Y tot("Cat")*1000
mol("H2Cat")*1000 tot("C")*1000
tot("N(5)")*1000 tot("N(3)")*1000
tot("S(6)")*1000 TOT("Fe(2)")*1000
tot("O(0)")*1000 tot("As(5)")*1000000
tot("As(3)")*1000000
30 Graph_SY (-1*la("e-")) (-1*la("H+"))
-end
end
# Phase IV Catecholtransport durch Säule-
Desorptionsphase
SOLUTION 0
temp 20
pH 6.0
pe 7.2
redox pe
units mMol/kgw
Na 0.920 charge
K 0.051
#N(5) 0.403
Cl 0.632
Mg 0.152
S(6) 0.460
Ca 0.267
O(0) 0.260
C 0.046
Cat(-2) 3.66
TRANSPORT
-cells 10
-length 10*0.0448
-shifts 1000
-flow_direction forward
-boundary_conditions flux flux
-diffc 0.0e-9
-dispersivity 10*0.0005
-correct_disp true
-punch_cells 1
-punch_frequency 10
-print 1
-print_frequency 10
USER_GRAPH
-headings Schritt GesCatechol Catechol
IC NO3 NO2 SO4 Fe2 O2 As5 As3 pe pH
-axis_titles "PORE VOLUME" "MILLIMOLES
PER KILOGRAM WATER" "pe/PH"
-axis_scale x_axis
-axis_scale y_axis
-initial solutions false
-plot_concentration_vs time
-start
10 GRAPH_X (step_no/10)+74.5
20 GRAPH_Y tot("Cat")*1000
mol("H2Cat")*1000 tot("C")*1000
tot("N(5)")*1000 tot("N(3)")*1000
tot("S(6)")*1000 TOT("Fe(2)")*1000
tot("O(0)")*1000 tot("As(5)")*1000000
tot("As(3)")*1000000
30 GRAPH_SY (-1*la("e-")) (-1*la("H+"))
-end
END

```

Inputfile der Phreeqc-Modellierung von Kapitel 8: ohne Veränderungen

```

SOLUTION_MASTER_SPECIES
Cat H2CatO 0.00 108.00 108.00
Cat(0) H2CatO 0.00 108.00 108.00
Cat(-2) H2Cat 0.00 110.00 110.00
SOLUTION_SPECIES
H2CatO = H2CatO
log_k 0.00
delta_h 0.00 kcal
H2CatO + 2H+ + 2e- = H2Cat + H2O
log_k 23.649
delta_h -134.00 kcal
H2Cat = HCat- + H+
log_k -9.45
delta_h 0.00 kcal
-gamma 0.00 0.06
HCat- = Cat-2 + H+
log_k -13.1
delta_h 0.00 kcal
-gamma 0.00 0.06
PHASES
Fix_H+
H+ = H+
log_k 0.0
# Phase I : Adsorption von Arsen in der Säule
SOLUTION 0

```

```

temp 20
pH 5.4
pe 7.2
redox pe
units mMol/kgw
Na 0.920 charge
K 0.051
N(5) 0.403
Cl 0.632
Mg 0.152
S(6) 0.460
Ca 0.267
O(0) 0.260
C 0.046
As(5) 0.06
SOLUTION 1-10
temp 20
pH 5.4
pe 7.2
redox pe
units mMol/kgw
Na 0.920 charge
K 0.051
N(5) 0.403
Cl 0.632
Mg 0.152
S(6) 0.460
Ca 0.267
O(0) 0.260
C 0.046
EQUILIBRIUM_PHASES 1-10
Ferrihydrite 0.0 0.027
CO2(g) -3.5 10
#Fix_H+ -6.0 HCl 10.0
SURFACE 1-10
-equilibrate with solution 1-10
Hfo_wOH Ferrihydrite equilibrium_phase
0.050 6500
SAVE SURFACE 1-10
TRANSPORT
-cells 10
-length 0.0447
-shifts 240
-flow_direction forward
-boundary_conditions flux flux
-diffc 0.0e-9
-dispersivity 10*0.0005
-correct_disp true
-punch_cells 10
-punch_frequency 10
-print 10
-print_frequency 10
USER_GRAPH
-headings Schritt GesCatechol Catechol
As5 As3 NO3 NO2 SO4 Fe2 pe pH
-axis_titles "PORE VOLUME" "MILLIMOLES
PER KILOGRAM WATER" "pe/PH"
-axis_scale x_axis
-axis_scale y_axis
-initial solutions false
-plot_concentration_vs time
-start
10 GRAPH_X step_no/10
20 GRAPH_Y tot("Cat")*1000
mol("H2cat")*1000 tot("As(5)")*1000000
tot("As(3)")*1000000 tot("N(5)")*1000
tot("N(3)")*1000 tot("S(6)")*1000
TOT("Fe(2)")*1000
30 Graph_SY (-1*la("e-")) (-1*la("H+"))
-end
end
# Phase II Desorption
SOLUTION 0
temp 20
pH 5.4
pe 7.2
redox pe
units mMol/kgw
Na 0.920 charge
K 0.051
N(5) 0.403
Cl 0.632
Mg 0.152
S(6) 0.460
Ca 0.267
O(0) 0.260
C 0.046
use surface 1-10
TRANSPORT
-cells 10
-length 0.0447
-shifts 197
-flow_direction forward
-boundary_conditions flux flux
-diffc 0.0e-9

```

Anhang 5: PHREEQC-Eingabedateien

```

-dispersivity          0.0005
-correct_disp          true
-punch_cells           10
-punch_frequency       10
-print                 10
-print_frequency       10
USER_GRAPH
-headings Schritt GesCatechol Catechol
As5 As3 NO3 NO2 SO4 Fe2 pe pH
-axis titles "PORE VOLUME" "MILLIMOLES
PER KILOGRAM WATER" "pe/PH"
-axis_scale x_axis
-axis_scale y_axis
-initial_solutions false
-plot_concentration_vs time
-start
10 GRAPH_X (step_no/10)+24
20 GRAPH_Y tot("Cat")*1000
mol("H2cat")*1000 tot("As(5)")*1000000
tot("As(3)")*1000000 tot("N(5)")*1000
tot("N(3)")*1000 tot("S(6)")*1000
TOT("Fe(2)")*1000
30 Graph_sy (-1*la("e-")) (-1*la("H+"))
-end
EQUILIBRIUM_PHASES 1-10
Ferrihydrite 0.0 0.027
CO2(g) -3.5 10
#Fix_H+ -6.0 HCl 10.0
SURFACE 1-10
-equilibrate with solution 1-10
Hfo_wOH Ferrihydrite equilibrium_phase
0.050 6500
save surface 1-10
END
# Phase III Reduktion
SOLUTION 0
temp 20
pH 5.4
pe 7.2
redox pe
units mMol/kgw
Na 0.920 charge
K 0.051
N(5) 0.403
Cl 0.632
Mg 0.152
S(6) 0.460
Ca 0.267
O(0) 0.260
C 0.046
Cat(-2) 3.66
use surface 1-10
EQUILIBRIUM_PHASES 1-10
Ferrihydrite 0.0 0.027
#CO2(g) -3.5 10
#Fix_H+ -6.0 HCl 10.0
SURFACE 1-10
-equilibrate with solution 1-10
Hfo_wOH Ferrihydrite equilibrium_phase
0.050 6500
TRANSPORT
-cells 10
-length 0.0447
-shifts 2060
-flow direction forward
-boundary_conditions flux flux
-diffc 0.0e-9
-dispersivity 0.0005
-correct_disp true
-punch_cells 10
-punch_frequency 10
-print 10
-print_frequency 10
USER_GRAPH
-headings Schritt GesCatechol Catechol
As5 As3 NO3 NO2 SO4 Fe2 pe pH
-axis titles "PORE VOLUME" "MILLIMOLES
PER KILOGRAM WATER" "pe/PH"
-axis_scale x_axis
-axis_scale y_axis
-initial_solutions false
-plot_concentration_vs time
-start
10 GRAPH_X (step_no/10)+44.7
20 GRAPH_Y tot("Cat")*1000
mol("H2Cat")*1000 tot("As(5)")*1000000
tot("As(3)")*1000000 tot("N(5)")*1000
tot("N(3)")*1000 tot("S(6)")*1000
TOT("Fe(2)")*1000
30 Graph_sy (-1*la("e-")) (-1*la("H+"))
-end
END

```

Inputfile der Phreeqc-Modellierung von Kapitel 8: ohne NO3

```

SOLUTION_MASTER_SPECIES
Cat H2CatO 0.00 108.00 108.00
Cat(0) H2CatO 0.00 108.00 108.00
Cat(-2) H2Cat 0.00 110.00 110.00
SOLUTION_SPECIES
H2CatO = H2CatO
log_k 0.00
delta_h 0.00 kcal
H2CatO + 2H+ + 2e- = H2Cat + H2O
log_k 23.649
delta_h -134.00 kcal
H2Cat = HCat- + H+
log_k -9.45
delta_h 0.00 kcal
-gamma 0.00 0.06
HCat- = Cat-2 + H+
log_k -13.1
delta_h 0.00 kcal
-gamma 0.00 0.06
PHASES
Fix H+
H+ = H+
log_k 0.0
# Phase I : Adsorption von Arsen in der Säule
SOLUTION 0
temp 20
pH 5.4
pe 7.2
redox pe
units mMol/kgw
Na 0.920 charge
K 0.051
#N(5) 0.403
Cl 0.632
Mg 0.152
S(6) 0.460
Ca 0.267
O(0) 0.260
C 0.046
As(5) 0.06
SOLUTION 1-10
temp 20
pH 5.4
pe 7.2
redox pe
units mMol/kgw
Na 0.920 charge
K 0.051
#N(5) 0.403
Cl 0.632
Mg 0.152
S(6) 0.460
Ca 0.267
O(0) 0.260
C 0.046
EQUILIBRIUM_PHASES 1-10
Ferrihydrite 0.0 0.027
CO2(g) -3.5 10
#Fix_H+ -6.0 HCl 10.0
SURFACE 1-10
-equilibrate with solution 1-10
Hfo_wOH Ferrihydrite equilibrium_phase
0.050 6500
SAVE SURFACE 1-10
TRANSPORT
-cells 10
-length 0.0447
-shifts 240
-flow direction forward
-boundary_conditions flux flux
-diffc 0.0e-9
-dispersivity 10*0.0005
-correct_disp true
-punch_cells 10
-punch_frequency 10
-print 10
-print_frequency 10
USER_GRAPH
-headings Schritt GesCatechol Catechol
As5 As3 NO3 NO2 SO4 Fe2 pe pH
-axis titles "PORE VOLUME" "MILLIMOLES
PER KILOGRAM WATER" "pe/PH"
-axis_scale x_axis
-axis_scale y_axis
-initial_solutions false
-plot_concentration_vs time
-start
10 GRAPH_X step no/10
20 GRAPH_Y tot("Cat")*1000
mol("H2cat")*1000 tot("As(5)")*1000000
tot("As(3)")*1000000 tot("N(5)")*1000

```

Anhang 5: PHREEQC-Eingabedateien

```

tot("N(3)")*1000 tot("S(6)")*1000
TOT("Fe(2)")*1000
  30 Graph_SY (-1*la("e-")) (-1*la("H+"))
-end
end
# Phase II Desorption
SOLUTION 0
  temp 20
  pH 5.4
  pe 7.2
  redox pe
  units mMol/kgw
  Na 0.920 charge
  K 0.051
  #N(5) 0.403
  Cl 0.632
  Mg 0.152
  S(6) 0.460
  Ca 0.267
  O(0) 0.260
  C 0.046
use surface 1-10
TRANSPORT
  -cells 10
  -length 0.0447
  -shifts 197
  -flow direction forward
  -boundary_conditions flux flux
  -diffc 0.0e-9
  -dispersivity 0.0005
  -correct_disp true
  -punch_cells 10
  -punch_frequency 10
  -print 10
  -print_frequency 10
USER_GRAPH
  -headings Schritt GesCatechol Catechol
  As5 As3 NO3 NO2 SO4 Fe2 pe pH
  -axis_titles "PORE VOLUME" "MILLIMOLES"
PER KILOGRAM WATER "pe/PH"
  -axis_scale x_axis
  -axis_scale y_axis
  -initial_solutions false
  -plot_concentration_vs time
  -start
  10 GRAPH_X (step_no/10)+44.7
  20 GRAPH_Y tot("Cat")*1000
mol("H2cat")*1000 tot("As(5)")*1000000
tot("As(3)")*1000000 tot("N(5)")*1000
tot("N(3)")*1000 tot("S(6)")*1000
TOT("Fe(2)")*1000
  30 Graph_sy (-1*la("e-")) (-1*la("H+"))
-end
EQUILIBRIUM PHASES 1-10
  Ferrihydrite 0.0 0.027
  CO2(g) -3.5 10
  #Fix_H+ -6.0 HCl 10.0
SURFACE 1-10
  -equilibrate with solution 1-10
  Hfo_wOH Ferrihydrite equilibrium_phase
0.050 6500
save surface 1-10
END
# Phase III Reduktion
SOLUTION 0
  temp 20
  pH 5.4
  pe 7.2
  redox pe
  units mMol/kgw
  Na 0.920 charge
  K 0.051
  #N(5) 0.403
  Cl 0.632
  Mg 0.152
  S(6) 0.460
  Ca 0.267
  O(0) 0.260
  C 0.046
  Cat(-2) 3.66
use surface 1-10
EQUILIBRIUM PHASES 1-10
  Ferrihydrite 0.0 0.027
  #CO2(g) -3.5 10
  #Fix_H+ -6.0 HCl 10.0
SURFACE 1-10
  -equilibrate with solution 1-10
  Hfo_wOH Ferrihydrite equilibrium_phase
0.050 6500
TRANSPORT
  -cells 10
  -length 0.0447
  -shifts 2060
  -flow direction forward
  -boundary_conditions flux flux

```

```

-diffc 0.0e-9
-dispersivity 0.0005
-correct_disp true
-punch_cells 10
-punch_frequency 10
-print 10
-print_frequency 10
USER_GRAPH
  -headings Schritt GesCatechol Catechol
  As5 As3 NO3 NO2 SO4 Fe2 pe pH
  -axis_titles "PORE VOLUME" "MILLIMOLES"
PER KILOGRAM WATER "pe/PH"
  -axis_scale x_axis
  -axis_scale y_axis
  -initial_solutions false
  -plot_concentration_vs time
  -start
  10 GRAPH_X (step_no/10)+44.7
  20 GRAPH_Y tot("Cat")*1000
mol("H2Cat")*1000 tot("As(5)")*1000000
tot("As(3)")*1000000 tot("N(5)")*1000
tot("N(3)")*1000 tot("S(6)")*1000
TOT("Fe(2)")*1000
  30 Graph_sy (-1*la("e-")) (-1*la("H+"))
-end
END

```

Inputfile der Phreeqc-Modellierung von Kapitel 8: fix pH 6 log K 20 (ohne NO39)

```

SOLUTION_MASTER_SPECIES
  Cat H2CatO 0.00 108.00 108.00
  Cat(0) H2CatO 0.00 108.00 108.00
  Cat(-2) H2Cat 0.00 110.00 110.00
SOLUTION_SPECIES
  H2CatO = H2CatO
  log_k 0.00
  delta_h 0.00 kcal
  H2CatO + 2H+ + 2e- = H2Cat + H2O
  log_k 20#23.649
  delta_h -134.00 kcal
  H2Cat = HCat- + H+
  log_k -9.45
  delta_h 0.00 kcal
  -gamma 0.00 0.06
  HCat- = Cat-2 + H+
  log_k -13.1
  delta_h 0.00 kcal
  -gamma 0.00 0.06
PHASES
  Fix H+
  H+ = H+
  log_k 0.0
# Phase I : Adsorption von Arsen in der Säule
SOLUTION 0
  temp 20
  pH 5.4
  pe 7.2
  redox pe
  units mMol/kgw
  Na 0.920 charge
  K 0.051
  #N(5) 0.403
  Cl 0.632
  Mg 0.152
  S(6) 0.460
  Ca 0.267
  O(0) 0.260
  C 0.046
  As(5) 0.06
SOLUTION 1-10
  temp 20
  pH 6.0
  pe 7.2
  redox pe
  units mMol/kgw
  Na 0.920 charge
  K 0.051
  #N(5) 0.403
  Cl 0.632
  Mg 0.152
  S(6) 0.460
  Ca 0.267
  O(0) 0.260
  C 0.046
EQUILIBRIUM PHASES 1-10
  Ferrihydrite 0.0 0.027
  CO2(g) -3.5 10
  Fix_H+ -6.0 HCl 10.0
SURFACE 1-10
  -equilibrate with solution 1-10
  Hfo_wOH Ferrihydrite equilibrium_phase
0.050 6500

```

Anhang 5: PHREEQC-Eingabedateien

```

SAVE SURFACE 1-10
TRANSPORT
  -cells 10
  -length 0.0447
  -shifts 240
  -flow direction forward
  -boundary_conditions flux flux
  -diffc 0.0e-9
  -dispersivity 10*0.0005
  -correct_disp true
  -punch_cells 10
  -punch_frequency 10
  -print 10
  -print_frequency 10
USER_GRAPH
  -headings Schritt GesCatechol Catechol
  As5 As3 NO3 NO2 SO4 Fe2 pe pH
  -axis_titles "PORE VOLUME" "MILLIMOLES"
PER KILOGRAM WATER" "pe/PH"
  -axis_scale x_axis
  -axis_scale y_axis
  -initial_solutions false
  -plot_concentration_vs time
  -start
  10 GRAPH_X step no/10
  20 GRAPH_Y tot("Cat")*1000
mol("H2cat")*1000 tot("As(5)")*1000000
tot("As(3)")*1000000 tot("N(5)")*1000
tot("N(3)")*1000 tot("S(6)")*1000
TOT("Fe(2)")*1000
  30 Graph_SY (-1*la("e-")) (-1*la("H+"))
  -end
end
# Phase II Desorption
SOLUTION 0
  temp 20
  pH 6.0
  pe 7.2
  redox pe
  units mMol/kgw
  Na 0.920 charge
  K 0.051
  #N(5) 0.403
  Cl 0.632
  Mg 0.152
  S(6) 0.460
  Ca 0.267
  O(0) 0.260
  C 0.046
use surface 1-10
TRANSPORT
  -cells 10
  -length 0.0447
  -shifts 197
  -flow direction forward
  -boundary_conditions flux flux
  -diffc 0.0e-9
  -dispersivity 0.0005
  -correct_disp true
  -punch_cells 10
  -punch_frequency 10
  -print 10
  -print_frequency 10
USER_GRAPH
  -headings Schritt GesCatechol Catechol
  As5 As3 NO3 NO2 SO4 Fe2 pe pH
  -axis_titles "PORE VOLUME" "MILLIMOLES"
PER KILOGRAM WATER" "pe/PH"
  -axis_scale x_axis
  -axis_scale y_axis
  -initial_solutions false
  -plot_concentration_vs time
  -start
  10 GRAPH_X (step no/10)+44.7
  20 GRAPH_Y tot("Cat")*1000
mol("H2Cat")*1000 tot("As(5)")*1000000
tot("As(3)")*1000000 tot("N(5)")*1000
tot("N(3)")*1000 tot("S(6)")*1000
TOT("Fe(2)")*1000
  30 Graph_sy (-1*la("e-")) (-1*la("H+"))
  -end
END
pH 6
pe 7.2
redox pe
units mMol/kgw
Na 0.920 charge
K 0.051
#N(5) 0.403
Cl 0.632
Mg 0.152
S(6) 0.460
Ca 0.267
O(0) 0.260
C 0.046
Cat(-2) 3.66
use surface 1-10
EQUILIBRIUM PHASES 1-10
  Ferrihydrite 0.0 0.027
  CO2(g) -3.5 10
  Fix H+ -6.0 HCl 10.0
SURFACE 1-10
  -equilibrate with solution 1-10
  Hfo_wOH Ferrihydrite equilibrium_phase
0.050 6500
TRANSPORT
  -cells 10
  -length 0.0447
  -shifts 2060
  -flow direction forward
  -boundary_conditions flux flux
  -diffc 0.0e-9
  -dispersivity 0.0005
  -correct_disp true
  -punch_cells 10
  -punch_frequency 10
  -print 10
  -print_frequency 10
USER_GRAPH
  -headings Schritt GesCatechol Catechol
  As5 As3 NO3 NO2 SO4 Fe2 pe pH
  -axis_titles "PORE VOLUME" "MILLIMOLES"
PER KILOGRAM WATER" "pe/PH"
  -axis_scale x_axis
  -axis_scale y_axis
  -initial_solutions false
  -plot_concentration_vs time
  -start
  10 GRAPH_X (step no/10)+44.7
  20 GRAPH_Y tot("Cat")*1000
mol("H2Cat")*1000 tot("As(5)")*1000000
tot("As(3)")*1000000 tot("N(5)")*1000
tot("N(3)")*1000 tot("S(6)")*1000
TOT("Fe(2)")*1000
  30 Graph_sy (-1*la("e-")) (-1*la("H+"))
  -end
END


---


# Phase III Reduktion
SOLUTION 0
  temp 20
  
```

Anhang 6: Fließwegsproben Kapitel 7

Arsentransportversuch (Kapitel 7)											
	(µg/l)	(µg/l)	(mV)		(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	
	As (V)	As(III)	Eh	pH	Fe2	NO3	NO2	Cl	SO4	TC	IC
31.05.99											
H1			288	6,51	0,32	5,3	5,1	20,1	41,7	185,5	0,57
H2			288	6,56	0,29	6,2	5,7	22,1	46,3	185,4	0,60
H3			293	6,69	0,33	5,6	3,1	20,5	44,7	183,6	0,52
H4			295	6,98	0,36	5,8	4,4	22,3	45,7	172,7	0,54
H5			289	7,30	0,37	4,7	4,2	18,4	37,1	151,4	0,45
H6			293	6,91	0,46	5,4	4,0	21,8	46,0	179,6	0,65
H7			296	7,52	0,50	8,0	5,7	22,2	43,4	171,2	0,53
H8			287	7,31	0,42	8,3	4,7	23,7	45,6	168,5	0,72
H9			307	7,43	0,58	0,3	0,4	34,4	53,3		
H10			297	7,09	0,42	1,1	0,0	23,4	44,6	184,6	0,45
07.06.99											
H1	303,8	0,0	295	6,14	0,62	8,2	0,4	28,3	46,0		
H2	205,3	86,7	299	6,21	0,49	8,3	0,8	26,6	46,1		
H3	235,5	40,2	319	6,15	0,37	8,4	0,6	27,3	46,9		
H4	199,7	66,9	314	6,19	0,41	8,0	0,4	26,8	46,1		
H5	58,9	127,5	320	6,09	0,45	8,1	0,3	26,3	45,8		
H6	183,8	34,8	321	6,05	0,56	9,8	0,0	34,6	58,4		
H7	120,8	35,7	323	6,10	0,52	8,7	20,7	32,9	54,8		
H8	81,8	14,1	331	6,11	0,45	5,9	0,4	37,7	49,6		
H9	1,2	4,7	376	4,93	0,49	7,1	0,1	31,3	51,8		
H10			475	3,86	0,51	6,7	20,6	34,5	55,9		
16.06.99											
H1	280,0	0,0	308	6,37		5,5	1,4	41,0	49,5		
H2	288,9	0,0	310	6,31		6,9	0,5	39,5	49,4		
H3	286,0	0,0	277	6,55		1,5	0,6	52,4	52,8		
H4	299,8	0,0	291	6,35		6,7	1,0	62,9	49,9		
H5	274,7	0,0	313	6,33		4,8	0,3	41,9	48,1		
H6	228,3	0,0	290	6,53		3,6	0,4	59,4	51,9		
H7	187,4	0,0	318	6,39		5,1	0,3	62,6	51,5		
H8	106,7	0,0	300	6,48		4,8	0,2	71,4	52,2		
H9	51,3	0,0	290	5,56		2,8	0,1	73,9	52,1		
H10	7,1	0,0	361	6,67		3,9	0,0	111,2	52,4		
22.06.99											
H1	126,7	156,5	297	6,28	0,79	4,3	0,0	41,4	38,7		
H2	28,8	135,2	265	6,38	0,71	2,6	0,1	25,6	37,5		
H3	200,6	104,2	299	6,50	0,63	4,5	0,6	47,5	41,5		
H4	261,6	50,0	296	6,59	0,57	4,1	0,0	41,3	36,8		
H5	256,0	31,6	294	6,63	0,60	3,9	0,0	35,7	43,2		
H6	247,2	14,5	302	6,55	0,64	3,3	0,0	31,7	39,1		
H7	201,4	1,8	313	6,30	0,52	2,7	0,0	29,7	38,4		
H8	122,2	12,3	320	6,30	0,51	2,0	0,4	76,8	37,8		
H9	29,0	4,2	320	6,20	0,47	1,9	0,0	39,8	39,9		
H10			336	6,03	0,53						
01.07.99											
H1	321,8	34,6	302	6,16		3,9	0,3	30,0	49,4	187,5	0,77
H2	295,7	38,7	315	6,12		4,0	0,3	28,4	47,8	190,3	0,55
H3	329,9	17,0	319	6,20		4,2	0,3	27,2	46,0	183,9	0,63
H4	297,7	14,7	320	6,09		2,3	0,3	27,1	45,7	181,5	0,55
H5	287,7	9,5	323	6,01		2,2	0,3	26,4	44,7	180,8	0,67
H6	293,5	7,3	323	6,04		1,9	0,4	26,1	44,7	182,4	0,43
H7	259,9	0,3	313	6,32		1,8	0,4	26,5	45,1	182,2	0,59
H8	228,1	0,0	331	6,06		3,4	0,3	28,7	47,2	180,9	0,77
H9	129,3	0,0	318	6,05		3,2	0,1	29,3	47,2	184,8	0,72
H10	89,8	0,0	321	6,18		2,6	0,2	27,7	47,5	180,7	0,68
14.07.99											
H1	159,2	136,9	343	5,99		13,1	0,7	21,4	45,2		
H2	108,3	201,9	343	6,09		12,7	0,4	21,4	44,6		
H3	92,8	196,0	347	6,00		13,4	0,4	20,9	44,6		
H4	176,6	129,8	346	6,12		7,0	0,4	21,1	45,2		
H5	214,4	68,4	348	6,27		5,1	0,3	124,4	48,9		
H6	116,7	146,5	346	6,32		5,1	0,0	20,6	44,1		
H7	151,1	86,0	351	6,37		6,2	0,1	24,9	49,6		
H8	149,5	70,7	346	6,31		6,5	1,1	22,7	47,4		
H9	101,3	91,6	346	6,20		7,4	1,2	22,4	47,4		
H10	115,0	73,0	343	6,14		7,0	1,3	30,3	48,3		
22.07.99											
H1	64,9	241,1	306	6,50		0,0	1,5	24,6	45,1	207,4	0,96
H2	34,1	259,2	305	6,40		0,0	1,2	23,9	44,1	211,9	1,18
H3	32,8	258,4	310	6,40		0,0	0,9	21,6	41,0	204,4	0,53
H4	74,4	216,0	317	6,46		0,0	1,0	21,8	42,1	201,6	0,86
H5	228,5	76,6	315	6,56		0,0	1,0	22,5	43,0	219,3	0,33
H6	194,4	112,7	315	6,61		0,0	1,3	25,4	47,6	215,4	0,70
H7	173,1	87,1	324	6,60		0,0	1,3	24,1	45,0		
H8	127,3	163,6	317	6,62		0,0	1,3	24,5	42,8	205,8	0,69
H9	112,2	186,0	318	6,56		0,0	1,4	25,0	45,8	225,4	0,52
H10	135,5	147,5	321	6,29		0,0	0,9	20,9	38,6	225,6	1,72
29.07.99											
H1	134,8	157,2	272	6,63		0,4	0,0	17,9	38,4		
H2	128,0	186,3	280	6,58		1,3	0,4	34,0	53,0		
H3	68,1	240,1	297	6,55		0,3	0,0	21,4	46,8		
H4	83,6	188,8	299	6,67		3,4	0,2	46,1	50,9		
H5	205,8	88,6	301	6,65		0,0	1,5	26,2	47,2		
H6	134,0	168,8	290	6,78		5,5	0,2	34,4	60,4		
H7	142,1	122,7	292	6,94		0,1	0,0	18,7	41,5		
H8	135,4	130,3	294	6,88		0,0	2,4	29,0	47,0		
H9			289	6,83		0,0	1,0	21,9	40,0		
H10	141,3	121,6	284	6,95		0,4	1,2	23,0	47,2		

Anhang 6: Auslaufproben Adsorptionsphase Kapitel 7

Adsorptionsphase des Arsentransportversuches in Kapitel 7

Konz.	(µg/l)	(µg/l)	(mg/l)	(mV)		(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)
V/Vo	As(III)	As(V)	Fe(II)	Eh	pH	IC	TOC	NO3	NO2	Cl	SO4
0,0			0,34	287	6,69	2,15	213,4	4,7	2,97	20,0	45,0
0,3			0,36	286	6,74			4,0	1,79	20,9	46,5
0,7			0,36	287	6,74			5,1	1,63	20,4	46,3
1,0			0,38	285	6,71			4,3	1,22	12,3	29,7
1,4			0,36	302	6,68			5,0	1,00	16,7	47,5
1,7			0,63	300	6,74			5,1	1,44	20,5	47,8
2,1			0,53	277	6,91			5,5	0,00	23,2	45,0
2,4			0,51	304	6,31			5,5	0,00	26,5	41,3
2,6			0,52	391	5,59			6,2	0,00	31,7	44,8
3,0			0,51	376	5,36			5,9	0,00	32,5	45,0
3,6			0,78	400	5,27			6,6	0,00	30,1	45,2
5,2			0,62	377	6,07			5,9	0,00	29,4	45,0
5,6			0,69	377	6,00			8,6	0,00	30,1	43,1
5,9			0,60	380	5,91			9,6	0,00	32,2	47,2
6,2			0,57	364	6,10			7,1	0,00	30,4	44,7
6,3			0,60	297	6,88			5,6	0,00	32,9	45,8
6,5			0,52	293	6,81			9,1	0,00	29,9	44,3
6,7			0,54	299	6,67			6,4	0,07	33,0	45,7
6,8			0,55	330	6,02			6,4	0,00	51,8	48,0
7,0			0,49	320	6,21	0,65	223,3	3,3	0,00	44,7	47,9
7,1			0,38	302	6,51			7,8	0,00	36,3	45,9
7,5			0,73	328	5,74			7,7	0,00	45,5	45,8
7,7			0,63	314	5,98			9,3	0,00	69,9	45,2
8,1			0,56	309	6,17			6,7	0,00	34,6	44,7
8,4			0,49	320	6,17			6,6	0,00	36,2	45,6
8,7			0,65	307	6,09			7,8	0,00	41,0	42,6
9,0			0,61	291	6,23			8,7	0,00	53,1	44,1
9,3			0,56	280	6,50			6,1	0,00	45,2	44,1
9,7			0,50	298	6,27			5,5	0,00	39,5	
10,1			0,67	349	6,28			5,2	0,46	30,5	45,9
10,4			0,49	383	5,46			7,1	0,91	45,1	50,8
10,7			0,48	380	5,53			2,7	0,74	37,2	53,8
11,2			0,48	380	5,16			3,6	0,85		51,9
11,6			0,53	338	5,15			0,0	1,58	62,9	47,0
12,1			0,53	312	6,07			4,4	0,00	45,4	47,5
12,6			0,59	307	6,04			5,0	0,23	43,9	42,1
12,9			0,49	296	7,03	2,72	212,3	5,1	0,00	41,1	47,6
13,3	0,0	0,0	0,67	299	6,62			4,5	0,00	48,3	46,5
13,7			0,57	284	6,94			8,3	0,00	46,1	48,0
14,1			0,57	288	7,10			4,1	0,17	41,4	42,2
14,3			0,54	279	7,33			3,7	0,39	40,6	
14,7	0,0	0,0	0,54	260	7,37			0,0	0,00	32,5	
15,0			0,71	298	7,40			0,0	0,00	31,8	
15,4		3,3	0,50	266	7,33			0,0	0,00	28,8	
15,7			0,48	271	7,06			0,0	0,00	30,5	
16,1		6,8	1,03	301	7,16			0,6	0,00	49,5	45,9
16,2	2,9	3,6						2,2	0,00	41,0	61,2
16,4	1,2	7,2	0,66	318	7,05			2,5	0,00	42,8	60,6
16,7								1,7	0,00	33,7	60,5
16,6	0,8	7,8						2,5	0,00	33,8	59,6
16,7	4,8	7,0	0,59	282	7,46			0,0	0,00	33,5	43,9
16,8	0,9	11,2									
17,0			0,49	268	7,38			0,0	0,00	31,2	
17,3	1,2	14,7									
17,4	1,1		0,45	266	7,12			0,0	0,00	79,3	28,8
17,7			0,50	287	7,09						
17,9	3,8	16,0	0,46	237	7,44	0,50	190,7	0,1	0,00	46,9	44,3
18,2			0,47	238	7,44						
18,2	2,1	21,2				1,93	196,9	2,5	0,00	33,3	47,0
18,1	1,8	23,3									
18,1				248	7,17						
18,1	1,0	15,7									
18,0	1,7							3,7	0,00	85,0	44,3
18,0			0,48	292	6,91					49,9	60,2
18,0		24,1						0,7	0,00	38,3	60,6
18,0	14,6	16,9	0,55	285	6,87						
18,3			0,47	311	6,58			0,8	0,00	63,5	59,6
18,5	28,5	11,1	0,41	277	6,87						
18,8			0,47	259	7,07			0,7	0,00	40,7	60,2
19,2		38,1	0,42	256	7,20						
19,2	4,1	33,4						2,8	0,00	35,1	47,7
19,4	3,4	37,9						2,9	0,00	48,5	47,7
19,7	1,3	35,5	0,42	266	6,98			3,4	0,00	48,6	48,9
20,0			0,34	278	6,43			0,3	0,00	32,3	35,7
20,3			0,38	261	6,49			2,1	0,15	33,1	35,4
20,7	2,6	32,0	0,51	304	6,62			2,2	0,57	88,1	40,1
24,2	0,6	8,2	0,29	289	6,64			0,4	0,00	42,9	38,0
24,5				295							
24,8	0,4	25,5	0,40	283	6,57			2,4	0,00	40,7	37,8
25,0	11,0	16,3	0,38	340	6,46			0,3	0,00	47,4	40,0
25,4			0,33	321	6,04			0,0	0,00	50,7	39,0
25,5	5,9	27,7	0,53					0,0	0,00		
25,5	20,9	12,3	0,53	319	6,03	2,90	164,0	0,0	0,00	38,0	39,6
25,6	4,3	38,7									
25,6			0,38	319	6,16			5,6	0,00	43,1	38,9
26,7	5,3	23,6									
27,5			0,60	287	6,54			0,0	0,00	53,4	38,9
27,6	7,4	19,1									
27,6	8,6	21,2									
27,8			0,68	283	6,78			0,8	0,15	41,0	38,9
27,9	5,0	24,3									
28,2			0,66	265	6,92			0,9	0,28	36,1	38,9
28,3	5,1	24,2	0,63	266	7,10			0,6	0,38	47,4	38,4
28,5			0,68	271	6,94			1,0	0,65	36,7	38,3
29,1	2,7	26,3	0,75	279	6,86			0,8	0,32	38,0	38,5
29,4			0,72	265	7,13			1,2	0,41	38,4	38,7
29,6	3,0		0,71	263	6,84			0,8	0,00	30,5	39,5
29,7			0,66	265	6,91			0,0	0,83	52,5	38,0

Anhang 6: Auslaufproben Adsorptionsphase Kapitel 7

Konz.	(µg/l)	(µg/l)	(mg/l)	(mV)		(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)
V/Vo	As(III)	As(V)	Fe(II)	Eh	pH	IC	TOC	NO3	NO2	Cl	SO4
63,9	30,6	217,4		308	6,41			0,0	1,10	20,3	54,2
64,2											
64,5	60,5	94,2	0,25	239	6,81			0,0	1,20	23,6	60,8
65,2			0,25								
65,4	18,7	135,8	0,20	222	7,40			0,7	1,19	21,8	58,3
65,5											
65,9	59,6	132,3	0,33	226	7,42			0,3	1,14	22,8	62,1
66,2											
66,5	63,4	175,7	0,37	221	7,45			0,3	1,14	22,4	60,9
66,9											
67,2	22,3	248,3	0,29	221	7,50	2,20	214,5	0,0	0,21	28,7	44,7
67,5											
67,9	18,6	268,3	0,31	224	7,61			0,1	0,25	26,1	42,7
68,2											
68,5	38,7	214,2	0,28	229	7,56			0,0	0,26	24,0	41,5
68,9											
69,2	36,9	264,4	0,34	222	7,48			0,1	0,18	22,4	34,3
69,5											
69,9	26,5	313,6	0,34	232	7,13			1,7	0,26	26,5	44,8
70,2											
70,5	32,3	277,7	0,36	266	6,80			0,0	0,25	26,9	42,7
70,9											
71,2	25,8	270,1		270	6,91			1,5	0,27	25,8	42,3
71,5	27,5	232,7									
71,9	25,0	250,8		285	6,77			0,0	0,46	22,5	42,7
72,2											
72,5	21,7	242,1	0,42	267	6,85			0,0	0,43	24,3	45,4
72,9											
73,2	19,5	253,9	0,49	284	6,81	3,62	210,4	0,0	0,46	24,7	45,9
73,5											
73,9				299	6,60						
74,2											
74,3			0,45	316	6,38						

Anhang 6: Auslaufproben Desorptionsphase Kapitel 7

Desorptionsphase des Arsentransportversuches aus Kapitel 7								
V/Vo	µg/l	µg/l	mg/l	(mV)		mg/l	mg/l	
	As(III)	As(V)	Fe(II)	Eh	pH	IC	TOC	
	74,6						3,62	210,4
	75,2	0,0	262,6	0,17	219	6,52		
	75,9				218	6,36		
	77,0	0,0	210,0		275	6,20		
	77,3				298	6,04		
	78,4	9,7	24,1		261	6,50		
	78,7	4,9	19,9		253	6,51		
	79,4			0,16	292	6,33		
	79,7			0,18	299	6,19		
	80,4	4,9	19,9	0,44	293	6,25		
	81,1			0,29	296	6,16		
	81,8	32,2	36,8	0,23	285	6,46		
	82,5				302	6,28		
	83,1	56,9	82,8	0,30	294	6,42		
	83,8				277	6,49		
	84,5	91,1	31,5	0,25	264	6,58		
	85,2				265	6,36		
	85,9	79,0	10,0	0,14	265	6,28		
	86,6				281	6,23		
	87,2	50,6	31,3	0,25	296	6,23	3,53	99,4
	87,9			0,19	278	6,63		
	88,6				286	6,40		
	89,3			0,23	271	6,42		
	89,6							
	90,7							
	91,0							
	92,0			0,22	321	6,62	2,43	158,3
	92,7				317	6,42		
	93,4				320	6,48		
	94,1				318	6,60		
	96,1	30,9	29,0	0,24	317	6,58		
	97,1				304	6,85		
	97,8			0,24	311	6,65		
	98,5				312	6,63		
	99,2			0,24	314	6,63		
	99,9				346	6,48		
	100,2							
	100,3							
	100,7			0,35	310	6,51		
	101,3	25,7	24,1		304	6,48		
	101,7							
	102,0			0,55	322	6,30		
	102,7	38,5	6,2				1,33	199,1
	103,0							
	103,4			0,30				
	104,0							
	104,4							
	104,7			0,25				
	105,4							
	105,7							
	106,0	19,4	27,9					
	106,7			0,37				
	107,0							
	107,4	35,8	7,8				0,78	213,9
	108,0			0,29				
	108,4							
	108,7	38,9	1,2					
	109,4							
	109,7							
	110,0			0,25				
	110,7				322	6,67		
	111,0							
	111,4			0,39	321	6,45		
	111,6							
	111,9	38,0	2,2	0,43			1,45	190,9
	112,5	39,3	0,3					
	112,8							
	113,2			0,29				
	113,8							
	114,1							
	114,4	38,2	1,3	0,26				
	115,1							
	115,3							
	115,6			0,33				
	116,2	25,6	12,5					
	116,7							
	117,0							
	117,3							
	117,5	45,2	0,0					
	117,7							
	118,0							
	118,7							
	119,0							
	119,4	30,2	0,0					
	120,0				339	6,22		
	120,4							
	120,7				370	6,18		
	121,3							
	122,0							
	122,6				390	5,43		
	122,9							
	123,3				370	5,24		
	123,9				341	6,15		
	124,3							
	124,8	27,9	2,0	0,31				
	126,3							
	126,8							
	127,6	27,1	0,3	0,29				
	128,8				308	6,08	2,96	208,8
	129,8			0,36	303	6,13		
	130,8				301	6,04		
	131,7	26,1	2,5	0,46	292	6,16		
	132,7							
	133,2				322	5,85		
	133,6							
	134,1	22,4	2,5	0,47	290	6,53		
	134,6			0,57	283	6,17		
	135,1				292	6,20		
	135,5			0,49	282	6,24		

Anhang 6: Auslaufproben Desorptionsphase Kapitel 7

V/Vo	µg/l As(III)	µg/l As(V)	mg/l Fe(II)	(mV) Eh	pH	mg/l IC	mg/l TOC
136,0				0,56	285	6,19	
136,5	26,1		0,7		286	6,26	
136,9					282	6,26	
137,3				0,29	315	5,66	220,5
137,8							
138,2	25,4		0,0	0,32	306	5,59	
138,6				0,34	358		
138,9							
139,2				0,32	289	6,44	
139,6				0,28	289	6,45	
140,3					284	6,46	
140,6							
140,9	22,3		0,0	0,35	285	6,49	
141,3					299	6,33	0,93
141,6							262,7
141,9				0,32	297	6,28	
142,6					354	5,93	
142,9							
143,3				0,30	328	6,44	
144,0	15,2		3,1		340	6,11	
144,3							
144,6					359	6,43	
145,0				0,34	338	6,34	
145,4							
145,8				0,27	334	6,47	
146,7	33,4		0,0		330	6,32	
147,1				0,37	322	6,54	278,7
147,5					325	6,50	
147,9				0,52	328	6,41	
148,4					301	6,73	
148,8				0,65			
149,2							
149,7	22,3		0,0	0,41	310	6,56	
150,5					308	6,42	
150,8							
151,1				0,30	311	6,37	
151,6					306	6,51	
151,9							
152,2	8,6		13,5	0,32	322	6,47	
152,7					319		
150,2							
153,3	9,4		13,2	0,33	297		
153,8					306		
154,1							
154,3	8,1		13,3	0,30	308		
154,9					300		
155,2							
155,4				0,32	296		
156,0					309		239,8
156,3							
156,5	9,6		13,4	0,29	297		
157,1					317		
157,4							
157,6				0,40	316		
158,2					311		
158,5							
158,7	21,3		0,7	0,35	314		
159,3					312		
159,5							
159,8				0,30	311		246,7
160,4					326	6,77	
160,7							
161,0				0,27	298	6,71	
161,5	18,5		0,0		309	6,58	
161,8							
162,1				0,56	315	6,50	
162,6					298	6,67	
162,9							
163,1	15,0		2,6		303	6,59	
163,4					304	6,52	
164,0							
164,2					310	6,50	267,7
164,8					301	6,52	
165,0							
165,3				0,23	309	6,51	
165,8	15,0		2,6		292	6,30	
166,1							
166,4				0,23	322	6,22	
166,9	17,2		10,3		314	6,54	
167,2							
167,5				0,33	299	6,60	
168,0					298	6,63	253,1
168,3							
168,6				0,16	291	6,75	
169,1					292	6,79	
169,4							
169,7	14,4		0,9	0,15	296	6,84	
170,2							
170,5				0,18	299	6,66	
171,0					313	6,35	
171,3							
171,5	18,3		0,8		315	6,39	
172,1					310	6,40	
172,6							
173,5							
173,7							
174,8							
175,4	9,8		8,9		295	6,52	

Anhang 7: Auslaufproben oxische Adsorptions- und Desorptionsphase Kapitel 8

Oxische Phase des Arsentransportversuch (Kapitel 8)

Sorptionsphase				Desorptionsphase		
Konz.	(μmol/l)			(μmol/l)		
V/Vo	As(V)		pH	V/Vo	As(V)	pH
	0,00	0,07	7,33	24,97	56,21	6,38
	0,29	0,07	7,53	25,43	57,28	6,39
	0,57	0,07	7,52	25,89	51,67	6,18
	0,86	0,07	7,47	26,35	43,26	6,16
	1,15	0,07	7,36	26,81	38,58	6,14
	1,44	0,07	7,28	27,27	31,38	6,15
	1,72	0,07	7,16	27,73	25,77	6,18
	2,01	0,07	7,09	28,19	22,43	6,19
	2,30	0,07	7,10	28,65	19,63	6,21
	2,59	0,07	7,01	29,11	18,56	6,18
	2,87	0,07	7,04	29,57	14,15	6,19
	3,16	0,07	6,95	30,03	17,09	6,21
	3,45	0,07	6,97	30,49	16,69	6,21
	3,74	0,07	6,95	30,95	14,95	6,23
	4,02	0,07	6,85	31,40	13,48	6,20
	4,31	0,07	6,81	31,86	13,22	6,18
	4,53	0,07	6,82	32,32	12,68	6,20
	4,88	0,07	6,75	32,78	11,35	6,20
	5,17	0,07	6,70	33,24	10,15	6,19
	5,46	0,07	6,64	33,70	8,95	6,19
	5,75	0,07	6,60	34,16	7,61	6,19
	6,03	0,07	6,57	34,62	6,68	6,19
	6,32	0,07	6,54	35,08	6,68	6,18
	6,61	0,07	6,53	35,54	5,87	6,18
	6,90	0,07	6,48	36,00	5,87	6,13
	7,18	0,07	6,46	36,46	6,28	6,12
	7,47	0,07	6,46	36,92	4,81	6,13
	7,76	0,07	6,42	37,38	6,14	6,08
	8,05	0,07	6,42	37,84	5,61	6,08
	8,10	0,07	6,42	38,30	4,81	6,06
	8,22	0,07	6,47	38,76	6,01	6,07
	9,54	0,13	6,52	39,22	5,21	6,05
	10,23	0,13	6,53	39,68	6,28	6,04
	10,92	0,13	6,55	40,14	6,54	6,02
	11,61	0,20	6,59	40,60	6,01	6,04
	12,30	0,67	6,60	41,06	2,63	6,08
	12,99	2,40	6,60	41,52	5,34	6,02
	13,68	28,04	6,61	41,98	5,34	6,03
	14,37	40,99	6,62	42,44	4,54	6,03
	15,06	44,59	6,61	42,90	3,34	6,00
	15,75	46,46	6,64	43,36	3,47	6,00
	16,44	51,40	6,63	43,82	1,46	5,97
	17,12	54,61	6,64	44,28	1,50	5,93
	17,50	57,14	6,65	44,74	1,25	5,93
	17,79	49,80	6,67			
	18,13	66,22	6,68			
	18,42	67,56	6,68			
	18,88	64,35	6,71			
	19,34	63,42	6,75			
	19,80	64,75	6,78			
	20,26	68,09	6,77			
	20,72	67,96	6,86			
	21,18	65,82	6,84			
	21,64	64,89	6,85			
	22,10	65,42	6,83			
	22,56	65,42	6,84			
	23,01	62,75	6,83			
	23,47	70,44	6,82			
	23,93	66,76	6,80			
	24,39	62,27	6,79			
	24,74	59,27	6,81			

Anhang 7: Auslaufproben Reduktionsphase Kapitel 8

Arsenat-Desorption durch Catecholingabe (Kapitel 8)

Reduktionsphase							
Konz.	(mV)		(µg/l)	(µg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)
V/Vo	Eh	pH	As(III)	As(V)	Fe(II)	TOC	IC
44,8							
45,1						22,0	2,99
45,5	313		6,42				
46,3	305		5,68		14,4		12,8
47,1	277		5,87	62,0			2,39
47,9	308		5,77				
48,7	286		5,60				
49,1	290		5,86			0,36	
49,5	299		5,81			0,26	
50,3	340		5,41			0,24	
50,7	343		5,38			0,13	
51,5	325		5,56	100,3	0,0	0,14	
52,3	310		5,57			0,17	
53,1	320		5,90			0,77	
53,9	328		5,67				48,8
54,7	440		4,42	100,9	4,2	0,58	4,34
55,5	420		4,73				
44,8							31,6
56,3	284		6,15				2,79
57,1	306		5,95				
57,9	300		5,97	99,3	20,3		
58,7	300		6,05				
59,5	306		5,98			0,32	37,3
60,2	280		6,29			0,82	5,29
61,0	288		6,03				
61,8	266		6,31			0,21	
62,2	313		6,40	95,6	6,0		
63,1							
63,5	322		6,13				
64,0	311		6,48				
65,1							
65,9	317		6,35			0,50	35,9
66,6	335		6,11				3,56
67,0							
66,6	341		6,03				
67,4	331		6,18	77,6	20,4		
67,8							
69,7	330		6,15			0,15	
70,9			6,56				
71,3							
71,7			6,41			0,46	
72,5			6,10				69,4
72,9							1,21
73,2			6,11			0,22	
74,0			6,30				
74,6							
75,0			6,17			0,22	
75,8			6,07				
76,2							
76,6			6,00			0,19	
77,3	320		6,34				
77,7							
78,1	314		5,99			0,21	
78,9	307		6,25				
79,3							
79,7	309		6,24	75,8	0,0	0,29	
80,5	367		6,09				
80,9							
81,3	340		6,04			0,21	169,8
82,1			6,52	71,4	0,0	0,32	5,99
82,4							
82,8			6,37				
83,6			6,29			0,29	
84,0							
84,4			6,04				
85,1			6,56				
85,5							
85,9			6,03	47,3	10,1	0,30	
86,7			6,50				
87,5			6,12			0,28	
87,7							
89,2				65,7	3,2	0,25	115,3
90,6							3,67
92,2							
92,5							
92,9							
93,7							
93,8							
93,8							
93,9							
94,0			6,80				
94,2							
94,5			6,57	57,9	10,4	0,18	
94,9			6,57				88,2
95,2							8,52
95,6			6,45			0,18	
96,3			6,25				
96,7							
97,1			6,20			0,16	
97,9			6,09				
98,3							
98,7			5,60	52,4	0,0	0,20	
99,4			6,02				
99,8							
100,2			6,13	51,5	0,0	0,12	
101,0			5,88				
101,4							
101,8			6,00	50,4	0,0	0,12	
102,5			6,40				
102,9							
103,5			6,16	40,6	21,7	0,60	
105,2							
105,8			6,14				
106,2							
107,0			5,94	39,0	4,4	0,25	
107,4							
108,1	316		6,10	32,8	11,9		225,0
108,5							2,27

Anhang 7: Auslaufproben Reduktionsphase Kapitel 8

Konz.	(mV)		(µg/l)	(µg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)
V/Vo	Eh	pH	As(III)	As(V)	Fe(II)	TOC	IC
109,3							
109,7							
110,5				48,9	0,0		
110,8							
111,6	291		6,05			0,52	
111,9							
112,7							
113,2	278		6,47				
113,7							
114,1	285		6,47	48,3	0,0	0,26	
114,5	323		5,54			0,32	
114,9	303		6,00				
115,2	295		6,04			0,40	
115,6	263		6,32	36,4	10,6		
116,0	288		6,22			0,39	
116,3	291		6,15				
116,7	293		6,14			0,42	150,0
117,1							
117,8	290		6,12	43,2	7,2	0,37	
118,2	298		5,93			0,33	
119,6							
120,0	305		6,22			0,37	
120,4	312		6,03			0,33	
120,8	298		6,17				
121,6							
122,0	298		6,26			0,34	
122,3	290		6,28	42,0	0,0	168,6	10,57
123,1							
123,5							
123,9	316		6,28				
124,6							
125,0	329		6,62			0,32	
125,8	337		6,29				
126,2							
126,6	335		6,40	34,9	4,1		
127,0						0,35	
127,3							
127,7	340		6,26			0,33	
128,1							
128,5	324		6,44				
128,9	324		6,41			0,73	246,7
129,3	328		6,36				
129,6	329		6,39			0,75	
130,0	313		6,70				
130,4	342		6,18			0,86	
130,7							
131,1	311		6,37	45,4	0,0	0,44	
131,4							
131,7	310		6,45				
132,0							
132,3	308		6,49			0,30	
133,0	308		6,58				
133,3							
133,6	315		6,43	42,3	2,0	0,37	207,8
134,3	292		6,59				
134,6							
134,9	290		6,72	46,4	0,0	0,35	
135,5	301		6,59				
135,9							
136,2	305		6,60			0,30	
136,8	291		6,62				
137,1							
137,4	282		6,99	37,3	5,6	0,34	
138,1	272		7,04				233,9
138,7	269		7,34				
139,4	286		6,95				
139,7							
140,0	304		6,72			0,48	
140,6	305		6,74				
141,0							
141,3	307		6,64	52,9	0,0	0,44	
141,9	319		6,51				
142,2							
142,6	326		6,34			0,53	245,1
143,2	307		6,82				
143,5							
143,8	313		6,59			0,45	
144,5	313		6,42	43,7	0,0		
144,8							
145,1	325		6,35			0,29	
145,8	307		6,57				
146,1							
146,4	305		6,43				
146,7	299		6,46		0,0		
147,3							
147,6	317		6,36				229,7
148,3	283		6,54				
148,6							
148,9	315		6,26		0,0		
149,5	301		6,30				
149,8							
150,1	322		6,35			0,60	
150,8	322		6,38				
151,1							
151,4	298		6,65			0,43	
152,0	292		6,76				254,6
152,3							
152,6	296		6,66			0,53	
153,2	297		6,63	42,7	0,0		
153,6							
153,9	309		6,52			0,46	
154,5							
154,8	310		6,43			0,54	
155,4	311		6,32				
155,7							
156,1	312		6,29	38,6	2,4		
156,7	318		6,26				
157,0							
157,3	318		6,26			0,83	
158,0	316		6,30				

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Meiner Doktormutter Frau Prof. Dr. Margot Isenbeck-Schröter danke ich für die Möglichkeit zur Promotion, die Übertragung des DFG-Projektes, für die ständige Bereitschaft zur Unterstützung und ihre positive Einstellung.

Herrn Prof. Dr. Heinz Friedrich Schöler danke ich für viele hilfreiche Tipps, seine Diskussionsbereitschaft und die Begutachtung dieser Arbeit.

Herrn Dr. Max Kofod danke ich für die Unterstützung bei der Durchführung der Säulenversuche, für seine Hilfe bei der Anwendung des PHREEQC-Modells, und die gute Zusammenarbeit mit ihm.

Im Labor und bei Fragen aller Art konnte ich jederzeit mit der Hilfe von Stefan Rheinberger und Christian Scholz rechnen.

Ohne die tatkräftige Unterstützung im Labor von Steffen Jann, Martin Übelaker und Rouven Höhn wäre die Bearbeitung der vielen Proben undenkbar gewesen.

Herrn Dr. Thomas Rude von der TU München danke ich für die Möglichkeit zur Messung in München und Tipps und Tricks bei der Entwicklung der Arsenspeziesanalytik.

Bei Herrn Thum und seinen Mitarbeitern aus der Feinmechanischen Werkstatt des Mineralogischen Institutes bedanke ich mich für die hervorragende Arbeit im Gerätebau.

Vielen Dank den Korrekturlesern Max Kofod, Christian Scholz, Nils Kunze und Gerhard Kilian.

Bei den Kolleginnen und Kollegen am Institut für Umwelt-Geochemie Heidelberg bedanke ich mich für die freundschaftliche und kameradschaftliche Atmosphäre.