

Sorptions- und Redoxprozesse
von Arsen an oxidischen Oberflächen -
Experimentelle Untersuchungen

Inaugural-Dissertation

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

vorgelegt von Diplom Mineraloge Andreas Tretner

durchgeführt am Institut für Umwelt-Geochemie
der Fakultät für Chemie und Geowissenschaften

Heidelberg, im Oktober 2002

Gutachter:

Prof. Dr. Margot Isenbeck-Schröter

Priv.-Doz. Laurence Warr

Vorwort	4
Kurzfassung	6
Abstract	7
1 Einführung	8
<i>1.1 Arsen, Grundlagen</i>	8
1.1.1 Eigenschaften, Vorkommen, globaler Kreislauf	8
1.1.2 Toxizität	10
1.1.3 Herstellung, Verwendung	11
<i>1.2 Redoxprozesse</i>	12
1.2.1 Dissoziations- und Redoxeigenschaften des Arsens	15
1.2.1.1 pH - Abhängigkeit	15
1.2.1.2 Eh / pe - Abhängigkeit	16
1.2.2 Redoxprozesse im Grundwasser	18
1.2.2.1 Charakterisierung eines Redoxmilieus	18
1.2.2.2 Redoxreaktionen des Arsens im Grundwasser	20
<i>1.3 Grenzflächenchemie</i>	22
1.3.1 Oberflächenladung	22
1.3.1.1 Die elektrochemische Doppelschicht	22
1.3.1.2 pH-Abhängigkeit	24
1.3.2 Oberflächenkomplexierung	25
<i>1.4 Sorptions- und Redoxreaktionen des Arsens an oxidischen Oberflächen - Stand der Forschung</i>	27
1.4.1 Sorptions- und Redoxprozesse des Arsens an Manganoxiden	28
1.4.2 Sorptions- und Redoxprozesse des Arsens an Eisenhydroxiden	30
1.4.3 Redoxprozesse des Arsens in oxischen und suboxischen Grundwasserleitern - Modellvorstellung	33
<i>1.5 Zusammenfassung der Einführung, eigene Fragestellung</i>	35
2 Material und Methoden	37
<i>2.1 Analytische Methoden</i>	37
2.1.1 Fließinjektions-Hydridgenerierungs-Atomabsorptionsspektrometrie (FI-HG-AAS)	37
2.1.1.1 Prinzip, Beschreibung, Materialien	37
2.1.1.2 Nachweisgrenzen und Fehlerbetrachtung der HG-AAS-Arsenanalytik	39

2.1.2	X-ray adsorption near-edge structure: „XANES“-Analytik	39
2.1.3	Weitere Analytik	41
2.1.4	Verwendete Materialien	42
2.2	<i>Batchexperimente</i>	44
2.2.1	Versuchsaufbau und Durchführung	45
2.2.1.1	Batchversuche zur Messung des Eluats mit HG-AAS	45
2.2.1.2	Batchversuche zur Messung des Feststoffes mit XANES	46
2.3	<i>Säulenversuche</i>	47
2.3.1	Versuchsaufbau und Durchführung	48
2.3.1.1	Bromid-Tracertest	51
2.3.1.2	Arsen(III)-Transportversuch	51
2.3.2	Probenvorbereitung zur Elution von Säulenfeststoffproben	51
2.3.3	Probenvorbereitung der Säulenproben zur Messung mit XANES:	52
3	Ergebnisse	53
3.1	<i>Vergleich der Elutionsmittel HCl, NH₃OHCl, PO₄³⁻</i>	53
3.1.1	Einfluss des Elutionsmittels auf die Arsenspeziesverteilung	53
3.1.2	Vergleich der Elutionsmittel	54
3.1.3	Zusammenfassung	56
3.2	<i>Ergebnisse der Batchversuche</i>	56
3.2.1	Batchversuche Al(OH) ₃ + As	58
3.2.2	Batchversuche MnO ₂ + As	60
3.2.2.1	Batchversuch MnO ₂ + As(III), HG-AAS-Analysen	62
3.2.2.2	Batchversuch MnO ₂ + As(V) und MnO ₂ + As(III) / As(V), HG-AAS-Analysen	62
3.2.2.3	Batchversuch MnO ₂ + As(III) und As(V), XANES-Analysen	63
3.2.2.4	Zusammenfassung der MnO ₂ -Batchversuche	64
3.2.3	Batchversuche FeOOH + As	65
3.2.3.1	Kurzzeit-Batchversuche FeOOH + As(III), HG-AAS-Analysen	65
3.2.3.2	Kurzzeit-Batchversuche FeOOH + As(III) und FeOOH + As(V), XANES-Analysen	66
3.2.3.3	Langzeit-Batchversuche FeOOH + As(III), HG-AAS-Analysen	67
3.2.3.4	Langzeit-Batchversuche FeOOH + As(III), XANES-Analysen	72
3.2.3.5	Zusammenfassung der FeOOH-Batchversuche	73
3.3	<i>Auswertung der Bromid-Tracer-Tests</i>	74
3.4	<i>Ergebnisse der As(III)-Säulenversuche</i>	77

3.4.1	Feststoffuntersuchungen der Eisensäule	77
3.4.2	Transport	79
3.4.3	Modellierung der Säulenversuche mit PHREEQC	81
4	Diskussion der Ergebnisse	87
4.1	<i>Methodik- Zusammenfassung und Interpretation</i>	87
4.2	<i>Batch- und Säulenversuche - MnO₂ und Arsen</i>	89
4.3	<i>Batch- und Säulenversuche - FeOOH und Arsen</i>	91
5	Literatur, geordnet nach dem Auftreten im Text	97
6	Anhang	104

Vorwort

Wenn ich in den letzten Jahren auf die Frage nach meinem Arbeitsthema mit „Arsen im Grundwasser“ geantwortet habe, dann kamen meistens erschrockene Blicke und die Gegenfrage „ja, ist da denn etwa Arsen drin?“.

Bei Arsen handelt es sich um ein recht prominentes Schwermetall, das seine Berühmtheit nicht zuletzt als Mordgift in unzähligen Romanen erlangte. Agatha Christie ließ in 41 Romanen ihre Protagonisten durch Gifteinwirkung dahinfliegen, u.a. durch Chlor, Arsen, Nikotin, Morphin, Thallium, Strychnin, Salz-, Blau- und Oxalsäure - die Liste der von ihr beschriebenen Substanzen liest sich wie ein chemisches Wörterbuch [1].

Auch im Theaterstück „Arsen und Spitzenhäubchen“ von Joseph Kesselring bzw. dem darauf basierenden Film aus dem Jahre 1944 (Regie: Frank Capra) wurde mit Arsen gemordet.

Dies darf aber nicht darüber hinwegtäuschen, dass Arsen abseits von Krimis, Film etc. für Millionen von Menschen eine ernsthafte Bedrohung der Gesundheit darstellt. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist das Problem der Arsenbelastung des Trinkwassers, wie es in Teilen West Bengalens oder Bangladeshs der Fall ist [2-5]. Nicht zuletzt aufgrund dieser akuten Probleme wurde über dieses Element viel Forschung betrieben.

Die Prozesse, die in den betroffenen Regionen beobachtet werden, sind kompliziert und verflochten mit anderen Parametern, die teils bekannt, teils unverstanden oder sogar unbekannt sind. Prozessuntersuchungen müssen daher stark vereinfachen und abstrahieren, um aus der Fülle von normalerweise in der Natur auftretender Ereignisse die gewünschten Informationen herausfiltern zu können. Dabei ist es geboten, die Ergebnisse der Untersuchungen letztendlich im Zusammenhang zu betrachten und den Schritt zu wagen, sie in die natürlichen Abläufe einzugliedern.

Das ständig wachsende Wissen über viele Teilaspekte von in der Natur ablaufenden Prozessen kann dann zu einem besseren Verständnis der komplexen Abläufe beitragen und hoffentlich eines erreichen: Eine gesicherte Grundversorgung aller Menschen mit sauberem Wasser.

Diese Arbeit untersucht einen kleinen Teil der vielen Wechselwirkungen zwischen Arsen und seiner Umgebung im aquatischen Milieu, nämlich den der Redoxprozesse zwischen Manganoxiden bzw. Eisenhydroxiden und dem Element. Diese sind von Bedeutung, da die Oxidationsstufe des Arsens Einfluss auf dessen Toxizität und Mobilität besitzt, was in den folgenden Kapiteln des einführenden Teils der Arbeit verdeutlicht wird.

Abschließend möchte ich mich bei Margot Isenbeck-Schröter für die Betreuung der Arbeit bedanken. Ohne das gute Klima in der Arbeitsgruppe, die vielen persönlichen Gespräche, das Gefühl des Rückhalts und die unzähligen Ideen wäre diese Arbeit nie entstanden. Daran waren außerdem massgeblich beteiligt:

Christian Scholz, Stefan und Silvia Rheinberger, der zweite 男の喫茶店 - Insasse Rouven Höhn, Nils Kunze, „die Neuen“ Hartwig Schöder und Martin Maier.

Herrn Heinfried Schöler möchte ich für die vielen (vergeblichen) Gutachten und noch mehr Anregungen danken, Isabelle Fahimi für Zeit, die sie eigentlich nicht hatte und ihre Funktion als „native Speaker“ sowie Laurence Warr für die Begutachtung der Arbeit.

Ganz besonderer Dank gilt noch Thomas Rüde, der sich mit mir und für mich die Nächte am DESY in Hamburg um die Ohren gehauen und mir mit unendlicher Ruhe, Geduld, Keksen und Kaffee die Möglichkeit zu den XANES-Analysen gegeben hat.

Zu allerletzt danke ich meinen Eltern, die mir mein Studium ermöglicht haben sowie meiner Schweschter Christine und Petra. Ohne familiäre Rückendeckung müssten die Tretners wohl noch eine Weile ohne Akademiker auskommen.

Kurzfassung

Der Oxidationszustand der anorganischen Arsenspezies (As(III) und As(V)) hat einen entscheidenden Einfluss auf die Toxizität und Mobilität des Elements. Im Grundwasserleiter finden eine Vielzahl von Sorptions- und Redoxreaktionen zwischen Feststoffen und den gelösten Arsenspezies statt. Manganoxide und Eisenhydroxide spielen hierbei eine entscheidende Rolle. Mangan(IV)oxide sind starke Oxidationsmittel bezüglich des As(III), während Eisen(III)hydroxide beide Arsenspezies schnell und stark sorbieren.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem Redox- und Transportverhalten von Arsen in Wechselwirkung mit Manganoxiden und Eisenhydroxiden. Zur Prozessuntersuchung wurden Batchversuche mit beiden Arsenspezies und MnO_2 bzw. FeOOH unter definierten geochemischen Bedingungen (Probenzusammensetzung, pH-Wert, Sauerstoffeinfluss) durchgeführt. Durch den Einsatz von Elutionsmethoden sowie Feststoffuntersuchungen mit XANES konnte das Sorptions- und Redoxverhalten von Arsen charakterisiert werden. Die an den Feststoffoberflächen sorbierten Arsenspezies wurden bestimmt, um den Einfluss der Feststoffe auf die Redoxspezies des Arsens zu verdeutlichen. Sorptionsprozesse des Arsens an MnO_2 und FeOOH laufen schnell ab, wobei durch MnO_2 eine schnelle Oxidation des As(III) zu As(V) stattfindet. Die Sorption des Arsens an MnO_2 ist im Gegensatz zur Sorption an FeOOH schwach. Redoxreaktionen zwischen Eisenhydroxid und an der Feststoffoberfläche gebundenem Arsen wurden von bisherigen Untersuchungen ausgeschlossen. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen jedoch, dass eine langsame Oxidation von As(III) zu As(V) an der Eisenoberfläche stattfindet. Die Oxidation ist abhängig vom pH-Wert, der As(III) Konzentration an der Oberfläche und dem As/Fe - Verhältnis. Mit Hilfe von Langzeit-Batchversuchen mit Sorptionszeiten von 22 Tagen konnte die langsame Reaktionskinetik beobachtet und Reaktionsraten in erster Näherung berechnet werden.

Weiterhin wurde der Transport von As(III) in Säulenversuchen untersucht und mit dem geochemischen Modellprogramm PHREEQC [6] modelliert. Hierzu wurden drei Grundwasserleitertypen simuliert (reiner Quarzsand, Quarzsand mit FeOOH , Quarzsand mit MnO_2) und As(III) als gelöster Stoff aufgegeben. Die Arsen-Durchbruchskurven konnten mit PHREEQC nachgezeichnet werden. Die Ergebnisse der Säulenversuche bestätigen die im Batchversuch beobachteten Sorptions- und Redoxreaktionen zwischen der Festphase und dem transportierten Arsen auch für das Fließsystem. Der PHREEQC-Datensatz wurde bezüglich der spezifischen Oberflächenkomplexe an FeOOH und MnO_2 durch Einführung neuer Konstanten ergänzt. Der Feststoff der Eisenhydroxidsäule wurde sowohl mit Elutionsmethoden als auch mit XANES analysiert. An diesem Material konnte ebenfalls eine Oxidation von As(III) zu As(V) nachgewiesen werden.

Abstract

The redox speciation of the inorganic arsenic species As(III) and As(V) has deep influence on the element's toxicity and mobility. Numerous sorption and redox processes occur in the groundwater between the solid phase and the soluble arsenic species. Manganese oxides and iron hydroxides play an important role thereby. Manganese(IV) oxides are known as good oxidants towards As(III), iron(III) hydroxides have strong sorbing sites with respect to both species.

This thesis investigates the redox and transport behavior of arsenic influenced by manganese oxides and iron hydroxides. Processes have been observed by batch experiments at controlled geochemical conditions (e.g. sample compound, pH, influence of O_2) with arsenic and MnO_2 or $FeOOH$, respectively. The sorption and redox processes could be investigated by using elution methods as well as solid phase surface analyses with XANES. The arsenic species sorbed onto the surfaces were determined to illustrate the influence of the solid on the arsenic species distribution. Sorption processes of arsenic on manganese oxides and iron hydroxides occur fast, whereas As(III) gets oxidized immediately at the manganese surface. The sorption strength of arsenic is relatively low at the MnO_2 surface. This is in contrast to the strong sorption of As at $FeOOH$. Redox reactions between iron hydroxides and arsenic have not been described in the literature so far. The results of this work show a slow oxidation process of As(III) at iron hydroxide surfaces with relatively slow kinetics. This process is dependent on pH conditions, the As(III) concentrations at the surface and the As/Fe ratio. Reaction rates could be calculated as first estimations.

In addition, As(III) transport was investigated in column experiments. The results were modelled with the geochemical computer program PHREEQC [6]. Three aquifer types were simulated in three columns (pure quartz sand, quartz sand with added $FeOOH$, quartz sand with added MnO_2) and As(III) was injected into the percolating water. Arsenic breakthrough curves could be reproduced with the PHREEQC model. The results of the column experiments verify the redox- and sorption processes which were considered to take place in the batch experiments. The PHREEQC database was extended by reaction constants of surface complexes at surface sorption sites. Solid material of the iron column was extracted with elution methods and analysed by XANES. Again, an oxidation of As(III) to As(V) at the surface could be observed.

1 Einführung

1.1 Arsen, Grundlagen

1.1.1 Eigenschaften, Vorkommen, globaler Kreislauf

Das Element Arsen befindet sich mit der Ordnungszahl 33 in der fünften Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, der Stickstoffgruppe. Mit einem Massenanteil von 0,00055% steht das eher seltene Arsen an 47. Stelle der Elementhäufigkeit in der Erdhülle. Die wichtigsten chemischen und physikalischen Eigenschaften sind in Tab. 1

Tab. 1: wichtige chemisch-physikalische Eigenschaften des Arsens

relat. Atommasse:	74,92160
Ordnungszahl:	33
Schmelzpunkt:	sublimiert
Siedepunkt:	615 °C
Oxidationszahlen:	V, III, 0, -III
Dichte:	5.727 g/cm ³
Härte (Mohs):	3 - 4
Elektronegativität (Pauling):	2.18
Atomradius:	124.5 pm
Elektronenkonfiguration:	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ³
natürliche Häufigkeit:	As-75 100%

aufgeführt. Der vom Stickstoff zum Bismut hin zunehmende metallische Charakter äußert sich beim Arsen darin, dass es nicht nur wie ein Nichtmetall anionisch polarisiert (Bsp.: Metallarsenide), sondern auch kationisch polarisiert, beispielsweise in der Form von Arsensulfiden und -oxiden auftreten kann [7].

Wichtige arsenführende Minerale sind Mischsulfide vom Typ M(II)AsS, so z.B. FeAsS₂ (Arsenopyrit), AsS (Realgar), NiAs (Niccolit) oder CoAsS (Cobalit). Die Hauptvorkommen der Arsenerze liegen in Russland, China, Schweden und Mexiko.

Unter den organischen Arsenverbindungen in der Hydrosphäre dominieren die Monomethylarsonsäure (MMAA) und Dimethylarsonsäure (DMAA). Sie werden durch Phytoplankton aus As(V) im Oberflächenwasser umgesetzt und können dort einen Anteil am Totalarsengehalt von bis zu 70% ausmachen. Als weitere organische Arsenverbindungen sind Trimethylarsinoxid (TMAO), Trimethylarsin (TMA), Arsenobetain, Arsenocholin, und arsenhaltige Zuckerderivate zu nennen.

Die in der Hydrosphäre wichtigsten anorganischen Arsenverbindungen sind die Arsenige Säure (H₃AsO₃) und die Arsensäure (H₃AsO₄) bzw. deren Salze, die Arsenite und Arsenate, desweiteren Arsentri- und pentoxid (As₂O₃, As₂O₅) und die Arsensulfide [8-10].

Von den natürlichen Arseneinträgen in den exogenen Kreislauf dominieren Einträge, die mit vulkanischen Tätigkeiten in Verbindung stehen, so z.B. $17\,150\text{ t a}^{-1}$ durch Vulkanexhalationen und -eruptionen oder $4\,870\text{ t a}^{-1}$ durch submarinen Vulkanismus. Der globale Arseneintrag in die Lithosphäre wird auf $84\,600 - 142\,200\text{ t a}^{-1}$ geschätzt [10]. Über den weiteren globalen Arsenkreislauf gibt Abb. 1 Auskunft.

Dargestellt in Abbildung 1 sind geogene und anthropogene Stoffflüsse zwischen Atmo-, Anthro-, Bio-, Pedo-, Hydro- und Lithosphäre. Der anthropogene Anteil der in Abbildung 1 dargestellten Stoffflüsse stammt im Wesentlichen aus der Kupferverhüttung

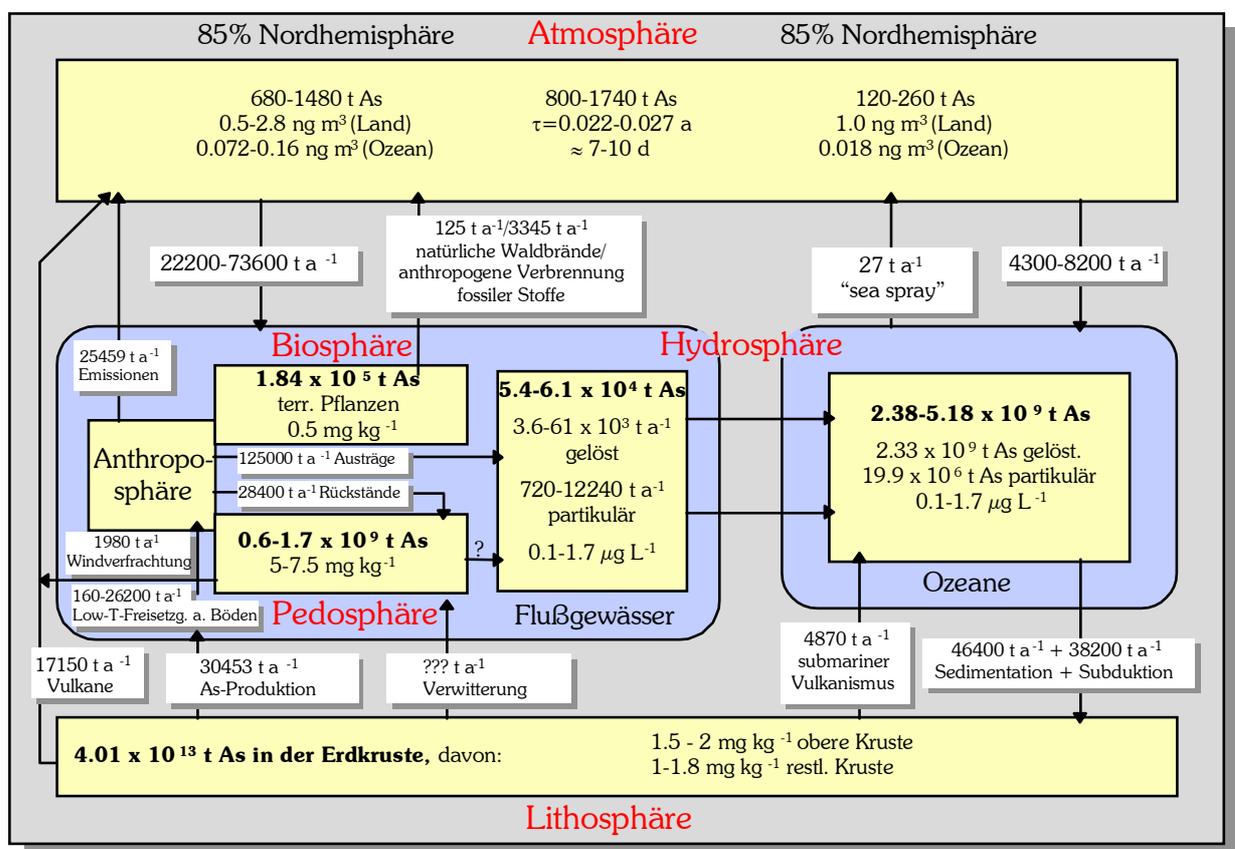


Abb. 1: globaler Arsen-Kreislauf mit Reservoirgrößen, Stoffflüssen und Konzentrationen in Atmo-, Anthro-, Bio-, Pedo-, Hydro- und Lithosphäre, nach: Matschullat, J. (1999), modifiziert.

($12\,800\text{ t a}^{-1}$), der Kohlenverbrennung ($6\,240\text{ t a}^{-1}$), Herbizidanwendung ($3\,440\text{ t a}^{-1}$), Pb- und Zn-Verhüttung ($2\,210\text{ t a}^{-1}$), Glasherstellung (467 t a^{-1}), Holzschutz (150 t a^{-1}), Müllverbrennung (78 t a^{-1}) und der Stahlproduktion (60 t a^{-1}). Durch Abholzung tropischer Wälder ($1\,600\text{ t a}^{-1}$), Flämmen von Grasland ($1\,000\text{ t a}^{-1}$), Holz als Brennstoff (425 t a^{-1}) und Abholzen sonstiger Wälder (320 t a^{-1}) werden weitere $3\,345\text{ t a}^{-1}$ Arsen in die Umwelt eingetragen.

Als Arsensenke müssen mit $28\,000 - 84\,000\text{ t a}^{-1}$ in erster Linie die Ozeane genannt werden, wo es gelöst ($1.5\ \mu\text{g/l}$) und in partikulärer Form ($13\ \text{ng/l}$) vorliegt [11]. Der Austrag aus der Atmosphäre durch Niederschläge berechnet sich global zu $40\,400\text{ t a}^{-1}$ [10, 12]. Des Weiteren kommt dem Boden eine große Bedeutung als Arsensenke und -reservoir zu. Der jährliche anthropogene Eintrag von Arsen in die Böden wird zu $28\,400 - 94\,000\text{ t a}^{-1}$ angegeben mit ca. 41% aus Abfallstoffen kommerzieller Produkte, 23% aus Kohleaschen, 14% aus atmosphärischer Deposition, 10% aus Berghaldenmaterial, 7% aus Hüttenwerken, 3% aus der Landwirtschaft und 2% aus industrieller Produktion und sonstigen Quellen [13, 14]. Das Verhältnis von anthropogener zu natürlicher Belastung beträgt 40% zu 60%. Der im Boden vorhandene Arsengehalt wird auf $0.6 - 1.7 \cdot 10^9\text{ t}$ geschätzt [15] ¹.

1.1.2 Toxizität

Arsen ist humantoxikologisch sowohl inhalativ über die Außenluft als auch oral über die Nahrungsmittelaufnahme wirksam. Die bedeutendste Aufnahme erfolgt über das Trinkwasser [16]. Toxische Dosen von Arsen betragen 5-50 mg/Tag, tödlich wirken 50-340 mg/Tag [17]. Als die giftigste Arsenverbindung gilt der gasförmige Arsenwasserstoff AsH_3 (Arsin). Er verursacht eine schnelle Auflösung der Erythrozyten (rote Blutkörperchen) [18]. Die 30-minütige Exposition einer Arsinkonzentration von 250 mg pro m^3 Luft wirkt bereits tödlich [19].

Weiterhin zeigen anorganische Arsenverbindungen allgemein eine höhere Toxizität als organische Arsenverbindungen. Es ergeben sich aber große Unterschiede durch die jeweilige Bindungsform. Die arsenige Säure (H_3AsO_3) hemmt durch Bildung stabiler Verbindungen mit den Sulfohydryl-Gruppen der Enzyme deren Funktion. Sie kann weiterhin zu Hautschädigungen führen, besonders in Form der charakteristisch aussehenden palmoplantaren Hyperkeratose. Bei chronischer Einwirkung anorganischen Arsens auf den Menschen wurden Störungen der Leberfunktion und des peripheren Nervensystems beobachtet. Eine erhöhte Häufigkeit von Chromosomenaberrationen wurde bei Personen festgestellt, die Arsen in Medikamenten in dreiwertiger Form verabreicht bekommen hatten. Verschiedene Untersuchungen haben gezeigt, dass anorganisches Arsen DNS-Repair-Mechanismen beeinflusst. Gesichert gilt weiterhin die karzinogene Wirkung von Arsen(III), dabei treten vorwiegend Lungenkrebs, Hautkrebs [20-22], Blasen-, Nieren- und Prostatakrebs auf [10].

¹ Sämtliche Zahlenangaben zu den Stoffflüssen unterliegen in der Literatur starken Variationen; die Berechnung einer absoluten Massenbilanz ist auch sicherlich unmöglich. Zahlenangaben sind daher nur als Größenordnungen zu verstehen.

Ein als „Black foot disease“ bekannt gewordenes Krankheitsbild wurde seit 1930 an der Südwestküste Taiwans beobachtet und wird auf hohe Arsengehalte (vorwiegend als As(III)) im Trinkwasser zurückgeführt. Typisch ist die Verfärbung der Extremitäten, vor allem der Füße, deren Amputation oft die einzige Rettung der Patienten bleibt [15].

Die Giftigkeit der fünfwertigen Arsensäure (H_3AsO_4) ist auf die teilweise Reduktion im Körper zu As(III) zurückzuführen, sie ist im Allgemeinen um ein Vielfaches geringer [20].

Im Gegensatz zu den leicht resorbierbaren anorganischen As(III)- und As(V)-Verbindungen sind metallisches Arsen und Arsensulfide aufgrund der schlechten Löslichkeit nahezu ungiftig [21].

Organische Arsenverbindungen zeigen Auswirkungen auf das zentrale Nervensystem wie Enzephalopathie und Sehnervatrophie, kanzerogene Wirkungen wurden bislang nicht beobachtet.

Eine Methylierung von anorganischem Arsen „in vivo“ ist sowohl für Tiere als auch für den Menschen nachgewiesen worden [21]. Diese Alkylierung findet in der Leber statt und ist ein wichtiger Entgiftungsmechanismus [23].

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die schädigende Wirkung von Arsen stark von der vorliegenden Bindungsform (Arsenspezies) abhängt. Generell sind die anorganischen Arsenverbindungen toxischer als die organischen. Oxidationsstufe und Löslichkeit beeinflussen außerdem die toxische Wirkung von Arsen im menschlichen Organismus.

1.1.3 Herstellung, Verwendung

Als wirtschaftlich wichtigste Verbindung gilt das As(III)-oxid (Arsentrioxid). Es dient als Rohstoff für die meisten Arsenerzeugnisse und fällt als Nebenprodukt bei der Verhüttung von Blei- und Kupfererzen an. Der Abbau von Arsenmineralen wie z.B. Arsenopyrit spielt heute keine Rolle mehr [21, 24].

Arsenverbindungen wurden hauptsächlich in der Land- und Forstwirtschaft als Pestizide verwendet [21]. Hydroxymethylarsenoxid wurde im Vietnamkrieg unter der Bezeichnung „agent blue“, einer Mischung aus Cacodylischer Säure und Arsen, als Entlaubungsmittel eingesetzt [25].

Anorganisches dreiwertiges Arsen wurde in der Medizin in Form von Natriumarsenit bzw. Kaliumarsenit (Fowler'sche Lösung) zur Behandlung von Leukämie, Atemwegserkrankungen und Schuppenflechte eingesetzt. Heute werden diese Medikamente weitgehend durch Antibiotika ersetzt [18, 21, 22].

1.2 Redoxprozesse

Eine Reaktion wird als Redoxreaktion bezeichnet, wenn zwischen einem Reaktionspartner A und einem Reaktionspartner B ein Elektronentransfer stattfindet. Hierbei ändert sich die Oxidationszahl beider an der Reaktion beteiligten Partner. Ein Stoff wird oxidiert, wenn er ein oder mehrere Elektronen abgibt, seine Oxidationszahl wird hierbei um die Anzahl der abgegebenen Elektronen erhöht. Da freie Elektronen in den für uns zu betrachtenden Umgebungen nicht existieren können, ist für diese Oxidationsreaktion ein Reaktionspartner erforderlich, der die Elektronen des oxidierten Stoffes aufnimmt. Dieser Reaktionspartner wird hierdurch reduziert, seine Oxidationszahl verringert sich um die Anzahl der aufgenommenen Elektronen. Oxidation und Reduktion sind somit immer gekoppelt.

Vereinfacht lässt sich eine Redoxreaktion schreiben als (Gl. 1):



mit den Halbreaktionen:



Die Änderung der Gibbs'schen freien Energie der Reaktion Gl. 1 setzt sich zusammen aus (Gl. 4):

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln \frac{[C_{\text{ox}}]^c [D_{\text{red}}]^d}{[A_{\text{ox}}]^a [B_{\text{red}}]^b} \quad (\text{Gl. 4})$$

ΔG_r ist die Änderung der Gibbs'schen freien Energie der Reaktion (Einheit: [kJ/mol]), ΔG_r^0 die Gibbs'sche freie Energie unter Standardbedingungen (25°C, 1 atm), R die Gaskonstante ($8.314 \cdot 10^{-3}$ kJ/(mol·K)), T die Temperatur (in Kelvin). Die Darstellung der

Produkte bzw. Edukte der Reaktion in eckigen Klammern („[X]“) bedeutet die Aktivität von „X“.

Ist $\Delta G_r > 0$, so läuft die Reaktion von der rechten zur linken Seite ab, im Falle der Gleichung 1 also eine Reduktion von C_{ox} bzw. eine Oxidation von D_{red} .

Ist $\Delta G_r = 0$, so ist die Reaktion im Gleichgewicht, bei $\Delta G_r < 0$ läuft die Reaktion zur rechten Seite hin ab.

Die Gibbs'sche freie Energie steht mit dem bei einer elektrochemischen Spannungszelle entstehenden elektrischen Potential E (Einheit: [V]) in der Beziehung (Gl. 5)

$$\Delta G = n \cdot F \cdot E, \quad (\text{Gl. 5})$$

wobei n die Anzahl der bei der Reaktion übertragenen Elektronen darstellt, F ist die Faraday-Konstante ($F = 96484.56 \text{ C/mol}$). Gl. 5 in Gl. 4 eingesetzt ergibt (Gl. 6):

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C_{ox}]^c [D_{red}]^d}{[A_{ox}]^a [B_{red}]^b} \quad (\text{Gl. 6})$$

E^0 ist (analog zu ΔG_r^0) das *Standardpotential* oder *Normalpotential* der Reaktion bei 25°C, 1 atm und Aktivitäten von jeweils 1 mol der Reaktionspartner. Für Zimmertemperatur (25°C) kann Gl. 6 vereinfacht werden zu (Gl. 7):

$$E = E^0 + \frac{0.05916}{n} \log \frac{[C_{ox}]^c [D_{red}]^d}{[A_{ox}]^a [B_{red}]^b} \quad (\text{Gl. 7})$$

Diese Form der Gleichung wird als die *Nernst'sche Gleichung* bezeichnet. Durch Änderung der Aktivitäten der an einem Redoxsystem beteiligten Reaktionspartner kann man den Zahlenwert des Normalpotentials und damit die oxidierende bzw. reduzierende Kraft eines Redoxsystems verändern.

Als Referenzsystem zur Bestimmung eines Normalpotentials wird die Oxidation von H_2 unter Standardbedingungen verwendet (Gl. 8):



Zur Bestimmung des Normalpotentials eines Redoxpaares wird die Normalwasserstoffelektrode als Referenzsystem benutzt. Dies ist eine von Wasserstoff bei Atmosphärendruck umspülte und in eine wässrige Lösung mit pH 0 ($\Rightarrow [H^+] = 1$) eintauchende Platinelektrode. Wird diese Elektrode mit einer zweiten, in eine Lösung des interessierenden Redoxpaares (beispielsweise eine Fe^{2+} / Fe^{3+} -Lösung) getaucht und beide Lösungen über eine Salzbrücke miteinander verbunden, so kann mit einem zwischen die Elektroden geschalteten Voltmeter das Normalpotential E^0 ([V]) gemessen werden. Bei Normalbedingungen $P = 1$ atm, $n = 1$ und $[H^+] = 1$ ergibt sich aus Gl. 7 für die Reaktion des Fe^{2+} / Fe^{3+} -Beispiels (Gl. 9):

$$Eh = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}} \right] \quad (\text{Gl. 9})$$

bzw. nach Umformung:

$$Eh = E^0 + 0.05916 \log \left[\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}} \right], \quad (\text{Gl. 10})$$

wobei Eh anstelle von E der Kennzeichnung des Zustands $P = 1$ atm und $[H^+] = 1$ dient. Sind die Aktivitäten von Fe^{3+} und Fe^{2+} gleich groß, so gilt: $\log(1) = 0$ und somit für das Fe^{3+}/Fe^{2+} -Redoxpaar:

$$Eh = E^0 = 0.77 \text{ [V]}. \quad (\text{Gl. 11})$$

Bei der Anwendung der Nernstgleichung auf eine Redoxreaktion wird der Unterschied der E^0 -Werte der Halbreaktionen ΔE^0 eingesetzt. Wendet man dieses Konzept auf die Oxidation von H_3AsO_3 an Manganoxiden an, so ergibt sich Gleichung 12:

$$E = \Delta E^0 + \frac{0.05916}{n} \log \frac{[H_3AsO_4][Mn^{2+}]}{[H_3AsO_3][H^+]^2}, \text{ mit: } [H_2O] \text{ und } [MnO_2] = 1. \quad (\text{Gl. 12})$$

Aus Gl. 12 wird deutlich, dass der Nenner stark durch den pH-Wert beeinflusst wird. Bei hohem pH-Wert (= geringer H^+ -Aktivität) wird der Logarithmus positiv und zu ΔE^0 ein Wert addiert, das elektrische Potential E wird größer. Bei niedrigem pH wird E kleiner.

Als einführende und weiterführende Literatur wird auf Lehrbücher der anorganischen [7, 26, 27] und physikalischen Chemie [28, 29] sowie Appelo & Postma (1994) [16] oder Stumm & Morgan (1996) [30] verwiesen.

1.2.1 Dissoziations- und Redoxeigenschaften des Arsens

Die Dissoziationseigenschaften der Arsenspezies im Grundwasser sind vom pH-Wert abhängig. Diese pH-Abhängigkeit wird im Folgenden genauer betrachtet.

Das Auftreten der Redoxspezies ist wie im vorangegangenen Abschnitt (Kapitel 1.2) gezeigt wurde, vom Eh bzw. pe und pH abhängig. Hierauf wird im folgenden Kapitel 1.2.1.2 genauer eingegangen.

1.2.1.1 pH - Abhängigkeit

Die bedeutendsten Arsenverbindungen im Grundwasser sind die anorganischen Arsenspezies *Arsensäure* (H_3AsO_4) und *arsenige Säure* (H_3AsO_3). Gehalte organischer Arsenverbindungen werden als gering angenommen (<1%) [15].

Die vom Arsenpentoxid (As_2O_5) abgeleitete fünfwertige *Arsensäure* ist eine dreibasige, mittelstarke Säure (Gl. 13):

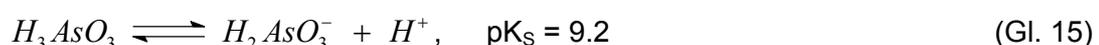


mit den pK_S - Werten pK_{S1} : 2.19; pK_{S2} : 6.94; pK_{S3} : 11.50. In wässriger Lösung liegen die Salze der Arsensäure, die Arsenate, in hydratisierter Form als Hydroxosalze (z.B.: $H_2AsO_4^- \cdot 2H_2O = [As(OH)_6]^-$) vor.

Die dreiwertige *arsenige Säure* leitet sich vom Arsentrioxid (As_2O_3) ab (Gl. 14) [7]:



Für die erste Dissoziationsreaktion der arsenigen Säure gilt (Gl. 15):



Aus dem Massenwirkungsgesetz unter der Verwendung von $pH = -\log [H^+]$ ergibt sich nach Umstellen aus Gl. 13 für die zweite Dissoziationsreaktion der Arsensäure (eckige Klammern stehen für Aktivitäten) (Gl. 16):

$$\log [HAsO_4^{2-}] - pH - \log [H_2AsO_4^-] = -6.94 \quad (\text{Gl. 16})$$

Analog ergibt sich aus Gl. 15 für die Dissoziationsreaktion der arsenigen Säure (Gl. 17):

$$\log [H_2AsO_3^-] - pH - \log [H_3AsO_3] = -9.2 \quad (\text{Gl. 17})$$

Gl. 13 und 15 bzw. Gl. 16 und 17 zeigen die pH-Abhängigkeiten der jeweiligen Dissoziationsreaktionen. Anhand von Gl. 16 und 17 können die Stabilitätsbereiche der Spezies in einem pH-Feld berechnet werden. Für die Arsensäure gilt:

- Unterhalb von pH 6.94 dominiert $H_2AsO_4^-$, bei höherem pH liegt $HAsO_4^{2-}$ vor.

Für die arsenige Säure gilt:

- Unterhalb pH 9.2 dominiert H_3AsO_3 , bei höherem pH $H_2AsO_3^-$.

1.2.1.2 Eh / pe - Abhängigkeit

Sowohl der aus der Nernst-Gleichung abgeleitete Eh-Wert als auch der pe-Wert (definiert als: $pe = -\log[e^-]$) finden in der Thermodynamik zur Beschreibung von Redoxprozessen Verwendung.

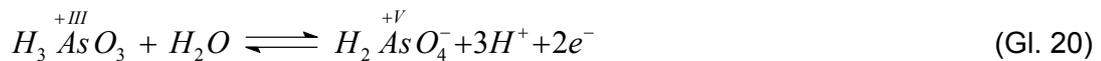
Zwischen Eh und pe besteht die Beziehung:

$$Eh = \frac{2.303 \cdot RT}{F} \cdot pe \quad (\text{Gl. 18})$$

Bei 25°C lässt sich Gl. 18 vereinfachen zu (Gl. 19) [16]:

$$Eh = 0.059 \cdot pe \quad (\text{Gl. 19})$$

Ein Übergang der dreiwertigen Arsenspezies in die fünfwertige Arsenspezies erfolgt nach der Redoxhalbreaktion (Gl. 20):



Aus dem Massenwirkungsgesetz ergibt sich aus Gl. 20 mit $pe = -\log [e^-]$ und einer Gleichgewichtskonstante $K_{rxn} = 10^{-21.7}$:

$$\log [H_2AsO_4^-] - 3pH - 2pe - \log [H_3AsO_3] = -21.7 \quad (\text{Gl. 21})$$

Die Gleichgewichtskonstante K_{rxn} berechnet sich durch Umstellen der Gibbs'schen freien Energie $\Delta G_{rxn}^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_{rxn}$ nach K_{rxn} und Einsetzen der freien Standardenergien der an der Reaktion beteiligten Spezies ($\Delta G_{H_3AsO_4}^0 : -770.02 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G_{H_3AsO_3}^0 : -646.01 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G_{H_2O}^0 : -237.178 \text{ kJ/mol}$) [31].

Aus Gl. 21 lässt sich für gegebene Aktivitäten der Arsenspezies der pe -Wert in Abhängigkeit zum pH -Wert berechnen.

Für gleiche Aktivitäten reduziert sich Gl. 21 zu (Gl. 22):

$$2pe = -3pH + 21.7. \quad (\text{Gl. 22})$$

Ähnlich wie die unter Kapitel 1.2.1.1 beschriebene pH -Abhängigkeit der anionischen Arsenspezies kann mit Gl. 21 bzw. Gl. 22 das Auftreten der jeweiligen Arsenredoxspezies berechnet werden. Durch Kombination der pH - und pe -Abhängigkeiten wird häufig ein pH / pe Stabilitätsdiagramm erstellt, aus dem die Stabilitäten der Arsenspezies im System $H_2O - H^+ - OH^- - As$ deutlich gemacht werden können (Abb. 2) [16, 27, 31, 32].

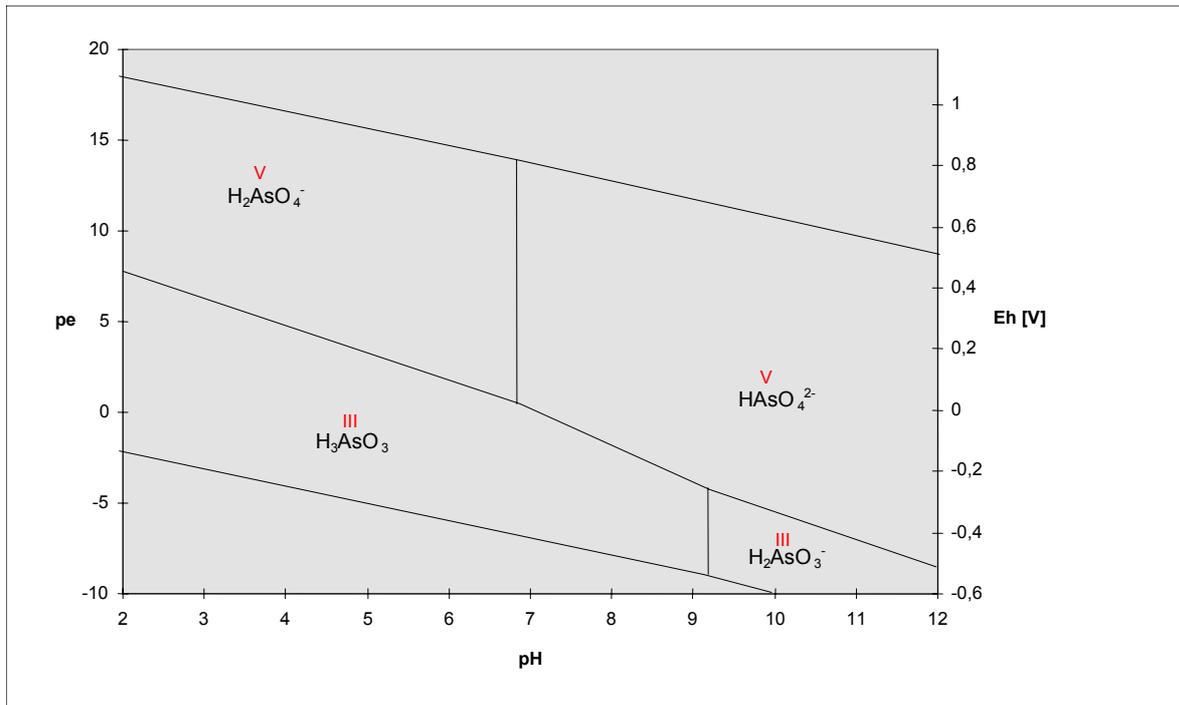


Abb. 2: pH-Eh (pe) - Stabilitätsdiagramm für anorganische Arsenspezies, nach: Appelo & Postma (1993).

1.2.2 Redoxprozesse im Grundwasser

Redoxprozesse spielen eine wichtige Rolle bei der Ausbildung eines geochemischen Redoxmilieus. Dieses Milieu ist das Ergebnis vieler im Grundwasser gleichzeitig ablaufender Reaktionen. Die Beschreibung eines geochemischen Redoxmilieus ist die Grundlage für eine Betrachtung der Redoxbedingungen im Grundwasser.

1.2.2.1 Charakterisierung eines Redoxmilieus

Die Ausbildung einer nach Berner (1981a) [33] oder Stumm & Morgan (1981) [30] „klassischen“ Redoxzonierung in Sediment und Grundwasser ist in Abb. 3 dargestellt. Sie basiert auf der Einteilung des Sedimentes in diskrete Zonen, die durch das Auftreten von charakteristischen „terminal electron acceptance processes“ (TEAP's) definiert werden. Bei den TEAP's handelt es sich um Abbaureaktionen des organischen Materials. Die Ausbildung einer Redoxzonierung ergibt sich aus den Energiegewinnen der charakteristischen Abbaureaktionen. In Tab. 2 sind diese Reaktionen am Beispiel einer einfachen organischen Verbindung dargestellt. Die Reaktion von Formaldehyd und Sauerstoff ergibt den größten Gewinn an Energie (475 kJ/mol CH_2O). Diese Reaktion wird solange von den Mikroorganismen durchgeführt, bis der Sauerstoffgehalt so gering ist, dass die Nitratreduktion bevorzugt wird. Diese setzt 448 kJ/mol CH_2O Energie frei.

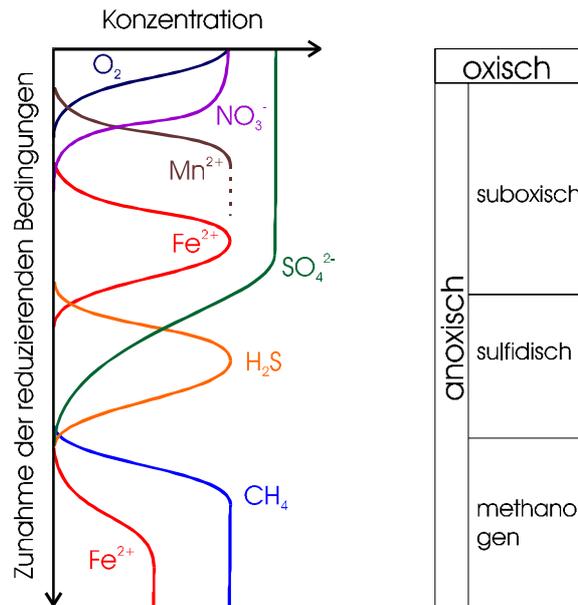


Abb. 3: Die Abfolge von Redoxprozessen im Boden und die sich ergebenden Gehalte verschiedener redoxsensitiver Ionen. Quelle: *Appelo & Postma (1994)*, modifiziert.

Die nächsten energetisch geringeren Redoxabfolgen sind die Mangan(IV)-Reduktion, die Eisenreduktion, die Sulfatreduktion und die Methanogenese. Im Falle eines thermodynamischen Gleichgewichts können so die ab- bzw. zunehmenden Gehalte der Edukte bzw. Produkte der spezifischen Reaktionen in einer horizontalen Abfolge wie in

Tab. 2: Abbau organischen Materials und die dadurch freiwerdende Energie. - nach: *Berner (1981b)*, modifiziert.

Reaktion:		kJ/mol CH ₂ O
CH ₂ O + O ₂	→ CO ₂ + H ₂ O	-457
5 CH ₂ O + 4 NO ₃ ⁻	→ 2 N ₂ + 4 HCO ₃ ⁻ + CO ₂ + 3 H ₂ O	-448
CH ₂ O + 3 CO ₂ + H ₂ O + 2 MnO ₂	→ 2 Mn ²⁺ + 4 HCO ₃ ⁻	-349
CH ₂ O + 7 CO ₂ + 4 Fe(OH) ₃	→ 4 Fe ²⁺ + 8 HCO ₃ ⁻ + 3 H ₂ O	-114
2 CH ₂ O + SO ₄ ²⁻	→ H ₂ S + 2 HCO ₃ ⁻	-77
2 CH ₂ O	→ CH ₄ + CO ₂	-58

Abb. 3, linke Seite dargestellt, beobachtet werden [16, 34].

Postma & Jakobsen (1996) zeigen, dass die Eisen- und Sulfatreduktion dennoch gleichzeitig oder sogar invertiert auftreten können. Entscheidend sind hierbei die Aktivitätsverhältnisse (Nernst-Gleichung Gl. 7, Kapitel 1.2) der Redoxpaare parallel auftretender Redoxreaktionen. Das gleichzeitige Auftreten von Eisen- und Sulfatreduktion

im Grundwasser ist über einen weiten Bereich abhängig von der Stabilität der Eisenoxide und vom pH [34].

Ebenso sind alle weiteren Übergänge der Redoxabfolgen aus Abb. 3 nicht als scharfe Grenzen ausgebildet, sondern abhängig von den Aktivitätsverhältnissen der Redoxspezies, vor allem bei nur geringen Unterschieden in den Gibbs'schen freien Energien der beschriebenen Prozesse.

Wie unter Kapitel 1.2.1 beschrieben, sind das Redoxpotential und der pH-Wert wichtige Größen, die das Vorliegen der jeweiligen Arsenspezies bestimmen [35]. Allerdings ist das Redoxpotential einer Grundwasserprobe nur schwer zu messen, da es sich um ein Mischpotential der vorliegenden Redoxpaare handelt. Hierfür häufig verwendete Eh-Elektroden sprechen auf verschiedene Redoxspezies im Grundwasser unterschiedlich stark an. So ist beispielsweise das Eisenpaar gut messbar, während Sulfid die Sonde aus messtechnischen Gründen schädigt [36].

Cherry et al. (1979) [37] schlagen vor, das Redoxpotential eines Grundwassers über die Arsenspeziesverteilung zu berechnen. Diese Methode setzt jedoch ein thermodynamisches Gleichgewicht der Arsen-Speziesverteilung im Grundwasser voraus. Durch die Berechnung des Redoxpotentials verschiedener Grundwasserproben mit Hilfe mehrerer anwesender Redoxpaare konnte gezeigt werden, dass der oben vorausgesetzte Fall eines thermodynamischen Gleichgewichts vor allem bei Schadensfällen nur selten angenommen werden kann [38, 39].

Zur Charakterisierung eines Grundwassers wird aufgrund der oben genannten Probleme bei der Messung eines Redoxpotentials ein *Redoxmilieu* über eine Vielzahl redoxsensitiver Parameter beschrieben [33, 38, 40]. Als Parameter sind Eh-Wert, pH-Wert, die Verteilung verschiedener Redoxspezies bzw. O₂-Gehalte geeignet.

Lovley & Goodwin (1988) [41] und Bjerg et al. (1997) [42] sehen in der Messung der H₂-Konzentrationen im Grundwasser eine Möglichkeit der Bestimmung der Redoxumgebung, da H₂ bei den meisten mikrobiellen Prozessen eine wichtige Rolle spielt und in spezifischen Konzentrationen freigesetzt wird.

1.2.2.2 Redoxreaktionen des Arsens im Grundwasser

Die Redoxpaare des Arsens $H_3\overset{III}{As}O_3 / H_2\overset{V}{As}O_4^-$ und $H_3\overset{III}{As}O_3 / H\overset{V}{As}O_4^{2-}$ treten in Eh-pH Bereichen auf, die für natürliche Grundwässer typisch sind [16]. Die pH/pe-Stabilitätsbereiche dieser Spezies sind aus Abb. 2 zu entnehmen. Unter oxidierenden

oxischen Bedingungen dominieren die As(V) Spezies als Oxoanionen der Arsensäure, H_2AsO_4^- und HAsO_4^{2-} [43, 44]. Das anionische Arsenat ist gut löslich, seine Mobilität wird jedoch durch Sorptionsprozesse an kationisch geladenen Mineraloberflächen, wie z.B. Eisenhydroxide bei niedrigen pH-Werten, begrenzt [45]. Die dreiwertige Arsenspezies liegt unterhalb eines pH-Wertes von 9.2 als undissoziierte arsenige Säure H_3AsO_3 vor [43, 44, 46]. Hieraus ergibt sich, dass Sorptionsprozesse in natürlichen Grundwässern eine geringere Rolle als beim anionischen Arsenat spielen [45]. Auf Sorptionsmechanismen und die Prozesse der Oberflächenkomplexierung wird in Kapitel 1.3 näher eingegangen.

Tab. 3: Standardpotentiale einiger Reaktionen bei 25°C, 1 atm (aus: Appelo & Postma (1994), Holleman & Wiberg (1995), Riedel (1990)).

Red. Spezies	\rightleftharpoons	Ox. Spezies + e ⁻	E ⁰ , [V]
$\text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	\rightleftharpoons	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^-$	+0.16
$\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	\rightleftharpoons	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	+0.560
Fe^{2+}	\rightleftharpoons	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$	+0.771
$\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	\rightleftharpoons	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{H}^+ + \text{e}^-$	+0.98
$2\text{H}_2\text{O}$	\rightleftharpoons	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	+1.229
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	\rightleftharpoons	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	+1.23

In Tab. 3 sind die Standardpotentiale einiger im Grundwasser relevanter Reaktionen dargestellt [7, 16]. Die reduzierten Spezies können nur gegenüber einer tiefer stehenden oxidierten Spezies als Reduktionsmittel auftreten, d.h. die reduzierte Form einer Halbreaktion gibt Elektronen nur an die oxidierte Form einer Halbreaktion ab, die in der Spannungsreihe darunter steht. Dies bedeutet, dass Stoffe links oben mit Stoffen rechts unten reagieren [27].

Bei der Betrachtung des Arsenredoxpaares bedeutet dies, dass die Oxidation von As(III) zu As(V) thermodynamisch durch Mn(IV), O_2 und Fe(III) wahrscheinlich ist.

Von großer Bedeutung für das Auftreten von Redoxreaktionen im Wasser ist neben den Mileuparametern pH, pe und der Verfügbarkeit von geeigneten Reaktionspartnern die Reaktionskinetik. Die Oxidation von As(III) durch O_2 ist zwar nach Betrachtung der Standardpotentiale möglich, die Kinetik dieser Reaktion im Vergleich mit anderen Reaktionen wie z.B. As(III) + Mn(IV) aber sehr langsam [37, 47]. Daher ist die Oxidation von As(III) durch Luftsauerstoff quantitativ vernachlässigbar (Kapitel 3.2.3.3) [37].

Die Oxidation von As(III) durch Manganoxide (Bsp. Birnesit; $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_2$) ist in der Literatur beschrieben [44, 48-51], Untersuchungen über die Oxidation von As(III) durch Eisenoxide gibt es hingegen wenig. Es wird angenommen, dass keine Oxidation von As(III) durch

oxidische Eisenminerale stattfindet [52]. Hoefft et al. (2002) diskutieren eine Oxidation von As(III) durch Nitrat [53]. Über den Stand der Forschung zu Redox- und Sorptionsreaktionen des Arsens mit Eisen- und Manganoxiden gibt Kapitel 1.4 Auskunft.

1.3 Grenzflächenchemie

Sorptions-, Desorptions- und Redoxreaktionen zwischen Flüssig- und Festphase finden an den Phasengrenzen statt. Dieser Bereich wird als Grenzfläche bezeichnet. Reaktionen und Eigenschaften der Grenzflächen werden im Folgenden näher betrachtet.

1.3.1 Oberflächenladung

Feststoffpartikel tragen an ihrer Oberfläche elektrische Ladungen, die durch Fehlstellen oder Substitutionen im Kristallgitter oder an den Oberflächen gebundene funktionelle Gruppen hervorgerufen werden. Säure-Base und Sorptionsreaktionen zwischen Feststoff und gelösten Stoffen werden in den nachfolgenden Kapiteln erläutert.

1.3.1.1 Die elektrochemische Doppelschicht

Feststoffpartikel tragen an ihrer Oberfläche elektrische Ladung. Am Übergang Festphase/Flüssigkeit kommt es durch die unterschiedliche Ladungsverteilung an der Phasengrenze fest/flüssig zur Ausbildung eines elektrischen Potentials, ähnlich der Ausbildung eines Kondensatorfeldes. Die an den Phasengrenzen entstehende Ladungsverteilung wird als elektrochemische Doppelschicht (Abb. 4) bezeichnet. Zu ihrer Beschreibung wurden mehrere Modelle entwickelt. Das *Helmholtzsche Kondensatormodell* (1879) [54] geht von einem linearen Potentialabfall zwischen Festphase und Flüssigkeit aus, analog dem Potentialverlauf eines geladenen Kondensators. Es wird eine starre sich gegenüber stehende regelmäßig angeordnete flächenhafte Ladungsverteilung angenommen. Die einzelnen Ladungsträger werden als Punktladungen betrachtet.

Da in der flüssigen Phase infolge thermischer Molekularbewegung die Ladungsträger nicht vollkommen homogen verteilt sind und sich vielmehr ungeordnet im Raum bewegen können, wurde von Gouy (1910) [55] und Chapman (1919) [56] das Modell der *diffusen Doppelschicht* entwickelt. Es berücksichtigt eine inhomogene Verteilung verschiedener (punktförmiger) Ladungen in der flüssigen Phase. Die Form des Potentials hat einen exponentiellen Verlauf.

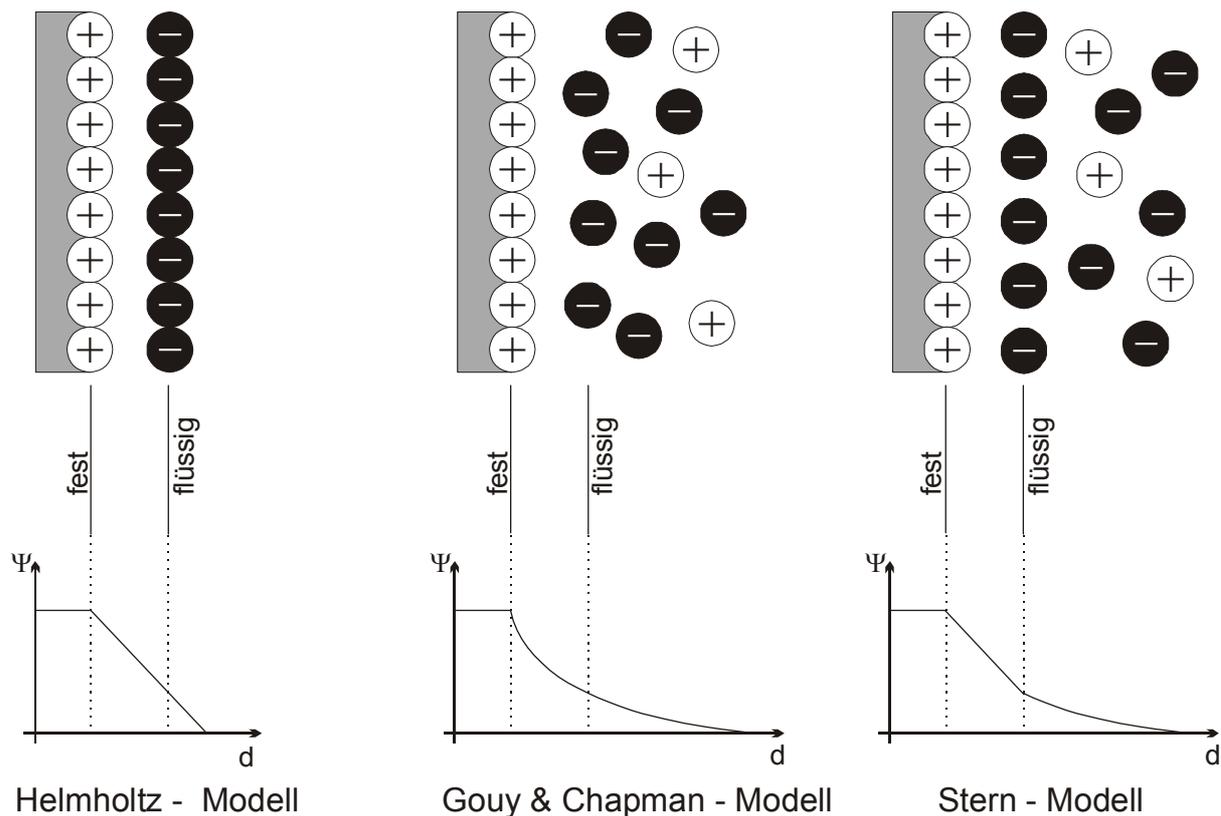


Abb. 4: Schematische Illustration von Modellvorstellungen der elektrochemischen Doppelschicht und des Potentialverlaufs - nach: Stumm & Morgan (1992) und Hadeler (1999) (modifiziert).

Das Gouy & Chapman Modell wurde 1924 durch das *Stern-Modell* verbessert [57]. Es kombiniert das Helmholtz-Modell mit dem Modell von Gouy & Chapman, indem es eine von der Festkörperoberfläche in bestimmtem Abstand parallel angeordnete Gegenladung annimmt. Hinter dieser sog. *Sternschicht* befinden sich die restlichen Gegenladungen in einer kontinuierlichen räumlichen Ladungswolke, deren Dichte mit dem Abstand von der Feststoffoberfläche abnimmt. Innerhalb der Sternschicht verläuft der Potentialabfall linear, innerhalb der diffusen Ladungsverteilung exponentiell. Im Stern-Modell werden diskrete Ladungen mit einem Radius hydratisierter Ionen als Flächenladungen aufgefasst.

Das „*Triple Layer-Modell*“ von Yates et al. (1974) [58] und Davis et al. (1978) [59] erweitert das Stern-Modell, indem es spezifisch adsorbierende Ionen als eine Fläche teilweise hydratisierter Ionen an die Feststoffoberfläche maximal annähert. Hinter dieser Fläche erstreckt sich die diffuse Ladungsverteilung des Gouy-Chapman-Modells.

Es existiert noch eine Vielzahl weiterer Modelle, die sich mit der Ladungsverteilung an der fest/flüssig Phasengrenze beschäftigen. Viele dieser Modelle wurden für spezielle Fragestellungen entwickelt und lassen sich nicht problemlos auf allgemeine, einfachere Systeme übertragen [60, 61].

1.3.1.2 pH-Abhängigkeit

Oberflächenladungen können weiterhin unterteilt werden in permanente und variable Ladungen. Die permanente Ladung wird durch Kristalldefekte oder Substitution von Ionen unterschiedlicher Ladung im Kristallgitter verursacht (beispielsweise Austausch von Si^{4+} durch Al^{3+}) [62]. Permanente Ladungen z.B. von Tonmineralen sind in der Regel negativ und spielen für das Verständnis der Adsorption von Anionen daher keine Rolle.

Die variable Ladung entsteht durch Säure-Base- oder Sorptionsreaktionen an der Grenzschicht Mineraloberfläche/Flüssigkeit. Hierbei reagieren funktionelle Gruppen der hydratisierten Feststoffoberflächen mit Stoffen der Lösung.

Als Beispiel einer Säure-Base Reaktion soll die Abhängigkeit der Oberflächenladung von Goethit bei unterschiedlichen pH-Werten dienen.

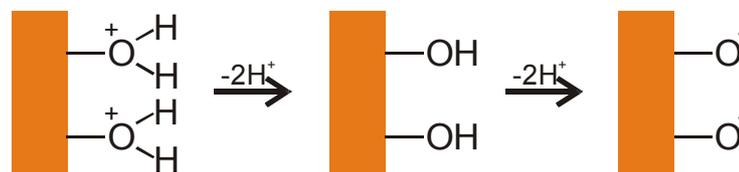


Abb. 5: Oberflächenladungen einer Goethit-Oberfläche

In Abhängigkeit vom pH-Wert reagieren die funktionellen Gruppen (beispielsweise die in Abb. 5 dargestellten einfach koordinierten OH-Gruppen) als Säure oder Base. Während im sauren Milieu positiv geladene Oberflächen dominieren, sind die Oxidoberflächen im Basischen negativ geladen. In Abb. 6 ist die (gemessene) Ladung einer Goethitoberfläche in Abhängigkeit vom pH-Wert dargestellt [63]. Bei niedrigen pH-Werten ist die Oberfläche positiv, bei höheren pH-Werten negativ geladen [45]. Der Schnittpunkt der Kurve mit der x-Achse markiert den isoelektrischen pH-Wert (auch: „Ladungsnullpunkt“, „point of zero charge“), bei dem die Ladung an der Eisenhydroxid-Oberfläche in der Summe null ist. Die negativen Ladungen der Oberfläche werden hier durch die Protonierung und die infolge sorbierter Ionen vorhandene positive Oberflächenladungen vollständig kompensiert [45, 60, 61]. Der isoelektrische pH-Wert liegt für Goethit bei 7.6-8.1, für Hämatit bei 6.5-8.6 und für Lepidokrokit bei 7.8-8 [64].

Die Sorption gelöster Stoffe wie z.B. der Schwermetalle an der Oberfläche von Feststoffen wie z.B. Goethit lässt sich allerdings nicht in ausreichendem Maße mit Hilfe der beschriebenen elektrostatischen Modelle erklären. So wurde beispielsweise eine Sorption von Kationen unterhalb des Ladungsnullpunktes, also an positiv geladenen Oberflächen, beobachtet [30].

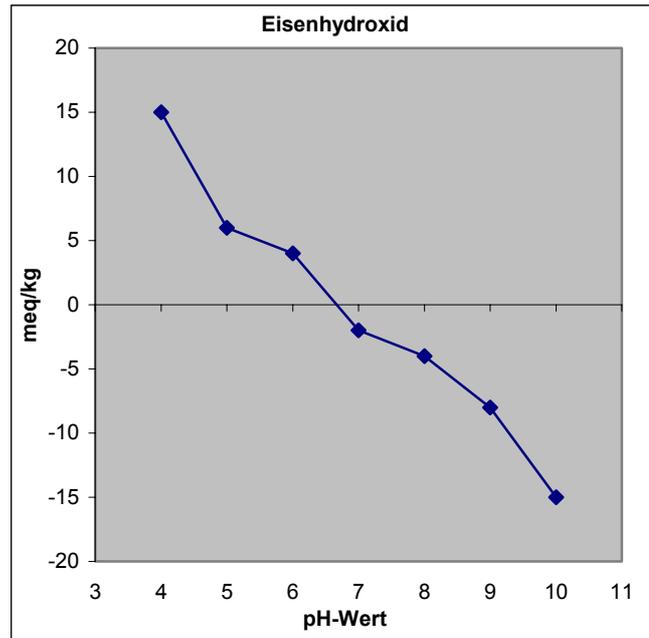


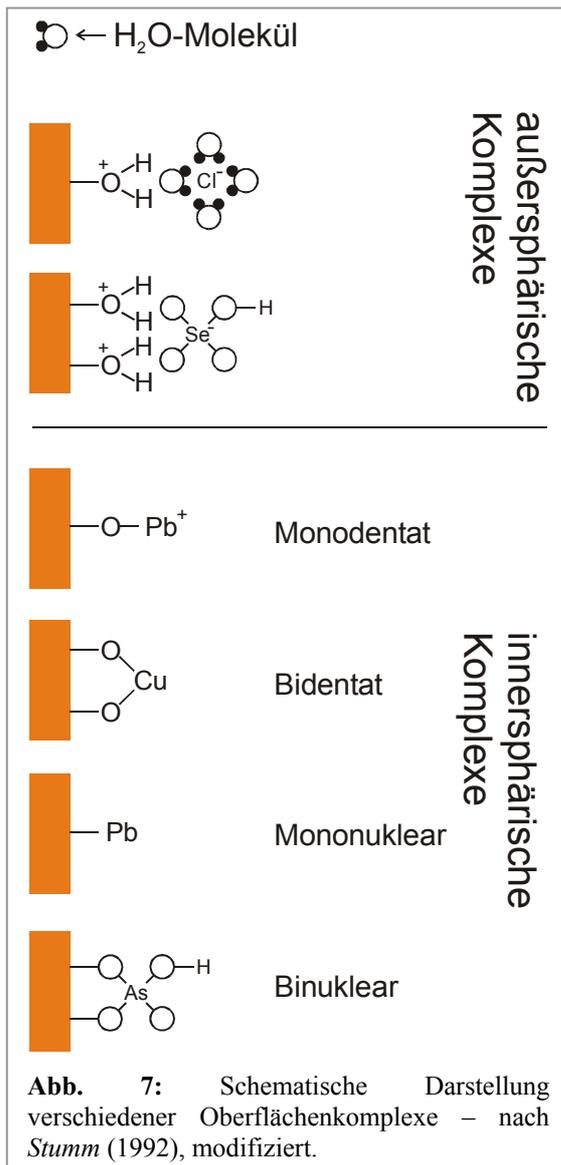
Abb. 6: Ladung einer Goethitoberfläche in Abhängigkeit vom pH-Wert - nach: *Kofod et al. (1997)*, modifiziert.

1.3.2 Oberflächenkomplexierung

Mit dem Modell der Oberflächenkomplexierung („*surface complexation model*“, „*SCM*“) wird die Bindung gelöster Stoffe an der Feststoff-Oberfläche analog zur Komplexbildung in Lösung als Oberflächenkomplexierung bezeichnet [60]. Bei dem SCM-Modell wird von einer Hydratisierung der Feststoffoberfläche ausgegangen, die in Abhängigkeit vom pH-Wert unterschiedliche Ladungen trägt. Dissoziieren Protonen von der Hydratoberfläche in die Lösung, so bleiben funktionelle Gruppen an der Feststoffoberfläche zurück, die für Bindungsreaktionen mit den gelösten Spezies zur Verfügung stehen. Bei diesen Bindungsreaktionen wird zwischen *außersphärischen* (outer-sphere complexes) und *innersphärischen Oberflächenkomplexen* (inner-sphere complexes) unterschieden:

Außersphärische Oberflächenkomplexe beruhen auf der elektrostatischen Anziehung von entgegengesetzt der Oberfläche geladenen Ionen (Ionenbindung). Kationische Sorbenten können nur oberhalb, anionische Sorbenten nur unterhalb des Ladungsnullpunktes der Oberfläche außersphärisch komplexieren. Die Stärke der Komplexierung ist von der Oberflächenladung des Feststoffes und der Ionenstärke der Lösung abhängig [61].

Bei *innersphärischen Oberflächenkomplexen* werden kovalente Bindungen zwischen Sorbent und Oberfläche ausgebildet. Das sorbierende Ion ist entweder direkt oder über eine Sauerstoffbrücke mit der Metalloberfläche verbunden [30].



Innersphärische Oberflächenkomplexe können je nach ihrer Koordination weiter unterteilt werden in mono- und bidentate Komplexe bzw. mono- und binukleare Komplexe.

In Abb. 7 sind die verschiedenen Oberflächenkomplexe schematisch dargestellt.

Je nach Energiegewinn durch Ausbildung einer kovalenten Bindung ist eine Oberflächenkomplexierung auch bei neutraler oder gleicher Ladung zwischen Oberfläche und Sorbent möglich [60, 61]

Im Modell (z.B. auch in PHREEQC [6]) wird die Oxidoberfläche als zweiprotonige Säure aufgefasst (dargestellt in Abb. 5). Die beiden Dissoziationskonstanten K_{a1}^{app} und K_{a2}^{app} ergeben sich aus dem Massenwirkungsgesetz (Gl. 23 und 24):

$$K_{a1}^{app} = \frac{(\equiv XOH^0) \cdot [H^+]}{(\equiv XOH_2^+)} \quad (\text{Gl. 23})$$

$$K_{a2}^{app} = \frac{(\equiv XO^-) \cdot [H^+]}{(\equiv XOH^0)} \quad (\text{Gl. 24})$$

„≡ X“ ist als die Feststoffoberfläche zu verstehen, runde Klammern () bedeuten Konzentrationen, eckige Klammern [] Aktivitäten.

Die Summe der permanenten und der durch Protonen-Transfer-Reaktionen entstandenen Ladung wird als *intrinsische Oberflächenladung* bezeichnet. Die intrinsische Gleichgewichtskonstante K^{int} steht mit der Dissoziationskonstante K^{app} aus Gl. 23 bzw. 24 in Zusammenhang (Gl. 25):

$$K^{int} = K^{app} \cdot \exp\left(\frac{\Delta Z \cdot F \cdot \Psi}{R \cdot T}\right), \quad (\text{Gl. 25})$$

mit: ΔZ : Änderung in der Oberflächenladung durch die Sorption von Ionen
 F : Faraday Konstante, 96.485 [C · mol⁻¹]
 Ψ : Oberflächenpotential für den elektrostatischen Anteil
 R : Gaskonstante, 8.314 [J · K⁻¹ · mol⁻¹]
 T : absolute Temperatur, [K]

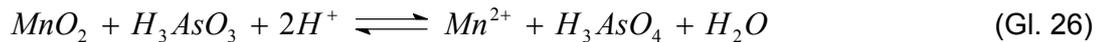
Mit Gl. 25 lassen sich die intrinsischen Dissoziationskonstanten für die Gleichgewichtskonstanten der Sorptionsreaktionen K_{a1}^{app} und K_{a2}^{app} berechnen. Die intrinsische Gleichgewichtskonstante wird bei der Berechnung von Sorptionsreaktionen zwischen Feststoffoberflächen und Ionen verwendet, so beispielsweise auch im Modellierungsprogramm PHREEQC [6].

1.4 Sorptions- und Redoxreaktionen des Arsens an oxidischen Oberflächen - Stand der Forschung

In dem folgenden Kapitel soll zusammenfassend der aktuelle Stand der Forschung zu Sorptions- und Redoxprozessen von Arsenspezies an oxidischen Oberflächen dargestellt werden. Wie unter Kapitel 1.1.2 bzw. 1.2.1 erwähnt sind Redox- und Sorptionsprozesse im Grundwasserleiter die wichtigsten Vorgänge, die Toxizität und Mobilität von Arsen beeinflussen. Dementsprechend kommt in der Forschung diesen Prozessen eine große Aufmerksamkeit zu (beispielsweise [44, 48, 50-52, 65]). Eine große Bedeutung haben hierbei die Manganoxide und Eisenhydroxide. Beide Mineralphasen kommen im Grundwasserleiter häufig vor und beeinflussen die Speziesverteilung bzw. Löslichkeit des Arsens daher entscheidend.

1.4.1 Sorptions- und Redoxprozesse des Arsens an Manganoxiden

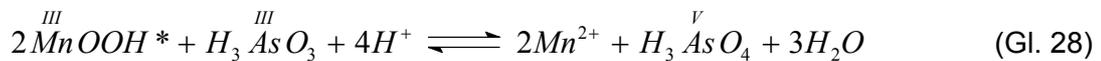
Anhand der Standardpotentiale aus Tab. 3 (Kapitel 1.2.2.2, S. 20) ist zu erkennen, dass Arsen(III) von Manganoxiden aus thermodynamischer Sicht oxidiert werden kann. Sowohl die in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse als auch zahlreiche weitere Untersuchungen haben dies inzwischen bestätigen können [44, 48, 50, 51]. Die Reaktionsgleichung dieser Reaktion lautet (Gl. 26):



Nesbitt et al. (1998) [49] gehen bei der Oxidation von As(III) durch MnO_2 von einer zweistufigen Reaktion aus, bei der ein intermediäres Mn(III)-Reaktionsprodukt auftaucht:



Im zweiten Reaktionsschritt reagiert das intermediäre Mn(III) mit einem weiteren As(III):



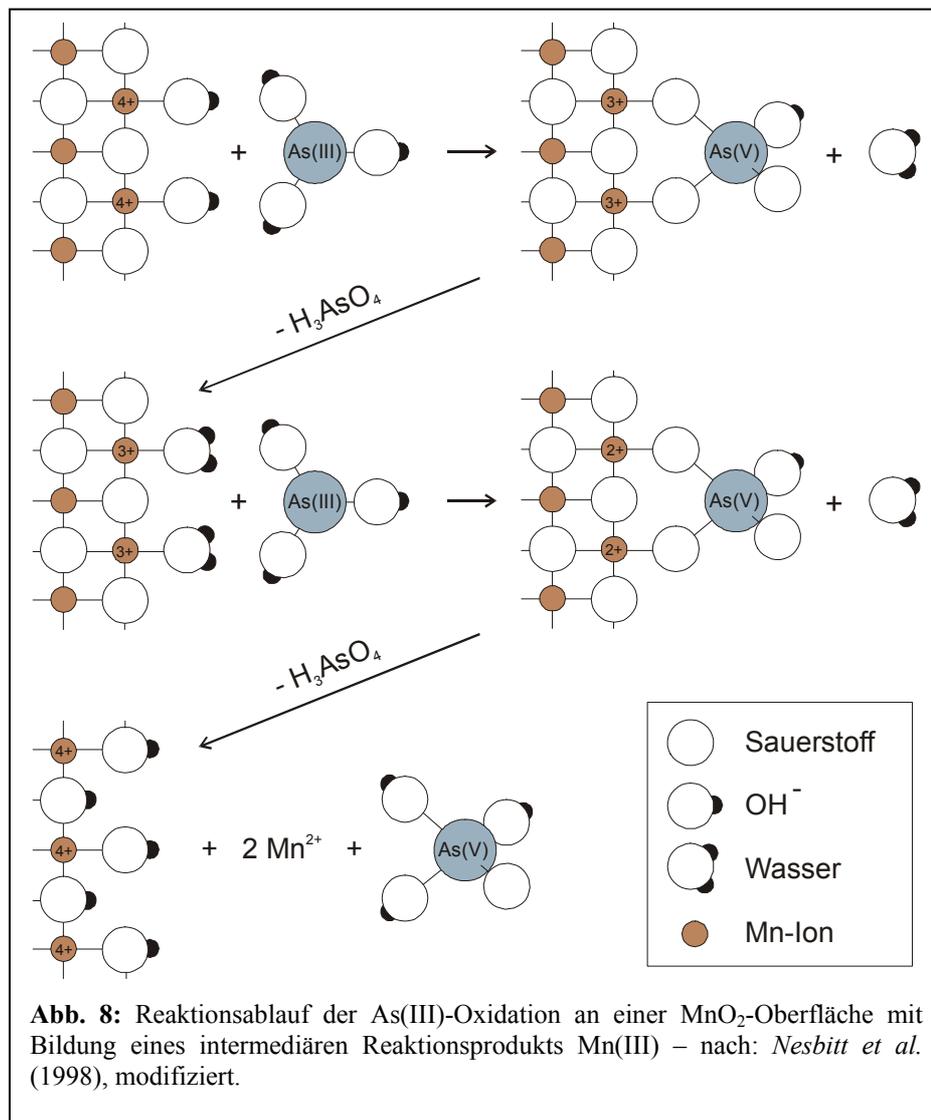
Weiterhin wird eine an Gl. 28 anschließende Sorptionsreaktion diskutiert [44]:



„Mn-OH“ in Gl. 29 repräsentiert eine reaktive Hydroxylgruppe auf der MnO_2 Oberfläche und „ $(\text{MnO})_2\text{AsOOH}$ “ den As(V)-Oberflächenkomplex.

In Abb. 8 ist die Oxidation von As(III) an einer MnO_2 -Oberfläche (Gl. 27 u. 28) schematisch dargestellt. Aus der Darstellung geht hervor, dass das Arsenat als innersphärischer, binuklearer Komplex an der MnO_2 -Oberfläche sorbiert ist [44, 49], wobei auch die Bildung eines monodentaten Komplexes diskutiert wird [49]. Weiterhin wird die Existenz eines As(III)-Komplexes mit anschließendem Elektronenübergang vom Mn(IV) zum As(III) bei nachfolgender As(V) bzw. Mn(II)-Freisetzung vermutet [44].

Der Oxidationsschritt ist schnell, der Lösung wird innerhalb von Minuten das As(III) entzogen [44, 50] und As(V) gebildet, welches in der Lösung nachgewiesen werden kann. Der Sorptionsschritt ist im Vergleich zur Oxidation langsam, d.h. eine Sorption von As(V) wird erst nach der Oxidation beobachtet. Ebenso kann das Oxidationsprodukt As(V) schnell von der Oberfläche desorbiert werden und wieder in Lösung gehen [49, 50].



Als weiteres Reaktionsprodukt wurde Mn²⁺ in der Lösung nachgewiesen [44], die Mn²⁺-Freisetzung geschieht langsamer als die As(V)-Freisetzung [50]. Es sind jedoch keine korrekten stöchiometrischen Verhältnisse zu beobachten. Manning et al. (2000) sehen darin eine Bestätigung der Bildung eines Mn(III) Zwischenprodukts, welches als Produkt einer Ein-Elektron-Transfer Reaktion in der MnO₂ Kristallstruktur verbleibt [44]. Scott et al. (1995) vermuten, dass das freiwerdende Mn²⁺ wieder sorbiert werden kann [50].

Driehaus et al. (1995) schlugen die Verwendung von Manganoxiden als Oxidationsmittel für As(III) in der Wasseraufbereitung vor, wobei nach 60h ein (unerwarteter) Anstieg in der As(III)-Oxidation und ein Mn^{2+} Abfall am Filterausgang beobachtet wurde. Vermutet wird ein Einfluss von Bakterien, die As(III) direkt oxidieren bzw. auf mikrobiellem Weg gefällt, oxidiertes Mn produzieren, welches wiederum mit As(III) reagiert. Durch einen zweiten, nachfolgenden Schritt, beispielsweise durch Eisenmitfällungsreaktionen, soll das As(V) schließlich dem Wasser entzogen werden. [51].

1.4.2 Sorptions- und Redoxprozesse des Arsens an Eisenhydroxiden

Sorptions- und Desorptionsprozesse des Arsens an Eisenhydroxiden spielen eine große Rolle bei der Belastung des Grundwassers durch Arsen. Als Beispiel sei die hohe Arsenbelastung in Bangladesch und West Bengalen aufgeführt. Arsenkonzentrationen im Trinkwasser erreichen bis zu 3 000 $\mu\text{g/L}$ [66], das entspricht dem 300-fachen des derzeitigen Trinkwassergrenzwerts von 10 $\mu\text{g/l}$ in Deutschland.

Eine Arsenfreisetzung unterschiedlicher Spezies erfolgt in West Bengalen und Bangladesch unter reduzierenden Bedingungen. Geogenes Arsen ist dort an Eisenhydroxide sorbiert, diese werden reduziert, Fe(II) geht in Lösung und sorbiertes Arsen wird freigesetzt [2, 4, 5, 67, 68]. Die Verwitterung von stark arsenhaltigen Eisensulfiden unter oxischen Bedingungen wird als Arsenquelle angenommen [5]. Durch Sorption an Eisenhydroxid-Mineralen und Sedimentation wird das Arsen zunächst dem Wasser entzogen, ein Prozess, der seit dem späten Pleistozän bis heute stattfindet und stark arsenhaltige Eisenhydroxide produziert. Durch geänderte Redoxbedingungen verursacht durch Grundwasserpegelschwankungen wird das Arsen wieder freigesetzt und gefährdet heute die Gesundheit von Millionen von Menschen [5].

Untersuchungen von Bowell (1994) ergaben, dass die Stärke der Sorption von Arsen an Goethit ($\alpha\text{-FeOOH}$) über Lepidokrokit ($\gamma\text{-FeOOH}$) zu Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) abnimmt, weiterhin sorbieren amorphe Eisenminerale stärker als kristalline. In Abb. 9 ist die Sorption verschiedener Arsenspezies an Goethit, Hämatit und Lepidokrokit in Abhängigkeit vom pH-Wert dargestellt. Die Verteilungskoeffizienten wurden unter Berücksichtigung der spezifischen Oberfläche der Minerale berechnet.

An Goethit und Lepidokrokit sorbiertes As(V) besitzt ein Maximum um pH 6, an Hämatit zwischen pH 7 und 8. Die Sorption von As(III) ist weniger vom pH abhängig, zeigt aber ein Sorptionsmaximum bei Goethit um pH 6, bei Hämatit und Lepidokrokit um pH 8. Die organischen Arsenspezies zeigen allgemein bei niedrigen pH-Werten eine höhere Sorption als bei hohem pH [69].

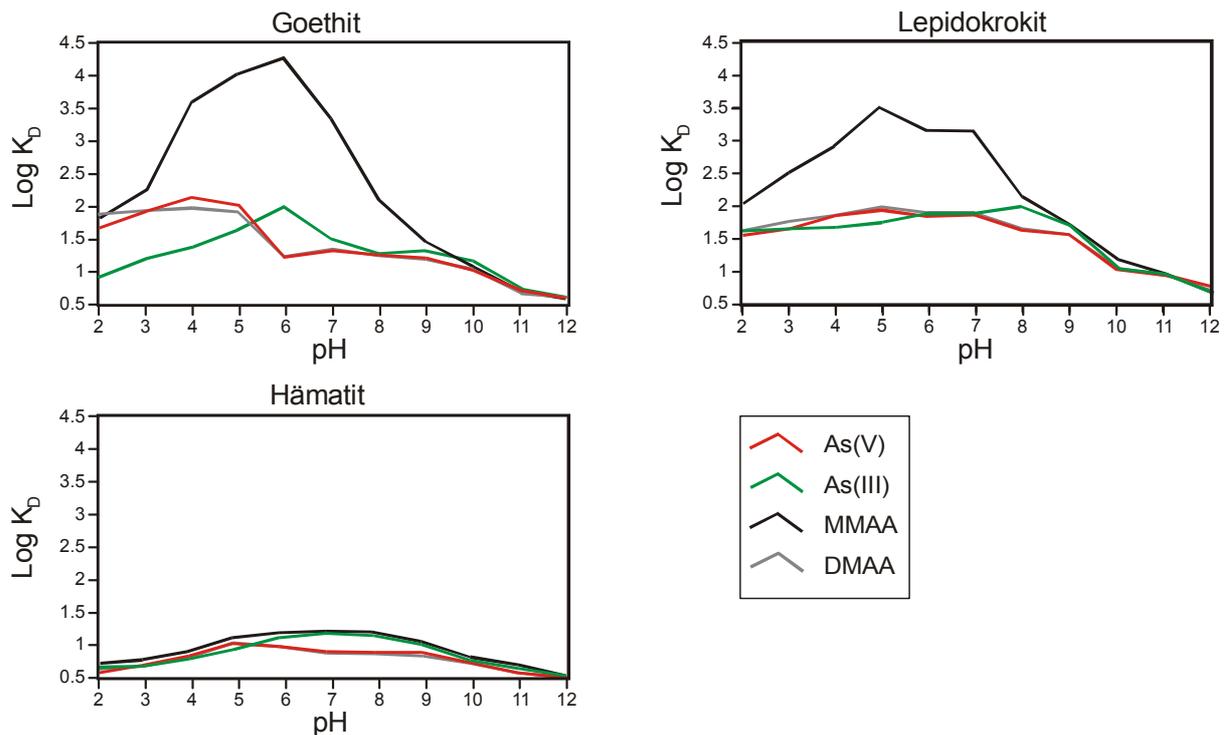
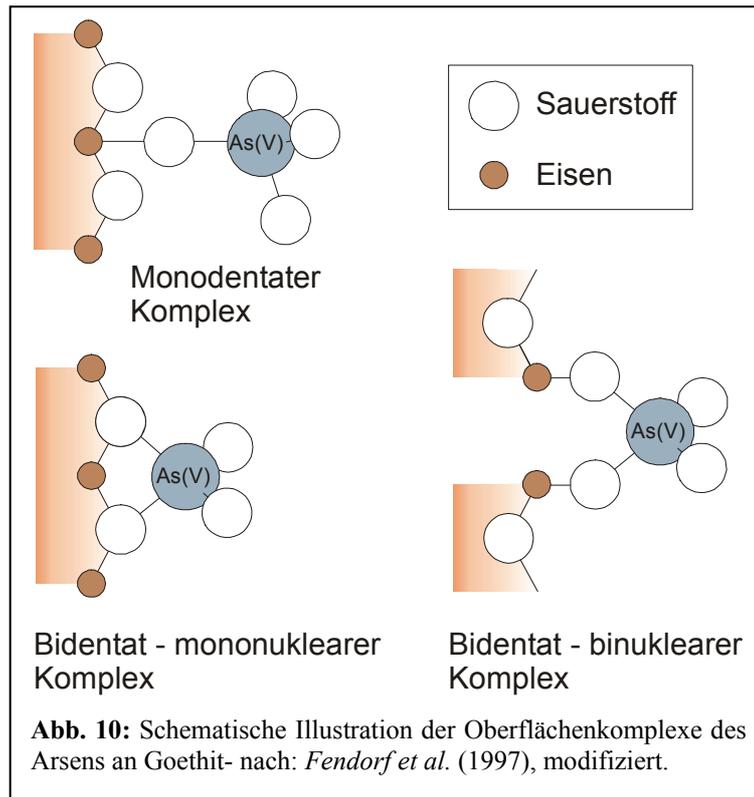


Abb. 9: Adsorption verschiedener Arsenspezies an Goethit, Hämatit und Lepidokrokit in Abhängigkeit vom pH-Wert. Aufgetragen ist der log. des Verteilungskoeffizienten K_D [l/kg] gegen pH. – nach: *Bowell* (1994), modifiziert.

Redoxreaktionen an Eisenmineraloberflächen werden in der Literatur nicht beschrieben bzw. ausgeschlossen [52].

Verschiedene Untersuchungen mit XAFS (X-ray adsorption fine structure) (Manning et al. 1998) [52] und FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) (Sun & Doner, 1996)[70] kommen zu dem Ergebnis, dass Arsenit an Goethit durch Ausbildung eines innersphärischen, bidentaten binuklearen Komplexes sorbiert.

Über die Geometrie der Oberflächenkomplexe des As(V) an Goethit wurden unterschiedliche Ergebnisse publiziert. Sun & Doner (1996) sehen Hinweise sowohl für innersphärische, binukleare Komplexe als auch für innersphärische, trinukleare Komplexe [70]. Waychunas et al. (1993) untersuchten die Oberflächenkomplexe des Arsens an Ferrihydrit und kristalliner FeOOH Polymorphe α , β , γ (Goethit, Akaganit, Lepidokrokit) mit XAFS und bestätigten die Ausbildung innersphärischer, bidentater Komplexe. Des Weiteren fanden sie zu etwa 30% monodentate Oberflächenkomplexe bei Ferrihydrit und Arsenat, ebenso bei den kristallinen FeOOH Polymorphen. Bei Letzteren war das Auftreten monodentater Komplexe abhängig von der Arsenkonzentration; nur bei geringem Arsen/Eisenverhältnis wurden diese beobachtet [65].



Zu ähnlichen Ergebnissen gelangen Fendorf et al. (1997) bei der Untersuchung von As(V)-Oberflächenkomplexen an Goethit mit XAFS-Analysen. Sie fanden sowohl monodentate als auch bidentat-binukleare und bidentat-mononukleare Komplexe. Das Auftreten der jeweiligen Komplexe hing ebenfalls vom Arsen/Eisenverhältnis ab, bei niedriger Oberflächenbeladung durch Arsen bildete sich ein monodentater Komplex, bei höherer Beladung nahm die Anzahl bidentat-binuklearer Komplexe an der Oberfläche zu. Ein bidentat-mononuklearer Oberflächenkomplex wurden bei der höchsten Arsenbeladung beschrieben. In Abbildung 10 sind schematisch die Oberflächenkomplexe von As(V) an Goethit nach Fendorf et al. (1997) illustriert [71].

Aufgrund der guten Sorbereigenschaften von Eisenoxiden und -hydroxiden werden diese als Filter für arsenbelastetes Grundwasser eingesetzt. Driehaus et al. (1998) schlagen Eisenhydroxid-Granulat (*Granular ferric hydroxide*; GFH), ein schwach kristallines β -FeOOH-Mineral, als Sorbermaterial zur Arsenentfernung vor [72]. Jana et al. (2000) benutzen Laterit, ein Eisen-Aluminium-hydroxid reicher Boden, zur Wasseraufbereitung im mit Arsen hochbelasteten Grundwasser von West Bengalen. Als Vorteil sehen sie, dass Laterit in diesen Regionen ein weit verbreitetes Material und die Herstellung eines Filters mit ausreichender Filterkapazität vergleichsweise einfach und billig ist [3]. Die Effektivität des Einsatzes von Filtermaterialien wie den oben genannten ist jedoch stark von den Grundwassereigenschaften wie pH-Wert oder Phosphat-Gehalt abhängig [72].

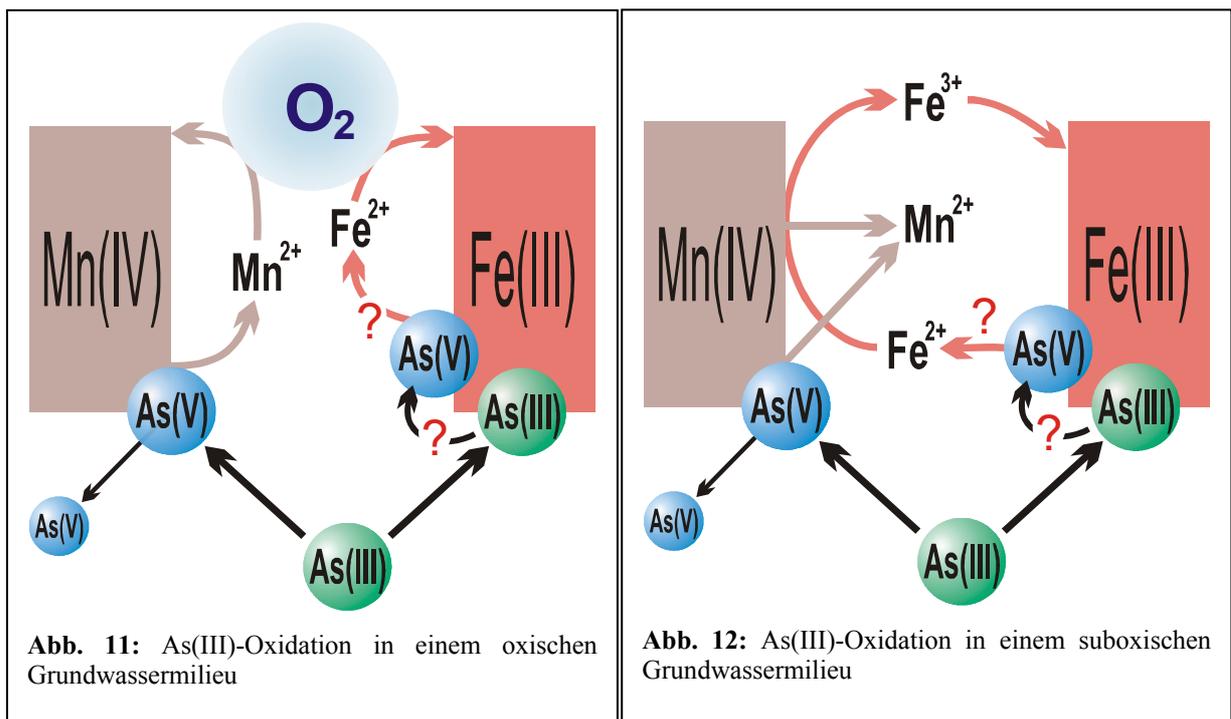
1.4.3 Redoxprozesse des Arsens in oxischen und suboxischen Grundwasserleitern - Modellvorstellung

In diesem Abschnitt sollen die unter Kapitel 1.4.1 und 1.4.2 gezeigten Sorptions- und Redoxeigenschaften des Arsens an Manganoxiden bzw. Eisenhydroxiden auf dessen Verhalten im Grundwasserleiter übertragen werden. In den Abbildungen 11 und 12 sind die Reaktionen zwischen Arsen und den oxidischen Oberflächen für ein oxisches und suboxisches Milieu skizzenhaft dargestellt.

Im oxischen Milieu (Abb. 11) wird As(III) durch die Manganoxide zu As(V) oxidiert und sorbiert an der MnO_2 -Oberfläche (Kapitel 1.4.1). Mn(IV) wird dabei zu Mn^{2+} reduziert und geht in Lösung, kann jedoch durch im Wasser gelösten Sauerstoff zu Mn(IV) rücoxidiert und dadurch aus der Lösung entfernt werden. Das an der MnO_2 -Oberfläche sorbierte As(V) kann aufgrund der rel. schwachen Sorption wieder in Lösung gehen.

An Eisenoxiden und -hydroxiden wird As(III) schnell sorbiert und dadurch der Lösung entzogen (Kapitel 1.4.2). Da es bisher keine Untersuchungen über eine mögliche langsame Oxidation des As(III) zu As(V) an oxidischen Eisenoberflächen gibt, würde das Arsen in Abb. 7 als As(III) sorbiert bleiben.

Der in der vorliegenden Arbeit untersuchte Fall der Arsenoxidation an Eisenhydroxid ist in Abb. 11 und 12 mit einem Fragezeichen gekennzeichnet. Im Fall der Oxidation des As(III)



durch Fe(III) zu As(V) wird das Eisen zu Fe(II) reduziert. Fe(II) kann in Lösung gehen, wird aber durch den gelösten Sauerstoff wieder sofort oxidiert und als dreiwertiges Eisen der Lösung entzogen.

Die Vorgänge im suboxischen Mileu (Abb. 12) unterscheiden sich von denen im oxischen durch das Fehlen von gelöstem Sauerstoff. Der Oxidationsprozess des Arsens durch MnO_2 findet analog zu dem des oxischen Mileus statt. Durch die Oxidation von As(III) entstandene Mn(II)-Ionen bleiben in Lösung.

Auch der postulierte und mit Fragezeichen gekennzeichnete As(III)-Oxidationsschritt an der Eisenhydroxidoberfläche ist dem des oxischen Mileus gleich. Das dadurch in Lösung gegangene Fe(II) (ebenfalls mit einem Fragezeichen markiert) kann nach Tab. 3 durch MnO_2 zu Fe(III) reoxidiert und somit der Lösung wieder entzogen werden. Dieser Prozess setzt wiederum Mn(II)-Ionen frei.

Stadler et al. (2001) untersuchten den Transport und die Oxidation von As(III) in einem oxischen und suboxischen Grundwasserleiter (Cape Cod, Massachusetts, USA), bestehend aus glazialen Sanden mit geringen Eisen- und Mangangehalten [73]. Im Oxischen blieben $\frac{2}{3}$ der As(III)-Eingabemenge am Sediment sorbiert, 50% des Arsens in Lösung wurden oxidiert. Im Suboxischen konnte trotz des Fehlens von O_2 ebenfalls eine Oxidation von As(III) beobachtet werden. 40% des Arsens in Lösung wurden oxidiert, außerdem konnte ein Anstieg von Mn(II) in der Lösung festgestellt werden. Ca. $\frac{1}{3}$ des eingegebenen Arsens blieb am Sediment gebunden.

In weiterführenden Untersuchungen zum As(III) Transportversuch auf Cape Cod wurde Feststoffmaterial der oxischen- und suboxischen Zone des Grundwasserleiters untersucht. Sowohl im Oxischen als auch im Suboxischen konnte As(V) am Feststoff sorbiert nachgewiesen werden.

Im Diskussionsteil dieser Arbeit (Kapitel 4) wird näher auf die bislang unveröffentlichten Ergebnisse der Elutionen des Feststoffmaterials aus Cape Cod eingegangen werden [73-76].

1.5 Zusammenfassung der Einführung, eigene Fragestellung

In Kapitel 1.1 wurde ein Zusammenhang zwischen der Toxizität des Arsens und seiner Speziesverteilung hergestellt. Die Speziesverteilung des Arsens im Grundwasser wird entscheidend von Redoxmilieu und pH-Wert beeinflusst (Kapitel 1.2). Außer der Frage nach der Speziesverteilung des Arsens ist seine Mobilität im Grundwasserleiter von großer Bedeutung. Diese variiert mit der jeweiligen Arsenspezies, die in Kontakt zu Festphasen im Aquifermaterial steht. Sorptions- und Desorptionsreaktionen an den Grenzflächen Wasser/Feststoff können dem Wasser sowohl Arsen entziehen als auch in das Wasser Arsen freisetzen. Diese Reaktionen sind wiederum abhängig von pH und Redoxmilieu des Grundwassers (Kapitel 1.3). Wichtige Sorbenten bzw. Redoxpartner für Arsen im natürlichen Aquifer sind Eisenhydroxide, Manganoxide und Aluminiumoxide. Eisenhydroxide haben starke Sorbereigenschaften und entziehen dem Grundwasser effektiv das gelöste Arsen. Manganoxide oxidieren die dreiwertige Arsenspezies zu As(V). Dieses kann ebenfalls an Manganoxide sorbiert werden, wobei die Sorption langsamer und weniger stark als bei Eisenhydroxiden verläuft (Kapitel 1.4). Ebenfalls eine geringe Sorption ohne Einfluss auf die Redoxform des Arsens findet an Aluminiumoxiden statt [77].

In der vorliegenden Arbeit wird das Sorptions- und Redoxverhalten des Arsens an Eisen-, Mangan- und Aluminiummineraloberflächen untersucht. Neben der bereits beschriebenen As(III)-Oxidation an Manganoxiden wird die Möglichkeit der Oxidation von As(III) an oxidischen Eisenoberflächen betrachtet. Bisheriger Stand der Forschung ist, dass bei Kurzzeitexperimenten in Zeiträumen unter 24 Stunden keine signifikante Oxidationsrate an FeOOH zu beobachten ist.

Hierzu werden Batch-Versuche mit Arsen und Mangan- und Aluminiumoxid- bzw. Eisenhydroxidmineralen durchgeführt und die Arsenspezies an den Mineraloberflächen mit Hilfe von spezifischen Elutionen und XANES-Analysen untersucht. Langzeitexperimente mit Sorptionszeiten von bis zu 22 Tagen werden durchgeführt, um Redoxreaktionen zwischen Arsen und FeOOH mit geringen Reaktionskinetiken und Raten zu beobachten und quantifizieren.

Weiterhin soll der Einfluss von Luftsauerstoff auf die in Abschnitt 1.4 diskutierten Redoxreaktionen in Batchversuchen näher betrachtet werden. Oxische und anoxische Modellsysteme werden verglichen.

Die Elutionsmethoden zur Betrachtung der Redoxspeziesverteilung des Arsens an oxidischen Oberflächen werden mit den Ergebnissen der XANES-Analysen verglichen. Hierbei soll geklärt werden, ob die durch Elutionsversuche ermittelte Verteilung der an den oxidischen Oberflächen sorbierten Arsenspezies mit XANES reproduziert werden kann. Ist dies der Fall, so könnten die relativ einfachen Elutionsmethoden eine Alternative zu den aufwendigen Röntgenmethoden darstellen.

Die in den Batchversuchen gewonnenen Ergebnisse zum Redox- und Sorptionsverhalten von As(III) sollen auf Fließsysteme übertragen werden. Hierfür wird in Säulenversuchen der As(III)-Transport in eisen- und manganhaltigen Quarzsandsäulen untersucht. Die Ergebnisse der As(III)-Transportversuche werden mit dem geochemischen Grundwasser-Modellierungsprogramm PHREEQC ausgewertet und modelliert.

2 Material und Methoden

Nach dem einführenden Kapitel 1 wird in diesem Kapitel der methodische Teil der Arbeit behandelt. Das für den Versuchsaufbau verwendete Material sowie die benutzten Chemikalien werden vorgestellt, neben den analytischen Methoden wird der Aufbau der Säulen- und Batchexperimente und die Durchführung der Versuche beschrieben.

2.1 Analytische Methoden

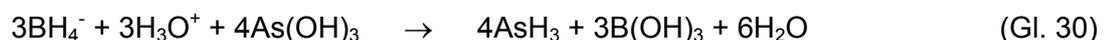
Neben den in der Umweltgeochemie häufig eingesetzten Analysemethoden wie Atomabsorption, ICP-OES, Röntgendiffraction oder Sondenmessungen (pH, Bromid etc.) wird in diesem Abschnitt hauptsächlich die Arsenspeziesanalytik in Lösungen mit FI-HG-AAS bzw. die Feststoff-Oberflächenanalytik mit XANES vorgestellt.

2.1.1 Fließinjktions-Hydridgenerierungs-Atomabsorptionsspektrometrie (FI-HG-AAS)

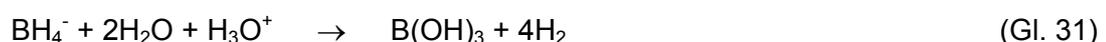
2.1.1.1 Prinzip, Beschreibung, Materialien

Zur quantitativen Bestimmung der Arsenspeziesverteilung in Lösungen wurde ein Fließinjktions-Hydridgenerierungssystem (hydride generation technique, HG) (*Perkin-Elmer*, FIAS 200) mit einem Atomabsorptionsspektrometer (*Perkin Elmer*, AAS 4100) gekoppelt.

Die Messung des Arsens basiert auf der Reduktion der Arsenspezies mit einer Natriumtetrahydridoboratlösung („Natriumborhydrid“, NaBH_4) im Fließinjktions-Hydridgenerierungssystem zu AsH_3 [31]:



Überschüssiges Boranat reagiert weiter zu:



Das gasförmige AsH₃ wird in einem Gasseparator durch einen Argonstrom ausgegast und gelangt aus der Hydrideinheit in eine von außen auf 900°C beheizte Quarzglasküvette. In der Küvette wird das AsH₃ thermisch zu atomarem Arsen oxidiert [8]:



Die Küvette befindet sich im Strahlengang einer Arsen-EDL-Lampe (*Perkin Elmer* System 2) des AAS, wo das Arsen bei einer Wellenlänge von 193.7 nm detektiert wird. Aus Gleichung 30 wird ersichtlich, dass bei geeignet gewählter Säure- und NaBH₄-Konzentration das dreiwertige Arsen reduziert wird. Mit dieser Messmethode lässt sich ausschließlich Arsen (III) direkt messen. Um das für die anorganische Speziesanalytik relevante Arsen (V) bestimmen zu können, werden die Proben mit KI-Lösung versetzt und alles als As(V) vorliegende Arsen zu As(III) reduziert. Das so gemessene As(total) setzt sich zusammen aus der Summe des in der Probe vor der Reduktion vorliegenden As(III) plus dem reduzierten As(V).

Tab. 4: Verwendete Chemikalien zur As-Spezierung

Lösungen zur As(III)-Messung	Konzentration	Hersteller, Reinheit
NaBH ₄ /NaOH	2g/l NaBH ₄ / 0.2g/l NaOH	MERCK, p.A.
HCl	1.2 molar	Riedel-de-Haën, p.A.
Lösungen zur As(V)-Messung	Konzentration	Hersteller, Reinheit
NaBH ₄ /NaOH	2g/l NaBH ₄ / 0.2g/l NaOH	MERCK, p.A.
HCl	4 molar	Riedel-de-Haën, p.A.
Lösungen zur As(V)-Reduktion	Konzentration	Hersteller, Reinheit
KI/Ascorbinsäure	5g/l KI + 5g/l Ascorbinsäure	AppliChem, p.A.
HCl	4.8 molar	Riedel-de-Haën, p.A.
weitere Angaben		
Ar-Gasfluß	60 ml/min	
Probenfluß	2 ml/min	
NaBH ₄ -Fluß	1.6 ml/min	
HCl-Fluß	1.6 ml/min	
Innendurchmesser: Pumpschläuche NaBH ₄	1.52mm	Tygon
Pumpschläuche HCl	1.52 mm	
Pumpschläuche Probe	1.52 mm	
Pumpe	peristaltische Pumpe	Perkin-Elmer, Fias 200
Ofen-Temperatur:	950°C	

Durch einen iterativen Rechenprozess kann aus den beiden Größen (As(III), As(tot)) der As(III) und As(V)-Gehalt der Probe bestimmt werden. Dieser Rechenschritt berücksichtigt, dass bei der As(III)-Messung ein geringer Anteil an As(V) mitgemessen wird. Diese As(V)-Empfindlichkeit wurde durch Messungen von As(V)-Standardlösungen bestimmt. Sie liegt bei oben beschriebenen Aufbau und den gewählten Chemikalien und Konditionen bei 2%. Konzentrationen der Chemikalien, Gas-, Proben-, HCl- und NaBH₄-Flüsse sowie Schlauchdurchmesser der FIAS sind in Tab. 4 zusammengefasst.

2.1.1.2 Nachweisgrenzen und Fehlerbetrachtung der HG-AAS-Arsenanalytik

Der Messbereich der HG-AAS für As(III) und As(V) liegt im Bereich von 1-15 µg/l. Als Nachweisgrenze wurde 0.3-0.5 µg/l ermittelt, als Bestimmungsgrenze 0.5-0.8 µg/l (As(III)/As(V)).

Messwerte unterhalb des Messbereichs von 1 µg/l werden bei der Berechnung der Arsenspeziesverteilung nicht berücksichtigt.

Die Messgenauigkeit der HG-AAS liegt bei einem Fehler von max. 10%. Da sich die Speziesverteilung mit der HG-AAS-Analytik nur über zwei getrennte Messschritte ermitteln lässt, können sich bei annähernd gleichen As(III) und As(tot)-Gehalten (also bei Vorliegen von 100% As(III)) bei der Berechnung der Speziesverteilung negative As(V)-Werte ergeben. Liegt beispielsweise eine As(III)-Konzentration von 1 mg/l in der zu messenden Probe vor, so liegen (bei einer 100-fachen Verdünnung) As(III)-Messwerte von 11 µg/l und As(tot)-Messwerte von 9.0 µg/l im Fehlerbereich. Nach Berechnung der Speziesverteilung (unter Berücksichtigung der As(V)-Empfindlichkeit bei der As(III)-Messung) ergibt sich daraus aber ein As(III)-Wert von 1104 µg/l bzw. ein As(V)-Wert von -204 µg/l. In diesem Fall wird der As(V)-Gehalt mit „0“ angegeben und als As(III)-Gehalt der korrigierte As(III)-Wert benutzt. Weiterhin werden nur zwei signifikante Stellen eines Messwertes dargestellt, im o.g. Beispiel für As(III)_{berechnet}: 1100 µg/l oder As(tot)_{gemessen}: 9.0 µg/l.

2.1.2 X-ray adsorption near-edge structure: „XANES“-Analytik

Die XANES-Analysen wurden im HASYLAB des Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) in Hamburg am Messplatz A1 durchgeführt. Die Methode ermöglicht die Bestimmung des Oxidationszustands von an der Feststoffoberfläche (Eisen oder Mangan) gebundenem Arsen. Es ist eine direkte Betrachtung der Arsenredoxspezies an den Mineraloberflächen möglich.

Gemessen wird die Lage der *K-Absorptionskante* des Arsens im Energiespektrum. Durch Anheben eines Elektrons in ein höheres Energieniveau wird der Synchrotronstrahlung (x-

ray) beim Durchgang durch die Probe der Anteil an Strahlung absorbiert, der energetisch dem Elektronenübergang entspricht. Die Lage der absorbierten Strahlung im Energiespektrum der Synchrotronstrahlung wird als Absorptionskante bezeichnet.

Wird aus der Valenzschale eines Atoms ein Elektron entfernt (z.B. durch eine Oxidationsreaktion), so verringert sich die Abschirmung des Kerns durch die Valenzschale

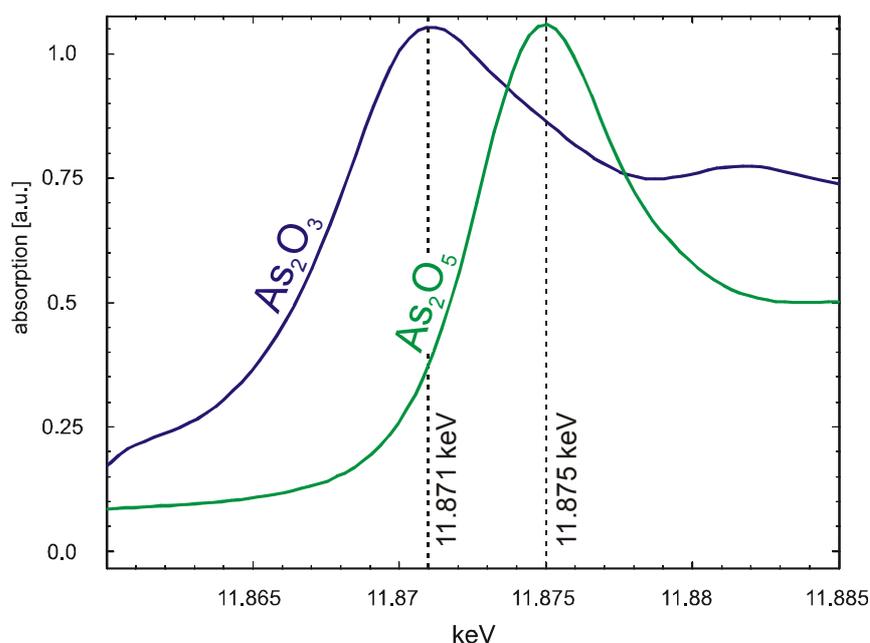


Abb. 13: XANES-Messung eines As(V) und As(III)-Standards. Peakhöhe normiert auf 1, Energiekalibrierung gegen Goldfolie

und die inneren Elektronen werden stärker gebunden. Dies führt zu einer Verschiebung der Absorptionskante in Richtung höherer Energien, der Unterschied in der Lage der Absorptionskante von As(III) und As(V) liegt bei ca. 4 eV [78]. In Abb. 13 ist die Messung der Absorptionskante eines As_2O_3 -Standards und eines As_2O_5 -Standards dargestellt. Die Peakmaxima liegen bei 11.871 bzw. 11.875 keV, die Verschiebung um 4 eV ist deutlich zu erkennen. Abb. 13 zeigt nur einen Ausschnitt aus dem gescannten Energiespektrum, insgesamt wurde ein Bereich von 11.82 bis 11.945 keV gemessen. Als Monochromator dienten zwei Si[111]-Kristalle, zur Energiekalibrierung wurde die L_{III} -Kante einer Goldfolie (11.9197 keV) gemessen [79]. Drei mit Stickstoff gespülte Standard-Ionisierungskammern wurden zur Detektion benutzt, weiterhin ein 5-Pixel Germanium-Floureszenzdetektor. Mindestens drei Fluoreszenzspektren wurde gemittelt und der Untergrund abgezogen. Zur Auswertung der Spektren wurde das Programm „WinXAS 97“ (Version 1.0, WinXAS 97 © copyright Thorsten Ressler 1992-1997) verwendet.

Häufig wird als Darstellung der XANES-Messergebnisse die erste Ableitung des dargestellten Scans herangezogen, da die Lage des ersten Wendepunkts aus Abb. 13 in

der Regel genauer ist als die Darstellung der Maxima der Absorptionskante. In allen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen ergaben sich jedoch keine Unterschiede in der Genauigkeit zwischen den beiden Darstellungsarten. Aufgrund der höheren Anschaulichkeit wird in dieser Arbeit die in Abb. 13 gewählte Form der Darstellung benutzt. Weiterhin lassen sich die Ergebnisse der Feststoffuntersuchungen der Langzeitexperimente nur in dieser dargestellten Form betrachten. Bei den Peaks handelt es sich um Doppelpeaks, die Berechnung des ersten Wendepunktes des zweiten Peakmaximums ist aufgrund der geringen Auflösung nicht möglich.

2.1.3 Weitere Analytik

Im Folgenden werden verwendete Analysemethoden aufgeführt, die nicht in den vorherigen Abschnitten beschrieben wurden. Bei den Methoden handelt es sich um standardmässig in der Geochemie eingesetzte Analysen, daher wird hier auf eine weiterführende Erklärung der Funktionsweisen verzichtet.

Analytische Methoden zur Fe- und Mn-Messung in Lösungen:

- Graphitrohr-AAS, *Analytik Jena (Zeiss)*, AAS 5
- Flammen-AAS, *Perkin Elmer*, AAS 4100
- ICP-OES, *Varian*, Vista-MPX CCD simultaneous ICP-OES

Röntgendiffraktometer zur Charakterisierung des Goethits:

- Bragg-Brentano-Diffraktometer, *Siemens D500*

pH-Messungen in Lösung:

- pH-Elektrode *Schott*, „Blue Line“; pH 0-14 / 5-100°C
- pH-Elektrode *WTW*, „SeaTix Mic“; pH 0-14 / 0-100°C
- Multimeter *WTW*, pH 340

Br⁻-Messung:

- Elektrode und Referenzsystem PJM-146, *Toepfer Lab Systems*
- WTW pH 196

O₂-Messung in Lösung:

- „CHEMets self filling ampoules“ for dissolved oxygen (CHEMetrics)

2.1.4 Verwendete Materialien

In Tab. 5 sind zur Durchführung der Batchexperimente und Säulenversuche verwendete Materialien und Chemikalien zusammengestellt. Die Darstellung des Goethits für die Batch- und Säulenversuche wird im Anschluss beschrieben.

Tab. 5: Zur Durchführung der Experimente verwendete Materialien und Chemikalien.

Substanz	Verwendung	Reinheit	Firma	Sonstiges
Manganese(IV)oxide, Puratronic	MnO ₂ -Batch Versuche, MnO ₂ Säulenversuch	99.999%	Alfa Aesar	
FeCl ₂ · 4H ₂ O	Goethit-Herstellung	p.a.	Riedel-de Haën	
NaHCO ₃	Goethit-Herstellung	p.a.	Riedel-de Haën	
NaH ₂ PO ₄ · H ₂ O	Arsen-Elution	p.a.	AppliChem	
NaOH, HCl	pH-Wert Einstellung	p.a.	MERCK	
Argon-Gas	Goethit-Herstellung, Glovebox	4.8	Messer Griesheim	
H ₃ AsO ₄	As(V)-Standard für HG-AAS-Kalibrierung, Batchversuche, Säulenversuch	99.8%	MERCK, „Titrisol arsenic standard“	
As ₂ O ₃	As(III)-Standard für HG-AAS-Kalibrierung, Batchversuche, Säulenversuche	p.a., 99.95-100.05%	MERCK	Preparation des As(III)-Standards: 0.132 g As ₂ O ₃ + 0.5 g NaOH auf 100 ml bidest. H ₂ O
Quarzsand	Säulenversuche Batchexperimente	feinkörnig, gewaschen u. gegläht, p.a.	MERCK	Vor Verwendung wurde Sand mit konz. HCl gewaschen und neutralisiert (pH 7)

FeOOH-Synthese, Charakterisierung:

Das für die Säulen- und Batchexperimente eingesetzte Eisenmineral wurde nach der Methode von Schwertmann & Cornell (1991) hergestellt [80]. 9.9 g FeCl₂ werden in 1 l bidest.-Wasser gelöst. Das Wasser wurde zuvor mindestens 30 Minuten mit Argon (oder Stickstoff) durchgeblasen, um Sauerstoff zu entfernen. Dazu wurden 110 ml einer 1 molaren NaHCO₃-Lösung gegeben und der Argonstrom durch einen Luftstrom ersetzt (Flussrate min. 30-40 ml/min). Die Lösung wurde unter kontinuierlichem Rühren (Magnetrührer) und gleichbleibendem Gasstrom 72 h stehen gelassen (nach Schwertmann-Vorschrift: 48 h). Nach Abschalten von Rührer und Gasstrom und Absetzen des entstandenen Eisenoxids (gelb-bis rotbrauner Niederschlag) wurde das überstehende Wasser abgezogen und das feuchte Eisenoxid in Zentrifugenbehälter gefüllt. Es folgten mindestens 5 Waschschriffe, in denen das Eisenoxid abwechselnd mit bidest. Wasser

gewaschen, zentrifugiert und der Überstand entfernt wurde. Im letzten Schritt wurde das Eisenoxid in einem Trockenschrank 24 h bei ca. 150°C getrocknet.

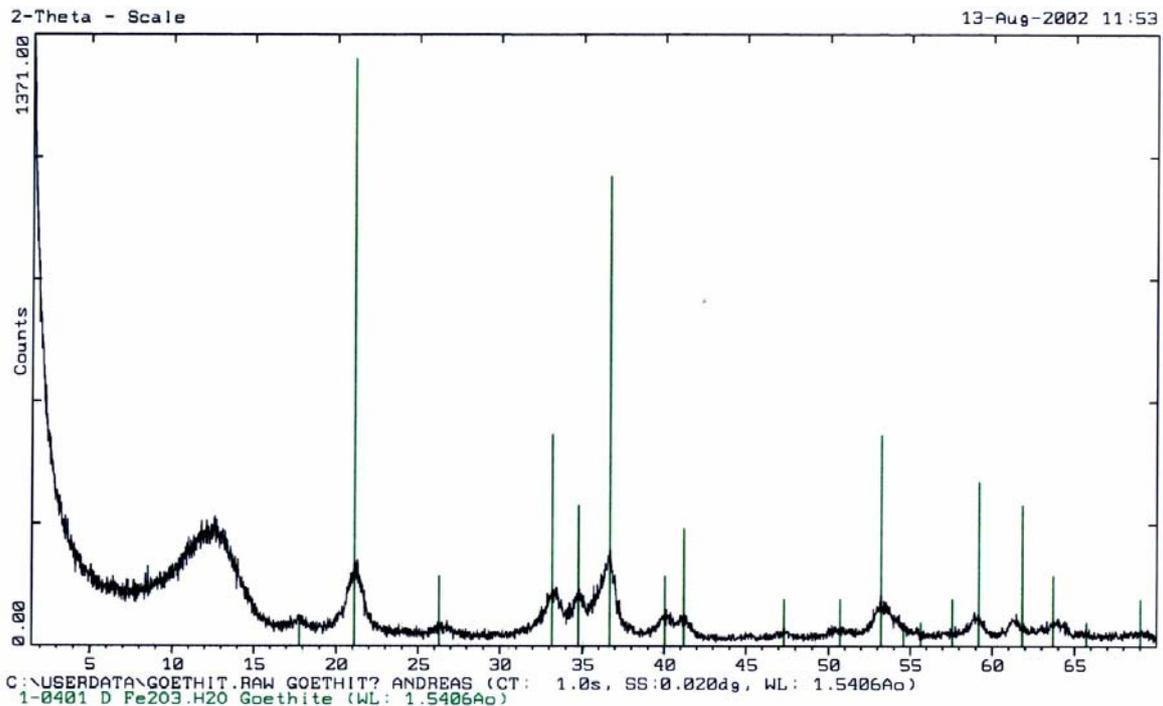


Abb. 14: Röntgendiffraktogramm des für die Batch- und Säulenexperimente hergestellten Goethits.

Das Produkt der von Schwertmann & Cornell (1991) oben beschriebenen Synthese sind ca. 6 g eines schwach kristallinen Goethits. In Abb. 14 ist ein Röntgendiffraktogramm eines 2θ -Scans dargestellt. Die vertikalen grünen Linien zeigen die 2θ -Positionen der Peaks eines Goethits-Standards aus der Datenbank der „Joint Committee on Powder Diffraction Standards“ (JCPDS). Die Identifizierung der Probe basierend auf den JCPDS-Daten lässt auf einen Goethit schließen. Der erste (nicht identifizierte) Peak bei einem 2θ -Winkel von ca. 12.5° sowie die relativ niedrigen Intensitäten der identifizierten Peaks sind auf einen amorphen Anteil der Probe zurückzuführen.

Mit dem Goethit-Material wurde ein Königswasseraufschluss durchgeführt. Fe-Analysen mit Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) bzw. „Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy“ (ICP-OES) ergaben einen Fe-Gehalt von 639.775 mg/g, das entspricht etwa $11.455 \cdot 10^{-3}$ Mol Fe pro 1g Eisenhydroxid.

Der Einfachheit halber wird der Eisenhydroxid-Feststoff im Folgenden mit FeOOH beschrieben, obwohl es sich hierbei aufgrund des amorphen Anteils um keinen reinen Goethit handelt.

2.2 Batchexperimente

In Batchexperimenten wurden Sorptions- und Redoxuntersuchungen von Arsen an Eisenhydroxid bzw. Manganoxid durchgeführt. Vereinfacht lässt sich ein Batchversuch dadurch beschreiben, dass eine arsenhaltige Lösung mit Feststoffmaterial in Kontakt gebracht wird. Nach der Reaktion zwischen Arsen und der Festphase wird die wässrige Phase (Überstand) abgezogen und ein Elutionsmittel zur Festphase gegeben. Durch den Einsatz des Elutionsmittels wird der eluierbare Arsenanteil von der Festphase entfernt und kann in der Lösung (Eluat) gemessen werden.

Batchversuche bieten die Möglichkeit, Redoxprozesse des Arsens an oxidischen Oberflächen bei kontrollierten Bedingungen (pH-Wert, O₂-Gehalt, Zusammensetzung der Lösungen, Reinheit der Materialien etc.) zu untersuchen. Durch die Wahl der gewünschten Umgebungsbedingungen können so Redoxprozesse analysiert werden, die in der Natur beispielsweise durch Einfluss von Transport, Sorption oder konkurrierender Reaktionen nicht oder nur schwierig zu erkennen wären. Zudem sind die Experimente mit relativ geringem Labor- bzw. Analytikaufwand verbunden und können durch Parallelansätze und Analysen auf ihre Plausibilität getestet werden. Äußere Einflüsse auf die zu untersuchenden Reaktionen können durch Blindproben ermittelt und berücksichtigt werden.

Ein Nachteil der Batchversuche ist, dass sich die Speziesverteilung des Arsens an der Feststoffoberfläche nur indirekt analysieren lässt. Die im Eluat wiedergefundenen Arsenspezies geben Hinweise auf die Redoxform des Arsens an der Oberfläche, wenn:

- a. das Elutionsmittel keinen Einfluss auf die Redoxspeziesverteilung des Arsens in der Lösung ausübt,
- b. das Elutionsmittel keinen Einfluss auf die Redoxspeziesverteilung des am Feststoff gebundenen Arsens ausübt,
- c. die Elution redoxspeziesunspezifisch verläuft, also die wiedergefundenen Arsenspezies in der Lösung im gleichen Verhältnis wie an der Festphase gebunden vorliegen.

Weiterhin sollte ein geeignetes Elutionsmittel eine gute Wiederfindung des eingesetzten Arsens ermöglichen und die nachfolgenden Analysemethoden nicht beeinflussen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei Elutionsmittel (HCl, NH₃OHCl, PO₄³⁻) getestet und miteinander verglichen, die Ergebnisse sind in Kapitel 3.1 dargestellt.

Um die aus Batchexperimenten gewonnenen Ergebnisse zu sichern, sind Vergleiche mit weiteren Analysemethoden notwendig. Wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben, eignen sich dafür moderne mineralogische Methoden wie XANES oder EXAFS (extended x-ray absorption fine structure), da die an den Oberflächen gebundenen Redoxspezies direkt bestimmt werden können.

Batchexperimente bedienen sich stark vereinfachter Systeme, die nicht direkt in ein natürliches System wie z. B. einen Grundwasserleiter übertragen werden können. Die im Batchversuch gewählten Bedingungen wie Feststoffmenge, Arsenkonzentration, pH-Wert, Wasser- und Feststoffzusammensetzung usw. sollten sich nach Möglichkeit innerhalb solcher Grenzen bewegen, die auch im natürlichen System realistisch sind.

2.2.1 Versuchsaufbau und Durchführung

Die an die Festphasen sorbierten Arsenspezies wurden auf unterschiedliche Weise untersucht. Zum Einen wurden Elutionen durchgeführt und die Arsenspeziesverteilung des eluierbaren Arsenanteils mit HG-AAS (Kapitel 2.1.1) in der Lösung gemessen.

Weiterhin wurde der Feststoff nach der Adsorption direkt (ohne Elutionsschritt) auf die daran gebundenen Arsenspezies mit XANES (Kapitel 2.1.2) untersucht.

Die Probenvorbereitung für beide Messmethoden sind prinzipiell bis zur Durchführung der Elution identisch, Unterschiede ergeben sich aus den verschiedenen Messroutinen, Probenmaterialaufgaben, eingeschränkten Labormöglichkeiten im HASYLAB oder unterschiedlichen Messempfindlichkeiten. Im Folgenden werden daher die Probenvorbereitungen für die verschiedenen Messmethoden in getrennten Unterkapiteln beschrieben.

2.2.1.1 Batchversuche zur Messung des Eluats mit HG-AAS

Um den Einfluss von Luftsauerstoff auf die Redoxreaktionen des Arsens zu untersuchen, wurde ein Teil der Batchversuche unter Argonatmosphäre in einer „Glovebox“ durchgeführt. Bei diesen anoxischen Versuchen wurden alle notwendigen Arbeitsschritte zwischen der Einwaage und der Analyse (z.B. Ansatz von Lösungen, Filtrieren der Proben etc.) unter Sauerstoffabschluss getätigt.

Im Folgenden wird beispielhaft der Versuchsaufbau des Batchversuchs Nr. 10 beschrieben. Unterschiede zwischen den verschiedenen Batchexperimenten ergeben sich durch die Wahl verschiedener Feststoff- oder Wassermengen, Arsenkonzentrationen oder Elutionszeiten. Diese werden bei der Darstellung der Ergebnisse der Batchversuche in Kapitel 3.2 aufgeführt.

100 mg FeOOH (oder MnO₂ bei anderen Batchversuchen) wurden in 15 ml PE-Zentrifugenröhrchen eingewogen. 10 ml bidest.-Wasser wurde zu den Feststoffen pipettiert. Das verwendete Wasser wurde mindestens 24 h mit einem Argonstrom ausgegast und vor der Verwendung auf O₂ gemessen (CHEMets, Kapitel 2.1.3). Die pH-Werte wurden gemessen und durch Hinzupipettieren einer NaOH bzw. HCl-Lösung auf die gewünschten Werte eingestellt (pH-Wert Einstellungen gab es nur bei Batchversuch 7, 10 und 11). 100 µl einer As(III)-Lösung (c_{As}: 100 mg/l) wurden zu den Proben pipettiert, dies entspricht einer As-Zugabe von 10 µg. Die 100 mg/l As(III)-Lösung wurde aus einer As(III)-Standardlösung der Konzentration 1 g/l angesetzt (die verwendeten Materialien sind in Tab. 5 zusammengefasst).

Nach der gewünschten Reaktionszeit (48 h bei Kurzzeitexperimenten, einem Vielfachen dieser Zeit bei Langzeitexperimenten) wurde der Überstand der Probe mit einer Einwegspritze abgezogen und gefiltert (0.45 µm Cellulose Ester Membran Einweg-Filter, *Fisherbrand*). Mit einer Glaspipette wurde zu der feuchten Probe 10 ml der Elutionslösung (NaH₂PO₄ · H₂O, 1-molar) pipettiert. Nach 48 h Elutionszeit wurde das Eluat mit einer Einwegspritze abgezogen und gefiltert.

Die Arsenspeziesverteilung des Überstands bzw. des Eluats wurde am selben Tag mit HG-AAS gemessen.

Parallel zu den Proben wurden Blindproben ohne FeOOH angesetzt (10 ml H₂O + 100 µl As(III) (c_{As}: 100 mg/l)). Diese Blindproben sollten sicherstellen, dass ein Einfluss von Luftsauerstoff auf die Ergebnisse der Redoxreaktionsuntersuchungen ausgeschlossen werden kann bzw. eine zu beobachtende As(III)-Oxidation darauf zurückzuführen ist. Die Arsenspeziesverteilung der Blindproben wurde zusammen mit den Elutionsproben sofort gemessen.

2.2.1.2 Batchversuche zur Messung des Feststoffes mit XANES

Am Hamburger DESY wurden in zwei Messkampagnen insgesamt neun Proben gemessen. Sechs der gemessenen Proben waren Kurzzeitversuche mit Adsorptionszeiten von zwei Stunden, zwei Proben aus Langzeitversuchen mit Adsorptionszeiten von 384 Stunden sowie einer Probe bestehend aus dem Säulenmaterial der Eisensäule des Säulenversuchs (Kapitel 2.3).

Die Proben der Kurzzeitversuche (Probennahmen: AT1-AT6) mit Adsorptionszeiten von zwei Stunden wurden in einem chemischen Labor des HASYLAB in Hamburg hergestellt. Ein vollständig anoxischer Versuchsaufbau war hier nicht möglich, jedoch wurden die Proben mit Stickstoff begast um den Einfluss von Luftsauerstoff zu minimieren.

100 mg Feststoff (FeOOH bzw. MnO₂) wurde in 15 ml PE-Zentrifugenröhrchen eingewogen. 9.5 ml bidest. H₂O und 500 µl eines As-Standard der Konzentration 1 g/l (As(III) oder As(V)) (Proben AT1, AT4, AT6) bzw. 9 ml bidest H₂O und 1ml des As-Standards (Proben AT2 und AT3) wurden zum Feststoff pipettiert.

Die Proben wurden zwei Stunden geschüttelt. Danach wurden sie zentrifugiert und der Überstand mit einer Glaspipette abgezogen. Der Feststoff wurde zwei Mal mit bidest. Wasser gewaschen, hierzu wurden zum feuchten Feststoff 10 ml H₂O gegeben, geschüttelt, zentrifugiert und der Überstand abgezogen. Die Überstände wurden in Zentrifugenröhrchen gesammelt, mit N₂ begast und bis zur As-Speziesmessung in Heidelberg in einer Kühlbox gelagert. Die Ergebnisse der Arsenspezies-Messungen der Überstände sind im Anhang, Tab. 15 (Seite 111) dargestellt.

Die Proben wurden auf eine Kaptonfolie feucht aufgetragen, mit einer weiteren Kaptonfolie abgedeckt und in den Probenhalter für die XANES Messungen eingespannt. Kapton ist ein Polyimid und hat keinen Einfluss auf die Messung.

Bei den Proben der Langzeitversuche (Probennahmen: AT10-AT13) handelt es sich um zwei Feststoffproben (Goethit) des Batchversuchs 8 (Kapitel 3.2.3.4) sowie zwei Feststoffproben aus der Eisensäule der Säulenversuche (Kapitel 2.3). Die Präparation dieser Proben erfolgte in Heidelberg, teils unter Sauerstoffabschluss in einer Glovebox (Proben AT11-13), teils unter normaler oxidischer Atmosphäre (Probe AT10).

Die Proben des Batchversuchs 8 wurden über 0.45 µm Cellulose-Acetat Filter (*Sartorius*) gefiltert. Auf dem Filter blieb eine homogene Schicht des zurückgehaltenen Goethits haften, der Filter wurde mit dieser Schicht in einem Zentrifugenröhrchen verschlossen nach Hamburg transportiert und dort direkt auf die Kaptonfolie des Probenhalters gegeben. Der Filter zeigte keinen Einfluss auf die Messungen.

2.3 Säulenversuche

Ein Grundwasserleiter ist ein komplexes Makrosystem, das aus einer Vielzahl von Einzelkomponenten und komplexen Komponentensystemen als Folge biologischer und geochemischer Vorgänge besteht. Variable Milieubedingungen oder instationäre Strömungsfelder erschweren außerdem die Betrachtung von Prozessmechanismen oder Redoxkinetiken. Bislang sind Kenntnisstand, Datenbasis und Computerkapazität nicht ausreichend, um diese komplexen Systeme realistisch zu modellieren. Zur Modellierung eines Strömungssystems werden daher vereinfachte Modellsysteme (Säulensysteme) herangezogen.

Säulenexperimente sind eine häufig angewandte Methode zur Untersuchung von Stofftransport im Grundwasser und den damit verbundenen Wechselwirkungen zwischen Wasser und Feststoff. Sie nehmen eine Stellung zwischen den stark vereinfachenden Untersuchungen im Batchsystem und dem realen Grundwasserleiter in der Natur ein. Batchsysteme eignen sich gut, um Prozessuntersuchungen im Labor unter gut kontrollierbaren Bedingungen durchzuführen. Deren Ergebnisse können im Säulensystem auf das Transportverhalten untersucht werden und somit Aufschluss über ihre Relevanz im natürlichen Transportsystem geben [81, 82].

2.3.1 Versuchsaufbau und Durchführung

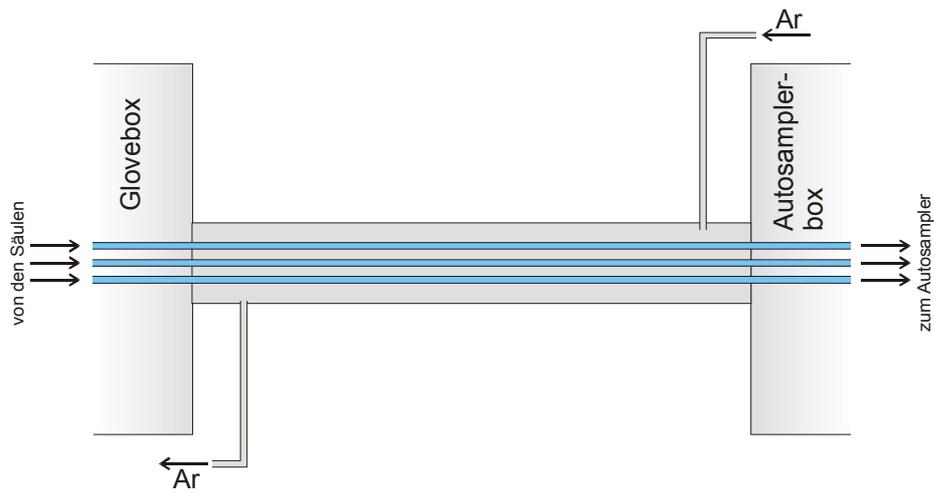
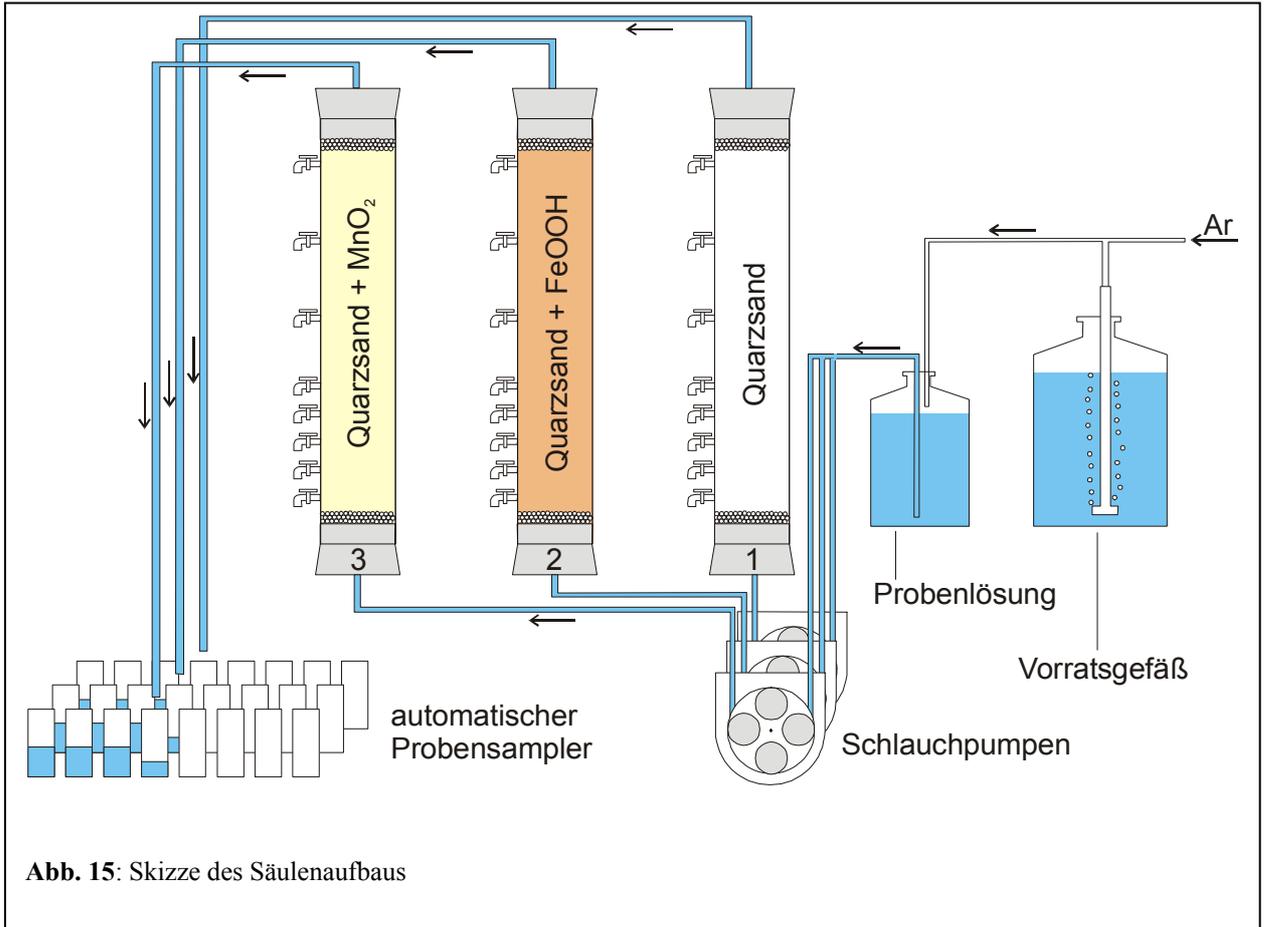
In Abb. 15 ist der Aufbau des Säulenversuchs skizzenhaft dargestellt. Die Säulen, Proben- und Vorratsgefäße sowie die Pumpen befindet sich in einer mit Argon gefluteten Glovebox unter Sauerstoffabschluss. Der Probensamler steht außerhalb der Glovebox, in einer zweiten, mit Argon gefluteten Probenbox. Um eine Diffusion von Luftsauerstoff in die Probenschläuche zwischen Glovebox und Autosampler zu verhindern, sind Glovebox und Autosamplerbox mit einem flexiblen Schlauch miteinander verbunden, der ebenfalls mit Argon durchströmt wird. Innerhalb dieses Schlauchs sind die von den Säulen kommenden Schläuche verlegt (dargestellt in Abb. 16).

Der automatische Probensamler konnte über ein Computerprogramm („LLWin“, *Fischertechnik*) gesteuert und unterschiedliche Probenahmezeiten programmiert werden. Nach der Beprobung in der gewünschten Zeitdauer bewegte sich der Autosampler um eine Stufe weiter zum nächsten Probengefäß, in das für den nächsten gewählten Zeitraum die Probe gesammelt wurde.

Der Autosampler wurde mit 25 ml PE-Szintillationsfläschchen bestückt. Innerhalb des Autosamplers wurden die Proben mit konz. HCl angesäuert (pH ca. 1-2). Außerhalb des Autosamplers wurden die Proben bis zur Messung bei 4°C dunkel gelagert.

Zur Herstellung des Säulenmaterials der Eisen bzw. Mangansäule wurden 500 g Quarzsand mit 250 mg FeOOH bzw. MnO₂ mechanisch gemischt.

Die Säulen wurden aus Plexiglasrohr aufgebaut. Die Enden der Säulen wurden mit durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Zur Befüllung der Säulen mit Säulenmaterial wurde auf den Gummistopfen im Innern ein feinmaschiges Gazestück gelegt, darauf folgte eine 1 cm dicke Schicht aus Quarzglaskugeln. Das Säulenmaterial wurde gleichmäßig in die Säule gefüllt. Das Befüllen erfolgte unter Wassersättigung. Auf das Säulenmaterial wurde wieder eine 1 cm dicke Quarzkugelschicht gebracht worauf ein Gazestück gelegt wurde. Mit einem zweiten durchbohrten Gummistopfen wurde die Säule verschlossen.



Tab. 6: Materialien zum Aufbau der Säulenversuche

Säulen	Länge Plexiglasrohr	Fließweg (Sand)	Material	Masse (tot)	Flussraten
(1) Quarzsandsäule	30 cm	24 cm	Quarzsand	423 g	110.5 ml/24h
(2) Eisensäule	30 cm	24 cm	Quarzsand + 0.05 gew.% FeOOH	430 g	113.6 ml/24h
(3) Mangansäule	30 cm	24 cm	Quarzsand + 0.05 gew.% MnO ₂	439 g	111.2 ml/24h
sonstiges Material	Verwendung	Firma	Maße	Bemerkung	
Pumpschläuche	Schlauchpumpe	Tygon	Innen- Ø: 0.615 mm		
Schlauch	Verbindungen Pumpschlauch- Säule- Autosampler	Tygon	Innen- Ø: 1.6 mm		
Quarzglaskugeln	Säulenaufbau	Neolab	Ø: 0.4 cm	Kugeln wurden vor Verwendung mit konz. HCl gewaschen	
Plexiglasrohr	Säulenaufbau		Länge: 30 cm Innen-Ø: 4 cm Wandstärke: 0.5 cm		

Die Säulen wurden an die Schlauchpumpen angeschlossen und mit einem gleichmäßigen Fluss von ca. einem Porenvolumen pro Tag mit bidest. Wasser von unten nach oben durchflossen (Abb. 15). Vor Beginn der Versuche wurden die Säulen für zwei Wochen mit bidest. Wasser konditioniert. Während dieser Zeit wurde pH, Leitfähigkeit und Sauerstoffgehalt (CHEMets) gemessen. Die Ergebnisse der Leitfähigkeit- und pH-Wert Messungen der ersten zwei Wochen sind in Abb. 17 dargestellt. Darin ist zu erkennen, dass sich nach ca. 8 Tagen ein Gleichgewicht zwischen Feststoff und Wasser eingestellt hatte und sowohl Leitfähigkeit als auch pH Wert der Säulen stabil waren. Nach ca. vier Tagen wurde durch die CHEMets-Ampullen kein Sauerstoff mehr nachgewiesen.

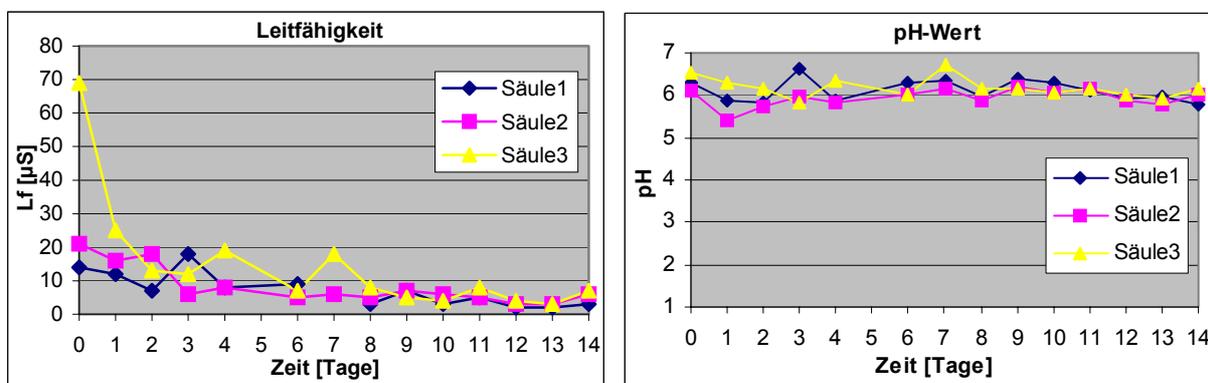


Abb. 17: Leitfähigkeit und pH-Werte der Säulenconditionierung

2.3.1.1 Bromid-Tracertest

Die hydrodynamischen Parameter der Säulen, effektives Porenvolumen und Dispersivität werden häufig durch Transportversuche mit nicht reaktiven Stoffen (ideale Tracer) bestimmt [81]. Zu diesem Zweck wurde ein Tracerversuch mit LiBr in den drei Säulen durchgeführt. Die Tracereingabe erfolgte punktförmig durch Injizieren von 10 mg LiBr gelöst in 1 ml bidest. H₂O.

Am Säulenausgang wurde mit dem Probensampller jede Stunde eine Probe genommen. Der Br-Gehalt der Proben wurde mit einer Bromid-Sonde (Kapitel 2.1.3) gemessen. Die Ergebnisse und Durchbruchkurven sind in Kapitel 3.3 dargestellt.

2.3.1.2 Arsen(III)-Transportversuch

Die As(III)-Lösung wurde in der Glovebox in einem 500 ml Glaskolben hergestellt. Hierzu wurden 500 µl des Arsenstandards (c_{As} : 1 g/l) auf 500 ml mit bidestilliertem und sauerstofffreiem Wasser aus dem Vorratsbehälter auf 500 ml aufgefüllt. Die As-Konzentration der Lösung betrug 1 mg/l. Sie wurde in eine braune Glasflasche (Probenlösungsbehälter in Abb. 15) geschüttet, von wo aus das Wasser auf die Säulen gepumpt wurde. Durch einen weiteren Argonstrom wurde die Gasphase im Probenlösungsbehälter sauerstofffrei gehalten, um eine versehentliche Kontaminierung der Probenlösung durch Luftsauerstoff (z.B. durch falsche Bedienung der Schleuseneinrichtung, Reißen der Handschuhe o.ä.) zu verhindern.

Der Autosampller wurde auf eine Probennahme von fünf Stunden programmiert.

Die Ergebnisse der As(III)-Säulenversuche sind in Kapitel 3.4 dargestellt.

2.3.2 Probenvorbereitung zur Elution von Säulenfeststoffproben

Um die Verteilung der an der Eisensäule (Säule 2) sorbierten Arsenspezies zu bestimmen, wurden Elutionsversuche mit dem Säulenmaterial durchgeführt. Hierzu wurde nach Beenden des Arsentransportversuchs Feststoffmaterial der Eisensäule entnommen (Probe a.: 39 g, Probe b.: 33.1 g) und in Zentrifugenröhrchen (25 ml) gefüllt. Dazu wurden 25 ml einer 1-molaren NaH₂PO₄-Lösung gegeben, die Röhrchen verschlossen und geschüttelt. Nach 48 h wurde der Überstand der Proben mit einer Spritze abgezogen und über einen Cellulose-Nitratfilter gefiltert. Die Arsenspeziesverteilung des Eluats wurde am gleichen Tag mit HG-AAS gemessen.

2.3.3 Probenvorbereitung der Säulenproben zur Messung mit XANES:

Um die Arsenspezies an den Goethitoberflächen des Säulenmaterials mit XANES messen zu können, musste das Probenmaterial an Goethit angereichert werden. Hierzu wurde das Säulenmaterial der Eisensäule entnommen und in 50 ml PE-Zentrifugenröhrchen gefüllt (Probe AT1: 39 g, Probe AT2: 33.1 g). Nach Zugabe von 20 ml bidest. H₂O zu den Feststoffen wurden diese verschlossen und für 30 Minuten in ein Ultraschallbad gelegt. Nach Schütteln der Röhrchen konnte im Überstand eine starke rötlich-braune Verfärbung durch Goethit-Schwebeteilchen festgestellt werden. Dieser Überstand wurde mit einer Einwegspritze abgezogen und wie bei der Präparation der Batch 8-Proben (Kapitel 2.2.1.2) über einen Cellulose-Acetat Filter gefiltert. Die weitere Probenbehandlung erfolgte analog zu den in Kapitel 2.2.1.2 beschriebenen Batchversuchsproben.

3 Ergebnisse

3.1 Vergleich der Elutionsmittel HCl, NH₃OHCl, PO₄³⁻

In einem Vorversuch wurde der Einfluss von drei Elutionsmitteln auf die Arsenspeziesverteilung untersucht.

Als Elutionsmittel wurden getestet:

1. 1-molare HCl-Lösung
2. 1-molare NH₃OHCl-Lösung
3. 1-molare PO₄³⁻-Lösung

Die Elutionseigenschaften der verwendeten Eluenten beruhen auf verschiedene Prinzipien, die bei der Auswahl zur berücksichtigen sind. HCl ist beispielsweise als Elutionsmittel von an Eisenhydroxiden gebundenem Arsen zu verwenden, bei Manganoxiden hingegen ist es ungeeignet. Das Prinzip der Arsen-Elution mit HCl beruht auf dem Anlösen der Eisenmineraloberfläche. Dadurch wird das anhaftende Arsen freigesetzt [83, 84].

Hydroxylammoniumchlorid (NH₃OHCl) ist bekannt als Reduktionsmittel, sein Standardpotential liegt zwischen dem des Manganredoxpaares und dem des Eisenredoxpaares. Dies bedeutet, dass Mangan(IV) durch NH₃OHCl reduziert wird, Eisen(III) hingegen nicht. Durch die Reduktion von Mangan geht dieses in Lösung und setzt das daran gebundene Arsen frei. Dieses kann dann in der Lösung nachgewiesen werden. Es eignet sich somit ausschließlich zur Extraktion von an Mangan(IV)oxiden gebundenem Arsen.

Phosphat (PO₄³⁻) ist dem Arsenat- bzw. Arsenition in Symmetrie und Größe ähnlich und konkurriert mit dem Arsen um die Bindungsplätze an den oxidischen Oberflächen. Der Mechanismus ist mit einem Austausch der Arsenkomplexe durch Phosphatkomplexe zu beschreiben.

3.1.1 Einfluss des Elutionsmittels auf die Arsenspeziesverteilung

In einem ersten Vorversuch wurden zu einer Lösung (25 ml) mit der Arsenkonzentration 500 µg/L 0.5 ml der Elutionslösungen (1-molar) gegeben. Die verwendete Arsenkonzentration entspricht ca. 1.67 µmol Arsen, das Elutionsmittel liegt somit im großen Überschuss vor.

Nach 48 h wurde die Speziesverteilung der Proben mit HG-AAS gemessen.

In Tab. 7 sind die Ergebnisse der Messungen der Arsenspeziesverteilung dargestellt.

Tab. 7: Arsenspeziesverteilung der Eluententestproben

Probe	As(III) [µg/L]	As(V) [µg/L]
1. As(V)+HCl	4,7	510
2. As(V)+ PO ₄ ³⁻	4,7	510
3. As(V)+NH ₃ OHCl	5,3	520
4. As(V) (Blindprobe1)	5,2	580
5. As(III)+HCl	520	20
6. As(III)+PO ₄ ³⁻	510	20
7. As(III)+ NH ₃ OHCl	510	10
8. As(III) (Blindprobe2)	490	41

In den Proben 1-4 (den As(V)-Proben) ist die vorliegende Arsenspezies As(V), in den Proben 5-8 liegt hauptsächlich As(III) vor.

Die in Tab. 7 aufgeführten As(III)-Gehalte der Proben 1-4 bzw. As(V)-Gehalte der Proben 5-8 liegen im Bereich der Messgenauigkeit der verwendeten As-Analytik (Kapitel 2.1.1.2). HCl, PO₄³⁻ und NH₃OHCl haben somit keinen Einfluss auf die Speziesverteilung des Arsens.

3.1.2 Vergleich der Elutionsmittel

Zum Vergleich der Elutionsmittel wurde in einem Batchversuch (Batch 1) 40 g Quarzsand und 0.02 g Birnesit oder Goethit miteinander vermischt und mit 50 ml einer As-Lösung (As(III) oder As(V)) der Konzentration 200 µg/l versetzt. Nach 48 h wurden 40 ml des Überstands abgezogen und 40 ml Elutionsmittel (PO₄³⁻ / HCl / NH₃OHCl, 1-molar) zu den (feuchten) Proben gegeben. Nach 48 h Elutionszeit wurde das Eluat abgezogen, gefiltert (0.45 µm Cellulose-Nitrat-Filter) und die Arsenspezies mit HG-AAS gemessen.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Abb. 18 gezeigt. Die Arsenkonzentration ist dargestellt als die Menge des eluierten Arsens pro Masse des eingesetzten Feststoffs (Einheit: [µg/kg]).

Salzsäure (HCl):

HCl ist als Elutionsmittel nur für die Eisenhydroxid-Mineraie verwendbar. Es hat nur einen geringen Einfluss auf die Oberfläche der Manganminerale, so dass sich im Eluat der Manganproben (Diagramm 1+2 in Abb. 18) im Vergleich zu den Eisenproben (Diagramm 3+4) nur geringe As-Gehalte eluieren lassen.

Bei den Eisenproben sind deutliche Arsengehalte im Eluat nachweisbar. Die eluierte Arsenspezies ist in Übereinstimmung mit den anderen verwendeten Elutionsmitteln. Verglichen mit Phosphat oder Hydroxylammoniumchlorid als Elutionsmittel der Manganproben bzw. Phosphat bei den Eisenproben liegt der durch HCl eluierbare Arsenanteil deutlich niedriger.

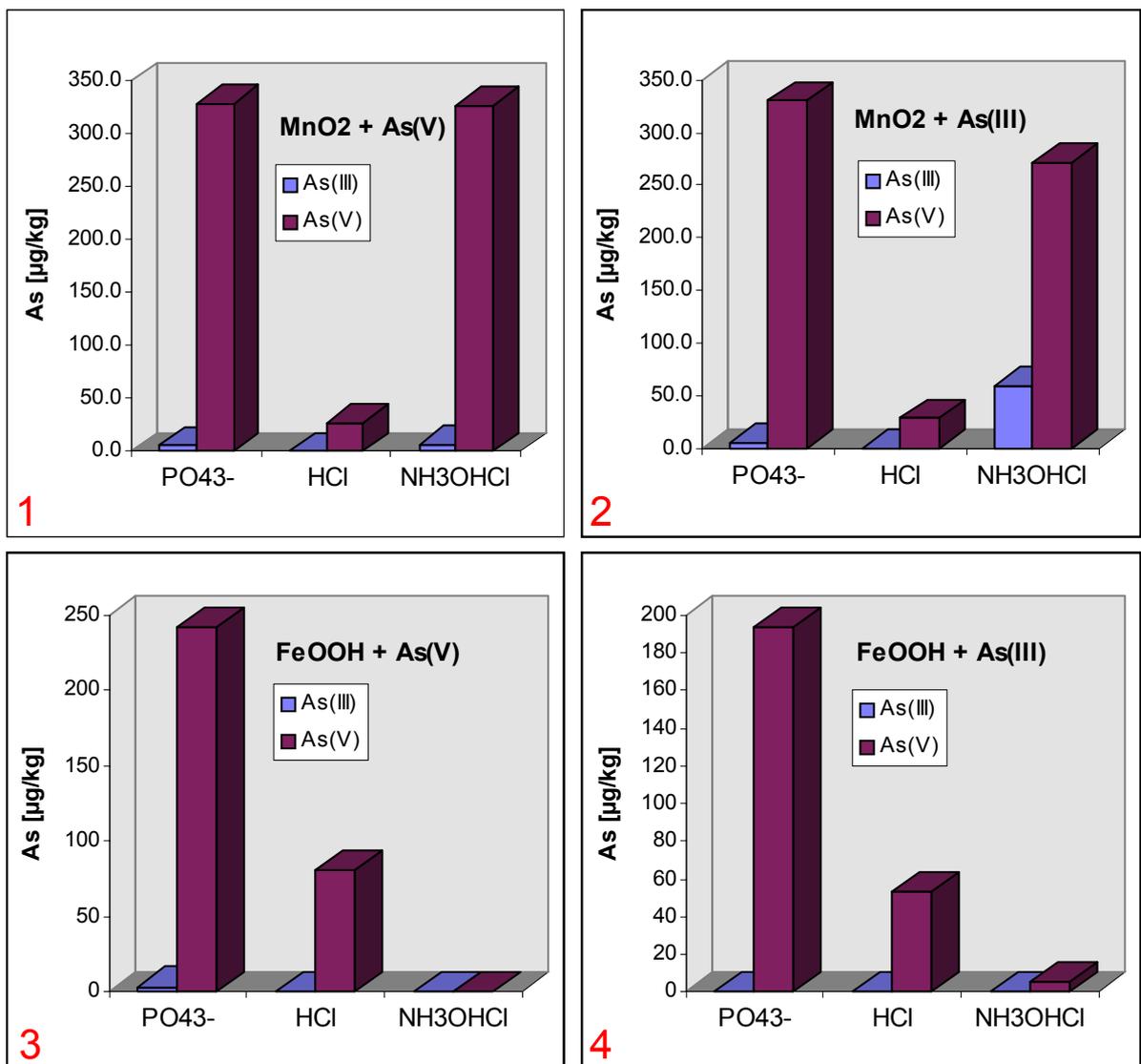


Abb. 18: Ergebnisse des Vergleichs verschiedener Elutionslösungen (Batch 1-Versuch).

Hydroxylammoniumchlorid (NH₃OHCl):

Hydroxylammoniumchlorid ist nur auf die Manganoxid-Proben (Diagramm 1+2 in Abb. 18) anwendbar. Der durch NH₃OHCl eluierbare Arsenanteil in Diagramm 1 ist gleich dem Phosphat, ebenso die im Eluat gemessene Speziesverteilung.

In Diagramm 2 (MnO₂ + As(III)) ist der durch NH₃OHCl eluierbare Arsenanteil geringfügig niedriger als beim Phosphat. Die Speziesverteilung des Arsens unterscheidet sich von der der Phosphat- bzw. HCl-Elutionsmethode. Im Eluat der MnO₂ + As(V)-Probe (Diagramm 2) lassen sich Gehalte von As(III) nachweisen. Ein Einfluss des Elutionsmittels auf die Speziesverteilung kann hier nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Phosphat (PO_4^{3-}):

Mit dem Elutionsmittel Phosphat lassen sich im Vergleich mit den anderen Elutionsmitteln in allen vier Proben die höchsten Arsengehalte im Eluat nachweisen. Die in der Lösung gemessenen Speziesverteilungen sind mit Ausnahme des NH_3OHCl -Eluats in Diagramm 2 in Übereinstimmung mit den anderen Elutionsmethoden.

3.1.3 Zusammenfassung

Die drei Elutionsmittel HCl , NH_3OHCl und PO_4^{3-} haben nach den in Kapitel 3.1.1 dargestellten Vorversuchen keinen Einfluss auf die Speziesverteilung des Arsens in Lösung. In der in Diagramm 2 (Abb. 18) dargestellten Probe sind jedoch signifikante As(III) -Gehalte nachweisbar. Diese treten bei den anderen verwendeten Elutionsmitteln HCl und PO_4^{3-} nicht auf. Ein Einfluss des Elutionsmittels Hydroxylammoniumchlorid auf die Arsenspeziesverteilung kann demnach nicht vollständig ausgeschlossen werden.

HCl und NH_3OHCl lassen sich nicht auf beide in den Batchversuchen verwendeten Feststoffe (Goethit bzw. Birnessit) anwenden. Als Elutionsmittel ist HCl für Manganoxide, NH_3OHCl für Eisenhydroxide ungeeignet. PO_4^{3-} ist für beide Minerale zu verwenden.

Die Menge an eluiertem und in der Lösung gefundenem Arsen ist bei NH_3OHCl und PO_4^{3-} für die Manganoxidproben annähernd gleich groß. Bei den Eisenhydroxidproben besitzt im Vergleich zwischen PO_4^{3-} und HCl das Phosphat die besseren Elutionseigenschaften.

Für die folgenden Elutionen (Batchversuche, Säulenelution) wurde aufgrund der Resultate der Vorversuche als Elutionsmittel Phosphat verwendet.

3.2 Ergebnisse der Batchversuche

Zur Untersuchung der Redoxreaktionen des Arsens an Eisenhydroxiden und Manganoxiden wurden insgesamt 11 Batchversuche durchgeführt. Tabelle 8 gibt einen Überblick über diese Versuche. Zur Besprechung der Ergebnisse werden die Versuche nach der Art der Feststoffe (Gibbsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$), Birnessit (MnO_2) und Goethit (FeOOH)) geordnet.

Tab. 8: Übersicht der durchgeführten Batchexperimente

Versuchsname	Feststoff, Masse	verwendete Arsenspezies, Masse	Sorptionszeiten	oxisch/anoxisch	Messmethode
Batch 2.1a	MnO ₂ , 0.05g	As(V), 10µg	48h	anoxisch	HG-AAS
Batch 2.1b	MnO ₂ , 0.05g	As(III), 10µg	48h	anoxisch	HG-AAS
Batch 2.1c	MnO ₂ , 0.05g	As(V)+As(III), je 10µg	48h	anoxisch	HG-AAS
Batch 2.2a	Al(OH) ₃ , 0.05g	As(V), 10µg	48h	anoxisch	HG-AAS
Batch 2.2b	Al(OH) ₃ , 0.05g	As(III), 10µg	48h	anoxisch	HG-AAS
Batch 2.2c	Al(OH) ₃ , 0.05g	As(V)+As(III), je 10µg	48h	anoxisch	HG-AAS
Batch 3.1a	MnO ₂ , 1g	As(V), 10µg	48h	anoxisch	HG-AAS
Batch 3.1b	MnO ₂ , 1g	As(III), 10µg	48h	anoxisch	HG-AAS
Batch 3.1c	MnO ₂ , 1g	As(V)+As(III), je 10µg	48h	anoxisch	HG-AAS
Batch 3.2a	Al(OH) ₃ , 1g	As(V), 10µg	48h	anoxisch	HG-AAS
Batch 3.2b	Al(OH) ₃ , 1g	As(III), 10µg	48h	anoxisch	HG-AAS
Batch 3.2c	Al(OH) ₃ , 1g	As(V)+As(III), je 10µg	48h	anoxisch	HG-AAS
Batch 4.1a	Al(OH) ₃ , 5g	As(V), 20µg	48h	anoxisch	HG-AAS
Batch 4.1b	Al(OH) ₃ , 5g	As(III), 20µg	48h	anoxisch	HG-AAS
Batch 4.1c	Al(OH) ₃ , 5g	As(V)+As(III), je 20µg	48h	anoxisch	HG-AAS
Batch 5.1a	Al(OH) ₃ , 2.5g	As(V), 25µg	48h	anoxisch	HG-AAS
Batch 5.1b	Al(OH) ₃ , 2.5g	As(III), 25µg	48h	anoxisch	HG-AAS
Batch 5.1c	Al(OH) ₃ , 2.5g	H ₂ O bidest.	48h	anoxisch	HG-AAS
Batch 5.4a	MnO ₂ , 2.5g	As(III), 25µg	48h	anoxisch	HG-AAS
Batch 5.4b	MnO ₂ , 2.5g	H ₂ O bidest.	48h	anoxisch	HG-AAS
Batch 5.5a	FeOOH, 0.5g	As(III), 25µg	48h	anoxisch	HG-AAS
Batch 5.5b	FeOOH, 0.5g	H ₂ O bidest.	48h	anoxisch	HG-AAS
Batch 6.1	FeOOH, 0.5g	As(III), 25µg	48h	anoxisch	HG-AAS
Batch 7.1	FeOOH, 0.5g	As(III), 20µg	48h	anoxisch	HG-AAS
Batch 7.2	MnO ₂ , 0.5g	As(III), 20µg	48h	anoxisch	HG-AAS
Batch 7.3	Al(OH) ₃ , 0.5g	As(V)+As(III), je 20µg	48h	anoxisch	HG-AAS
AT 01	FeOOH, 100mg	As(III), 500µg	2h	oxisch	XANES
AT 02	FeOOH, 100mg	As(III), 1mg	2h	oxisch	XANES
AT 03	FeOOH, 100mg	As(V), 1mg	2h	oxisch	XANES
AT 04	MnO ₂ , 100mg	As(III), 500µg	2h	oxisch	XANES
AT 06	MnO ₂ , 100mg	As(V), 500µg	2h	oxisch	XANES
AT 10	FeOOH, 100mg	As(III), 500µg	504h	oxisch	XANES
AT 13	FeOOH, 100mg	As(III), 500µg	504h	anoxisch	XANES
Batch 9 anox	FeOOH, 100mg	As(III), 500µg	408h	anoxisch	HG-AAS
Batch 9 ox	FeOOH, 100mg	As(III), 500µg	408h	oxisch	HG-AAS
Batch 10.4	FeOOH, 100mg	As(III), 10µg	48-528h	anoxisch	HG-AAS
Batch 10.6	FeOOH, 100mg	As(III), 10µg	48-528h	anoxisch	HG-AAS
Batch 10.8	FeOOH, 100mg	As(III), 10µg	48-528h	anoxisch	HG-AAS
Batch 11.4	FeOOH, 50mg	As(III), 100µg	48-528h	anoxisch	HG-AAS
Batch 11.6	FeOOH, 50mg	As(III), 100µg	48-528h	anoxisch	HG-AAS
Batch 11.8	FeOOH, 50mg	As(III), 100µg	48-528h	anoxisch	HG-AAS

3.2.1 Batchversuche $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{As}$

Eine Reihe von Batchversuchen wurde mit Gibbsit durchgeführt. Aluminiumoxide besitzen keine oxidierenden oder reduzierenden Eigenschaften, da Aluminium den Redoxzustand nicht ändert. An Aluminiumoxide sorbiertes Arsen wird somit nicht in seiner Spezies verändert [77]. Die folgenden Batchexperimente sollen weitere Informationen über die gewählte Elutionsmethode liefern. An der Aluminiumoxidoberfläche sorbiertes Arsen sollte im Eluat unverändert in seiner Speziesverteilung wiedergefunden werden. In den folgenden Versuchen wurde As(III), As(V) und eine Mischung aus As(III) und As(V) an Gibbsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) sorbiert. Der Überstand wurde nach 48h abgezogen und die Arsenspeziesverteilung gemessen. Die Proben wurden anschließend mit Phosphat eluiert. Die im Eluat wiedergefundene Arsenspeziesverteilung wurde mit der ursprünglichen Speziesverteilung verglichen.

In Abb. 19 ist die Arsenspeziesverteilung in den Überständen (Lösungsphase) der Batchversuche 2.2, 3.2, 4.1 und 5.1 dargestellt. Aus den Diagrammen wird ersichtlich, dass die Sorption von Arsen an $\text{Al}(\text{OH})_3$ speziesspezifisch verläuft. In Batch 3.2, 4.1 und 5.1 ist im Überstand kein As(V) nachweisbar, es wurde vollständig sorbiert.

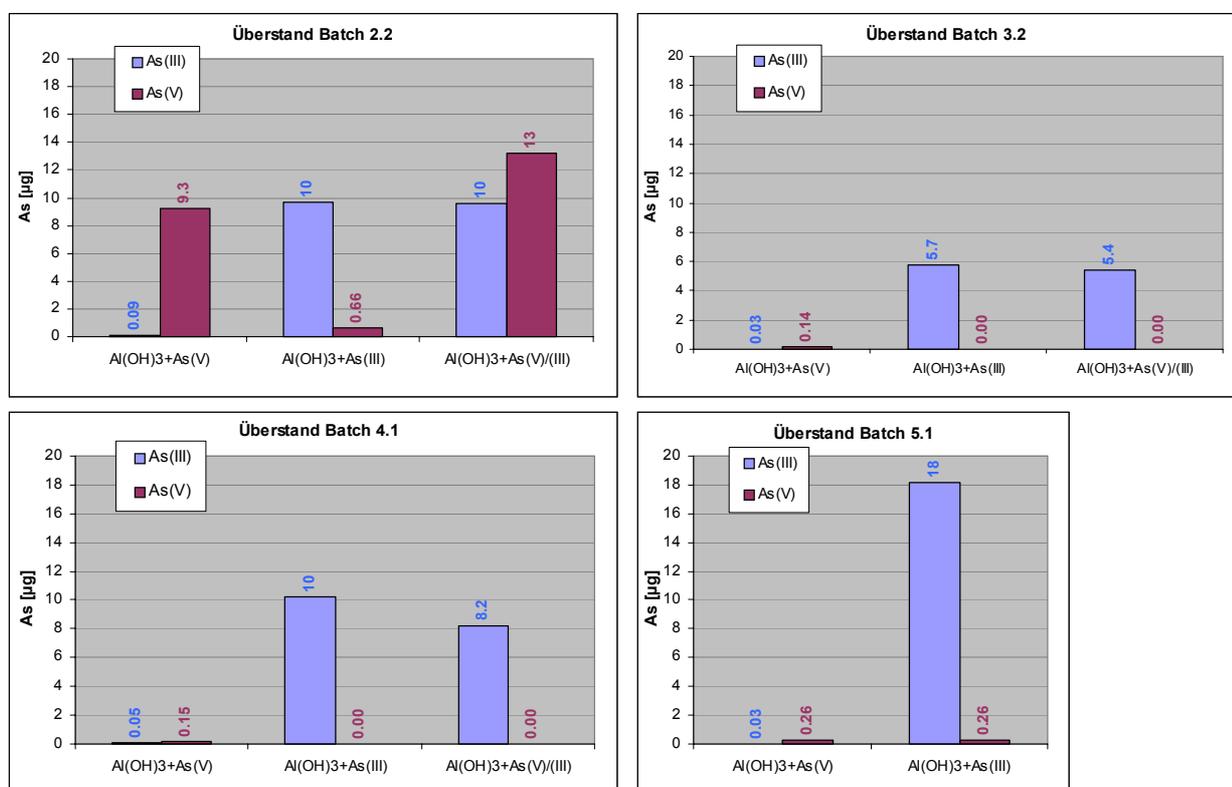


Abb. 19: Arsenspeziesverteilung im Überstand (der Lösungsphase) der $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Batchversuche 2.2, 3.2, 4.1, 5.1. Die verwendeten $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Feststoffmengen sind: Batch 2.2: 0.05 g, Batch 3.2: 1 g, Batch 4.1: 5 g, Batch 5.1: 2.5 g. Die Arseneingabe beträgt: Batch 2.2, Batch 3.2: 10 µg, Batch 4.1: 20 µg, Batch 5.1: 25 µg.

Dagegen finden sich im Überstand bis zu 100% (Batch 4.1) der eingesetzten As(III)-Menge wieder, eine Sorption hat nur in sehr geringem Maße stattgefunden.

Unterschiede zu Batchversuch 2.2 sind mit der zu geringen Al(OH)_3 -Menge (0.05 g) zu erklären.

In Batchversuch 7.3 wurde die pH-Abhängigkeit der Sorption von Arsen an Aluminiumoxid untersucht. Der pH-Wert von vier Lösungen (pH 4, 6, 8 und 10) wurden mit HCl bzw. NaOH eingestellt und anschließend eine As(III)/As(V)-Lösung (jeweils 20 μg) zu den Proben gegeben. Die Arsenspeziesverteilung im Überstand der Proben ist in Abb. 20 dargestellt.

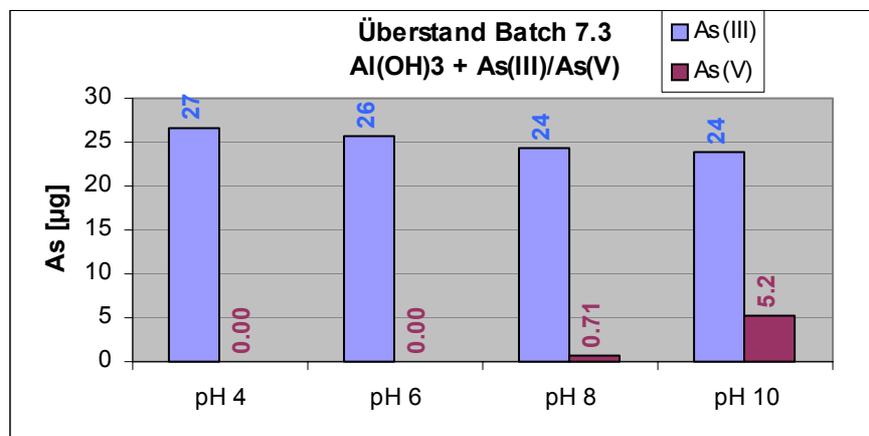


Abb. 20: Arsenspeziesverteilung im Überstand der Batch 7.3-Proben.

Es ist zu erkennen, dass bei pH 4 und pH 6 im Überstand kein As(V) nachzuweisen war, As(III) dagegen vollständig in der Lösung verbleibt. Die As(III)-Gehalte in den Überständen von Batch 7.3 sind höher als die eingegebene As(III)-Menge. Dies könnte auf einen systematischen Fehler wie z.B. eine ungenaue Pipettierung zurückzuführen sein.

In Abb. 21 sind die Arsenmessungen der Eluate der Batchversuche 3.2, 4.1, 5.1 und 7.3 dargestellt.

Die Sorption von Arsen am Aluminiumoxid ist stark speziesspezifisch verlaufen. Dies spiegelt sich wider in den Speziesverteilungen der Elutionslösungen. Das sorbierte Arsen konnte in den Proben zu großen Teilen im Eluat wiedergefunden werden. Die Verhältnisse im Eluat entsprechen der Speziesverteilung an den Oberflächen.

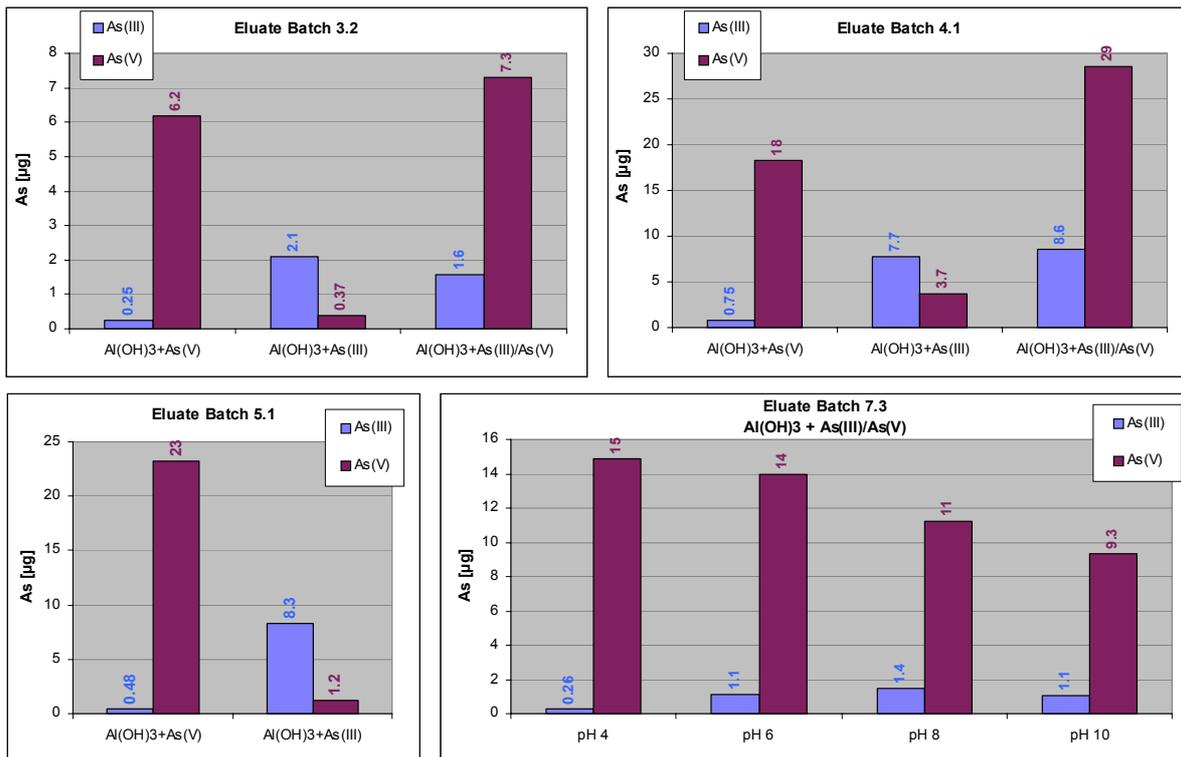


Abb. 21: Arsenspeziesverteilung in den Eluaten der Batchversuche 3.2, 4.1, 5.1 und 7.3.

3.2.2 Batchversuche MnO₂ + As

Wie in Kapitel 2.2.1 erwähnt, wurden zur Betrachtung der Arsenspeziesverteilung an Manganoxiden Elutionsexperimente mit anschließender Messung der Lösung durch HG-AAS durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Analysen werden in Kapitel 3.2.2.1 und Kapitel 3.2.2.3 dargestellt, getrennt nach der Spezies der Arsenbeladung. Die Ergebnisse der Feststoffuntersuchungen der MnO₂-Batchexperimente mit XANES werden im Anschluss in Kapitel 3.2.2.3 vorgestellt.

Betrachtung der Überstände:

In Abb. 22 ist die im Überstand des Batchversuchs 3.1 und 5.4 gemessene Speziesverteilung dargestellt. Der Batchversuch 2.1 wird bei der Besprechung der Ergebnisse nicht berücksichtigt, da sich die Menge des eingesetzten Feststoffes ähnlich wie bei Batch 2.2 (Kapitel 3.2.1) als zu gering erwiesen hat.

Die Arsenaufgabemenge der Proben MnO₂ + As(V) und MnO₂ + As(III) betrug 10 µg, der Probe MnO₂ + As(III)/As(V) je 10 µg; also 20 µg As(tot).

Es ist zu erkennen, dass nahezu alles zugegebene Arsen von den Manganoxiden adsorbiert wurde und im Überstand nur vernachlässigbar geringe Arsengehalte nachgewiesen werden konnten.

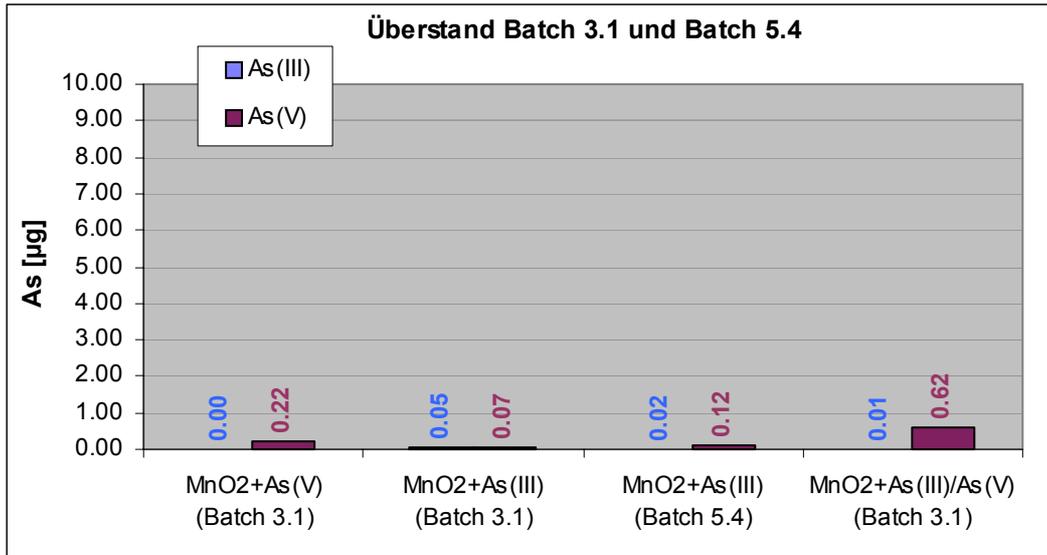


Abb. 22: Arsenspeziesverteilung der Batch 3.1 und Batch 5.4-Versuche.

In Batchexperiment 7.2 wurde die pH-Abhängigkeit der Sorptions- und Redoxprozesse von MnO₂ und As(III) untersucht. Hierzu wurde der pH-Wert von vier parallel angesetzten Proben (0.5 g MnO₂ + 20 µg As(III)) mit HCl bzw. NaOH eingestellt (pH 4, pH 6, pH 8 und pH 10). Die Arsenzugabe erfolgte nach Einstellen des pH-Werts.

In Abb. 23 ist die Arsenspeziesverteilung der Überstände von Batch 7.2 nach 48 h Adsorptionszeit dargestellt. In keiner Probe lassen sich im Überstand signifikante As(III)-Gehalte nachweisen. As(V) ist bei den Proben mit pH 6 und pH 8 ebenfalls nicht nachweisbar.

Der As(V)-Anteil im Überstand steigt bei den Proben mit pH 8 und vor allem bei pH 10 deutlich an.

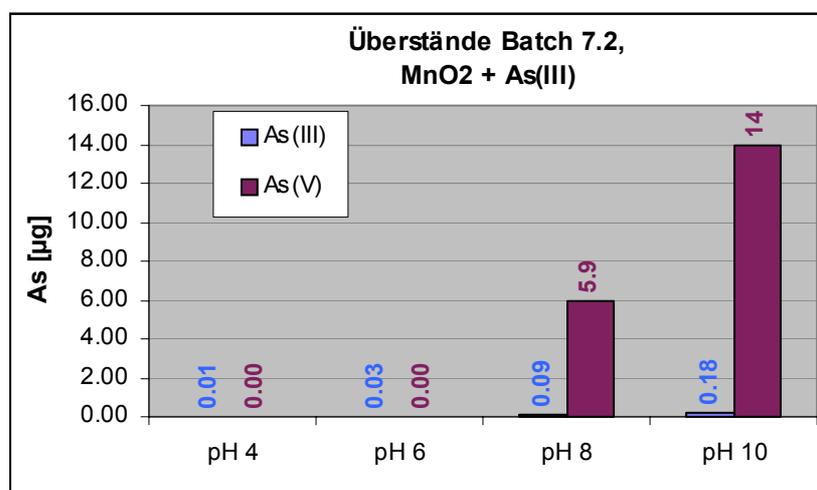


Abb. 23: Arsenspeziesverteilung der Batch 7.2-Versuche.

3.2.2.1 Batchversuch MnO_2 + As(III), HG-AAS-Analysen

In Abb. 24 sind die Ergebnisse der Messung der Arsenspeziesverteilung in den Proben der Batchversuche 3.1 und 5.4 bzw. 7.2 dargestellt. In allen Eluaten ist der eluierte As(III)-Anteil vernachlässigbar gering. Signifikante As(V)-Gehalte können hingegen in allen Eluaten (ausgenommen die Probe des Batchversuchs 7.2 mit pH 10) nachgewiesen werden.

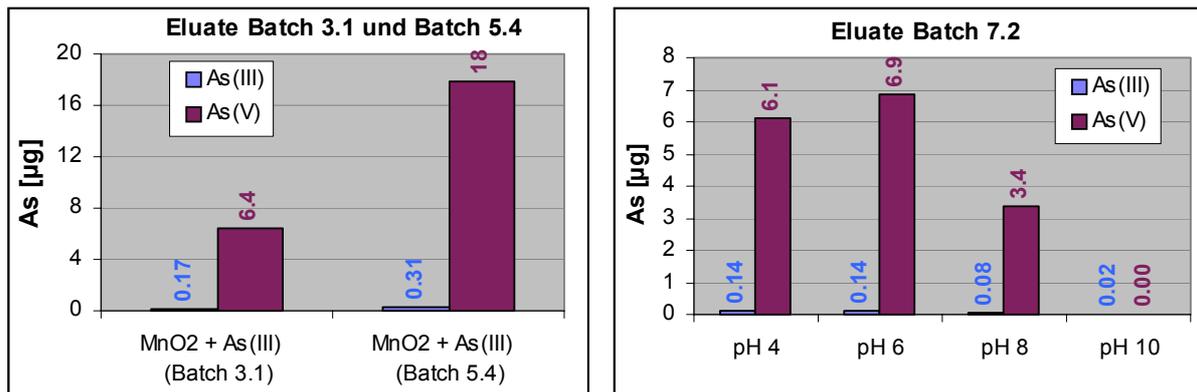


Abb. 24: Arsenspeziesverteilung im Eluat der Batchversuche 3.1 (1 g MnO_2 + 10 µg As(III)) und 5.4 (2.5 g MnO_2 + 25 µg As(III)) bzw. Batch 7.2 (0.5 g MnO_2 + 20 µg As(III), pH-Abhängigkeit).

Die Proben des Batchversuchs 7.2 zeigen in Abb. 24 eine Abnahme des eluierbaren As(V)-Gehalts mit zunehmendem pH, da bei pH 8 30% und bei pH 10 70% der eingesetzten Arsenmenge bereits desorbiert im Überstand wiedergefunden werden konnten.

3.2.2.2 Batchversuch MnO_2 + As(V) und MnO_2 + As(III) / As(V), HG-AAS-Analysen

Im Batchexperiment 3.1 wurden neben der im vorangegangenen Kapitel 3.2.2.1 dargestellten Reaktion des MnO_2 mit As(III) auch die Reaktionen MnO_2 - As(V) sowie MnO_2 - As(III) und As(V) untersucht. Für beide Proben wurde je 1 g MnO_2 verwendet, der Arsengehalt lag bei der Probe MnO_2 +As(V) bei 10 µg, bei der Probe MnO_2 +As(III)/As(V) bei je 10 µg (20 µg total).

Die Ergebnisse der Messung der Arsenspeziesverteilung im Eluat sind in der Abb. 25 dargestellt. Signifikante Arsengehalte im Eluat wurden ausschließlich als As(V) gemessen.

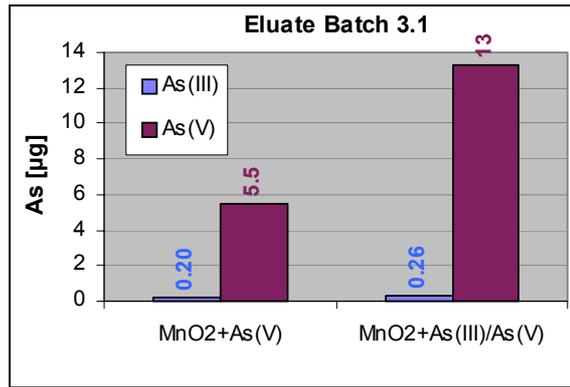


Abb. 25: Arsenspeziesverteilung im Eluat von Batch 3.1 (MnO₂ + As(V) bzw. MnO₂ + As(III) + As(V)).

3.2.2.3 Batchversuch MnO₂ + As(III) und As(V), XANES-Analysen

Mit XANES (Kapitel 2.1.2) wurden die an der Manganoberfläche gebundenen Arsenspezies bestimmt. Die Präparation der Proben wurde in Kapitel 2.2.1.2 beschrieben. In Abb. 26 sind die Lagen der Absorptionskanten der Probe AT 04, AT 06 sowie zweier Arsenstandards, As₂O₃ und As₂O₅, dargestellt. Die Positionen der Peakmaxima beider

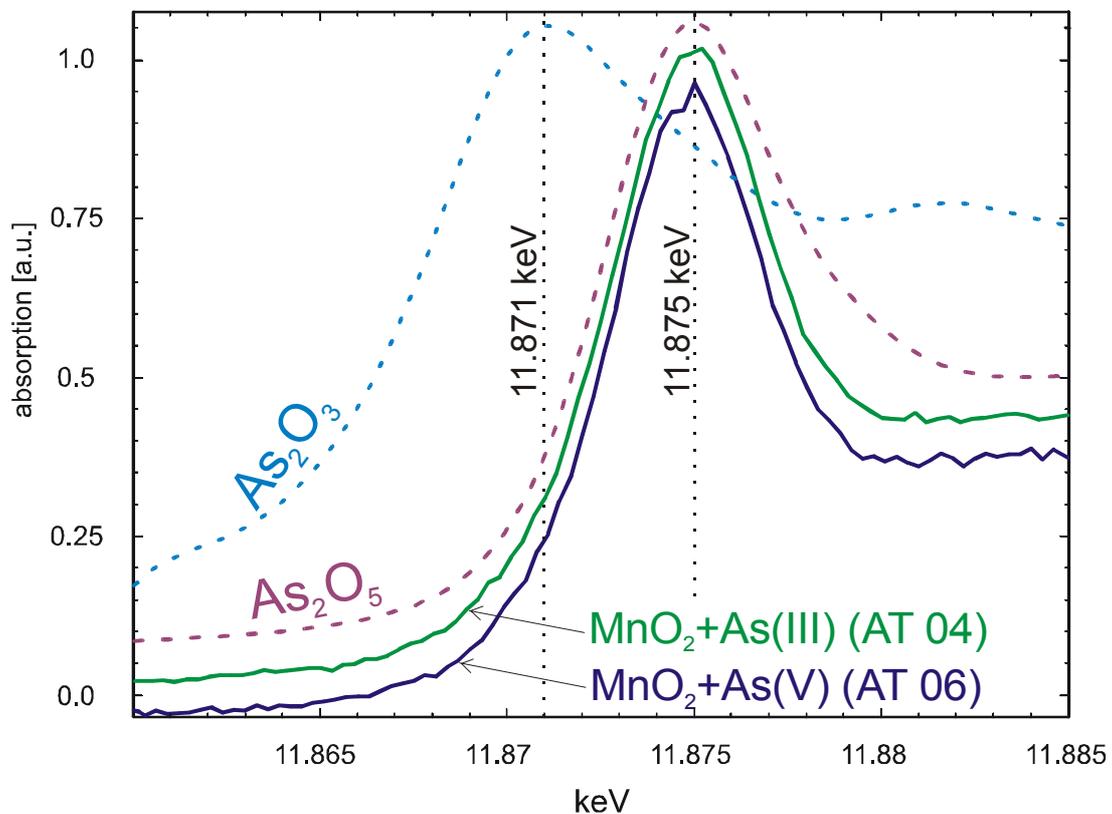


Abb. 26: Ergebnisse der Feststoffuntersuchungen der Batchversuche AT 04 und AT 06 mit XANES. Mit gestrichelter Linie sind ein As₂O₃ und As₂O₅-Standard dargestellt. Die Peakhöhen wurden auf 1 normiert und in y-Richtung („absorption“) zur besseren Darstellung leicht versetzt.

Arsenstandards (11.871 keV für As(III), 11.875 keV für As(V)) wurden in einer vertikalen, gepunkteten Linie hervorgehoben.

Die Absorptionskanten der Proben AT 04 und AT 06 liegen beide bei 11.875 keV, der Lage des As(V)-Standards. Bei beiden Proben liegt das an der Oberfläche sorbierte Arsen als As(V) vor.

3.2.2.4 Zusammenfassung der MnO₂-Batchversuche

Bei der Betrachtung der Überstände der Batchversuche mit MnO₂ und Arsen konnte gezeigt werden, dass bei sauren und neutralen pH-Werten Arsen vollständig an den Manganoxiden sorbiert wurde. Außer in den Überständen der Proben mit pH 8 und pH 10 konnten im Überstand der Batchversuche keine signifikanten Arsengehalte festgestellt werden.

Die Messung der Speziesverteilung im Eluat der Batchexperimente ergab, dass in allen Proben ausschließlich As(V) als eluierbare Spezies vorlag. As(III) wurde vollständig oxidiert.

In Abb. 23 in Kapitel 3.2.2 ist zu erkennen, dass die Überstände der pH 8 und pH 10-Proben hohe As(V)-Gehalte aufweisen. Der geringere Gehalt im Eluat der Batch 7.2-Proben ist darauf zurückzuführen, dass bei pH 8 und pH 10 nach der Oxidation von As(III) an der MnO₂-Oberfläche das entstandene Produkt As(V) wieder teilweise (pH 8) bis vollständig (pH 10) von der Mineraloberfläche desorbiert und somit im Überstand nachzuweisen ist. Das Eluat enthält dann wenig (pH 8) bis kein (pH 10) As(V).

Die XANES-Messungen haben gezeigt, dass das an den Manganoberflächen sorbierte As unabhängig von der aufgegebenen Spezies als As(V) vorliegt. As(III) wurde oxidiert, dieser Schritt erfolgte zeitlich vor der Desorption. Das Ergebnis der XANES-Untersuchungen deckt sich mit den Elutionsergebnissen und bestätigt die indirekte Bestimmung der sorbierten Arsenspezies mit Hilfe der PO₄³⁻-Elutionsmethode.

3.2.3 Batchversuche FeOOH + As

Wie in Kapitel 2.2.1 bereits beschrieben, wurden zur Untersuchung des Redoxverhaltens zwischen Arsen und Eisenhydroxiden Batchversuche durchgeführt.

Die Batchversuche lassen sich in zwei große Gruppen, die Kurzzeitversuche (Kapitel 3.2.3.1 und 3.2.3.2) und die Langzeitversuche (Kapitel 3.2.3.3 und 3.2.3.4) einteilen. Die Ergebnisse werden nach der Analytikmethode (Messungen der Arsenspezies in Lösung mit HG-AAS bzw. Bestimmung der an den Mineraloberflächen sorbierten Arsenspezies mit XANES) getrennt besprochen.

In den Überständen aller FeOOH-Batchversuche war kein Arsen nachweisbar, außer bei Batch 9 wird daher auf die Darstellung der Überstandsmessungen verzichtet.

3.2.3.1 Kurzzeit-Batchversuche FeOOH + As(III), HG-AAS-Analysen

In Abb. 27 sind die im Eluat der Versuche Batch 5.5, 6.1 und 7.1 gemessenen Arsenspeziesverteilungen dargestellt. Verwendet wurden 0.5 g Feststoff, 25 µg (Batch 5.5 und 6.1) bzw. 20 µg (Batch 7.1) As(III) in 50 ml Wasser, die Sorptions- und Elutionszeit betrug je 48 Stunden.

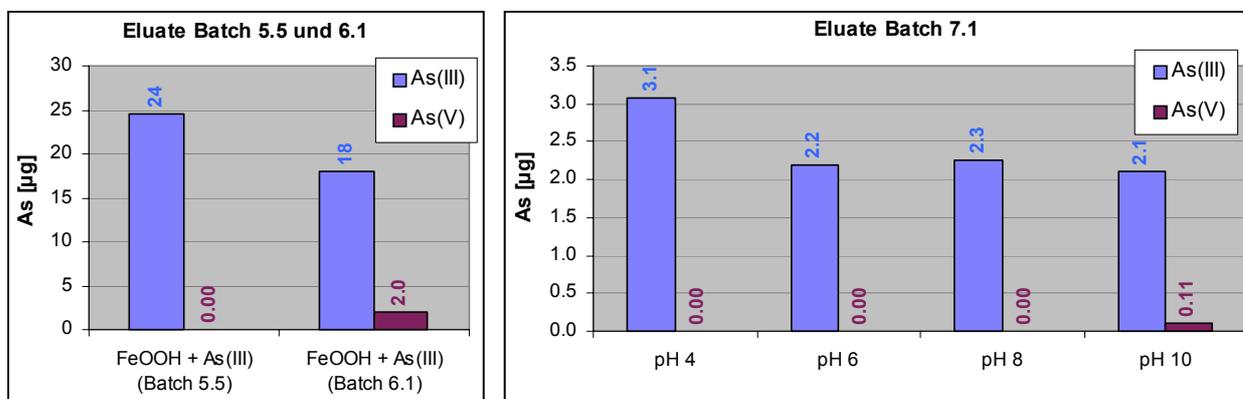


Abb. 27: Arsenspeziesverteilung im Eluat von Batch 5.5, 6.1 und 7.1.

Es fällt auf, dass die eluierbaren Arsengehalte in Batchversuch 7.1 wesentlich geringer als die der Batchversuche 5.5 und 6.1 sind. Unterschiede in den Versuchen ergeben sich nur in der Verwendung von 0.5 molarer PO_4^{3-} -Elutionslösung und dem Einstellen der pH-Werte mit HCl oder NaOH.

In allen dargestellten Elutionen ist As(III) die dominierende Spezies. Einzig im Eluat der Probe Batch 6.1 ist ein geringer As(V)-Anteil zu messen. Eine pH-Abhängigkeit (Batch

7.1) im Redox- und Sorptionsverhalten ist nicht zu beobachten. Die pH 4-Probe des Batchversuchs 7.1 weist etwas höhere As(III)-Gehalte als die Proben mit pH 6, 8 und 10 auf.

3.2.3.2 Kurzzeit-Batchversuche FeOOH + As(III) und FeOOH + As(V), XANES-Analysen

Zur Messung der an der Eisenoberfläche sorbierten Arsenspezies wurden drei Kurzzeit-Batchversuche für die XANES-Analysen vorbereitet (Kapitel 2.2.1.2). Hierfür wurde jeweils zu 100 mg FeOOH 500 µg As(III) (AT 01), 1 mg As(III) (AT 02) bzw. 500 µg As(V) (AT 03) in 10 ml Wasser gegeben. Die Sorptionszeit betrug 2 h. Die Ergebnisse der XANES-Messungen der Proben AT 01, AT 02 und AT 03 sind in Abb. 28 dargestellt.

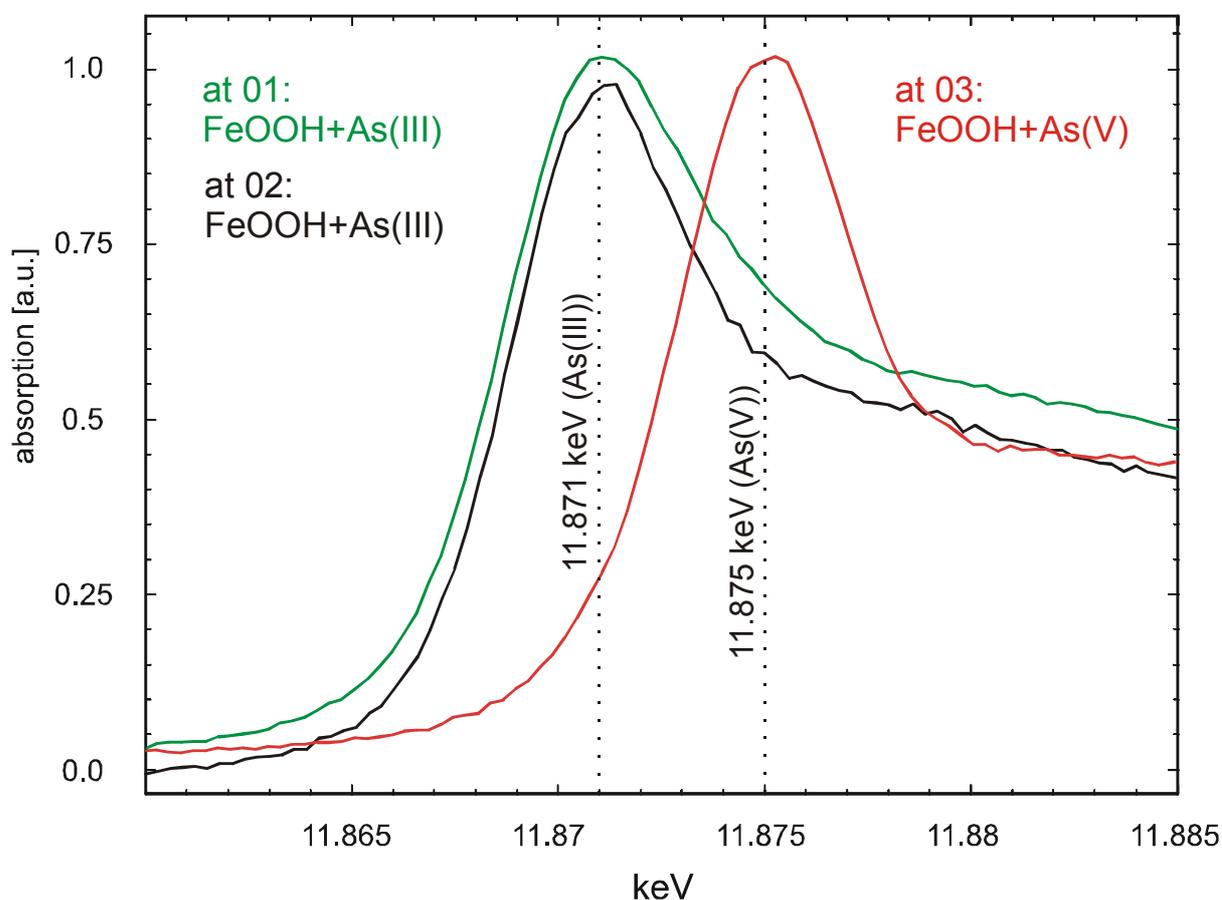


Abb. 28: Ergebnisse der Feststoffuntersuchungen der Batchversuche AT 01, AT 02 und AT 03 mit XANES. Die vertikale gestrichelter Linie zeigt die Position des Maximums der Absorptionskanten der Arsenstandards As_2O_3 (11.871 keV) und As_2O_5 (11.875 keV). Die Peakhöhen wurden auf 1 normiert und in y-Richtung („absorption“) zur besseren Darstellung leicht versetzt.

Die Lage der Maxima der Absorptionskanten der Arsen-Standards (As_2O_3 und As_2O_5) sind durch die vertikalen gepunkteten Linien dargestellt.

Die Maxima der Absorptionskanten der Proben AT 01 und AT 02 liegen bei 11.871 keV. Dies entspricht der Lage des As(III)-Standards.

Das Maximum der Probe AT 03 liegt bei 11.875 keV, der Position des As(V)-Standards.

Aus der Abb. 28 lässt sich entnehmen, dass bei den Proben mit As(III)-Zugabe (AT 01 und AT 02) die Arsenspezies an der Mineraloberfläche unverändert als As(III) vorliegt. Bei der Probe mit As(V)-Zugabe (AT 03) ist die an der Feststoffoberfläche gebundene Arsenspezies As(V).

3.2.3.3 Langzeit-Batchversuche FeOOH + As(III), HG-AAS-Analysen

Zur Untersuchung von Redoxreaktionen mit geringer Kinetik zwischen Arsen und Eisenhydroxid wurden oxische (Batch 9 ox) und anoxische (Batch 9 anox, Batch 10.4/10.6/10.8, Batch 11.4/11.6/11.8) Langzeit-Batchversuche durchgeführt (Kapitel 2.2.1.1). Um den Einfluss der Oxidation von As(III) durch Luftsauerstoff mit den Ergebnissen der Batchversuche vergleichen zu können, wurden parallel zu den Batchproben Blindproben mit As(III) angesetzt, die kein Eisenhydroxid enthielten.

Batchversuch 9:

Bei Versuch Batch 9 wurde nach dem Ansatz der Proben eine Absorptionszeit von 408 h (17 Tage) gewählt. Während dieser Zeit befanden sich Probe „Batch 9 anox“ und die Blindprobe „Batch 9 anox blind“ unter Sauerstoffabschluss in einer mit Argon gefluteten Glovebox, die Probe „Batch 9 ox“ und Blindprobe „Batch 9 ox blind“ wurden bei normalen oxischen Raumbedingungen aufbewahrt.

In Abb. 29 sind die mit HG-AAS gemessenen Arsenspeziesverteilungen der Überstände und der Eluate von Batch 9 dargestellt. Überstand und Eluat wurden nach 408 h Reaktionszeit gemessen.

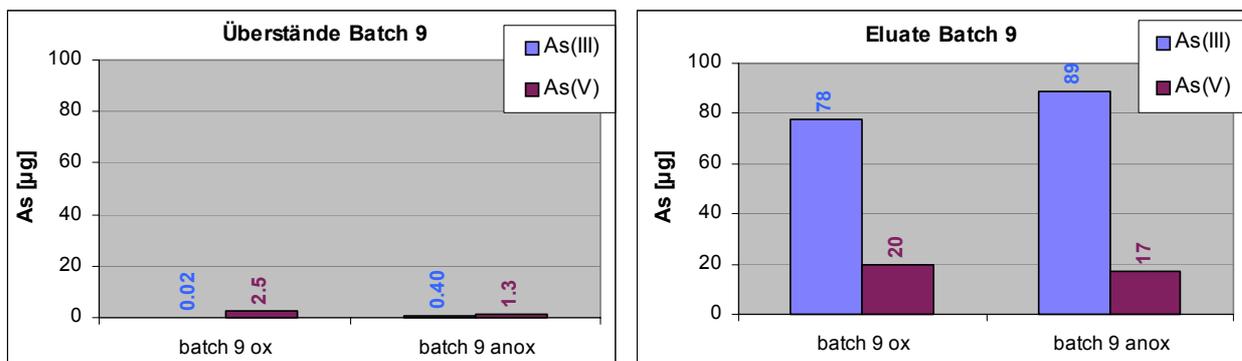


Abb. 29: Arsenspeziesverteilung im Überstand (linke Abb.) und Eluat (rechte Abb.) der Batch 9-Proben.

Die Skalierungen der y-Achsen wurden in den gleichen Dimensionen gewählt um die Dimensionen der gemessenen Arsenwerte vergleichen zu können.

Die Arsenkonzentrationen der Überstände sind verglichen mit den Arsenaufgabekonzentrationen von 500 µg bzw. dem im Eluat gemessenen eluierbaren Arsenanteil gering. Der As(V)-Anteil im Überstand ist höher als der As(III)-Anteil.

Im Eluat dominiert der As(III)-Anteil. Im oxischen Batchversuch „Batch 9 ox“ wurden 20.4% des eluierbaren Arsens als As(V) eluiert. Im anoxischen Batchversuch „Batch 9 anox“ wurden 16% des eluierbaren Arsenanteils als As(V) eluiert.

Im Eluat der Blindproben (dargestellt in Abb. 30) sind nach 408 h Reaktionszeit nur vernachlässigbar geringe (Batch 9 anox blind) As(V) Gehalte nachweisbar.

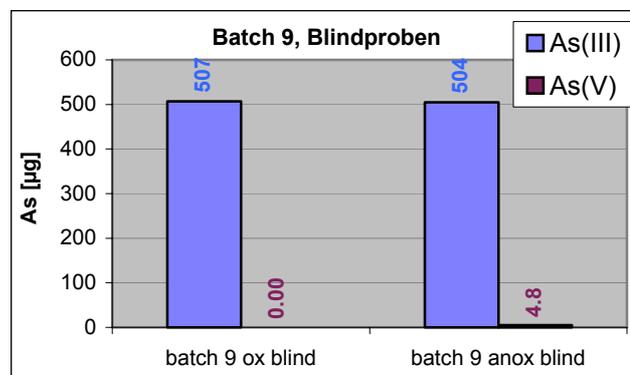


Abb. 30: Arsenspeziesverteilung der Blindproben des Batchversuchs 9.

Batchversuch 10:

Für den Batchversuch 10 wurden 11 parallel angesetzte Proben vorbereitet, die Elutionen dieser Proben wurden in Intervallen zu 48 Stunden durchgeführt. Die Arsenzugabe zu den Proben betrug 10 µg. In der Abb. 31 sind die Ergebnisse des Versuchs Batch 10 dargestellt. Auf der x-Achse ist die Reaktionszeit bzw. Sorptionszeit aufgetragen, nach der die Proben eluiert wurden. Ein Messwert dargestellt in der Abbildung steht für jeweils eine Probe. Außer den As(III)- und As(V)-Gehalten im Eluat ist die Summe beider als As(tot) abgebildet. Mit Hilfe der As(tot)-Darstellung kann untersucht werden, ob sich ein Trend in der Eluierbarkeit von Arsen mit Zunahme der Sorptionszeit feststellen lässt.

Die Überstände der Batch 10-Proben wurden ebenfalls auf deren Arsenspezies untersucht. Die gemessenen Arsengehalte lagen unterhalb der Nachweisgrenze der Analytik. Auf deren Darstellung wurde daher verzichtet.

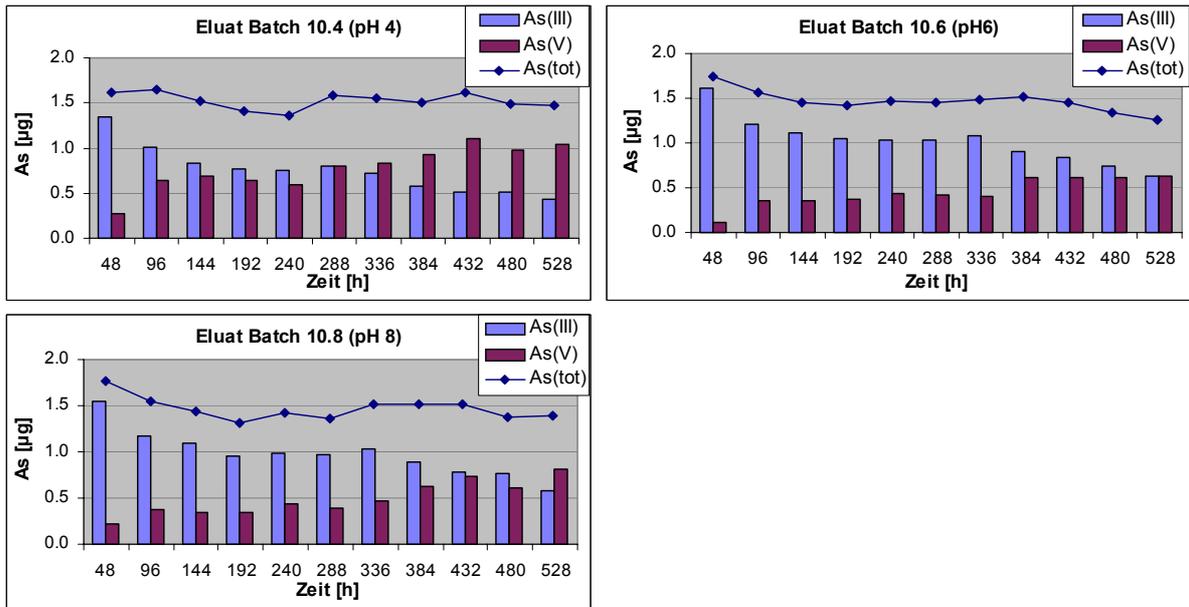


Abb. 31: Arsenspeziesverteilung im Eluat der Batch 10-Proben, Darstellung 1.

In Abb. 32 sind die Ergebnisse des Batch 10-Versuchs noch einmal in einer anderen Darstellung gezeigt.

Die y-Achse in Abb. 32 stellt den prozentualen Anteil an As(V) des gesamten eluierbaren Arsenanteils dar. Eingetragen in Abb. 32 ist ebenfalls der As(V)-Anteil der Blindprobe, die As(V)-Gehalte sind (unter Berücksichtigung, dass jede Probe eine As(tot)-Konzentration von ca. 1000 µg/l besitzt) vernachlässigbar.

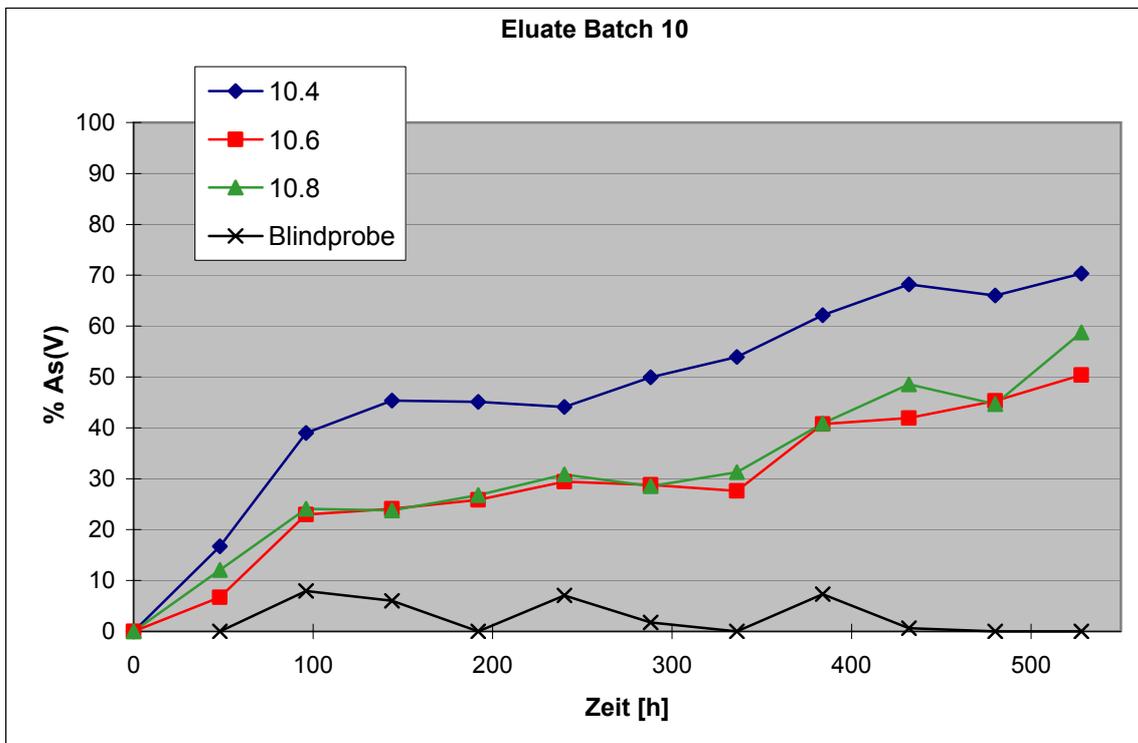


Abb. 32: Arsenspeziesverteilung im Eluat der Batch 10-Proben, Darstellung 2.

Die Abbildungen 31 und 32 zeigen einen zeitlichen Anstieg von As(V) in den Eluaten. Aus Abb. 31 geht hervor, dass gleichzeitig zum Ansteigen von As(V) der As(III)-Gehalt im Eluat der Proben abnimmt.

Aus Abb. 32 lassen sich gut Unterschiede zwischen den Proben verschiedener pH-Werte erkennen. Während die Eluate der Proben mit pH 6 und 8 sich kaum im prozentualen As(V)-Anteil unterscheiden, lassen sich im Eluat der Proben mit pH 4 erheblich höhere As(V)-Gehalte feststellen. Die blaue Kurve der Proben mit pH 4 (Abb. 32) verläuft während der ersten 100-150 Stunden steiler als die Kurven der Proben mit pH 6 und 8, danach ist der Kurvenverlauf aller Proben annähernd parallel.

Der As(tot)-Gehalt (Abb. 31) der pH 4-Proben bleibt über die Zeit relativ konstant. Der As(tot)-Gehalt der Proben mit pH 6 und 8 nimmt im Zeitverlauf sehr leicht ab.

Batchversuch 11:

Für den Batchversuch 11 wurden wie im Batchversuch 10 parallel angesetzte Proben mit unterschiedlichen pH-Werten in einem zeitlichen Abstand von $t = 120$ h eluiert. Der Versuch wurde durchgeführt, um den Einfluss des Arsen/Feststoff-Verhältnisses auf die Kinetik und Umsatzrate der Reaktion zu untersuchen. Unterschiede zwischen Batch 11 und Batch 10 ergeben sich im Probenansatz und der Anzahl der Proben bzw. den Zeitschritten. Als Feststoff wurden 50 mg FeOOH benutzt, die As(III)-Zugabe betrug 100 μg . Die pH-Werte wurden auf pH 4, 6 und 8 eingestellt. In Abb. 33 sind die

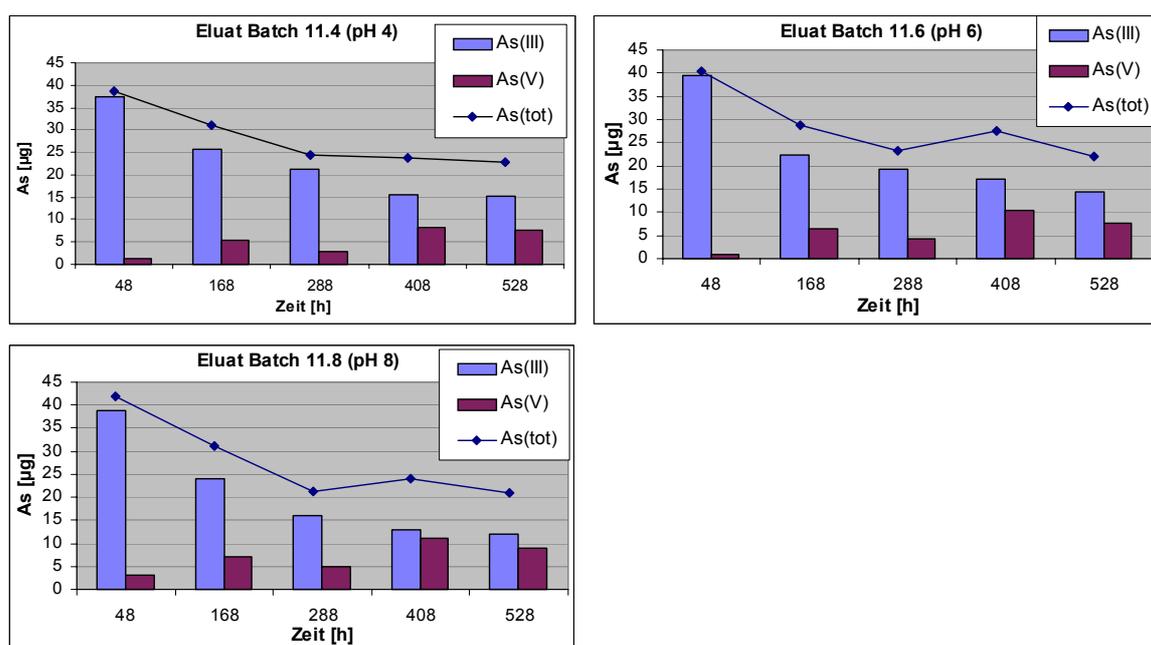


Abb. 33: Arsenspeziesverteilung der Batch 11-Proben, Darstellung 1.

Arsenspeziesverteilungen gemessen im Eluat der Batch 11-Proben dargestellt. Die Form der Darstellung entspricht der Abb. 31 des Batch 10-Versuchs.

Analog zur Abb. 32 des Batch 10-Versuchs ist in der Abb. 34 der zeitliche Verlauf des prozentualen As(V) Gehalts im eluierbaren Arsenanteil gezeigt.

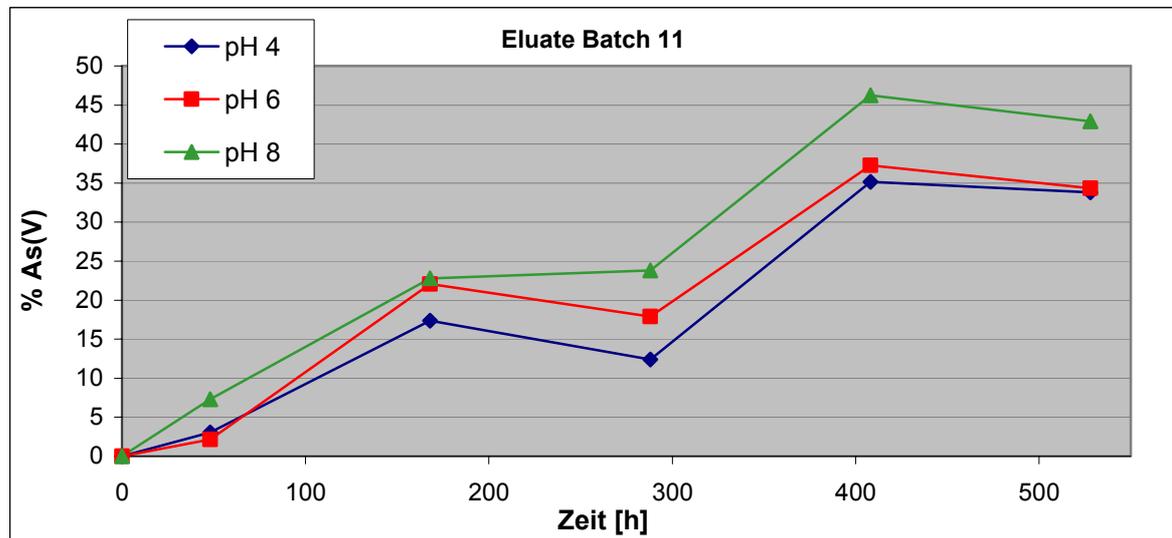


Abb. 34: Arsenspeziesverteilung im Eluat der Batch 11-Proben.

Die Abbildungen 33 und 34 zeigen einen zeitlichen Anstieg von As(V) bei kontinuierlicher Abnahme des As(III)-Gehalts im Eluat. Unterschiede zu den Batch 10-Versuchen sind bei den Proben mit pH 4 zu erkennen. Das As(III)/As(V)-Verhältnis des eluierbaren Arsenanteils ist bei den Batch 11-Proben höher als im Batchversuch 10. Deutlich wird dies bei den Proben mit hohen Sorptionszeiten. Der As(V)-Anteil der Batch 10.4-Proben mit $t > 400$ h liegt bei ca. 70%, der maximale As(V)-Anteil der Batch 11.4-Proben ($t = 408$ h) bei ca. 35%. In Batch 11 sind die As(V)-Gehalte der pH 4-Proben am niedrigsten, die pH 8-Proben weisen den höchsten As(V)-Anteil von 46% auf.

Es fällt weiterhin auf, dass der Einfluss des pH-Werts bei den Batch 11-Proben geringer ist als im Batch 10-Versuch.

Die in Abb. 33 dargestellten As(tot)-Gehalte der Eluate von Batch 11 nehmen mit der Zeit ab. Der eluierbare Arsenanteil wird somit mit zunehmenden Sorptionszeiten geringer.

Auf die Darstellung der Überstände wird verzichtet, da die gemessenen Arsenkonzentrationen im Verhältnis zur Arsenaufgabemenge vernachlässigbar gering sind.

3.2.3.4 Langzeit-Batchversuche FeOOH + As(III), XANES-Analysen

Bei den Proben AT 10 und AT 13 handelt es sich um die Proben eines Langzeit-Batchversuchs mit FeOOH und 500 µg As(III). Die Probe AT 10 wurde bei normaler Atmosphäre, Probe AT 13 unter Sauerstoffabschluss bei Argonatmosphäre hergestellt und gelagert. Die Adsorptionszeiten für beide Proben betragen 504 Stunden. Die weitere Präparation und Handhabung wurde in Kapitel 2.2.1.2 beschrieben.

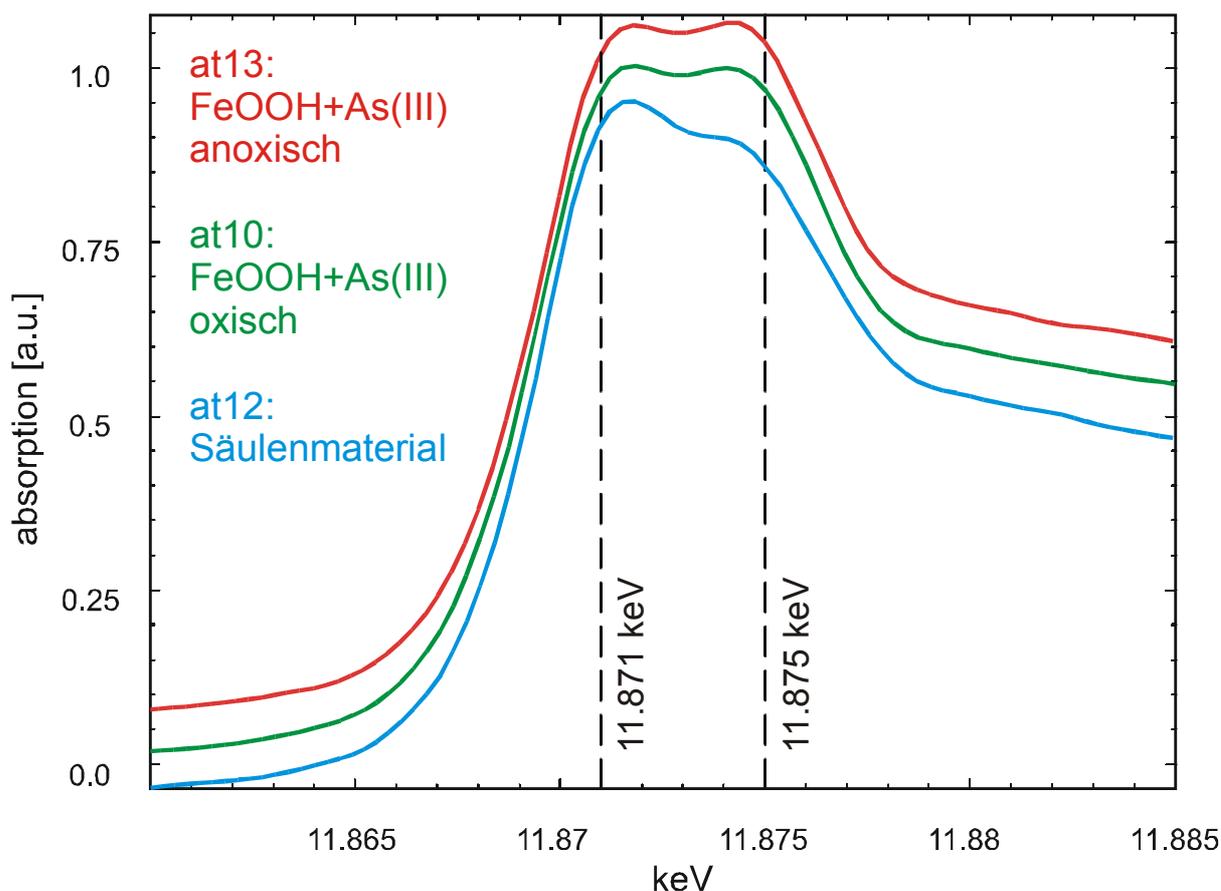


Abb. 35: Ergebnisse der XANES-Feststoffuntersuchungen der Batchversuche AT 10 und AT 13 sowie einer Feststoffprobe der FeOOH-Säule der Säulenversuche, AT 12 (Kapitel 3.4.1). Die vertikalen gestrichelten Linien zeigen die Positionen der Maxima der Absorptionskanten der Arsenstandards As_2O_3 (11.871 keV) und As_2O_5 (11.875 keV). Die Peakhöhen wurden auf 1 normiert und in y-Richtung („absorption“) zur besseren Darstellung leicht versetzt.

In der Abb. 35 sind die Ergebnisse der XANES-Messungen der Proben AT 10 (oxisch) und AT 13 (anoxisch) dargestellt. Ebenso in der Abbildung gezeigt ist die XANES-Messung einer Säulenprobe (AT 12). Diese Probe wird in Kapitel 3.4.1 besprochen.

Die Lage der Maxima der Absorptionskanten der Arsen-Standards (As_2O_3 und As_2O_5) sind durch die vertikalen gepunkteten Linien angedeutet.

In Abb. 35 lassen sich die Lagen der Maxima der Absorptionskanten der Proben AT 10 und AT 13 verglichen mit denen der Proben AT 01, 02 und 03 aus Abb. 28 nicht eindeutig festlegen. Die Peakform beider Proben AT 10 und AT 13 entspricht der eines Doppelpeaks, hervorgerufen durch die Überlagerung zweier nahe beieinander liegender Maxima im Bereich der Lage des As(III) und As(V)-Standards.

3.2.3.5 Zusammenfassung der FeOOH-Batchversuche

Die Sorption von Arsen an Eisenhydroxide erfolgte in allen Proben vollständig und unabhängig vom pH-Wert der Proben. Im Überstand aller Proben konnte kein signifikanter Arsengehalt nachgewiesen werden.

Die Proben der Kurzzeitversuche zeigten keine Veränderung der Speziesverteilung des eingesetzten Arsens, weder in den gemessenen Eluaten noch bei den Feststoff-Oberflächenbetrachtungen der XANES-Proben. Eine Oxidation von As(III) zu As(V) war nicht zu beobachten.

Die Proben der Langzeitversuche wiesen zum Teil erhebliche As(V)-Gehalte auf. Im Batchversuch 10 konnte eine zeitliche Abhängigkeit sowie eine pH-Abhängigkeit der As(V)-Bildung gezeigt werden. Im Eluat der Batch 10-Proben konnten As(V)-Gehalte von bis zu 70% des eluierbaren Arsenanteils nachgewiesen werden.

In den Proben des Batchversuchs 11 wurde ebenfalls eine Bildung von As(V) beobachtet. Der maximale Wert des As(V)-Anteils gemessen im Eluat betrug bei den pH 4-Proben 46% des eluierbaren Arsengehalts. Es wurde sowohl eine zeitliche Abhängigkeit als auch eine pH-Abhängigkeit bei der Bildung von As(V) festgestellt. Die pH-Abhängigkeit ist weniger stark ausgeprägt als im Batchversuch 10. Außerdem wird in den Batch 11-Proben mit zunehmender Sorptionszeit der eluierbare Arsenanteil geringer.

Die XANES-Messungen der Langzeitproben zeigten eine Überlagerung zweier nahe beieinander liegender Maxima im Bereich der As(III) und As(V)-Standards. Eine eindeutige Peakidentifizierung ist durch das gleichzeitige Auftreten von As(III) und As(V) an der Feststoffoberfläche nicht möglich.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Säulenversuche dargestellt. Zuerst werden in Kapitel 3.3 die Bromid-Tracer-Tests ausgewertet, aus deren Ergebnissen wichtige hydraulische Parameter der Säulen hervorgehen. Diese Parameter werden bei der Modellierung der Durchbruchkurven mit PHREEQC benötigt. Anschließend folgt die Besprechung des As(III)-Transportversuchs, dessen Modellierung und zum Schluss die Darstellung der Ergebnisse der Feststoffuntersuchungen der Eisensäule.

3.3 Auswertung der Bromid-Tracer-Tests

In Abb. 36 sind die Ergebnisse der Br^- -Messungen am Säulenausfluss des Br^- -Tracer-Tests dargestellt. Die dargestellten Durchbruchkurven wurden zur Berechnung weiterer Säulenparameter mit einem eindimensionalen Transportmodellierungsprogramm (programmiert von M. Isenbeck-Schröter, 1991) herangezogen. Dem Programm liegt eine analytische Lösung der eindimensionalen Transportgleichung zugrunde (z.B.: Kinzelbach (1987) [85])

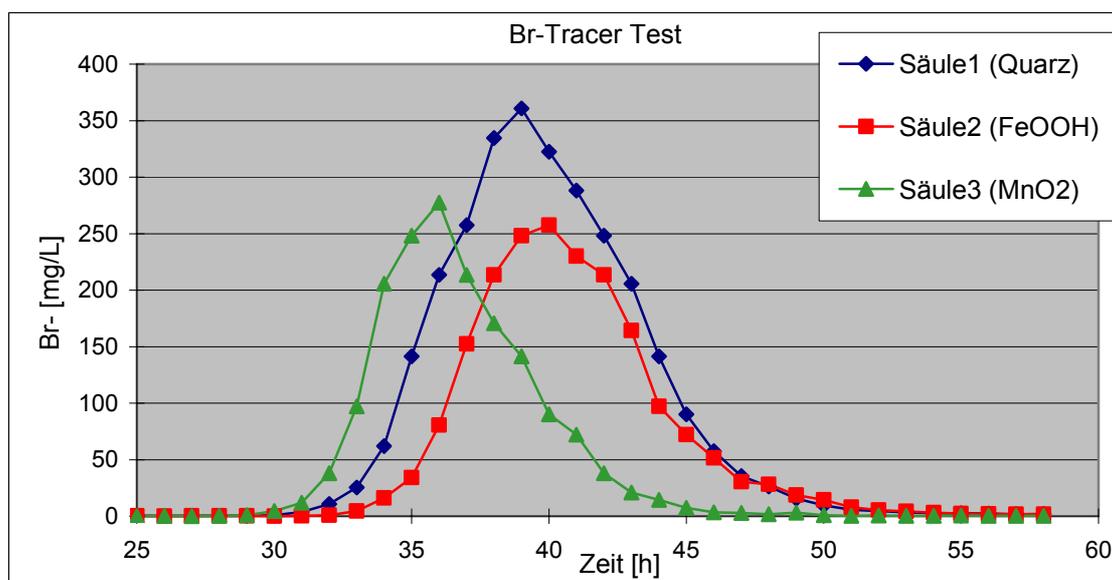
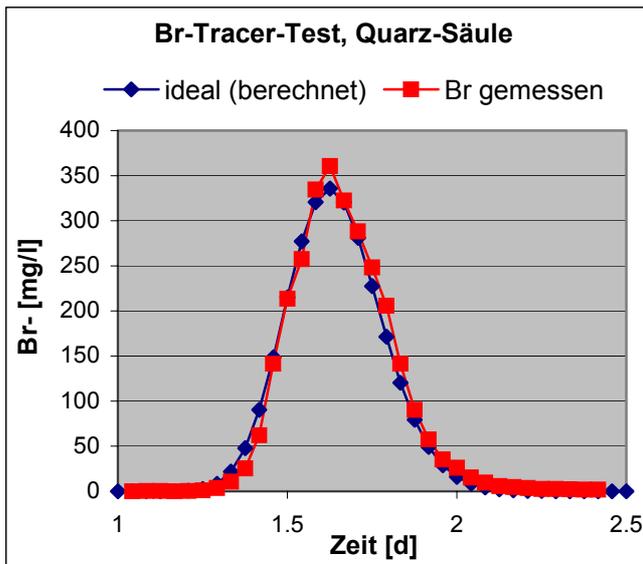
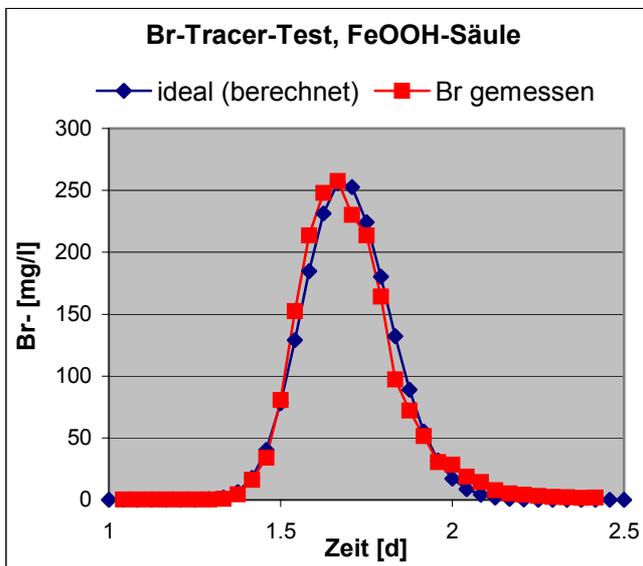


Abb. 36: Durchbruchkurven der Bromid-Tracer Tests.

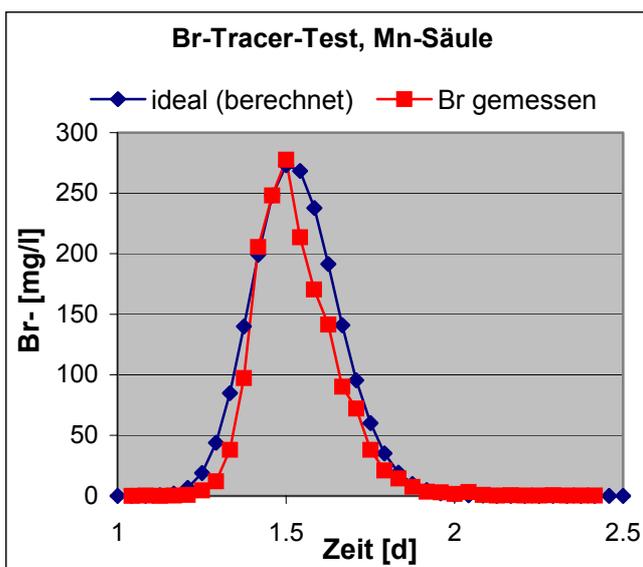
In der folgenden Abbildung 37 sind die Br^- - Durchbruchkurven der jeweiligen Säulen zusammen mit den berechneten Durchbruchkurven eines idealen Tracers abgebildet. Die relevanten Parameter, die zur Berechnung herangezogen wurden, sind in den Tabellen neben der Abbildungen aufgeführt. Da sich die Traceraufgabe von 1 ml auf die Säulen mit Spritzen als ungenau herausstellte, wurden die Br^- - Eingabemengen aus einer Bilanzierung unter Berücksichtigung aller Proben berechnet.



Br- Gesamteingabe [g]	0.010
Porosität n_e	0.40
Dispersivität [m]	0.001
Strecke [m]	0.28
v_a [m/d]	0.17
Säulenvolumen [ml]	352
Porenvolumen [ml]	141



Br- Gesamteingabe [g]	0.007
Porosität n_e	0.40
Dispersivität [m]	0.0008
Strecke [m]	0.29
v_a [m/d]	0.17
Säulenvolumen [ml]	364
Porenvolumen [ml]	146



Br- Gesamteingabe [g]	0.008
Porosität n_e	0.36
Dispersivität [m]	0.001
Strecke [m]	0.29
v_a [m/d]	0.19
Säulenvolumen [ml]	364
Porenvolumen [ml]	131

Abb. 37: Dargestellt sind die gemessenen Br^- -Durchbruchkurven der Quarzsand-, FeOOH - und MnO_2 -Säulen (rot) sowie die berechneten Durchbruchkurven. In den Tabellen rechts der Abbildungen sind die zur Berechnung verwendeten Parameter aufgelistet.

Die Dispersivität ist eine gesteinspezifische Grösse und wird zur Berechnung des longitudinalen Dispersionskoeffizienten D_l benötigt (Gl. 33):

$$D_l = \alpha \cdot v_a^b \quad (\text{Gl. 33})$$

mit: D_l : Dispersionskoeffizient $[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$
 α : Dispersivität $[\text{m}]$
 v_a : Abstandsgeschwindigkeit $[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$
 b : einheitsloser Korrekturfaktor, liegt nach Laboruntersuchungen zwischen 0.9 und 1.2 [86], in der Regel wird für b der Wert 1 eingesetzt [81]

D_l ist ein Maß für die Komponente der Dispersion in Fließrichtung. Die transversale und vertikale Dispersion ist um 1 bis 2 Größenordnungen kleiner als die longitudinale Dispersion [87].

Die Dispersivitäten der drei Säulen liegen im Millimeter-Bereich und stimmen damit gut mit den von Schröter (1984) ermittelten Werten für Säulenversuche mit Sanden überein [87].

Ein weiterer, in Abb. 37 aufgeführter Parameter ist die Abstandsgeschwindigkeit v_a . Sie ist definiert durch (Gl. 34):

$$v_a = \frac{v_f}{n_e} \quad (\text{Gl. 34})$$

mit: v_a : Abstandsgeschwindigkeit $[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$
 v_f : Filtergeschwindigkeit $[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$
 n_e : effektive Porosität

Mit den in Abb. 37 aus dem Bromid-Tracerversuch dargestellten Daten lässt sich die Konzentrationsänderung eines Stoffes mit der Zeit bei einem eindimensionalen Transport wie folgt beschreiben (eindimensionale Transportgleichung) [85] (Gl. 35):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_l \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_a \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{Gl. 35})$$

mit: x : Ortskoordinate $[\text{m}]$
 t : Zeit $[\text{s}]$

3.4 Ergebnisse der As(III)-Säulenversuche

Zunächst werden die Ergebnisse der Elutionen und Feststoffuntersuchungen des Eisensäulenmaterials besprochen. Durchbruchkurven, Arsen-Bilanzrechnungen sowie Modellierungsergebnisse mit PHREEQC [88] des As(III) Transportversuchs werden im Anschluss vorgestellt.

3.4.1 Feststoffuntersuchungen der Eisensäule

Der Eisensäule wurde nach Beendigung der Transportversuche Feststoff entnommen und Elutionen bzw. XANES-Untersuchungen durchgeführt (Kapitel 2.2.1.1 und 2.2.1.2). In Abb. 38 sind die Speziesverteilungen zweier Säulenfeststoffproben im Eluat aufgetragen.

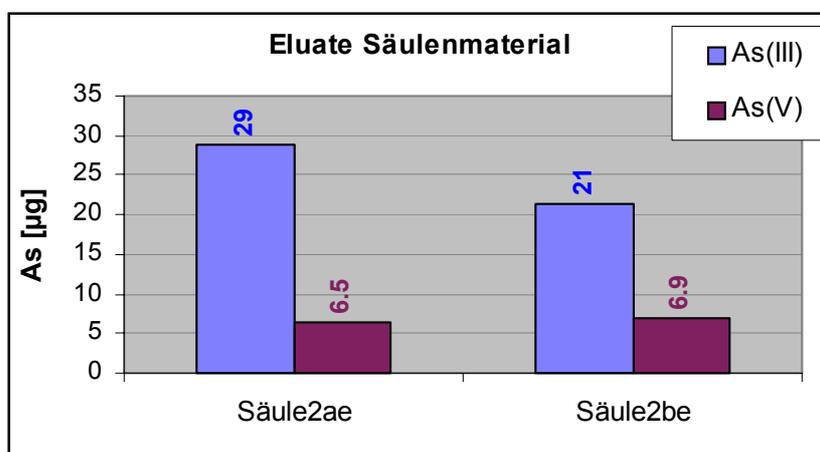


Abb. 38: Arsenspeziesverteilung im Eluat zweier Feststoffproben des Säulenmaterials der Eisensäule (Säule 2).

Im Eluat des Säulenfeststoffmaterials wurden 18.3% (Probe „Säule2ae“) und 27.7% (Probe „Säule2be“) des eluierbaren Arsenanteils als As(V) gemessen. Weitere Angaben zu den Proben sind in Tab. 9 zusammengestellt. Die As(tot)-Werte in Tab. 9 wurden aus den Bilanzen des vorangegangenen Abschnitts bzw. Tab. 10 abgeschätzt. Voraussetzung hierfür sowie für den errechneten FeOOH-Gehalt der Proben ist eine homogene Verteilung der Substanzen innerhalb der Säule.

Tab. 9: Menge der Feststoffproben des Säulenmaterials der Eisensäule, Eisengehalt und Abschätzung der anteilig sorbierten Arsenmenge (errechnet über die Bilanz aus Tab. 10).

Probenname	Menge des Materials	davon FeOOH	As(tot) (sorbiert)
Säule2ae	39 g	19.5 mg	113 µg
Säule2be	33.1 g	16.6 mg	96 µg

Die Ergebnisse der XANES-Analysen des Säulenfeststoffes der Eisensäule wurden bereits in Abb. 35, Kapitel 3.2.3.4 zusammen mit den Feststoffuntersuchungen der Langzeit-Batchversuche gezeigt. In Abb. 39 ist der Kurvenverlauf der Säulenfeststoffuntersuchung noch einmal zusammen mit einem As(III) und As(V)-Standard dargestellt. Der Kurvenverlauf der Säulenprobe „AT12“ gleicht denen der bereits besprochenen Proben der Langzeitadsorptionsversuche „AT10“ (FeOOH + As(III), oxisch) und „AT13“ (FeOOH + As(III), anoxisch). Die Peakform entspricht der eines Doppelpeaks. Bei den an den Oberflächen sorbierten Arsenspezies handelt es sich somit um As(III) und As(V).

Sowohl die Elution des Säulenmaterials als auch die XANES-Analysen zeigen, dass eine Oxidation des aufgegebenen As(III) stattgefunden hat.

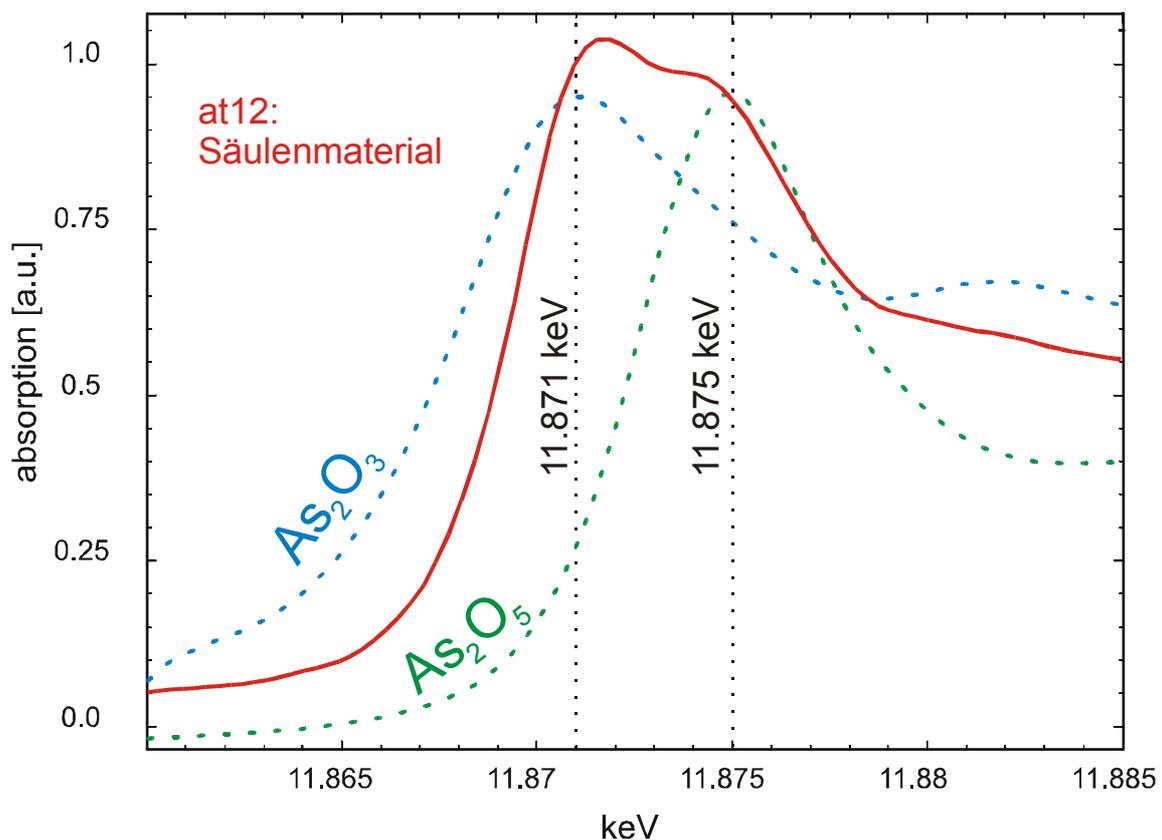


Abb. 39: Ergebnisse der XANES-Feststoffuntersuchungen des Säulenmaterials der FeOOH-Säule, Probenname: AT 12. Die vertikalen gestrichelten Linien zeigen die Positionen der Maxima der Absorptionskanten der Arsenstandards As_2O_3 (11.871 keV) und As_2O_5 (11.875 keV). Die Absorptionskanten beider Standards sind gepunktet dargestellt. Die Peakhöhen wurden auf 1 normiert und in y-Richtung („absorption“) zur besseren Darstellung leicht versetzt.

3.4.2 Transport

In der folgenden Abbildung 40 sind die Durchbruchkurven des As(III)-Transportversuchs der Quarzsandsäule, der Goethitsäule und der MnO₂-Säule aufgetragen. Auf der x-Achse ist die Anzahl der ausgetauschten Porenvolumen aufgetragen. Für die Quarz- und Mangansäule ist nur ein Ausschnitt der gesamten Probenahme dargestellt.

Die As(III)-Aufgabezeit betrug 402 h, der Autosampler wurde auf eine Probenahmedauer von 5 h programmiert. Die letzten Proben der Quarzsandsäule und der MnO₂-Säule wurden nach 1147 h (ca. 48 Tage, ca. 38.6 bzw. 41.4 Porenvolumen) genommen, die Eisensäule wurde für eine Dauer von 2217 h (ca. 92 Tage, 72 Porenvolumen) beprobt.

Bilanzierung:

Anhand der Eingabe- und Austragsmengen wurden Bilanzen für jede Säule berechnet. Die Ergebnisse der Bilanzierung sind in der Tabelle 10 gezeigt.

Tab. 10: As-Bilanzierung der Säulenversuche.

	Summe As(III)-Eintrag	Summe As(tot)-Austrag	As(tot)-Rest
Säule 1 (Quarzsand):	1863 µg	1772 µg	90 µg
Säule 2 (FeOOH):	1863 µg	612 µg	1251 µg
Säule 3 (MnO ₂):	1863 µg	1638 µg	225 µg

In der Quarzsandsäule (Säule 1) blieben keine signifikanten Arsenmengen zurück. Das aufgegebene As(III) wurde ohne Änderung in der Speziesform vollständig als As(III) wieder ausgetragen. Der steile Arsenanstieg in Abb. 40 erfolgte nach ca. 30 h, dies entspricht der gleichen Durchflussdauer wie der des Br⁻-Tracers aus Abschnitt 3.3, Abb. 36. Es hat somit keine Retardation des Arsens in der Quarzsandsäule stattgefunden.

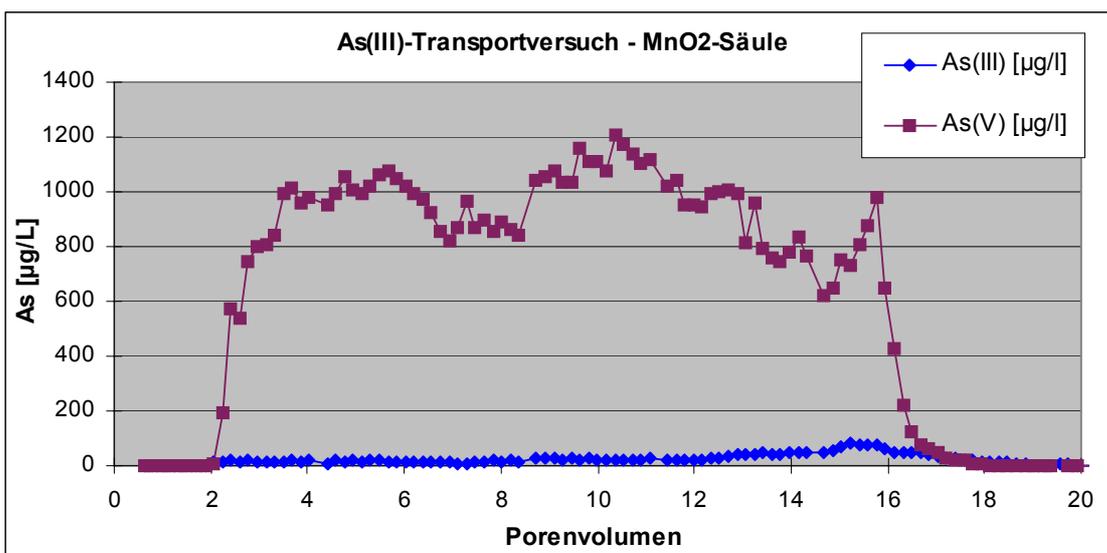
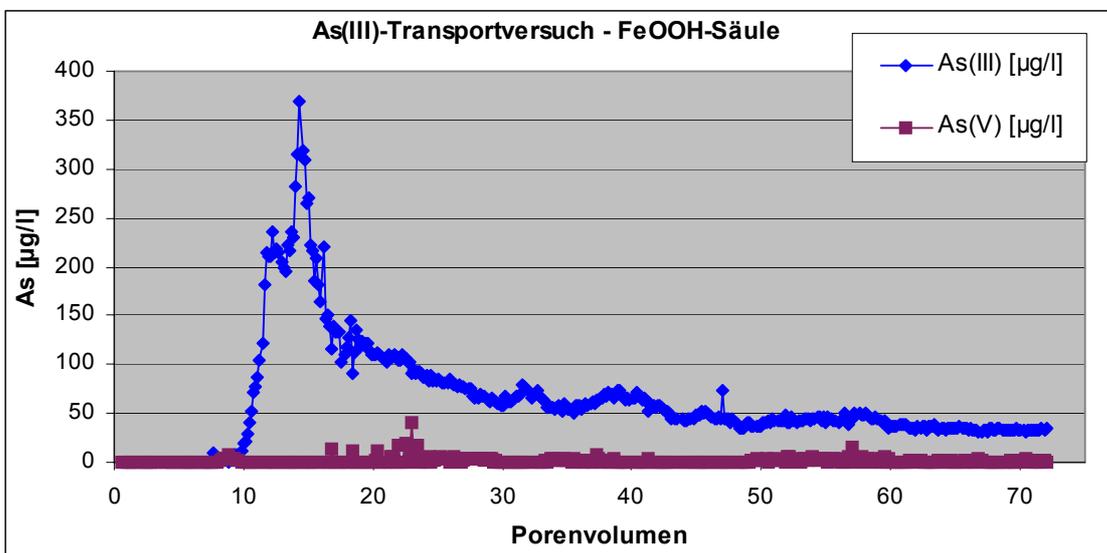
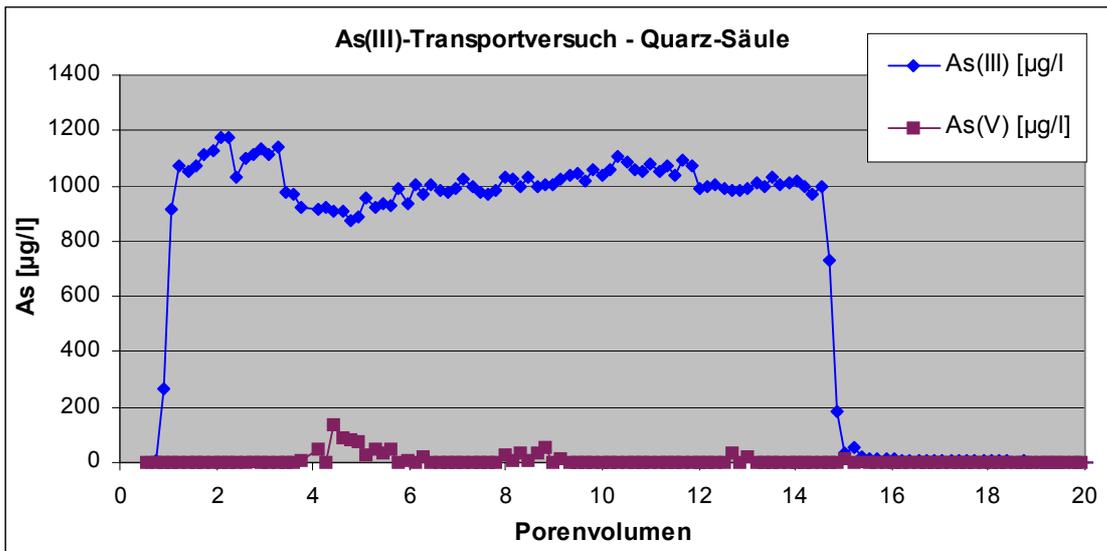


Abb. 40: As(III)-Transportversuch: Durchbruchkurven der Quarzsand-, FeOOH- und MnO₂-Säulen.

In der Eisensäule (Säule 2) sind nach 2217 h Beprobung noch 1250 µg As sorbiert. Wie aus Abb. 40 ersichtlich werden am Ende der Beprobungsphase noch relativ niedrige Arsenmengen desorbiert und in den Ausflussproben nachgewiesen. Die desorbierte Arsenspezies ist As(III), es hat keine Veränderung der Arsenspezies in der Lösungsphase stattgefunden. Die Arsenspezies des an der Festphase verbliebenen Anteils muss weiter spezifiziert werden. Der As(III)-Anstieg in der Durchbruchskurve aus Abb. 40 erfolgt nach ca. 310 h. Im Vergleich dazu benötigte der Br⁻-Tracer ca. 33 h zum Durchlaufen der Säule, was bedeutet, dass As(III) hier etwa 10-fach retardiert wurde.

In der Mangansäule (Säule 3) ist nur ein geringer Arsenanteil von 225 µg zurückgeblieben. Ein Arsenaustrag erfolgt nicht mehr, in den Proben am Ende der Beprobungsphase sind keine Arsengehalte mehr nachweisbar. Die in den Proben dominierende Arsenspezies ist As(V), es hat demnach eine vollständige Oxidation von Arsen in der Mangansäule stattgefunden. Der steile As(V)-Anstieg in Abb. 40 erfolgt nach 57 h, das Br⁻ im Tracertest steigt bereits nach 30 h an. Das Arsen wurde in der Säule 3 leicht retardiert.

3.4.3 Modellierung der Säulenversuche mit PHREEQC

Zur Modellierung der Säulenversuche mit PHREEQC [88] (Programmversion „PHREEQC for Windows“, version 1.5.08 [6]) wurden die in Kapitel 3.3 vorgestellten Säulenparameter (Porosität, Dispersivität, Abstandsgeschwindigkeit v_A) herangezogen. Als Basisdatensatz wurde die im Programm integrierte Datenbasis „*Minteq*“ verwendet. Im Eingabefile können durch Definitionen neuer Reaktionen bzw. Einführung von vom Basisdatensatz abweichenden Konstanten Modifizierungen des Datensatzes vorgenommen werden. Veränderungen des Datensatzes selbst sind nicht möglich, bei den Berechnungen werden jedoch die im Eingabefile definierten Parameter benutzt. Die Eingabefiles aller Modellierungen sind im Anhang, ab Tab. 17 (ab Seite 121), aufgelistet.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Modellierungen graphisch dargestellt und mit den gemessenen Arsengehalten am Ausfluss der Säulen verglichen.

In Abb. 41 sind die gemessene und die modellierte As(III)-Durchbruchskurve der Quarzsandsäule gezeigt. Sie entsprechen dem Verlauf eines idealen Tracers beim Durchlaufen der Säule. Die berechnete Durchbruchskurve wurde ohne den Einfluss einer Retardation durch Oberflächenreaktionen zwischen Festphase und Flüssigkeit oder Redoxreaktionen modelliert. Es findet ein vollständiger Austrag des eingegebenen As(III) statt, was in der errechneten Bilanz in Kapitel 3.4.2 gezeigt werden konnte. As(V)-Gehalte

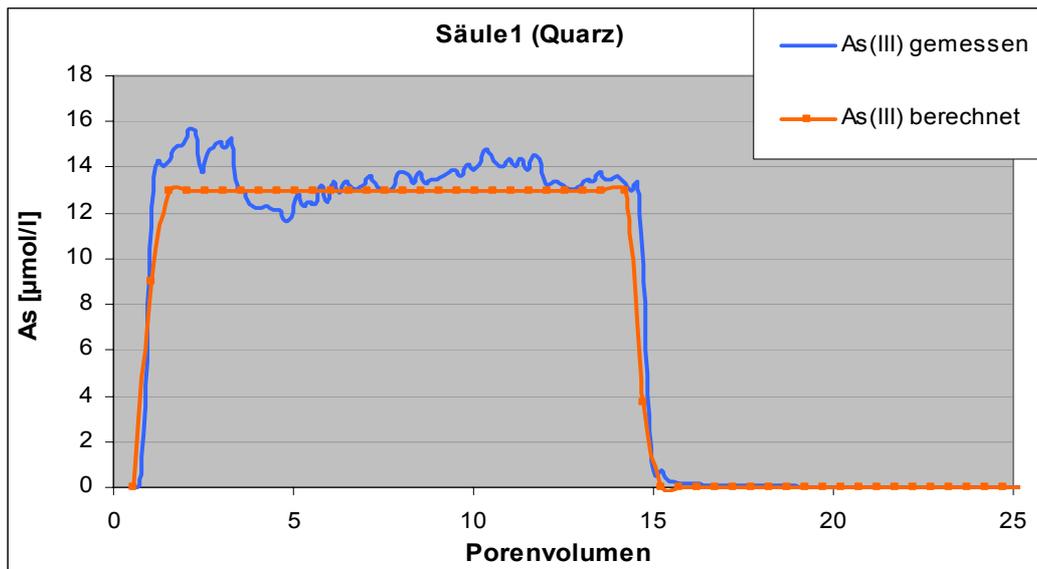
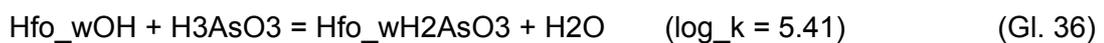


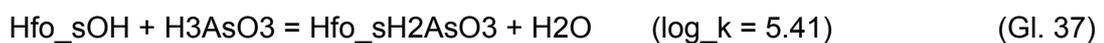
Abb. 41: Vergleich der gemessenen und der modellierten As(III)-Durchbruchkurve der Quarzsandsäule.

sind weder in der Messung noch in der berechneten Arsenspeziesverteilung signifikant und werden daher nicht dargestellt. Der *Minteq*-Datensatz zur Modellierung des As(III)-Transports in der Quarzsandsäule wurde unverändert übernommen.

Zur Berechnung der in Abb. 43 dargestellten As(III)-Durchbruchkurve der Eisensäule war eine Modifizierung des *Minteq*-Datensatzes notwendig. Im *Minteq*-Datensatz sind zur Berechnung von Oberflächenkomplexen Gleichgewichtskonstanten als „log_k“ der Reaktionen



und



angegeben. „Hfo“ steht hier für *hydrous ferric oxide*, das folgende „w“ bzw. „s“ für *weak* (schwach) und *strong* (stark). Hiermit wird eine unterschiedliche Stärke der Bindungen zwischen der Eisenhydroxid-Oberfläche und dem sorbierten Arsen ausgedrückt. Die Gleichungen Gl. 36 bzw. Gl. 37 sind als Oberflächenkomplexierungsreaktionen zu betrachten, „Hfo_wH₂AsO₃“ bzw. „Hfo_sH₂AsO₃“ stehen für die Eisenhydroxidoberfläche

mit daran gebundem Arsenitmolekül. Die im Datensatz verwendeten Konstanten der Reaktionen mit Eisenhydroxid stammen aus *Dzombak & Morel* (1990) [89].

Die Konstanten („log_k“) der Reaktionen Gl. 36 und 37 unterscheiden sich im Datensatz nicht, es wird nicht zwischen starker und schwacher Bindung unterschieden, d.h. es wird nur ein Oberflächenkomplex berechnet.

Als spezifische Oberfläche wurde der von Schwertmann (1991) angegebene Wert von $80 \text{ m}^2/\text{g}$ FeOOH benutzt [80]. Die Bindungsplatzdichte wurde zunächst aus den Eisengehalten und den Angaben zur Bindungsplatzdichte von Dzombak & Morel (1990) [89] abgeschätzt. Dzombak & Morel (1990) gehen von 0.2 mol Bindungsplätze pro 1 mol FeOOH aus, dies entsprechen im Säulenversuch $4.84 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ bzw. normiert² auf 1 kg H₂O $3.32 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ Bindungsplätze. Diese Abschätzung ist jedoch zu hoch, im Modell würde alles Arsen sorbiert und kein As-Peak zu beobachten sein. Zur Angleichung des Transportmodells wurde zunächst die Anzahl der Bindungsplätze verringert, bis die modellierte Peakhöhe der Gemessenen entsprach (Abb. 42, Kurve 1).

Durch weiteres Verringern der Bindungsplatzanzahl wurde erreicht, dass die Modellkurve sich der gemessenen Durchbruchskurve nähert, jedoch gleichzeitig die Maximalkonzentration $13 \text{ } \mu\text{mol}$ As(III) erreicht. In Abb. 42 sind die modellierten Kurven für $0.454 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ (Kurve 1), $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ (Kurve 2) und $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ (Kurve 3) Bindungsplätze gezeigt.

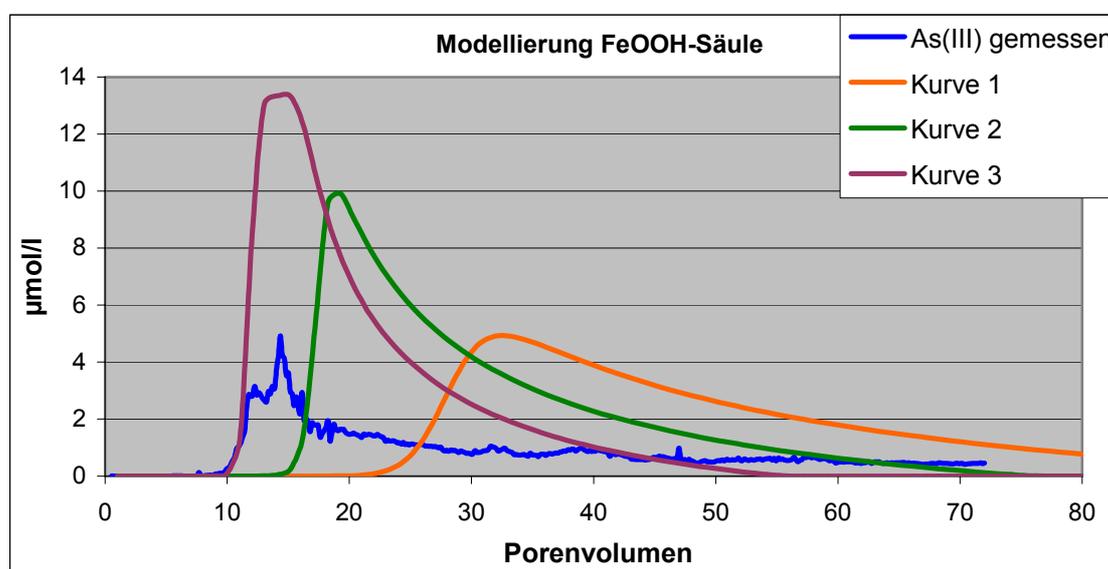


Abb. 42: Einfluss der Bindungsplatzanzahl bei der Modellierung der Eisensäule. Kurve 1: $0.454 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$, Kurve 2: $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$, Kurve 3: $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ Bindungsplätze.

² PHREEQC bezieht Massen, Bindungsplatzanzahlen etc. auf 1 kg H₂O, solche Werte, die sich auf das Säulen- bzw. Porenvolumen beziehen lassen müssen auf ein Volumen von 1 l Wasser umgerechnet werden.

Aus Abb. 42 geht weiterhin hervor, dass die As(III)-Konzentration der Modellkurven auf Null abfällt, was nicht dem Verlauf der gemessenen Durchbruchskurve entspricht.

Die Modellierung der Durchbruchskurve der Eisensäule war daher unter der Annahme nur einer Gleichgewichtskonstanten bzw. einer Komplexierungsart nicht möglich.

Durch Einführen einer zweiten Gleichgewichtskonstanten der Reaktion Gl. 37 wurde zwischen zwei Arten von Oberflächenkomplexen unterschieden, als Gleichgewichtskonstante wurde $\log_k = 7.2$ gewählt.

Im Verlauf der Modellierung wurde die Anzahl der Bindungsplätze für Hfo_sOH auf $1.71 \cdot 10^{-4}$ mol und für Hfo_wOH auf $3 \cdot 10^{-6}$ mol bestimmt.

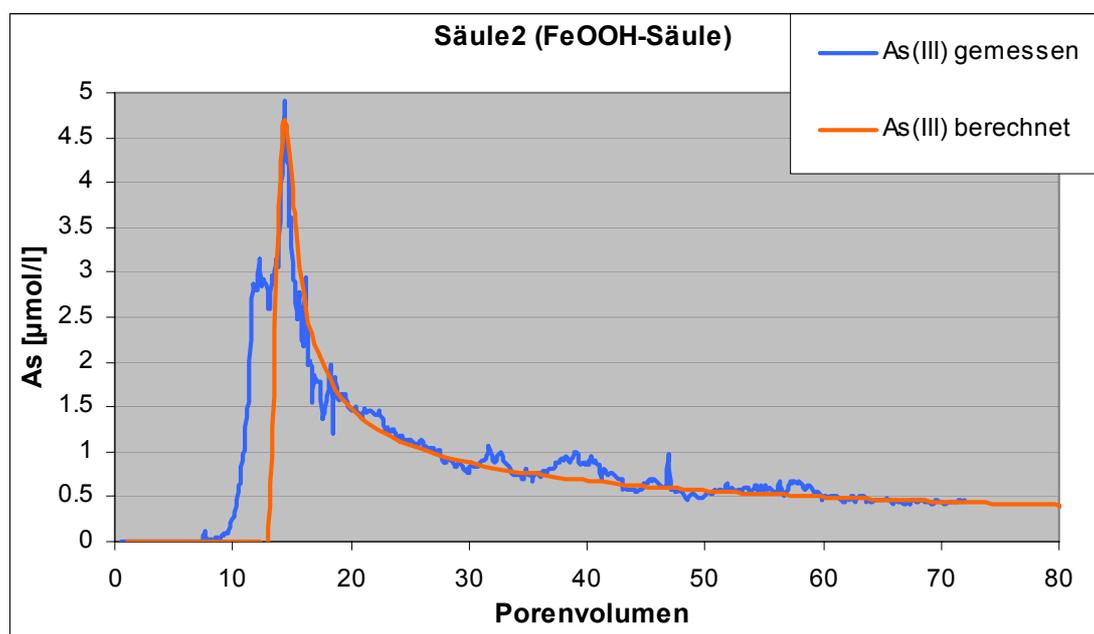


Abb. 43: Vergleich der gemessenen und der modellierten As(III)-Durchbruchskurve der Eisensäule.

Weitere Einzelheiten sind dem im Anhang (Tab. 18, S. 123) dargestellten Eingabefile zu entnehmen. Die berechnete As(III)-Durchbruchskurve in Abb. 43 wurde mit den modifizierten Parametern für Bindungsplatzanzahl und Gleichgewichtskonstanten erstellt.

Abbildung 43 zeigt, dass die gemessene As(III)-Durchbruchskurve der Eisensäule einen „Vorpeak“ besitzt. Dieser Peak bei einem durchflossenen Porenvolumen von 12.2 ist möglicherweise auf eine Inhomogenität der Eisensäule zurückzuführen, durch die ein Teil des As(III) schneller die Säule durchfließen konnte. Die Modellierung des frühen Anstiegs von As(III) bei etwa 10 Porenvolumen war mit den eingegebenen hydrodynamischen Parametern nicht möglich.

Bis auf den As(III)-Vorpeak bei 12.2 Porenvolumen lässt sich die As(III) Durchbruchskurve mit den gewählten Eingabeparametern gut in PHREEQC nachzeichnen (Abb. 43). Durch Einführung eines stärkeren Bindungsplatzes konnte der Abfall der As(III)-Konzentration sehr gut nachvollzogen werden. Insbesondere der nach 70 Porenvolumen in der Säule verbliebene As(III)-Anteil findet sich im Modell wieder. Der Hauptteil an oberflächengebundenem Arsen in der Eisenoberfläche wurde berechnet zu $1.35 \cdot 10^{-4}$ mol Arsen, was bezogen auf die Masse bzw. das Porenvolumen der Eisensäule 1.4 mg entspricht (zum Vergleich: die in Kapitel 3.3 errechnete Bilanz der Messungen ergab einen Arsengehalt von 1.25 mg). Bei der Verwendung des unveränderten *Minteq*-Datensatzes ohne Unterscheidung zwischen Hfo_w und Hfo_s würde der As(III)-Abfall schneller als beobachtet verlaufen und innerhalb der gemessenen Porenvolumen ganz auf Null zurückgehen.

Weiterhin ist ohne die Definition eines stärkeren Bindungsplatzes der Hauptpeak bei Porenvolumen 14.4 nicht nachzuvollziehen. Bei gleichen Arsenmaximalwerten läge der Peak bei einem Porenvolumen zwischen 30 und 35, ein Peak bei Porenvolumen 14.4 hätte einen Maximalwert in der Höhe der Eingabemenge ($13.3 \mu\text{mol/l}$).

Zur Modellierung der As(V)-Durchbruchskurve der MnO_2 -Säule (dargestellt in Abb. 44) mussten wie bei der FeOOH -Säule Ergänzungen der *Minteq*-Datenbasis durch Einfügen von neuen Konstanten im Eingabefile vorgenommen werden. Die Datenbasis enthält keine Daten zur Berechnung von Oberflächenreaktionen zwischen Mangan und Arsen. Obwohl die Bindungsstärken zwischen der MnO_2 -Oberfläche und Arsen relativ gering sind, bewegt sich das Arsen nicht ideal durch die Säule. Es findet eine vollständige Oxidation zu As(V) statt, weiterhin ist eine leichte Retardierung des Arsens von 0.75 Porenvolumen (entspricht etwa 27h) in der Mangansäule festzustellen. Der Retardationsfaktor R_D errechnet sich durch:

$$R_D = \frac{v_a}{v_t} \quad (\text{Gl. 38})$$

mit: R_D : Retardationsfaktor
 v_a : Abstandsgeschwindigkeit des idealen Tracers $[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$
 v_t : Abstandsgeschwindigkeit des retardierten Stoffes $[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$

Bei der Mangansäule beträgt der Retardationsfaktor für Arsen $R_D = 1.81$.

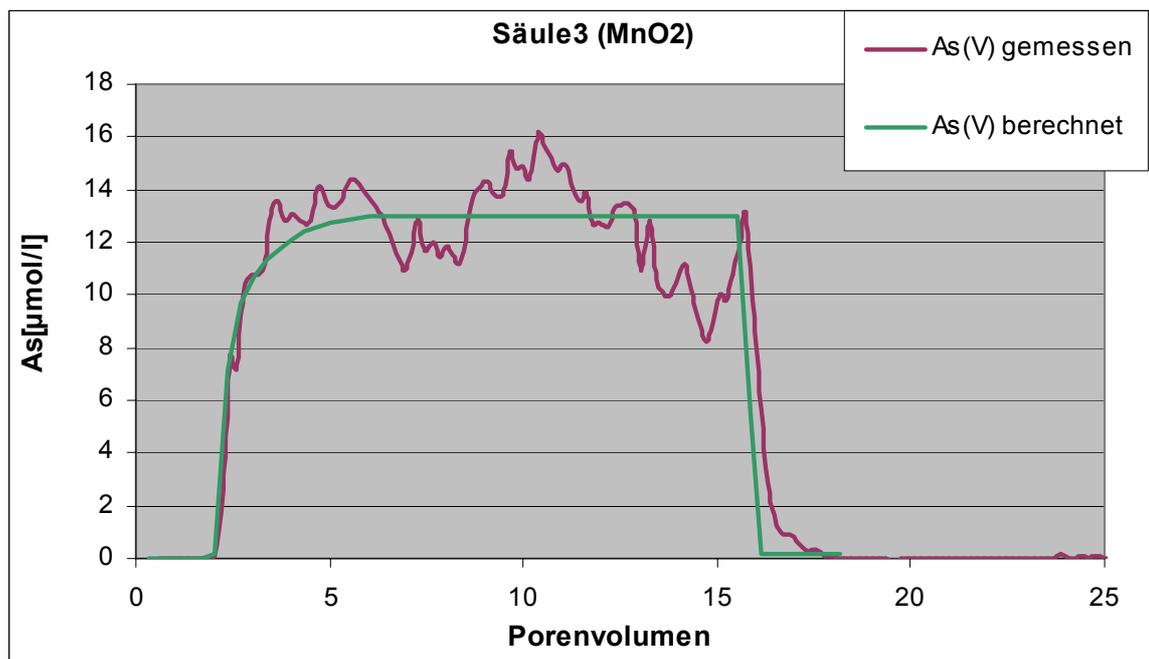
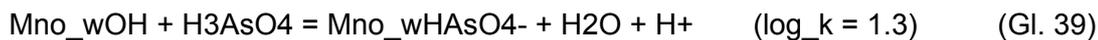


Abb. 44: Vergleich der gemessenen und modellierten As(V)-Durchbruchskurve der MnO₂-Säule.

Im Eingabefile wurde eine Oberfläche „Mno_w“ definiert. Als Oberflächenparameter wurden zunächst die gleichen Daten wie für die „Hfo_w“-Oberfläche benutzt. Durch Wahl der Gleichgewichtskonstanten log_k für die Reaktionen



und



sowie einer Bindungsplatzanzahl von $1.2 \cdot 10^{-4}$ mol konnte eine mit der gemessenen As(V)-Durchbruchskurve übereinstimmende Modellierung durchgeführt werden. Die weiteren Eingabeparameter sind dem Anhang (Tab. 19, S. 125) zu entnehmen.

4 Diskussion der Ergebnisse

Im Diskussionsteil wird zuerst auf den methodischen Teil der Arbeit eingegangen. Dieser Teil umfasst ebenfalls die Batchversuche mit Aluminiumhydroxid. Danach werden die Ergebnisse der Batch- und Säulenexperimente getrennt nach Mangan- und Eisenmineralen bewertet. Zum Schluss werden die Ergebnisse am Beispiel der Cape-Cod-Feststoffuntersuchungen in die Modellvorstellungen aus Kapitel 1.4.3, S. 33 einbezogen und diskutiert.

4.1 Methodik- Zusammenfassung und Interpretation

In Kapitel 3.2.1 wurden die Ergebnisse der Arsen-Batchversuche mit Aluminiumhydroxid ($\text{Al}(\text{OH})_3$) dargestellt. Ziel des Versuchs war es, die Elutionsmethodik zu überprüfen und anzuwenden. Ein Vergleich der Arsenspeziesverteilungen im Überstand und Eluat zeigt, dass die Verhältnisse der wiedergefundenen Gehalte den eingesetzten Arsenspeziesmengen entspricht. Die Sorption von Arsen an $\text{Al}(\text{OH})_3$ verläuft jedoch stark speziespezifisch, $\text{As}(\text{III})$ wurde nur in geringem Maß von der Mineraloberfläche gebunden. Im Gegensatz dazu wurde $\text{As}(\text{V})$ vollständig sorbiert. Die sorbierten Arsenspezies konnten mit einmolarer PO_4^{3-} -Lösung von den Oberflächen entfernt werden. Diese Desorption erfolgte speziesunspezifisch. Im Eluat des Batchversuchs 7.3 wurden mit steigendem pH geringere $\text{As}(\text{V})$ -Gehalte eluiert. Da die Sorption von $\text{As}(\text{V})$ an Aluminiumhydroxid bei steigendem pH geringer wird, sind die eluierbaren $\text{As}(\text{V})$ -Gehalte ebenfalls niedriger. Eine pH-Abhängigkeit der Elutionsstärke des Elutionsmittels kann bei den gewählten Konzentrationen nicht beobachtet werden.

In den Proben 4.1 und 5.1 ohne Zugabe von $\text{As}(\text{V})$ wurden im Eluat niedrige $\text{As}(\text{V})$ Gehalte nachgewiesen, was auf eine geringe Oxidation hinweisen kann. Ähnlich können die hohen $\text{As}(\text{V})$ -Gehalte im Eluat der Probe $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{As}(\text{III})/\text{As}(\text{V})$ des Batchversuchs 4.1 interpretiert werden. Der Einfluss des Elutionsmittels auf die Speziesverteilung von Arsen wurde in Kapitel 3.1.1 untersucht. Es wurden keine oxidierenden oder reduzierenden Eigenschaften festgestellt. Eine Oxidation muss somit durch das verwendete Mineral erklärt werden.

Zur weiteren Untersuchung der Eigenschaften der Elutionsmethode lassen sich die Ergebnisse der Feststoffuntersuchungen mit XANES heranziehen. Die direkte Betrachtung der Arsenspeziesverteilung an den Feststoffoberflächen und der Vergleich mit den Elutionsergebnissen gleicher Proben bieten eine Möglichkeit, die Elutionsmethode zu verifizieren. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die im Eluat gemessene

Arsenspeziesverteilung der an der Feststoffoberfläche gebundenen Speziesverteilung entsprach. Da mit XANES bislang noch keine Aussage über die absoluten Mengen der jeweiligen gebundenen Arsenspezies getroffen werden kann, können Elutionsversuche weitere Informationen liefern. In vielen Fällen ist der eluierbare Arsenanteil geringer als die As(tot)-Aufgabe, bei einer speziesunspezifischen Elution kann im besten Fall der eluierte Arsenanteil als repräsentativ für die Verteilung an den Oberflächen angenommen werden. Ist dies nicht der Fall, so gibt es zwei extreme Betrachtungsmöglichkeiten. Zur Verdeutlichung wird der Batchversuch 10 (Langzeit-Batchversuch FeOOH + As(III), Kapitel 3.2.3.3 und 3.2.3.4) herangezogen.

Extrem a.): von der Feststoffoberfläche wurde alles As(V) eluiert, der As(V)-Anteil entspricht somit einem Maximum und der restliche, noch sorbierte Arsenanteil ist As(III).

Extrem b.): von der Feststoffoberfläche wurde alles As(III) eluiert, der an der Oberfläche verbliebene sorbierte Arsenanteil liegt als As(V) vor.

Im Falle a.) wäre der im Eluat bzw. in Abb. 32 dargestellte As(V)-Anteil der maximal oxidierte Arsenanteil. Die Ergebnisse der XANES-Analysen der Probe AT10, AT12 und AT13 (Abb. 35, Kapitel 3.2.3.4, S. 72) widerlegen diese Annahme, da ein As(V)-Gehalt von maximal 1 µg nicht detektierbar wäre. Die relativen Peakhöhen lassen statt dessen eher auf ähnlich hohe As(III)- bzw. As(V)-Konzentrationen an der FeOOH-Oberfläche schließen. Diese Betrachtung schließt somit auch den Fall b.) aus, der eine As-Rest-Beladung der Oberfläche mit As(V) bedeuten würde. In beiden Fällen würden sich an der Aussage der As(III)-Oxidation an Eisenhydroxidmineralen im Grundsatz nichts ändern, lediglich die Umsätze der Oxidation würden sehr stark variieren. Da jedoch sowohl die Ergebnisse der Abb. 32 als auch die XANES-Analysen einem As(III)/As(V) Verhältnis nach 2-3 Wochen Sorptionszeit zu etwa gleichen Teilen entsprechen, kann davon ausgegangen werden, dass diese Messungen den wirklichen Zustand in guter Näherung abbilden.

Zur weiteren Kontrolle bzw. Optimierung der Elutionsmethode wäre eine Kalibrierung der XANES-Analysen wünschenswert, um die Gehalte der sorbierten Arsenspezies abschätzen zu können.

Weiterhin könnten Untersuchungen mit Materialien ohne Einfluss auf die Redoxverteilung des Arsens und speziesunspezifischen Sorbereigenschaften weitere Aussagen über die Elutionsmethodik liefern. Die in dieser Arbeit gezeigten Versuche mit Al(OH)₃ und Arsen wurden zu diesem Zweck durchgeführt. Die speziesspezifische Sorption war nicht bekannt, so dass der Versuch nicht in gewünschtem Maß ausgewertet werden konnte.

Unter Berücksichtigung der Sorptionseigenschaften konnte die Elutionsmethode dennoch bestätigt werden.

In der Literatur werden sequenzielle Extraktionsmethoden für Arsen beschrieben [84, 90-93]. In den meisten Fällen wird der Arsenanteil einer Feststoffprobe in unterschiedlich stark gebundene Fraktionen aufgeteilt. Diese sind beispielsweise: ein schwach sorbierter Anteil (eluiert mit MgCl_2), ein stark sorbierter Anteil (eluiert mit PO_4^{3-}) [84], ein HCl -fraktionierbarer Anteil (für sulfidisch und an amorphen Eisenoxiden gebundenes Arsen), ein mit HF fraktionierbarer Anteil (silikatisches Material) oder ein mit HNO_3 fraktionierbarer Anteil (Pyrit) [90].

Es existieren noch eine Vielzahl weiterer Methoden (z.B. Keon et al. 2001), die die unterschiedlich stark gebundenen Arsenfraktionen auftrennen können.

Für die dieser Arbeit zu Grunde liegende Fragestellung der Sorptions- und Redoxreaktionen des Arsens im Grundwasser ist von den oben genannten Arsenbindungsformen nur die Fraktion von Bedeutung, die durch Wechselwirkungen der Feststoffe mit der Lösungsphase reagiert. In den meisten natürlichen Grundwässern sind dies schwach und stark gebundene Oberflächenkomplexe des Arsens. Auf stärker gebundenes Arsen wie beispielsweise Arsensulfide oder Silikate hat das Grundwasser keinen Einfluss auf Sorptions-, Desorptions- oder Redoxprozesse.

Durch die Wahl der PO_4^{3-} -Elutionsmethode lassen sich die relevanten, oberflächengebundenen Arsenfraktionen eluieren, während stärker gebundenes Arsen im Feststoff verbleibt. Weiterhin von Bedeutung dieser Methode ist die speziesunspezifische Elution von Arsen. Die Arsenbestimmung des extrahierten Arsenanteils beschränkt sich in den zitierten Artikeln auf die Messung von $\text{As}(\text{tot})$, die Untersuchungen dieser Arbeit zeigen, dass die Phosphat-Elution darüber hinaus auch zur Bestimmung der oberflächengebundenen Arsenspezies eingesetzt werden kann.

4.2 Batch- und Säulenversuche - MnO_2 und Arsen

Mit den in Kapitel 3.2.2 dargestellten Ergebnissen der Batchversuche mit MnO_2 und Arsen wurde gezeigt, dass die Sorption von Arsen an das Manganmineral stark vom pH-Wert abhängt. In den Proben der Batchversuche 7.2 mit pH 4 und pH 6 erfolgte die Sorption schnell und speziesunspezifisch. Bei pH 8 wurden ca. 30%, bei pH 10 70% der $\text{As}(\text{III})$ -Eingabemenge als $\text{As}(\text{V})$ in der Überstandslösung gefunden. Zu erklären ist dies mit einer zunehmend negativ geladenen Feststoffoberfläche bei steigendem pH, die das anionische Arsenat nach der Oxidation wieder in die Lösung freisetzt.

Dass die Sorption von Arsen an Manganoxid nur geringe Bindungsstärken besitzt, zeigt sich ebenfalls in den Ergebnissen der Arsenmessungen der Waschlösungen der XANES-Proben (dargestellt im Anhang in Tab. 15, S. 111) sowie im As(III)-Transportversuch der Mangansäule. Nach dem ersten Waschschrift der Probenvorbereitung für die XANES-Analysen wurden unabhängig von der eingesetzten Arsenspezies in der Waschlösung sehr hohe As(V)-Gehalte nachgewiesen (MnO₂ + As(III)-Proben: 56%, MnO₂ + As(V)-Proben: 32% der As-Eingabemenge).

Im Säulenversuch stieg nach etwa 2.5 Tagen die As(V)-Konzentration im Säulenausfluss auf die As(III)-Eingabemenge von 1 mg/l an, blieb auf diesem Niveau bis die Arseneingabe beendet wurde und fiel daraufhin schlagartig ab (Abb. 40, Kapitel 3.4.2). Das oxidierte As(V) wurde vollständig durch die Eingabelösung von der MnO₂-Oberfläche desorbiert. Wahrscheinlich ist ein Ionenaustauschprozess, bei dem nach der Sorption und Oxidation des Arsenits unter Ausbildung eines innersphärischen, binuklearen [44, 49] oder monodentaten [49] Komplexes Arsenat desorbiert bzw. durch ein weiteres Arsenit ausgetauscht wird.

Sowohl in den Batchexperimenten als auch in Säulenversuchen konnte die vielfach in der Literatur beschriebene schnelle Oxidation von As(III) an Manganoxiden bestätigt werden. Nach Zugabe von As(III) wurde in den Eluat- und Überständen der Batchversuche ausschließlich As(V) als Arsenspezies gemessen. Die kürzeste untersuchte Reaktionszeit lag bei 2 h (XANES-Analyse), bei Scott & Morgan (1995) [50] wurde eine vollständige (>99%) As(III)-Oxidation bereits nach 90 Minuten beschrieben. Eine pH-Abhängigkeit der Reaktion war bei den gewählten Konzentrationen und pH-Werten nicht zu beobachten.

Durch die XANES-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass der Elektronenübergang zwischen As(III) und der Manganoberfläche vor der Desorption erfolgt. Dies entspricht der in Abb. 8, Kapitel 1.4.1 gezeigten Darstellung von Nesbitt et al. (1998) [49]. Die Autoren gehen davon aus, dass das Arsen fünfwertig an der Feststoffoberfläche gebunden vorliegt. Die XANES-Messungen aus Kapitel 3.2.2.3 bestätigen dies. Über das Auftreten eines intermediären Mn(III) als Zwischenprodukt der Oxidationsreaktion kann in dieser Arbeit keine Aussage gemacht werden.

Der Transport von As(III) durch die Mangansäule konnte gut unter Berücksichtigung der Wechselwirkungen des Arsens mit der MnO₂-Oberfläche modelliert werden. Im Vergleich zum Transport von As(III) durch die Quarzsandsäule bzw. dem Bromid-Tracer-Test mit der MnO₂-Säule wurde eine leichte Retardierung um ca. 0.75 Porenvolumen ($R_D = 1.81$)

von As(V) in der Mangansäule beobachtet. Dem konnte durch die Einführung einer neuen Oberflächenreaktion im *Minteq*-Datensatz von *PHREEQC* Rechnung getragen werden.

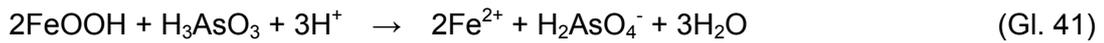
4.3 Batch- und Säulenversuche - FeOOH und Arsen

Die Batchversuche mit Eisenhydroxid und Arsen (Kapitel 3.2.3) haben gezeigt, dass die Sorption von Arsen an die Feststoffoberfläche schnell und vollständig verläuft. Die von verschiedenen Autoren postulierten innersphärischen Komplexe [52, 65, 70, 71] besitzen eine hohe Stabilität, eine Desorption ist nur durch den Einsatz eines Elutionsmittels zu erreichen. Dies wird bei der Betrachtung der Batch- und Säulenversuche mit FeOOH und Arsen deutlich. In keinem der Überstände der Batchexperimente konnten signifikante Arsengehalte nachgewiesen werden. Die Sorptionszeiten betragen bei den Batchversuchen 48 h, in den Waschlösungen der XANES-Probenvorbereitung wurden bereits nach 2h Reaktionszeit nur noch 0.2% der eingesetzten As(III)-Konzentration gemessen (Anhang S. 111, Tab. 15).

Die Eluate der Kurzzeit-Batchexperimente mit Adsorptionszeiten von 48 h zeigten keine Veränderung der aufgegebenen Arsenspezies. Dies wurde durch die Oberflächenanalysen mit XANES bestätigt. Bei den XANES-Analysen wurden Sorptionszeiten von 2 h verwendet und sowohl As(V) als auch As(III) der FeOOH-Oberfläche angeboten. Die Messungen dieser Proben zeigten die jeweilige Arsenspezies unverändert an der FeOOH-Oberfläche gebunden.

Die Messungen der Langzeit-Batchversuche mit Adsorptionszeiten von bis zu 528 h zeigten eine Veränderung in der Arsenspeziesverteilung. Es konnte gezeigt werden, dass eine Oxidation von As(III) stattfand. In Abhängigkeit vom pH-Wert der Proben wurden zwischen 50 und 70% des eluierbaren Arsenanteils als As(V) gemessen. Die Oxidation von As(III) zu As(V) an Eisenhydroxid zeigte sich auch bei der Untersuchung des Feststoffes der Eisensäule. Alle Ergebnisse konnten durch FeOOH-Oberflächenanalysen mit XANES bestätigt werden.

Die Oxidation von As(III) wird bei niedrigen pH-Werten begünstigt, was bei der Betrachtung einer möglichen Reaktionsgleichung (Gl. 41 bzw. 42) deutlich wird. Da die Experimente unter Sauerstoffabschluss durchgeführt wurden, ist eine direkte Elektronenübertragungsreaktion zwischen Fe(III) und As(III) anzunehmen. Aus Abbildung 2 bzw Kapitel 1.2.1.1 und 1.2.1.2 folgt, dass As(V) bei pH-Bereichen unter pH 6.94 als einfach negativ geladenes H_2AsO_4^- vorliegt:



Bei pH-Werten darüber dominiert das zweifach negativ geladene HAsO_4^{2-} [16, 37]:



Aus Batchversuch 10 wurden Reaktionsraten der Oxidationsreaktionen Gl. 41 bzw. 42 berechnet. Zur Berechnung der Reaktionsraten wurde Gleichung 43 benutzt.

$$R = -\frac{\partial c(\text{AsIII})}{\partial t} = \frac{\partial c(\text{AsV})}{\partial t} \left[\frac{\mu\text{g}}{\text{l} \cdot \text{h}} \right] \quad (\text{Gl. 43})$$

Die Berechnung der mittleren Raten des Batchversuchs 10 sind im Anhang (Tab. 14, S. 110) dargestellt. Hierzu wurden die Konzentrationen von As(V) und As(III) an der Oberfläche aus den eluierten Speziesverteilungen und der Bilanz im Batchversuch abgeschätzt. Die mittleren Raten der Proben mit pH 4 sind wesentlich höher (im Durchschnitt: $R_4 = 2.19 \text{ } [\mu\text{g}/(\text{l} \cdot \text{h})]$) als die bei pH 6 ($R_6 = 1.25 \text{ } [\mu\text{g}/(\text{l} \cdot \text{h})]$) und pH 8 ($R_8 = 1.41 \text{ } [\mu\text{g}/(\text{l} \cdot \text{h})]$). Dies verdeutlicht den Einfluss des pH-Werts auf die Reaktionsraten. Weitere die Reaktionsraten beeinflussende mögliche Faktoren sind:

- die Größe der FeOOH-Oberfläche bzw. die Anzahl der Bindungsplätze [89], d.h. das Verhältnis As/Fe,
- die Menge des angebotenen As(III) bzw. die As(III)-Aktivität.

Die Anzahl der Bindungsplätze des FeOOH-Materials wurde bei Dzombak & Morel (1990) mit 0.2 mol pro 1 Mol Substanz angegeben [89]. Diese Größe ist stark materialabhängig und variiert je nach Herstellungsverfahren und den sich dadurch ergebenden kristallographischen Unterschieden. Bei der Modellierung der FeOOH-Säule wurden gute Ergebnisse mit einer Anzahl von 0.0105 Bindungsplätzen pro Mol erzielt, was bei dem Batchversuch 10 ca. $12 \cdot 10^{-4}$ Bindungsplätzen entspricht. Die As(III)-Eingabe betrug 13 μmol , somit ist die Anzahl der Bindungsplätze groß gegen die As(III)-Molekülanzahl und kein limitierender Faktor.

Der Einfluss des zur Verfügung stehenden Arsens ist in Abb. 45 als Plot der Reaktionsrate gegen das Produkt der Reaktion As(V) aufgetragen.

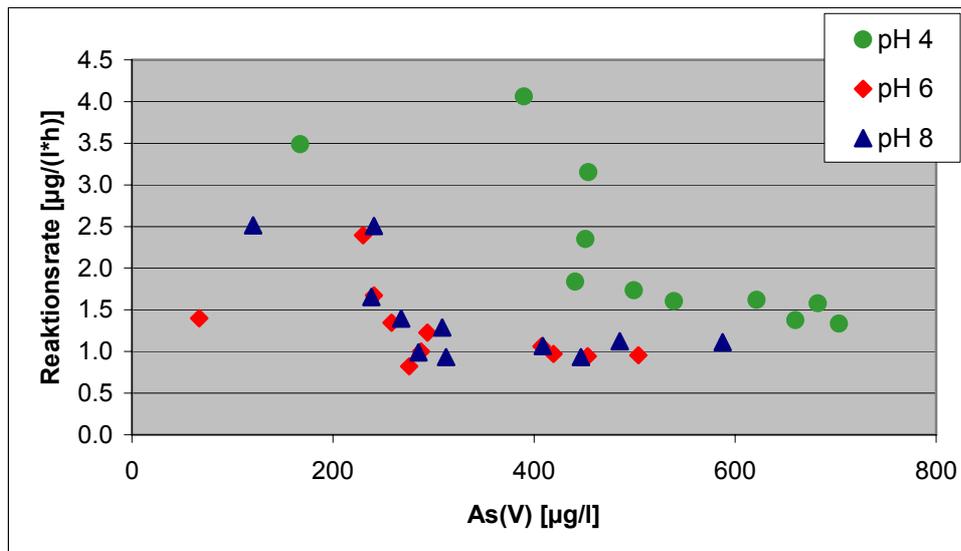


Abb. 45: Aufgetragen sind die Oxidationsraten des Batch 10-Experiments gegen die As(V)-Konzentration..

Hohe Reaktionsraten finden sich bei geringen As(V)- (bzw. hohe As(III)-) Konzentrationen. Weiterhin ist zu erkennen, dass ab einer bestimmten As(V)-Schwellenkonzentration konstante Reaktionsraten auftreten. Bei den Proben mit pH 4 liegt diese Konzentration um 450 µg/l, die entsprechenden Reaktionsraten sind ca. 1.5 µg/(l·h). Bei den Proben mit pH 6 und 8 liegt die Schwellenkonzentration bei etwa 250 µg/l und einer Reaktionsrate von 1 µg/(l·h). Diese Ergebnisse zeigen, dass neben dem pH-Wert das Angebot von As(III) ein die Reaktionsrate limitierender Faktor darstellt.

Im Batchversuch 11 wurde die Feststoffmenge auf 50 mg FeOOH halbiert und die Arsenaufgabe um den Faktor 10 auf 100 µg As(III) erhöht. Die Anzahl der Bindungsplätze verringerte sich somit auf $6 \cdot 10^{-4}$ bei $1.3 \cdot 10^{-4}$ mol Arsen.

Aus Abb. 33 und 34 (Kapitel 3.2.3.3, S. 67) wird deutlich, dass die Änderung des Verhältnisses Bindungsplatz / Arsen Auswirkungen auf die Eluierbarkeit von Arsen und die Reaktionsrate der As(III)-Oxidation hat. Der in den Eluaten gemessene As(tot)-Gehalt (Abb. 33) nimmt mit zunehmender Sorptionszeit ab. Dies kann durch eine Zunahme der Bindungsstärke bzw. Stabilität der Oberflächenkomplexe mit der Zeit erklärt werden.

Weiterhin ist der prozentuale As(V)-Anteil des eluierbaren Arsens gemessen im Eluat der Batch 11-Proben geringer als in den Proben von Batchversuch 10. Die mittleren Reaktionsraten (berechnet nach Gl. 43) der Batch 11-Versuche sind im Durchschnitt niedriger als die der Batch 10-Proben (pH 4: $R_4 = 0.72$ [µg/(l·h)], pH 6: $R_4 = 0.79$ [µg/(l·h)],

pH 8: $R_4 = 1.13 [\mu\text{g}/(\text{l}\cdot\text{h})]$). Ein Einfluss des Verhältnisses der spezifischen Bindungsplätze zum Arsenangebot auf die Reaktionsraten wird deutlich.

Die Bildung von Oberflächenkomplexen zwischen Arsen und Goethit wurde bereits beschrieben (Kapitel 1.4.2). Über deren Symmetrie kann in dieser Arbeit keine Aussage gemacht werden. Es scheint gesichert, dass As(III) als innersphärischer, bidentat-binuklearer Komplex an Goethit sorbiert [52, 70]. Für die Geometrie eines As(V)-Oberflächenkomplexes an Goethit gibt es Hinweise auf mono- und bidentat-binukleare und bidentat-mononukleare Komplexe [65, 71]. Die Ausbildung der Komplexe ist nach Fendorf et al. (1997) abhängig von der Höhe der Arsenbeladung der Eisenoberfläche [71]. Die im Batchversuch 11 gezeigte Zunahme der Bindungsstärke des Arsens an die Eisenoberfläche mit der Zeit könnte auf eine Veränderung in der Komplexsymmetrie zurückgeführt werden, was mit den durchgeführten Analysen jedoch nicht bestätigt werden kann.

Der Elektronenübertragungsschritt zwischen Fe(III) und As(III) erfolgt im Gegensatz zur Oxidation von As(III) an MnO_2 (Abb. 8 in Kapitel 1.4.1) langsam. Es ist wahrscheinlich, dass das As(III) zunächst als bidentat-binuklearer Oberflächenkomplex sorbiert vorliegt. In keinem der Überstände der Batchversuche konnte As(V) nachgewiesen werden. Ist der Elektronenübertragungsschritt abgeschlossen, so bleibt das As(V) an der Eisenoberfläche sorbiert, d.h. die Komplexierungskonstante ist hoch. Weiterhin tritt in Gl. 41 und 42 das reduzierte Fe(II) als Reaktionsprodukt auf. Fe(II) ist normalerweise gut löslich, konnte aber in keinem der Batchversuche in der Lösung nachgewiesen werden. Es ist wahrscheinlich, dass das Fe(II)-Ion im Kristallgitter des (teilweise amorphen) Goethits verbleibt bzw. nach einer Freisetzung selbst an die FeOOH-Oberfläche sorbiert.

Beim As(III)-Transportversuch wurden im Säulenausfluss der Eisensäule ebenfalls keine signifikanten As(V)-Lösungsgehalte gefunden. Die Elution von Feststoffmaterial der Eisensäule sowie die Untersuchung mit XANES zeigten jedoch deutlich, dass As(V) an der Eisenoberfläche sorbiert. Zur Modellierung der Eisensäule war es notwendig, zwischen zwei verschieden starken Bindungsplätzen der Eisenoberfläche zu unterscheiden. Mit den Gleichgewichtskonstanten $\log_k = 5.41$ der Sorptionsreaktion Gl. 36 („*Hfo_wOH*“) und $\log_k = 7.2$ der Reaktion Gl. 37 („*Hfo_sOH*“) wurden bei der Modellierung die besten, den gemessenen Durchbruchkurven entsprechenden Ergebnisse erzielt. Der Transport des Arsens durch die Säule lässt sich am ehesten damit beschreiben, dass zunächst die in der Säule vorhandenen Sorberplätze durch das As(III) besetzt wurden. Danach erfolgte im Ausfluss der Säule ein starker As(III)-Anstieg. Nach

402 h (dies entspricht 13.1 Porenvolumen der Eisensäule) wurde die Arsenaufgabe abgestellt und statt dessen bidest. H₂O durch die Säulen geleitet. Das Maximum des As(III)-Anstiegs lag bei 14.4 Porenvolumen, danach begann eine steile Abnahme des As(III)-Gehalts im Ausfluss der Säule, wobei das im Porenvolumen verbliebene As(III) schnell durch das zugeführte Wasser ausgetauscht wurde. Während das an den schwachen Sorberplätzen gebundene Arsen im weiteren Verlauf desorbieren konnte, blieb nach 2217 h (72 Porenvolumen) ein Arsen-Anteil von 1.25 mg (gemessen) bzw. 1.4 mg (berechnet) in der Eisensäule an den starken Sorberplätzen sorbiert.

Wie in Kapitel 1.2.2.2 beschrieben bzw. auch aus Gl. 41 und 42 ersichtlich, liegt unterhalb von pH 9.2 die dreiwertige Arsenspezies als undissoziierte arsenige Säure H₃AsO₃ vor und ist, verglichen mit dem anionischen Arsenat H₂AsO₄⁻ bzw. HAsO₄²⁻ aufgrund fehlender elektrostatischer Anziehungskräfte besser löslich. Eine Desorption von As(III) ist damit eher zu erwarten als eine Desorption von As(V), was in der Eisensäule beobachtet werden kann. As(V) bleibt an den Oberflächen sorbiert und reichert sich dort im Verhältnis zum gesamten sorbierten Arsen an. Dieser Prozess ist auch in phosphatreichen Grundwässern aufgrund der Konkurrenz zwischen PO₄³⁻ und dem Arsen bei der Belegung der Sorberplätze zu erwarten.

Obwohl die Oxidation von As(III) zu As(V) an Eisenhydroxiden einen vergleichsweise langsamen Prozess darstellt, gewinnt dieser aufgrund der starken Sorption an Bedeutung. Eine langsame Oxidation wird durch die starke Sorption und eventuell langen Sorptionszeiten begünstigt.

Hieraus ergeben sich möglicherweise Gründe für praxisrelevante Technologien. Zur Entfernung von Arsen aus dem Trinkwasser werden Eisenoxide eingesetzt. Oxidierende Eigenschaften des verwendeten Filtermaterials wirken sich positiv aus, da das oxidierte As(V) die weniger toxische und schlechter lösliche Spezies darstellt.

In Kapitel 1.4.3 (S. 33) wurde mit Abb. 11 und Abb. 12 ein Modell für die Sorptions- und Redoxreaktionen in einem oxischen und suboxischen Grundwasserleiter vorgestellt. Im Vorfeld der vorliegenden Arbeit wurden Elutionsversuche mit Feststoffmaterial aus der oxischen und suboxischen Zone des „Cape Cod“-Grundwasserleiters ([73-76] und Kapitel 1.4.3) durchgeführt. Abb. 46 zeigt die Arsenspeziesverteilung im Eluat dieses Bohrkerns, dargestellt als Konzentration der jeweiligen Spezies gegen die Tiefe (gemessen ab Geländeoberkante). Ebenfalls in der Abb. 46 ist die ungefähre Grenze des oxischen und suboxischen Bereichs im Grundwasserleiter eingetragen.

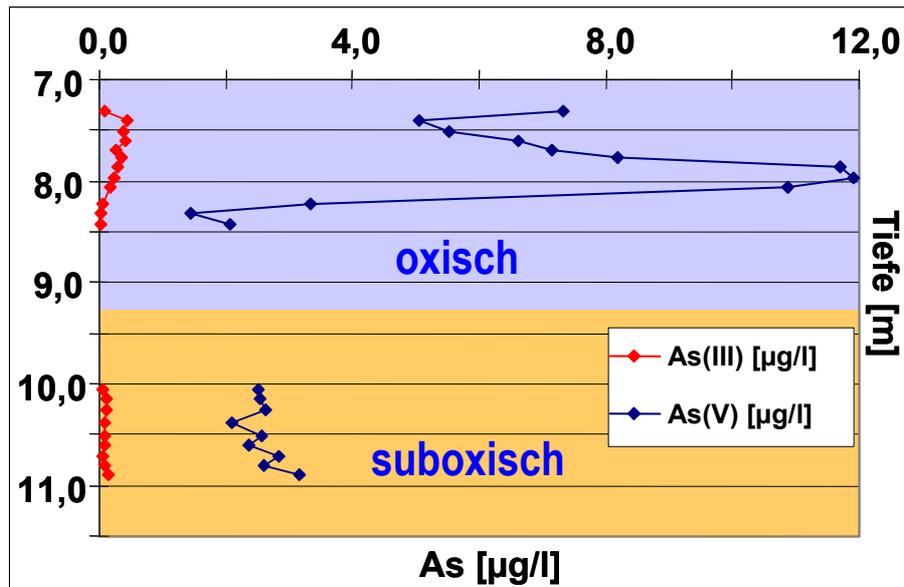


Abb. 46: Arsenspeziesverteilung im Eluat des Feststoffmaterials des Cape-Cod Bohrkerns.

Es ist zu erkennen, dass sowohl im oxischen als auch im suboxischen Milieu As(V) an den Feststoffoberflächen sorbiert gefunden wurde. Die relativ zur As(V)-Konzentration geringen As(III)-Gehalte können mit einer As(III)-Desorption von den Feststoffen und dem Transport durch den Grundwasserfluss erklärt werden, was durch eine kontinuierliche Beprobung des Grundwassers in Fließrichtung bestätigt werden konnte [73]. Durch diese Beprobung konnte weiterhin gezeigt werden, dass es entlang des Fließweges zu einer As(V)-Bildung gekommen ist.

Die daraufhin entwickelten Modelle aus Abb. 11 und 12 können mit den Untersuchungen dieser Arbeit bestätigt und quantifiziert werden. Die schwache Sorption und schnelle Oxidation von As(III) an MnO_2 wurde bestätigt. An Eisenhydroxiden wird As(III) schnell sorbiert und damit der Lösung entzogen. Es findet eine langsame Oxidation zu As(V) statt. Im oxischen Milieu (Abb. 11) wird das Reaktionsprodukt Fe(II) durch gelösten Sauerstoff sofort wieder oxidiert und fällt aus. Im suboxischen Milieu (Abb. 12) ginge Fe(II) in Lösung und könnte erst durch einen geeigneten Redoxpartner (in der Abb. 12 durch MnO_2 dargestellt) oxidiert und der Lösung entzogen werden. Tatsächlich war in den durchgeführten Experimenten weder Mn(II) noch Fe(II) in den Lösungen nachweisbar. Wahrscheinlich ist der Grund hierfür eine starke Sorption der reduzierten Spezies an den Feststoff.

5 Literatur, geordnet nach dem Auftreten im Text

1. Tadrowski, K., *Agathas kleines Giftlexikon*, in: *Geographia- Abenteuer Wissen*. 2002. <http://www.geographia.de>
2. Bhattacharya, P., D. Chatterjee, and G. Jacks, *Occurrence of Arsenic-contaminated groundwater in Alluvial Aquifers from Delta Plains, Eastern India: Options for Safe Drinking Water Supply*. Water Resource Development, 1997. **13**(1): p. 79-92.
3. Jana, J., et al. *A renovative low cost technique for removal of arsenic from groundwater - Integrated field study*. in: *Groundwater 2000 - Proceedings of the international conference on groundwater research*. 2000. ed. P.L. Bjerk, P. Engesgaard, and T.D. Krom. Copenhagen: A. A. Balkema.
4. Nickson, R.T., et al., *Mechanism of arsenic release to groundwater, Bangladesh and West Bengal*. Applied Geochemistry, 2000. **15**: p. 403-413.
5. Nickson, R., et al., *Arsenic poisoning of Bangladesh groundwater*. Nature, 1998. **395**: p. 338.
6. Parkhurst, D.L. and C.A.J. Appelo, *PHREEQC for Windows. A hydrogeochemical transport model*. Version 1.5.08 (uses sources of PHREEQC-2 version 2.5). http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/index.html
7. Hollemann, A.F. and E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter-Verlag. 1995, Berlin: Walter de Gruyter-Verlag.
8. Borho, M. *Aktueller Stand der Arsenanalytik - Konservierung und Bestimmung der anorganischen Arsenspezies As(III) und As(V)*. in: *Arsen im Grund- und Trinkwasser Bayerns. Statusseminar in Nürnberg, GeoCongress*. 1998. ed. U. Kleeberger, H. Frisch, and G. Heinrichs. Köln: Sven von Loga.
9. Cullen, W.R. and K.J. Reimer, *Arsenic Speciation in the Environment*. Chemical Reviews, 1989. **98**(4): p. 713-754.
10. Matschullat, J., *Arsen in der Geosphäre*, in: *Arsen in der Geosphäre, Schriftenreihe der Deutschen Geologischen Gesellschaft*, F. Rosenberg and H.-G. Röhling, Editors. 1999. p. 5-20.
11. Donat, J.R. and K.W. Bruland, *Trace elements in the ocean*, in: *Trace elements in natural waters*, B. Salbu and E. Steinnes, Editors. 1995, CRC Press, Boca Raton. p. 247-281.
12. Tretner, A., *Arsenspezifizierung im Grundwasser - Verteilung der anorganischen Arsenspezies As(III) und As(V) in Abhängigkeit des Redoxmilieus im Grundwasser*, Diplomarbeit in Mineralogie. 1999, Ruprecht Karls Universität Heidelberg: Heidelberg.
13. Chilvers, D.C. and P.J. Peterson, *Global cycling of arsenic*, in: *Lead, mercury cadmium and Arsenic in the environment*, T.C. Hutchison and K.M. Meema, Editors. 1987. p. 279- 301.

14. Bhumbla, D.K. and R.F. Keefer, *Arsenic mobilization and bioavailability in soils*, in: *Arsenic in the Environment, Part 1, Cycling and Characterization*, J.O. Nriagu, Editor. 1994, John Wiley & Sons, Inc.: New York. p. 51-82.
15. Chen, S.L., S.R. Dzung, and M.H. Yang, *Arsenic species in groundwaters of the blackfoot disease area, Taiwan*. *Environmental Science & Technology*, 1994. **28**: p. 877-881.
16. Appelo, C.A.J. and D. Postma, *Geochemistry, groundwater and pollution*. 1994, Rotterdam: Balkema. 536.
17. Bowen, H.J.M., *Environmental chemistry of the elements*. 1979, London: Academic Press. 333.
18. Squibb, K.S. and B.A. Fowler, *The toxicity of arsenic and its compounds*, in: *Biological and environmental effects of arsenic*, B.A. Fowler, Editor. 1983, Elsevier: Amsterdam. p. 233-269.
19. Marquard, H. and S.G. Schäfer, *Lehrbuch der Toxikologie*. 1994, Mannheim, Leipzig: Wissenschaftsverlag. 1004.
20. Maeda, S., *Safety and environmental effects*, in: *The chemistry of organic arsenic, antimony and bismuth compounds*, S. Patai, Editor. 1994, Chichester (John Wiley): New York. p. 725-759.
21. *WHO-Bericht 1991, Teil I: Umwelt- und Gesundheitskriterien Arsen. Übersetzung des WHO-Berichts*, ed. W.H. Organization. 1981, Genf.
22. Rüde, T.R., S. Regenspurg, and A. Müller, *Der Rötzbach: Arsenfixierung in einem natürlichen System*, in: *Arsen in der Geosphäre, Schriftenreihe der Deutschen Geologischen Gesellschaft*, F. Rosenberg and H.-G. Röhling, Editors. 1999. p. 123-126.
23. Vather, M. and E. Marafante, *In vivo methylation and detoxication of arsenic*, in: *The biological alkylation of heavy elements*, P.J. Craig and F. Glockling, Editors. 1988: London. p. 105-119.
24. Ishiguro, S., *Industries using arsenic and arsenic compounds*. *Appl. Organomet. Chem.*, 1992. **6**: p. 323-331.
25. *Agent Orange & Co. Ein Herbizid mit fatalen Verunreinigungen*, in: *Wissen Online, Springer Verlag, Heidelberg - MMCD GmbH, Düsseldorf*. 1998-2000.
26. Latscha, H.P. and H.A. Klein, *Anorganische Chemie*. 8 ed. Chemie - Basiswissen I. 2002, Berlin, Heidelberg: Springer. 453.
27. Riedel, E., *Anorganische Chemie*. 2 ed. 1990, Berlin, New York: de Gruyter. 849.
28. Atkins, P.W., *Physikalische Chemie*. 2 ed. 1999, Weinheim: Wiley-VCH. 1106.
29. Wedler, G., *Lehrbuch der physikalischen Chemie*. 4 ed. 1997, Weinheim: Wiley-VCH. 1070.
30. Stumm, W. and J.J. Morgan, *Aquatic chemistry*. 2 ed. 1981, New York: Wiley & Sons. 780.

31. Rüde, T.R., *Beiträge zur Geochemie des Arsens*. Karlsruher Geochemische Hefte, Schriftenreihe des Instituts für Petrographie und Geochemie. 1996. 1-206.
32. Naumov, G.B., B.N. Ryzhenko, and I.L. Khodakovsky, *Handbook of thermodynamic data*. 1974, Moskau. 328.
33. Berner, R.A., *A new geochemical classification of sedimentary environments*. J. Sed. Petrol., 1981a. **51**(2): p. 359-365.
34. Postma, D. and R. Jakobsen, *Redox zonation: Equilibrium constraints on the Fe(III)/SO₄-reduction interface*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1996. **60**(17): p. 3169-3175.
35. Smedley, P.L. and D.G. Kinniburgh, *A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters*. Applied Geochemistry, 2002. **17**: p. 517-568.
36. Jakobsen, R., et al., *H₂ Concentrations in a Landfill Leachate Plume (Grindsted, Denmark): In Situ Energetics of Terminal Electron Acceptor Processes*. Environmental Science & Technology, 1998. **32**(14): p. 2142-2148.
37. Cherry, J.A., et al., *Arsenic species as an indicator of redox conditions in groundwater*. Journal of Hydrology, 1979. **43**: p. 373-392.
38. Tretner, A., et al., *Arsenspezies im Grundwasser*. Grundwasser, 2001. **1**(6): p. 3-7.
39. Schüring, J., et al., *Redox. Fundamentals, processes and applications*. 2000, Berlin, Heidelberg. 254.
40. Champ, D.R., J. Gulens, and R.E. Jackson, *Oxidation-reduction sequences in ground water flow system, Eh and pH*. Microbial Geochem., 1979. **II**.
41. Loveley, D.R. and S. Goodwin, *Hydrogen concentrations as an indicator of the predominant terminal electron-accepting reactions in aquatic sediments*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1988. **52**: p. 2993-3003.
42. Bjerg, P.L., et al., *Effects of Sampling Well Construction on H₂ Measurements Made for Characterization of Redox Conditions in a Contaminated Aquifer*. Environmental Science & Technology, 1997. **31**(10): p. 3029-3031.
43. Sadiq, M., T.H. Zaida, and A.A. Mian, *Environmental behavior of arsenic in soils: theoretical*. Water, Air, Soil Pollution, 1983. **20**: p. 369-377.
44. Manning, B.A., et al., *Arsenic(III) Oxidation and Arsenic(V) Adsorption Reactions on Synthetic Birnessite*. Environmental Science & Technology, 2000. **36**: p. 976-981.
45. Isenbeck-Schröter, M., et al., *Hydrogeologische Relevanz: Arsen im Grundwasser*, in: *Arsen in der Geosphäre. Schriftenreihe der D. Geol. Ges.*, F. Rosenberg and H.G. Fröhlich, Editors. 1999. p. 43-54.
46. Korte, N.E. and Q. Fernando, *A review of arsenic(III) in groundwater*. Crit. Rev. In Environm. Control, 1991. **21**: p. 1-39.
47. Tallman, D.E. and A.U. Shaikh, *Redox stability of inorganic arsenic(III) and arsenic(V) in aqueous solution*. Analytical Chemistry, 1980. **52**(1): p. 196-199.

48. Chiu, V.Q. and J.G. Hering, *Arsenic Adsorption and Oxidation at Manganite Surfaces. 1. Method for Simultaneous Determination of Adsorbed and Dissolved Arsenic Species*. Environmental Science & Technology, 2000. **34**: p. 2029-2034.
49. Nesbitt, H.W., G.W. Canning, and G.M. Bancroft, *XPS study of reductive dissolution of 7A-birnessite by H₃AsO₃, with constraints on reaction mechanism*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1998. **62**(12): p. 2097-2110.
50. Scott, M.J. and J.J. Morgan, *Reactions at Oxide Surfaces. 1. Oxidation of As(III) by Synthetic Birnessite*. Environmental Science & Technology, 1995. **29**: p. 1898-1905.
51. Driehaus, W., R. Seith, and M. Jekel, *Oxidation of Arsenate(III) with Manganese Oxides in Water Treatment*. Wat. Res., 1995. **29**(1): p. 297-305.
52. Manning, B.A., S.E. Fendorf, and S. Goldberg, *Surface Structures and Stability of Arsenic(III) on Goethite: Spectroscopic Evidence for Inner-Sphere Complexes*. Environmental Science & Technology, 1998. **32**: p. 2383-2388.
53. Hoefft, S.E., et al., *Characterization of Microbial Arsenate Reduction in the Anoxic Bottom Waters of Mono Lake, California*. Geomicrobiology Journal, 2002. **19**(1): p. 23-30.
54. Helmholtz, H., *Studien über elektrische Grenzschichten*. Annalen der Physik und Chemie, 1879. **7**: p. 337-382.
55. Gouy, G., *Constitution of the electric charge at the surface of an electrolyte*. J. de Physique, 1910. **9**: p. 457-467.
56. Chapman, D.L.A., *Contribution to the theory of electrocapillarity*. Philos. Mag., 1913. **25**: p. 475-481.
57. Stern, O., *Zur Theorie der elektrischen Doppelschicht*. Z. f. Elektrochemie, 1924. **30**: p. 508-516.
58. Yates, D.E., L. Levine, and T.W. Healy, *Side-binding Model of the Electrical Double Layer at the Oxide/Water Interface*. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1974. **70**: p. 1807.
59. Davis, J.A. and J.O. Leckie, *Surface Ionization and Complexation at the Oxide/Water Interface. II. Surface Properties of Amorphous Iron Oxyhydroxide and Adsorption of Metal Ions*. J. Colloid Interface Sci., 1978a. **67**: p. 90-107.
60. Haderer, A., *Sorptionsreaktionen im Grundwasser: Unterschiedliche Aspekte bei der Modellierung des Transportverhaltens von Zink*, in: *Berichte aus dem Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen*. 1999: Bremen. p. 122.
61. Stumm, W., *Chemistry of the solid-water interface: processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems*. 1992: John Wiley & Sons, Inc.
62. Scheffer, F. and P. Schachtschabel, *Lehrbuch der Bodenkunde*. 1992, Stuttgart: Enke. 284-287.
63. Kofod, M., A. Haderer, and M. Isenbeck-Schröter, *Oberflächeneigenschaften eisenhydroxidreicher Bodenmaterialien*, in: *Möglichkeiten und Grenzen der Reinigung kontaminierter Grundwässer.-Resümee und Beiträge des 12*.

DECHMA-Fachgespräch Umweltschutz, 8.-10.10.96, Leipzig, G. Kreysa and J. Wiesner, Editors. 1997.

64. Parks, G.A. and P.J. DeBruyn, *The zero point charge of oxides*. J. Phys. Chem., 1962. **66**: p. 967-973.
65. Waychunas, G.A., et al., *Surface chemistry of ferrihydrite: Part1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1993. **57**: p. 2251-2269.
66. Sahu, S.J., et al. *Water chemistry and sediment-water interaction responsible for mobilization of arsenic in groundwater in Bengal delta plain*. in: *Water-Rock Interaction 2001*. 2001. ed. R. Cidu. Villasimius, Italy: A. A. Balkema.
67. Mukherjee, M., et al. *The governing geochemical processes responsible for mobilisation of arsenic in sedimentary aquifer of Bengal Delta Plain*. in: *Groundwater 2000 - Proceedings of the international conference on groundwater research*. 2000. ed. P.L. Bjerk, P. Engesgaard, and T.D. Krom. Copenhagen, Denmark: A. A. Balkema.
68. Nicholson, R.V., et al., *Mechanism of arsenic release to groundwater, Bangladesh and West Bengal*. Applied Geochemistry, 2000. **15**: p. 403-413.
69. Bowell, R.J., *Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils*. Applied Geochemistry, 1994. **9**: p. 279-286.
70. Sun, X. and H.E. Doner, *An investigation of arsenate and arsenite bonding structures on goethite by FTIR*. Soil Science, 1996. **161**(12): p. 865-872.
71. Fendorf, S.E., et al., *Arsenate and Chromate Retention Mechanisms on Goethite. 1. Surface Structure*. Environmental Science & Technology, 1997. **31**(2): p. 315-320.
72. Driehaus, W., M. Jekel, and U. Hildebrandt, *Granular ferric hydroxide-a new adsorbent for the removal of arsenic from natural water*. J. Water SRT - Aqua, 1998. **47**(1): p. 30-35.
73. Stadler, S., et al. *Tracer tests with As(III) in the oxic and suboxic groundwater zones at the USGS Cape Cod site, Mass., USA*. in: *Water-Rock Interaction 2001*. 2001. ed. R. Cidu. Villasimius, Italy: A. A. Balkema.
74. Tretner, A., et al. *Influence of the geochemical conditions and the input species on the species distribution of As in groundwater*. in: *Water-Rock Interaction 2001*. 2001. ed. R. Cidu. Villassimius, Italy: A. A. Balkema.
75. Höhn, R., et al. *Tracer Test with Arsenic (V) in an iron reducing environment at the USGS Cape Cod Site (Mass., USA)*. in: *Water-Rock Interaction*. 2001. ed. R. Cidu. Villasimius, Italy: A. A. Balkema.
76. Isenbeck-Schröter, M., et al., *Tracer Tests with As(III) and As(V) at the Cape Cod Site*. Geochim. Cosmochim. Acta, 2002. **66**(15A): p. A356.
77. Arai, Y., E.J. Elzinga, and D.L. Sparks, *X-ray Absorption Spectroscopic Investigation of Arsenite and Arsenate Adsorption at the Aluminum Oxide-Water Interface*. Journal of Colloid and Interface Science, 2001. **235**: p. 80-88.

78. Brown, G.E., et al., *X-ray Absorption Spectroscopy and its Applications in Mineralogy and Geochemistry*, in: *Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology*, F.C. Hawthorne, Editor. 1988, Mineralogical Society of America. p. 431-512.
79. Kraft, S., et al., *High resolution x-ray absorption spectroscopy with absolute energy calibration for the determination of absorption edge energies*. Review of Scientific Instruments, 1996. **67**(3): p. 681-687.
80. Schwertmann, U. and R.M. Cornell, *Iron Oxides in the Laboratory. Preparation and Characterization*. 1991, Weinheim, New York, Basel, Cambridge: VCH. 137.
81. Isenbeck-Schröter, M., *Transportverhalten von Schwermetallkationen und Oxoanionen - Laborversuche in Säulen und ihre Modellierung*, in: *Berichte aus dem Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen*. 1995: Bremen. p. 182.
82. Haury, V., *Redox-induzierte Speziesverteilung von Arsen in Eisenreduktionsmilieu hervorgerufen durch Catechol*, PhD in Institut für Umwelt-Geochemie. 2001, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg: Heidelberg.
83. Huerta-Diaz, M.A. and J.W. Morse, *The pyritization of trace metals in anoxic marine sediments*. Geochim. Cosmochim. Acta, 1992. **56**: p. 2681-2702.
84. Keon, N.E., et al., *Validation of an Arsenic Sequential Extraction Method for Evaluation Mobility in Sediments*. Environmental Science & Technology, 2001. **35**(13): p. 2778-2784.
85. Kinzelbach, W., *Numerische Methoden zur Modellierung des Transports von Schadstoffen im Grundwasser*. 1987, München, Wien: Oldenbourg Verlag. 317.
86. Klotz, D., *Untersuchungen zur Dispersion in porösen Medien*. Zeitschrift DGG, 1973. **124**: p. 523-534.
87. Schröter, J., *Mikro- und Makrodispersivität poröser Grundwasserleiter*. Meyniana, 1984. **36**: p. 1-34.
88. Parkhurst, D.L., *User's guide to PHREEQC - a computer program for speciation, reaction path, advective transport, and inverse geochemical calculations*. U.S. Geological Survey, Water Resources Investigations Report, 1995. **95**(4227).
89. Dzombak, D.A. and F.M.M. Morel, *Surface complexation modeling - hydrous ferric oxide*. 1990, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley & Sons. 393.
90. Huerta-Diaz, M.A. and J.W. Morse, *A quantitative method for determination of trace metal concentration in sedimentary pyrite*. Marine Chemistry, 1990. **29**: p. 119-144.
91. Li, X., et al., *Sequential extraction of soils for multielement analysis by ICP-AES*. Chemical Geology, 1995. **124**: p. 109-123.
92. Tessier, A., P.G.C. Campbell, and M. Bisson, *Sequential extraction procedure for speciation of particulate trace metals*. Analytical Chemistry, 1979. **51**: p. 844-851.

93. Dadea, C., et al. *Sequential extraction in stream sediments from the Loa basin (Northern Chile)*. in: *Water-Rock Interaction 2001*. 2001. ed. R. Cidu. Villasimius, Italy.

6 Anhang

Messergebnisse der Arsenspeziesbestimmungen der Batchversuche 2, 3, 4, 5, 6, 7 und 9:	<i>Seite 105</i>
Arsenspeziesmessungen des Langzeitbatchversuchs 10:	<i>Seite 108</i>
Arsenspeziesmessungen des Langzeitbatchversuchs 11 und der FeOOH-Säulenelution:	<i>Seite 109</i>
Berechnung der mittleren Reaktionsraten der Batch10- und 11-Versuche:	<i>Seite 110</i>
Arsenspeziesmessung der Waschlösungen (Probenvorbereitung XANES-Messungen):	<i>Seite 111</i>
Arsenspeziesmessungen im Säulenausfluss der Säulenversuche:	<i>Seite 112</i>
PHREEQC-Eingabefiles der Säulenmodellierung:	
• Quarzsandsäule:	<i>Seite 121</i>
• Eisensäule:	<i>Seite 123</i>
• Mangansäule:	<i>Seite 125</i>

Tab. 11: Arsenspeziesmessung der Batchversuche 2, 3, 4, 5, 6, 7 und 9

Batchversuchsname: Batch 2.1
 Feststoff, Masse: MnO₂, 0.05g
 Masse pro As-Spezies: 10µg
 Messmethode: HGAAS

	Probenname	Überstand t=48h		Eluat	
		As(III) [µg]	As(V) [µg]	As(III) [µg]	As(V) [µg]
MnO ₂ + As(V)	2.1a	0.50	8.8	0	1.8
MnO ₂ + As(III)	2.1b	2.1	5.1	0	4.7
MnO ₂ + As(V)/As(III)	2.1c	3.9	19	0	2.8

Batchversuchsname: Batch 2.2
 Feststoff, Masse: Al(OH)₃, 0.05g
 Masse pro As-Spezies: 10µg
 Messmethode: HGAAS

	Probenname	Überstand t=48h		Eluat	
		As(III) [µg]	As(V) [µg]	As(III) [µg]	As(V) [µg]
Al(OH) ₃ +As(V)	2.2a	0.09	9.3	0.09	1.5
Al(OH) ₃ +As(III)	2.2b	9.7	0.66	0.36	0.69
Al(OH) ₃ +As(V)/As(III)	2.2c	9.6	13	0.30	1.4

Batchversuchsname: Batch 3.1
 Feststoff, Masse: MnO₂, 1g
 Masse pro As-Spezies: 10µg
 Messmethode: HGAAS

	Probenname	Überstand t=24h		Überstand t=48h		Eluat	
		As(III) [µg]	As(V) [µg]	As(III) [µg]	As(V) [µg]	As(III) [µg]	As(V) [µg]
MnO ₂ +As(V)	3.1a	0.02	0.8	0.00	0.2	0.20	5.5
MnO ₂ +As(III)	3.1b	0.3	0.06	0.05	0.07	0.17	6.4
MnO ₂ +As(III)/As(V)	3.1c	0.1	1	0.01	0.6	0.26	13

Batchversuchsname: Batch 3.2
 Feststoff, Masse: Al(OH)₃, 1g
 Masse pro As-Spezies: 10µg
 Messmethode: HGAAS

	Probenname	Überstand t=24h		Überstand t=48h		Eluat	
		As(III) [µg]	As(V) [µg]	As(III) [µg]	As(V) [µg]	As(III) [µg]	As(V) [µg]
Al(OH) ₃ +As(V)	3.2a	0.03	0.26	0.03	0.14	0.25	6.2
Al(OH) ₃ +As(III)	3.2b	7.0	0	5.7	0	2.1	0.37
Al(OH) ₃ +As(III)/As(V)	3.2c	7.4	0	5.4	0	1.6	7.3

Batchversuchsname: Batch 4.1
 Feststoff, Masse: Al(OH)₃, 5g
 Masse pro As-Spezies: 20µg
 Messmethode: HGAAS

	Probenname	Überstand t=48h		Eluat	
		As(III) [µg]	As(V) [µg]	As(III) [µg]	As(V) [µg]
Al(OH) ₃ +As(V)	4.1a	0.05	0.15	0.75	18
Al(OH) ₄ +As(III)	4.1b	10	0	7.7	3.7
Al(OH) ₅ +As(III)/As(V)	4.1c	8.2	0	8.6	29

Batchversuchsname: Batch 5.1
 Feststoff, Masse: Al(OH)₃, 2.5g
 Masse pro As-Spezies: 25µg
 Messmethode: HGAAS

	Probenname	Überstand t=48h		Eluat	
		As(III) [µg]	As(V) [µg]	As(III) [µg]	As(V) [µg]
Al(OH) ₃ +As(V)	5.1a	0.03	0.26	0.48	23
Al(OH) ₃ +As(III)	5.1b	18	0	8.3	1.2
Al(OH) ₃ +H ₂ O	5.1c	0	0	0	0

Batchversuchsname: Batch 5.4
 Feststoff, Masse: MnO₂, 2.5g
 Masse pro As-Spezies: 25µg
 Messmethode: HGAAS

	Probenname	Überstand t=48h		Eluat	
		As(III) [µg]	As(V) [µg]	As(III) [µg]	As(V) [µg]
MnO ₂ + As(III)	5.4a	0.02	0.12	0.31	18
MnO ₂ + H ₂ O	5.4b	0	0.01	0.01	0.00

Batchversuchsname: Batch 5.5
 Feststoff, Masse: FeOOH, 0.5g
 Masse pro As-Spezies: 25µg
 Messmethode: HGAAS

	Probenname	Überstand t=48h		Eluat	
		As(III) [µg]	As(V) [µg]	As(III) [µg]	As(V) [µg]
FeOOH + As(III)	5.5a	0.00	0	24	0
FeOOH + H ₂ O	5.5b	0.02	0	0.00	0.41

Batchversuchsname: Batch 6.1
 Feststoff, Masse: FeOOH, 0.5g
 Masse pro As-Spezies: 25µg
 Messmethode: HGAAS

	Probenname	Überstand t=48h		Eluat	
		As(III) [µg]	As(V) [µg]	As(III) [µg]	As(V) [µg]
FeOOH + As(III)	Batch 6	0.00	0.04	18	2.0

Batchversuchsname: Batch 7.1
 Feststoff, Masse: FeOOH, 0.5g
 Masse pro As-Spezies: 20µg
 Messmethode: HGAAS

	Probenname	Überstand t=48h		Eluat	
		As(III) [µg]	As(V) [µg]	As(III) [µg]	As(V) [µg]
FeOOH+As(III), pH 4	7.14	0.00	0	3.1	0
FeOOH+As(III), pH 6	7.16	0.00	0	2.2	0
FeOOH+As(III), pH 8	7.18	0.01	0	2.3	0
FeOOH+As(III), pH 10	7.110	0.00	0	2.1	0.11

Batchversuchsname: Batch 7.2
 Feststoff, Masse: MnO₂, 0.5g
 Masse pro As-Spezies: 20µg
 Messmethode: HGAAS

	Probenname	Überstand t=48h		Eluat	
		As(III) [µg]	As(V) [µg]	As(III) [µg]	As(V) [µg]
MnO ₂ + As(III), pH 4	7.24	0.01	0	0.14	6.1
MnO ₂ + As(III), pH 6	7.26	0.03	0	0.14	6.9
MnO ₂ + As(III), pH 8	7.28	0.09	5.9	0.08	3.4
MnO ₂ + As(III), pH 10	7.210	0.18	14	0.02	0

Batchversuchsname: Batch 7.3
 Feststoff, Masse: Al(OH)₃, 0.5g
 Masse pro As-Spezies: 20µg
 Messmethode: HGAAS

	Probenname	Überstand t=48h		Eluat	
		As(III) [µg]	As(V) [µg]	As(III) [µg]	As(V) [µg]
Al(OH) ₃ +As(III), pH 4	7.34Ü	27	0	0.26	15
Al(OH) ₃ +As(III), pH 6	7.36Ü	26	0	1.1	14
Al(OH) ₃ +As(III), pH 8	7.38Ü	24	0.71	1.4	11
Al(OH) ₃ +As(III), pH 10	7.310Ü	24	5.2	1.1	9.3

Batchversuchsname: Batch 9 anox
 Feststoff, Masse: FeOOH, 100mg
 Masse pro As-Spezies: 500µg
 Messmethode: HGAAS

	Probenname	Überstand t=48h		Eluat	
		As(III) [µg]	As(V) [µg]	As(III) [µg]	As(V) [µg]
FeOOH+As(III)	9 anox	0.40	1.3	89	17

Batchversuchsname: Batch 9 ox
 Feststoff, Masse: FeOOH, 100mg
 Masse pro As-Spezies: 500µg
 Messmethode: HGAAS

	Probenname	Überstand t=48h		Eluat	
		As(III) [µg]	As(V) [µg]	As(III) [µg]	As(V) [µg]
FeOOH+As(III)	9 anox	0.02	2.5	78	20

Tab. 12: Arsenspeziesmessungen des Langzeit-Batchversuchs 10

Batchversuchsname: Batch 10.4
 Feststoff, Masse: FeOOH, 100mg
 Masse pro As-Spezies: 10µg
 Messmethode: HGAAS

	Probenname	Zeit [h]	Überstand		Eluat	
			As(III) [µg]	As(V) [µg]	As(III) [µg]	As(V) [µg]
FeOOH+As(III), pH4	10.4.1	48	0.00	0.00	1.4	0.27
FeOOH+As(III), pH4	10.4.2	96	0.00	0.00	1.0	0.64
FeOOH+As(III), pH4	10.4.3	144	0.00	0.00	0.83	0.69
FeOOH+As(III), pH4	10.4.4	192	0.00	0.00	0.77	0.63
FeOOH+As(III), pH4	10.4.5	240	0.00	0.00	0.76	0.60
FeOOH+As(III), pH4	10.4.6	288	0.00	0.00	0.80	0.79
FeOOH+As(III), pH4	10.4.7	336	0.00	0.00	0.72	0.84
FeOOH+As(III), pH4	10.4.8	384	0.00	0.00	0.57	0.93
FeOOH+As(III), pH4	10.4.9	432	0.00	0.00	0.52	1.1
FeOOH+As(III), pH4	10.4.10	480	0.00	0.00	0.50	0.98
FeOOH+As(III), pH4	10.4.11	528	0.00	0.00	0.44	1.0

Batchversuchsname: Batch 10.6
 Feststoff, Masse: FeOOH, 100mg
 Masse pro As-Spezies: 10µg
 Messmethode: HGAAS

	Probenname	Zeit [h]	Überstand		Eluat	
			As(III) [µg]	As(V) [µg]	As(III) [µg]	As(V) [µg]
FeOOH+As(III), pH6	10.4.1	48	0.00	0.00	1.6	0.12
FeOOH+As(III), pH6	10.4.2	96	0.00	0.00	1.2	0.36
FeOOH+As(III), pH6	10.4.3	144	0.00	0.00	1.1	0.35
FeOOH+As(III), pH6	10.4.4	192	0.00	0.00	1.0	0.37
FeOOH+As(III), pH6	10.4.5	240	0.00	0.00	1.0	0.43
FeOOH+As(III), pH6	10.4.6	288	0.00	0.00	1.0	0.42
FeOOH+As(III), pH6	10.4.7	336	0.00	0.00	1.1	0.41
FeOOH+As(III), pH6	10.4.8	384	0.00	0.00	0.90	0.62
FeOOH+As(III), pH6	10.4.9	432	0.00	0.00	0.84	0.61
FeOOH+As(III), pH6	10.4.10	480	0.00	0.00	0.74	0.61
FeOOH+As(III), pH6	10.4.11	528	0.00	0.00	0.63	0.63

Batchversuchsname: Batch 10.8
 Feststoff, Masse: FeOOH, 100mg
 Masse pro As-Spezies: 10µg
 Messmethode: HGAAS

	Probenname	Zeit [h]	Überstand		Eluat	
			As(III) [µg]	As(V) [µg]	As(III) [µg]	As(V) [µg]
FeOOH+As(III), pH8	10.4.1	48	0.00	0.00	1.5	0.21
FeOOH+As(III), pH8	10.4.2	96	0.00	0.00	1.2	0.37
FeOOH+As(III), pH8	10.4.3	144	0.00	0.00	1.1	0.34
FeOOH+As(III), pH8	10.4.4	192	0.00	0.00	1.0	0.35
FeOOH+As(III), pH8	10.4.5	240	0.00	0.00	1.0	0.44
FeOOH+As(III), pH8	10.4.6	288	0.00	0.00	1.0	0.39
FeOOH+As(III), pH8	10.4.7	336	0.00	0.00	1.0	0.47
FeOOH+As(III), pH8	10.4.8	384	0.00	0.00	0.90	0.62
FeOOH+As(III), pH8	10.4.9	432	0.00	0.00	0.78	0.74
FeOOH+As(III), pH8	10.4.10	480	0.00	0.00	0.76	0.62
FeOOH+As(III), pH8	10.4.11	528	0.00	0.00	0.57	0.81

Tab. 13: Arsenspeziesmessungen des Langzeit-Batchversuchs 11 und der FeOOH-Säuleneelution

Batchversuchsname: Batch 11.4
 Feststoff, Masse: FeOOH, 50mg
 Masse pro As-Spezies: 100µg
 Messmethode: HGAAS

	Probenname	Zeit [h]	Überstand		Eluat	
			As(III) [µg]	As(V) [µg]	As(III) [µg]	As(V) [µg]
FeOOH+As(III), pH4	11.4.1	48	0.99	1.4	37	1.2
FeOOH+As(III), pH4	11.4.2	168	0.06	0.40	26	5.4
FeOOH+As(III), pH4	11.4.3	288	0.07	0.44	21	3.0
FeOOH+As(III), pH4	11.4.4	408	0.01	1.0	15	8.4
FeOOH+As(III), pH4	11.4.5	528	0.02	0.71	15	7.7

Batchversuchsname: Batch 11.6
 Feststoff, Masse: FeOOH, 50mg
 Masse pro As-Spezies: 100µg
 Messmethode: HGAAS

	Probenname	Zeit [h]	Überstand		Eluat	
			As(III) [µg]	As(V) [µg]	As(III) [µg]	As(V) [µg]
FeOOH+As(III), pH4	11.6.1	48	1.1	0.92	39	0.87
FeOOH+As(III), pH4	11.6.2	168	0.06	0.43	22	6.3
FeOOH+As(III), pH4	11.6.3	288	0.07	0.64	19	4.2
FeOOH+As(III), pH4	11.6.4	408	0.01	1.1	17	10
FeOOH+As(III), pH4	11.6.5	528	0.01	0.90	14	7.6

Batchversuchsname: Batch 11.8
 Feststoff, Masse: FeOOH, 50mg
 Masse pro As-Spezies: 100µg
 Messmethode: HGAAS

	Probenname	Zeit [h]	Überstand		Eluat	
			As(III) [µg]	As(V) [µg]	As(III) [µg]	As(V) [µg]
FeOOH+As(III), pH4	11.8.1	48	1.2	1.1	39	3.1
FeOOH+As(III), pH4	11.8.2	168	0.03	0.65	24	7.1
FeOOH+As(III), pH4	11.8.3	288	0.03	0.29	16	5.1
FeOOH+As(III), pH4	11.8.4	408	0.00	0.33	13	11
FeOOH+As(III), pH4	11.8.5	528	0.00	0.20	12	9.0

Elution des Säulenmaterials der Eisensäule:

	Eluat	
	As(III) [µg]	As(V) [µg]
Säule 2ae	29	6.5
Säule 2be	21	6.9

Tab. 14: Berechnung der mittleren Reaktionsraten der Batch10- und 11-Versuche

Berechnung der mittleren Reaktionsraten des Batch 10- Versuchs (Langzeitversuch):

Zeit[h]	10.4	10.6	10.8
48	3.49	1.40	2.51
96	4.06	2.40	2.51
144	3.15	1.67	1.65
192	2.35	1.35	1.40
240	1.84	1.22	1.29
288	1.73	1.00	0.99
336	1.60	0.82	0.93
384	1.62	1.06	1.06
432	1.58	0.97	1.12
480	1.38	0.94	0.93
528	1.33	0.95	1.11
Durchschnitt:	2.19	1.25	1.41

Raten berechnet nach:

$$R = - \frac{\partial c (AsIII)}{\partial t} = \frac{\partial c (AsV)}{\partial t} \left[\frac{\mu g}{l \cdot h} \right]$$

Berechnung der mittleren Reaktionsraten des Batch 11- Versuchs (Langzeitversuch):

Zeit[h]	11.4	11.6	11.8
48	0.63	0.45	1.5
168	1.03	1.3	1.4
288	0.43	0.62	0.83
408	0.86	0.91	1.1
528	0.64	0.65	0.81
Durchschnitt:	0.72	0.79	1.13

Raten berechnet nach:

$$R = - \frac{\partial c (AsIII)}{\partial t} = \frac{\partial c (AsV)}{\partial t} \left[\frac{\mu g}{l \cdot h} \right]$$

Tab. 15: Arsenspeziesmessung der Waschlösungen (Probenvorbereitung XANES-Messungen)

Waschlösungen der XANES-Probenvorbereitung
 Feststoff, Masse: FeOOH, 100g
 Masse pro As-Spezies: 500µg
 Messmethode: HGAAS

	Waschlösungen		
	Probenname	As(III) [µg]	As(V) [µg]
FeOOH+As(III)	at1üa	0.45	0.11
FeOOH+As(III)	at1üb	0.45	0.05
FeOOH+As(III)	at1üc	0.56	0.17

Waschlösungen der XANES-Probenvorbereitung
 Feststoff, Masse: FeOOH, 100g
 Masse pro As-Spezies: 1mg
 Messmethode: HGAAS

	Waschlösungen		
	Probenname	As(III) [µg]	As(V) [µg]
FeOOH+As(III)	at2üa	2.2	0.61
FeOOH+As(III)	at2üb	2.3	0.56
FeOOH+As(III)	at2üc	2.2	0.48

Waschlösungen der XANES-Probenvorbereitung
 Feststoff, Masse: FeOOH, 100g
 Masse pro As-Spezies: 1mg
 Messmethode: HGAAS

	Waschlösungen		
	Probenname	As(III) [µg]	As(V) [µg]
FeOOH+As(V)	at3üa	0.01	0.98
FeOOH+As(V)	at3üb	0.01	0.55
FeOOH+As(V)	at3üc	0.01	0.26

Waschlösungen der XANES-Probenvorbereitung
 Feststoff, Masse: MnO₂, 100g
 Masse pro As-Spezies: 500µg
 Messmethode: HGAAS

	Waschlösungen		
	Probenname	As(III) [µg]	As(V) [µg]
MnO ₂ +As(III)	at4üa	0.96	280
MnO ₂ +As(III)	at4üb	0.24	27
MnO ₂ +As(III)	at4üc	0.10	9.0

Waschlösungen der XANES-Probenvorbereitung
 Feststoff, Masse: MnO₂, 100g
 Masse pro As-Spezies: 500µg
 Messmethode: HGAAS

	Waschlösungen		
	Probenname	As(III) [µg]	As(V) [µg]
MnO ₂ +As(V)	at6üa	0.61	160
MnO ₂ +As(V)	at6üb	0.21	27
MnO ₂ +As(V)	at6üc	0.12	13

Tab. 16: Arsenspeziesmessungen der Säulenversuche

Säulenversuche, Arsenmessungen im Säulenausfluss

Eisenäule				Quarzsandsäule			
Zeit [h]	PV	As(III) [$\mu\text{g/l}$]	As(V) [$\mu\text{g/l}$]	Zeit [h]	PV	As(III) [$\mu\text{g/l}$]	As(V) [$\mu\text{g/l}$]
17	0.6	0.71	0	17	0.6	0.09	0.22
22	0.7	0.09	0	22	0.7	3.9	0.71
27	0.9	0.08	0	27	0.9	269	0
32	1.0	0.11	0	32	1.1	915	0
37	1.2	0.09	0	37	1.2	1072	0
42	1.4	0.02	0	42	1.4	1054	0
47	1.5	0	0	47	1.6	1070	0
52	1.7	0	0	52	1.7	1111	0
57	1.9	0	0	57	1.9	1124	0
62	2.0	0.00	0	62	2.1	1173	0
67	2.2	0	0	67	2.3	1171	0
72	2.3	0	0	72	2.4	1032	0
77	2.5	0	0	77	2.6	1098	0
82	2.7	0	0	82	2.8	1113	0
87	2.8	0	0	87	2.9	1131	0
92	3.0	0	0.89	92	3.1	1110	0
97	3.2	0	0	97	3.3	1139	0
102	3.3	0.09	0	102	3.4	976	0
107	3.5	0.02	0	107	3.6	968	0
112	3.6	0	0	112	3.8	925	8.68
122	4.0	0	0	122	4.1	914	50.0
127	4.1	0	0.04	127	4.3	922	0.00
132	4.3	0	0.05	132	4.4	907	138
137	4.4	0.09	0.04	137	4.6	907	91
142	4.6	0.09	0.11	142	4.8	874	83
147	4.8	0.25	0	147	4.9	885	78
152	4.9	0.09	0	152	5.1	956	31
157	5.1	0.00	0	157	5.3	919	47
162	5.3	0.04	0.00	162	5.4	935	34
167	5.4	0.20	0	167	5.6	928	48
172	5.6	0.45	0	172	5.8	987	0.00
177	5.7	0.57	0	177	6.0	937	4.1
182	5.9	0.46	0	182	6.1	1002	0.00
187	6.1	0.53	0	187	6.3	968	17
192	6.2	0.45	0	192	6.5	1004	0
197	6.4	0.37	0	197	6.6	981	0
202	6.6	0.30	0	202	6.8	976	0
207	6.7	0.24	0	207	7.0	990	0
212	6.9	0.22	0.08	212	7.1	1023	0
217	7.0	0.25	0	217	7.3	994	0
222	7.2	0.06	0.05	222	7.5	978	0
227	7.4	0.17	0.06	227	7.6	968	0
232	7.5	0.20	0.07	232	7.8	982	0
237	7.7	9.33	0	237	8.0	1032	27
242	7.9	0.75	0	242	8.1	1028	10
247	8.0	0.91	0.17	247	8.3	997	34
252	8.2	1.2	1.9	252	8.5	1031	9.2
257	8.3	1.5	4.3	257	8.6	998	33
262	8.5	2.0	4.8	262	8.8	1007	53
267	8.7	2.9	4.6	267	9.0	1007	0.00
272	8.8	0.23	7.8	272	9.1	1024	12

Säulenversuche, Arsenmessungen im Säulenausfluss

Eisenäule				Quarzsandsäule			
Zeit [h]	PV	As(III) [$\mu\text{g/l}$]	As(V) [$\mu\text{g/l}$]	Zeit [h]	PV	As(III) [$\mu\text{g/l}$]	As(V) [$\mu\text{g/l}$]
277	9.0	5.0	3.5	277	9.3	1036	0
282	9.2	5.9	3.3	282	9.5	1042	0
287	9.3	6.8	3.0	287	9.7	1020	0
292	9.5	7.6	2.2	292	9.8	1058	0
297	9.6	7.4	2.9	297	10.0	1036	0
302	9.8	12	0	302	10.2	1056	0
307	10.0	19	0	307	10.3	1108	0
312	10.1	22	0	312	10.5	1087	0
317	10.3	30	0	317	10.7	1056	0
322	10.5	41	0	322	10.8	1052	0
327	10.6	51	0	327	11.0	1078	0
332	10.8	72	0	332	11.2	1053	0
337	10.9	78	0	337	11.3	1075	0
342	11.1	86	0	342	11.5	1037	0
347	11.3	103	0	347	11.7	1091	0
352	11.4	122	0	352	11.8	1074	0
357	11.6	182	0	357	12.0	994	0
362	11.8	214	0	362	12.2	998	0
367	11.9	210	0	367	12.3	1003	0
372	12.1	211	0	372	12.5	987	0
377	12.2	236	0	377	12.7	980	32
382	12.4	214	0	382	12.8	980	0
387	12.6	219	0	387	13.0	992	21
392	12.7	215	0	392	13.2	1009	0
397	12.9	205	0	397	13.4	999	0
402	13.1	198	0	402	13.5	1034	0
407	13.2	195	0	407	13.7	1005	0
412	13.4	223	0	412	13.9	1008	0
417	13.5	216	0	417	14.0	1021	0
422	13.7	236	0	422	14.2	1000	0
427	13.9	230	0	427	14.4	968	0
432	14.0	282	0	432	14.5	996	0
437	14.2	315	0	437	14.7	730	0
442	14.4	368	0	442	14.9	186	0
447	14.5	318	0	447	15.0	34	14
452	14.7	310	0	452	15.2	55	0
457	14.8	264	0	457	15.4	22	0
462	15.0	271	0	462	15.5	16	0
467	15.2	221	0	467	15.7	13	0
472	15.3	216	0	472	15.9	11	0
477	15.5	185	0	477	16.0	11	0
482	15.7	209	0	482	16.2	9.6	0
487	15.8	182	0	487	16.4	8.4	0
492	16.0	165	0	492	16.5	7.5	0
497	16.1	220	0	497	16.7	7.0	0
502	16.3	147	0	502	16.9	6.3	0
507	16.5	150	0	507	17.1	6.5	0
512	16.6	139	0	512	17.2	5.8	0
517	16.8	117	14	517	17.4	5.2	0
522	17.0	140	0	522	17.6	6.4	0
527	17.1	134	0	527	17.7	4.5	0.22

Säulenversuche, Arsenmessungen im Säulenausfluss

Eisenäule				Quarzsandsäule			
Zeit [h]	PV	As(III) [µg/l]	As(V) [µg/l]	Zeit [h]	PV	As(III) [µg/l]	As(V) [µg/l]
532	17.3	134	0	532	17.9	4.2	0.13
537	17.4	134	0	537	18.1	4.2	0.01
542	17.6	102	0	542	18.2	4.0	0.06
547	17.8	110	0	547	18.4	3.6	0.31
552	17.9	119	0	552	18.6	3.4	0.48
557	18.1	127	0	557	18.7	3.6	0
562	18.3	145	0	562	18.9	3.1	0
567	18.4	92	11	567	19.1	2.8	0
572	18.6	111	0	572	19.2	2.6	0
577	18.7	136	0	577	19.4	2.6	0
582	18.9	125	0	582	19.6	2.2	0.01
587	19.1	119	0	587	19.7	1.9	0.22
592	19.2	123	0	592	19.9	1.8	0.36
597	19.4	122	0	597	20.1	1.7	0.76
602	19.6	123	0	602	20.2	1.6	0.19
607	19.7	114	0	607	20.4	1.5	0.04
612	19.9	110	0	612	20.6	1.4	0
617	20.0	110	0	617	20.8	1.2	0.15
622	20.2	111	1.7	622	20.9	1.3	0.29
627	20.4	113	12	627	21.1	1.1	0.37
632	20.5	110	0	632	21.3	1.1	0.03
637	20.7	108	0.00	637	21.4	1.1	0
642	20.9	105	0.51	642	21.6	1.0	0.05
647	21.0	101	0.72	647	21.8	0.93	0.17
652	21.2	111	0	652	21.9	0.89	0
657	21.3	107	5.9	657	22.1	1.0	0
662	21.5	109	5.9	662	22.3	0.92	0
667	21.7	110	0	667	22.4	0.88	0
672	21.8	108	0	672	22.6	0.99	0
677	22.0	105	18	677	22.8	1.0	0
682	22.2	105	0	682	22.9	1.0	0
687	22.3	110	0	687	23.1	0.86	0
692	22.5	106	19	692	23.3	0.91	0
697	22.6	103	0	697	23.4	0.89	0
702	22.8	102	9.5	702	23.6	0.92	0
707	23.0	91	41	707	23.8	1.1	0
712	23.1	95	11	712	23.9	1.0	0
717	23.3	92	12	717	24.1	1.0	0
722	23.4	92	17	722	24.3	0.96	0
727	23.6	93	0.82	727	24.5	1.0	0
732	23.8	90	0	732	24.6	0.88	0
737	23.9	87	3.4	737	24.8	0.93	0
742	24.1	88	0	742	25.0	0.92	0
747	24.3	84	4.9	747	25.1	0.87	0
752	24.4	89	0	752	25.3	0.97	0
757	24.6	83	1.9	757	25.5	0.77	0
762	24.7	85	2.2	762	25.6	0.75	0
767	24.9	82	3.2	767	25.8	0.73	0
772	25.1	85	3.0	772	26.0	0.89	0
777	25.2	83	5.4	777	26.1	0.73	0
782	25.4	82	4.5	782	26.3	0.80	0

Säulenversuche, Arsenmessungen im Säulenausfluss

Eisenäule			
Zeit [h]	PV	As(III) [µg/l]	As(V) [µg/l]
787	25.6	82	3.9
792	25.7	81	4.3
797	25.9	85	0
802	26.0	82	4.4
807	26.2	79	5.2
812	26.4	79	4.3
817	26.5	78	3.1
822	26.7	78	2.6
827	26.9	77	0
832	27.0	78	1.7
837	27.2	75	3.8
842	27.3	75	3.4
847	27.5	76	3.9
852	27.7	68	4.0
857	27.8	66	4.8
862	28.0	68	3.5
867	28.2	66	3.5
872	28.3	69	3.5
877	28.5	67	4.7
882	28.6	68	1.8
887	28.8	64	3.9
892	29.0	62	4.8
897	29.1	66	3.2
902	29.3	63	0.61
907	29.5	62	2.6
912	29.6	59	0
917	29.8	60	0
922	29.9	58	0
927	30.1	58	0.61
932	30.3	67	0
937	30.4	62	0
942	30.6	62	0
947	30.8	63	0
952	30.9	65	0
957	31.1	67	0
962	31.2	67	0
967	31.4	70	0
972	31.6	79	0
977	31.7	77	0
982	31.9	76	0
987	32.1	72	0
992	32.2	66	0
1007	32.7	74	0
1012	32.9	68	0
1017	33.0	65	0
1022	33.2	64	0
1027	33.4	62	2.3
1032	33.5	56	0.61
1037	33.7	57	3.1
1042	33.8	55	4.1
1047	34.0	55	2.3

Quarzsandsäule			
Zeit [h]	PV	As(III) [µg/l]	As(V) [µg/l]
787	26.5	0.75	0
792	26.6	0.74	0
797	26.8	0.72	0
802	27.0	0.74	0
807	27.1	0.69	0
812	27.3	0.74	0
817	27.5	0.77	0
822	27.6	0.79	0
827	27.8	0.72	0
832	28.0	0.77	0
837	28.2	0.69	0
842	28.3	0.69	0
847	28.5	0.65	0
852	28.7	0.61	0
857	28.8	0.56	0
862	29.0	0.51	0
867	29.2	0.48	0
872	29.3	0.62	0
877	29.5	0.55	0
882	29.7	0.48	0
887	29.8	0.56	0
892	30.0	-0.14	0.51
897	30.2	0.57	0
902	30.3	0.35	0.02
907	30.5	0.52	0
912	30.7	0.35	0
917	30.8	0.31	0
922	31.0	0.36	0.05
927	31.2	0.33	0.02
932	31.3	0.34	0.05
937	31.5	0.33	0
942	31.7	0.35	0
947	31.9	0.36	0
952	32.0	0.32	0
957	32.2	0.39	0
962	32.4	0.36	0
967	32.5	0.40	0
972	32.7	0.37	0.06
977	32.9	0.40	0.03
982	33.0	0.31	0
987	33.2	0.29	0.02
992	33.4	0.36	0
1007	33.9	0.31	0
1012	34.0	0.29	0.01
1017	34.2	0.24	0.07
1022	34.4	0.27	0.08
1027	34.5	0.47	0
1147	38.6	0.26	0

Säulenversuche, Arsenmessungen im Säulenausfluss

Eisenäule			
Zeit [h]	PV	As(III) [µg/l]	As(V) [µg/l]
1052	34.2	56	2.3
1057	34.3	57	1.2
1062	34.5	54	3.7
1067	34.7	53	2.3
1072	34.8	60	3.4
1077	35.0	56	2.6
1082	35.1	55	1.0
1087	35.3	55	0
1092	35.5	51	4.4
1097	35.6	57	0.31
1102	35.8	58	1.8
1107	36.0	58	1.3
1112	36.1	55	1.8
1117	36.3	58	0
1122	36.4	60	0.20
1127	36.6	58	2.3
1132	36.8	60	0
1137	36.9	61	0.20
1142	37.1	61	2.4
1147	37.3	64	8.1
1152	37.4	64	3.0
1157	37.6	67	0
1162	37.7	66	1.4
1167	37.9	69	0
1172	38.1	68	2.3
1177	38.2	71	0
1182	38.4	70	0
1187	38.6	65	3.9
1192	38.7	69	0
1197	38.9	73	0
1202	39.0	74	0
1207	39.2	70	0
1212	39.4	67	0
1217	39.5	64	0
1222	39.7	66	0
1227	39.9	65	0
1232	40.0	66	0
1237	40.2	65	0
1242	40.3	71	0
1247	40.5	67	0
1252	40.7	68	0
1257	40.8	64	0
1262	41.0	65	0
1267	41.1	63	0
1272	41.3	52	4.1
1277	41.5	60	0
1282	41.6	58	0
1287	41.8	56	0
1292	42.0	58	0
1297	42.1	58	0
1302	42.3	56	0

Mangansäule			
Zeit [h]	PV	As(III) [µg/l]	As(V) [µg/l]
17	0.6	0.35	0.36
22	0.8	0.09	0
27	1.0	0.03	0
32	1.2	0.02	0
37	1.3	0	0
42	1.5	0.08	0
47	1.7	0.02	0
52	1.9	0.05	0
57	2.1	11	8
62	2.2	13	195
67	2.4	22	572
72	2.6	17	538
77	2.8	19	748
82	3.0	16	800
87	3.1	16	806
92	3.3	14	840
97	3.5	17	994
102	3.7	17	1014
107	3.9	16	960
112	4.0	20	977
122	4.4	9	949
127	4.6	19	993
132	4.8	16	1058
137	4.9	18	1006
142	5.1	17	995
147	5.3	17	1019
152	5.5	18	1065
157	5.7	16	1075
162	5.8	14	1046
167	6.0	15	1020
172	6.2	12	996
177	6.4	13	976
182	6.6	13	926
187	6.7	13	855
192	6.9	12	819
197	7.1	8	867
202	7.3	9	969
207	7.5	16	872
212	7.7	16	898
217	7.8	19	858
222	8.0	15	890
227	8.2	18	862
232	8.4	14	839
242	8.7	26	1041
247	8.9	26	1059
252	9.1	24	1073
257	9.3	23	1035
262	9.5	30	1036
267	9.6	23	1157
272	9.8	25	1109
277	10.0	21	1113

Säulenversuche, Arsenmessungen im Säulenausfluss

Eisenäule			
Zeit [h]	PV	As(III) [$\mu\text{g/l}$]	As(V) [$\mu\text{g/l}$]
1307	42.4	53	0
1312	42.6	52	0
1317	42.8	52	0
1322	42.9	51	0
1327	43.1	44	0
1332	43.3	44	0
1337	43.4	44	0
1352	43.9	44	0
1357	44.1	43	0
1362	44.2	42	0
1367	44.4	44	0
1372	44.6	44	0
1377	44.7	45	0
1382	44.9	49	0
1387	45.0	48	0
1392	45.2	49	0
1397	45.4	53	0
1402	45.5	51	0
1407	45.7	51	0
1412	45.9	49	0
1417	46.0	48	0
1422	46.2	47	0
1427	46.3	45	0
1432	46.5	45	0
1437	46.7	46	0
1442	46.8	45	0
1447	47.0	73	0
1452	47.2	44	0
1457	47.3	44	0
1462	47.5	44	0
1467	47.6	41	0
1472	47.8	44	0
1477	48.0	41	0
1482	48.1	39	0
1487	48.3	36	0
1492	48.5	34	0
1497	48.6	35	0
1502	48.8	38	0
1507	48.9	40	0
1512	49.1	41	0
1517	49.3	37	1.1
1522	49.4	37	1.9
1527	49.6	37	4.0
1532	49.8	36	2.8
1537	49.9	37	1.0
1542	50.1	40	2.0
1547	50.2	41	1.2
1552	50.4	40	3.9
1557	50.6	42	0.82
1562	50.7	40	2.2
1567	50.9	44	1.3

Mangansäule			
Zeit [h]	PV	As(III) [$\mu\text{g/l}$]	As(V) [$\mu\text{g/l}$]
282	10.2	24	1078
287	10.4	19	1204
292	10.5	18	1171
297	10.7	20	1138
302	10.9	17	1105
307	11.1	27	1118
317	11.4	19	1017
322	11.6	18	1043
327	11.8	20	951
332	12.0	22	953
337	12.2	24	944
342	12.3	27	995
347	12.5	29	1003
352	12.7	33	1008
357	12.9	39	994
362	13.1	43	817
367	13.2	39	962
372	13.4	46	796
377	13.6	44	756
382	13.8	45	742
387	14.0	47	782
392	14.1	48	834
397	14.3	49	762
407	14.7	47	622
412	14.9	57	649
417	15.0	69	749
422	15.2	80	731
427	15.4	73	804
432	15.6	73	878
437	15.8	73	976
442	16.0	65	649
447	16.1	47	426
452	16.3	51	218
457	16.5	52	123
462	16.7	48	73
467	16.9	38	65
472	17.0	31	50
477	17.2	29	31
482	17.4	25	19
487	17.6	19	23
492	17.8	18	7.6
497	17.9	16	5.9
502	18.1	14	1.1
507	18.3	12	0.92
512	18.5	11	0.86
517	18.7	7.2	0.92
522	18.8	4.9	0.44
527	19.0	2.8	0
532	19.2	1.6	0
537	19.4	0.40	0
542	19.6	3.7	0

Säulenversuche, Arsenmessungen im Säulenausfluss

Eisenäule			
Zeit [h]	PV	As(III) [µg/l]	As(V) [µg/l]
1572	51.1	42	4.7
1577	51.2	42	2.2
1582	51.4	43	1.5
1587	51.5	42	1.2
1592	51.7	43	2.6
1597	51.9	48	0.41
1602	52.0	41	5.0
1607	52.2	41	5.3
1612	52.4	45	0
1617	52.5	43	1.7
1622	52.7	41	4.4
1627	52.8	43	1.9
1632	53.0	43	0.82
1637	53.2	42	2.9
1642	53.3	44	4.6
1647	53.5	44	2.3
1652	53.7	45	1.1
1657	53.8	42	3.3
1662	54.0	44	4.9
1667	54.1	45	3.7
1672	54.3	46	1.4
1677	54.5	47	2.2
1682	54.6	42	4.7
1687	54.8	47	3.2
1692	55.0	40	3.8
1697	55.1	47	0
1702	55.3	44	2.8
1707	55.4	45	2.7
1712	55.6	43	3.8
1717	55.8	42	2.2
1722	55.9	41	3.2
1727	56.1	42	0.61
1732	56.3	44	0
1737	56.4	51	0
1742	56.6	42	1.7
1747	56.7	38	5.7
1752	56.9	42	4.0
1757	57.1	44	15
1762	57.2	51	0.41
1767	57.4	49	1.8
1772	57.6	51	4.6
1777	57.7	49	5.7
1782	57.9	48	0.41
1787	58.0	51	2.2
1792	58.2	48	4.5
1797	58.4	46	0.20
1802	58.5	44	1.6
1807	58.7	45	2.8
1812	58.9	46	4.7
1817	59.0	45	0.41
1822	59.2	42	0.61

Mangansäule			
Zeit [h]	PV	As(III) [µg/l]	As(V) [µg/l]
547	19.7	3.5	0
552	19.9	3.3	0
557	20.1	3.2	0
562	20.3	2.9	0
567	20.5	2.9	0
572	20.6	2.4	0
577	20.8	0	0.34
582	21.0	0.27	0.03
587	21.2	0.22	0
592	21.4	0.16	0.02
597	21.5	0.32	0
602	21.7	0.27	0.02
607	21.9	0.23	0.09
612	22.1	0.19	0.16
617	22.3	0.27	0
622	22.4	0.15	0.01
627	22.6	0.14	0.03
632	22.8	0.20	0.06
637	23.0	0.15	0.05
642	23.2	0.17	0
647	23.3	0.17	0.10
652	23.5	0.01	1.78
657	23.7	0.22	2.19
662	23.9	0.06	10
667	24.1	0.22	1.0
672	24.3	0.20	0.30
677	24.4	0.14	4.2
682	24.6	0.18	0.21
687	24.8	0.14	3.9
692	25.0	0.29	0
697	25.2	0.26	0.00
702	25.3	0.24	0.71
707	25.5	0.07	11
712	25.7	0.21	0.41
717	25.9	0.14	1.2
722	26.1	0.09	0.67
727	26.2	0.12	2.0
732	26.4	0.15	0.13
737	26.6	0.19	0.10
742	26.8	0.16	0.01
747	27.0	0.20	1.2
752	27.1	0.17	0.12
757	27.3	0.14	0.19
762	27.5	0.14	0.18
767	27.7	0.19	0.05
772	27.9	0.13	0
777	28.0	0.16	0.23
782	28.2	0.15	0.23
787	28.4	0.12	0.22
792	28.6	0.22	0.10
797	28.8	0.18	0.20

Säulenversuche, Arsenmessungen im Säulenausfluss

Eisenäule			
Zeit [h]	PV	As(III) [$\mu\text{g/l}$]	As(V) [$\mu\text{g/l}$]
1827	59.3	40	3.4
1832	59.5	42	5.3
1837	59.7	40	0
1842	59.8	34	3.8
1847	60.0	37	0
1852	60.1	36	0
1857	60.3	38	0
1862	60.5	37	0
1867	60.6	38	0
1872	60.8	38	0
1877	61.0	38	0
1882	61.1	38	0
1887	61.3	36	0
1892	61.4	34	2.2
1897	61.6	35	1.0
1902	61.8	34	1.0
1907	61.9	34	0.82
1912	62.1	36	1.2
1917	62.3	35	1.5
1922	62.4	37	0.20
1927	62.6	38	0.10
1932	62.7	34	0.82
1937	62.9	36	0
1942	63.1	38	0.82
1947	63.2	37	0.51
1952	63.4	38	0
1957	63.6	35	0.61
1962	63.7	34	2.1
1967	63.9	35	1.5
1972	64.0	35	0.82
1977	64.2	33	0.31
1982	64.4	35	0
1987	64.5	34	0.00
1992	64.7	35	1.3
1997	64.9	35	0
2002	65.0	35	0
2007	65.2	35	0
2012	65.3	36	0
2017	65.5	35	0
2022	65.7	34	1.2
2027	65.8	35	0
2032	66.0	32	2.0
2037	66.2	35	0
2042	66.3	33	0
2047	66.5	34	0
2052	66.6	32	1.2
2057	66.8	32	3.2
2062	67.0	31	1.3
2067	67.1	32	0.71
2072	67.3	32	0
2077	67.5	32	0

Mangansäule			
Zeit [h]	PV	As(III) [$\mu\text{g/l}$]	As(V) [$\mu\text{g/l}$]
802	28.9	0.15	0.27
807	29.1	0.10	0.37
812	29.3	0.16	0.17
817	29.5	0.23	0
822	29.7	0.13	0.15
827	29.8	0.16	0.24
832	30.0	0.22	0.14
837	30.2	0.17	0.07
842	30.4	0.18	0
847	30.6	0.10	0
852	30.7	0.12	0.06
857	30.9	0.03	0.02
862	31.1	0.05	0
867	31.3	0.10	0.07
872	31.5	0.11	0.20
877	31.6	0.09	0.07
882	31.8	0.08	0.01
887	32.0	0.12	0.03
892	32.2	0.81	0
897	32.4	0.18	0
902	32.6	0.15	0
907	32.7	0.12	0.16
912	32.9	0.14	0
917	33.1	0.20	0.02
922	33.3	0.15	0
927	33.5	0.13	0.05
932	33.6	0.16	0
937	33.8	0.17	0
942	34.0	0.16	0
947	34.2	0.22	0
952	34.4	0.19	0.07
957	34.5	0.09	0.01
962	34.7	0.13	0
967	34.9	0.08	0.20
972	35.1	0.17	0.73
977	35.3	0.21	0
982	35.4	0.15	0.05
987	35.6	0.13	0
992	35.8	0.15	0.04
1007	36.3	0.10	0.04
1012	36.5	0.14	0
1017	36.7	0	0.06
1022	36.9	0.14	0.07
1027	37.1	0.16	0
1147	41.4	0.04	0.00

Säulenversuche, Arsenmessungen im Säulenausfluss

Eisenäule			
Zeit [h]	PV	As(III) [$\mu\text{g/l}$]	As(V) [$\mu\text{g/l}$]
2082	67.6	34	0
2087	67.8	34	0
2092	67.9	33	0
2097	68.1	33	0
2102	68.3	35	0
2107	68.4	34	0
2112	68.6	33	0.92
2117	68.8	34	0.41
2122	68.9	33	0.92
2127	69.1	32	0.00
2132	69.2	33	2.4
2137	69.4	32	0
2142	69.6	33	0
2147	69.7	34	0
2152	69.9	33	1.7
2157	70.1	34	0.71
2162	70.2	33	1.8
2167	70.4	31	4.3
2172	70.5	32	2.3
2177	70.7	33	1.8
2182	70.9	33	0.31
2187	71.0	34	0.82
2192	71.2	33	2.0
2197	71.4	33	0
2202	71.5	33	1.1
2207	71.7	35	0.82
2212	71.8	33	1.9
2217	72.0	35	0

Im Folgenden sind die PHREEQC-Eingabefiles der Säulenversuche aufgeführt. In der ersten Zeile („TITLE“) steht eine Beschreibung und der Name der entsprechenden Säule. Rote Einträge mit einem „#“ versehen sind Bemerkungen zu den eingegebenen Werten.

Tab. 17: PHREEQC-Eingabefile der Modellierung der Quarzsandsäule

```
TITLE  Quarz-Säule(1), As(III)-Transport mit Austrag

SOLUTION 0  Tracerlösung H3AsO3
temp      25
pH        7 charge
pe        4
redox     pe
units     mol/kgw
density   1
As(3)     13e-006 mol/kgw
-water    1 # kg

SOLUTION 1-14  Initial solution for column
units     mol/kgw
temp      25.0
pH        7.0      charge
pe        4

EQUILIBRIUM_PHASES 1-14
Quartz    0.0 50.02
#errechnet aus: 7.04mol/0.147441 (PV)

TRANSPORT
-cells      14
-length     0.02
-shifts     191.8
#errechnet aus: 13.7 (PV)*14 (Zellen)
-flow_direction forward
-boundary_conditions flux flux
-diffc      0.3e-9
-dispersivity 0.001
-correct_disp true
-punch      14
-punch_frequency 7
-print      14
-print_frequency 7

USER_GRAPH
-headings PV As(3) As(5)
-chart_title "Säule1"
-axis_titles "PORE VOLUME" "MICROMOLES PER KILOGRAM WATER"
-axis_scale x_axis 0 100 10 5
-axis_scale y_axis 0 15 2 1
-initial_solutions false
-plot_concentration_vs time
-start
10 GRAPH_X (STEP_NO + 0.5) / 14
```

```

20 GRAPH_Y TOT("As(3)")*1000000, TOT("As(5)")*1000000
-end

PRINT
  -user_graph true

END

#Beginn Austrag

SOLUTION 0 Tracerlösung H2O
  units      mol/kgw
  temp       25.0
  pH         7.0      charge
  pe         4

TRANSPORT
  -cells      14
  -length     0.02
  -shifts     348.6
  -flow_direction forward
  -boundary_conditions flux flux
  -diffc      0.0e-9
  -dispersivity 0.0008
  -correct_disp true
  -punch      14
  -punch_frequency 7
  -print      14
  -print_frequency 7

USER_GRAPH

  -headings PV As(3) As(5)
  -chart_title "Säule1"
  -axis_titles "PORE VOLUME" "MICROMOLES PER KILOGRAM WATER"
  -axis_scale x_axis 0 100 10 5
  -axis_scale y_axis 0 15 2 1
  -initial_solutions false
  -plot_concentration_vs time
  -start
  10 GRAPH_X 13.7+(STEP_NO + 0.5) / 14
  20 GRAPH_Y TOT("As(3)")*1000000, TOT("As(5)")*1000000
  -end

PRINT
  -user_graph true

END

```

Tab. 18: PHREEQC-Eingabefile der Modellierung der Eisensäule

```
TITLE FeOOH-Säule(2), As(III)-Transport mit Austrag

SOLUTION 0 Tracerlösung H3AsO3
  temp      25
  pH        7 charge
  pe        4
  redox     pe
  units     mol/kgw
  density   1
  As(3)     13e-006 mol/kgw
  -water    1 # kg

SOLUTION 1-14 Initial solution for column
  units     mol/kgw
  temp      25.0
  pH        7.0 charge
  pe        4

EQUILIBRIUM_PHASES 1-14
  Goethite  0.0 16.602e-3
              #errechnet aus: 2.42e-3 mol/145.768e-3 l
(PV)*1000ml
  Quartz    0.0 49.19
              #errechnet aus: 7.16mol/...(s.o.)

SURFACE_SPECIES
Hfo_sOH + H3AsO3 = Hfo_sH2AsO3 + H2O
  log_k     7.2
Hfo_wOH + H3AsO3 = Hfo_wH2AsO3 + H2O
  log_k     5.41

SURFACE 1-15
  Hfo_sOH  0.000171  80  0.737
              #errechnet aus: 0.2mol sites pro 1mol FeOOH->
              #0.000484mol,
              #umrechnen auf kgw: 0.2mol*16.602e-3 = 3.3204e-3
              #errechnet aus: 0.215g/145.768e-3 l
(PV)=1.4749g
  Hfo_wOH  0.000003  80  0.737

TRANSPORT
  -cells      14
  -length     0.02
  -shifts     184.8
              #errechnet aus: 13.2 (PV)*14(Zellen)
  -flow_direction forward
  -boundary_conditions flux flux
  -diffc      0.3e-9
  -dispersivity 0.001
  -correct_disp true
  -punch      14
  -punch_frequency 14
  -print      14
  -print_frequency 14

USER_GRAPH
```

```

-headings PV As(3) As(5) Fe(2)
-chart_title "Säule2"
-axis_titles "PORE VOLUME" "MICROMOLES PER KILOGRAM WATER"
-axis_scale x_axis 0 100 10 5
-axis_scale y_axis 0 15 2 1
-initial_solutions false
-plot_concentration_vs time
-start
10 GRAPH_X (STEP_NO + 0.5) / 14
20 GRAPH_Y TOT("As(3)")*1000000, TOT("As(5)")*1000000,
TOT("Fe(2)")*1000000
-end

PRINT
-user_graph true
END

#Beginn Austrag

SOLUTION 0 Tracerlösung H2O
units mol/kgw
temp 25.0
pH 7.0 charge
pe 4

TRANSPORT
-cells 14
-length 0.02
-shifts 1000
-flow_direction forward
-boundary_conditions flux flux
-diffc 0.0e-9
-dispersivity 0.0008
-correct_disp true
-punch 14
-punch_frequency 14
-print 14
-print_frequency 14

USER_GRAPH
-headings PV As(3) As(5) Fe(2)
-chart_title "Säule2"
-axis_titles "PORE VOLUME" "MICROMOLES PER KILOGRAM WATER"
-axis_scale x_axis 0 100 10 5
-axis_scale y_axis 0 15 2 1
-initial_solutions false
-plot_concentration_vs time
-start
10 GRAPH_X 13.2+(STEP_NO + 0.5) / 14
20 GRAPH_Y TOT("As(3)")*1000000, TOT("As(5)")*1000000,
TOT("Fe(2)")*1000000
-end

PRINT
-user_graph true
END

```

Tab. 19: PHREEQC-Eingabefile der Modellierung der Mangansäule

TITLE MnO₂-Säule(3), As(III)-Transport mit Austrag

SOLUTION 0 Tracerlösung H₃AsO₃

temp 25
pH 7 charge
pe 4
redox pe
units mol/kgw
density 1
As(3) 13e-006 mol/kgw
-water 1 # kg

SOLUTION 1-15 Initial solution for column

units mol/kgw
temp 25.0
pH 7.0 charge
pe 4

EQUILIBRIUM_PHASES 1-15

Birnessite 0.0 19.247e-3
#errechnet aus: 2.525e-3 mol/131.1912e-3 (=Porenvolumen)*1000ml
#(->Bezugssystem "1kgw"!) =19.247e-3mol.
Quartz 0.0 55.72
#errechnet aus: 7.31mol/...(s.o.)

SURFACE_MASTER_SPECIES

Mno_w Mno_wOH

SURFACE_SPECIES

Mno_wOH = Mno_wOH
log_k 0.0

Mno_wOH = Mno_wO⁻ + H⁺
log_k -8.93

Mno_wOH + H⁺ = Mno_wOH₂⁺
log_k 7.29

Mno_wOH + H₃AsO₄ = Mno_wHAsO₄⁻ + H₂O + H⁺
log_k 1.3

Mno_wOH + H₃AsO₄ = Mno_wOHAsO₄⁻³ + 3H⁺
log_k -9.9

SURFACE 1-15

Mno_wOH 0.00012 50 1.673
#korrigierte Werte, sites vorher: 0.000484,
#errechnet aus: 0.2mol sites pro 1mol FeOOH-> 0.000484mol
#errechnet aus: 0.2195g
MnO₂/131.1912*1000=1.673g

TRANSPORT

-cells 15
-length 0.02
-shifts 222

#errechnet aus: 14.6 (PV nach 402h)*15

(Zellen)

-flow_direction forward
-boundary_conditions flux flux
-diffc 0.3e-9
-dispersivity 0.0008
-correct_disp true
-punch 15
-punch_frequency 5
-print 15
-print_frequency 5

USER_GRAPH

-headings PV As(3) As(5) Mn(2)
-chart_title "Säule3"
-axis_titles "PORE VOLUME" "MICROMOLES PER KILOGRAM WATER"
-axis_scale x_axis 0 100 10 5
-axis_scale y_axis 0 15 2 1
-initial_solutions false
-plot_concentration_vs time
-start
10 GRAPH_X (STEP_NO + 0.5) / 15
20 GRAPH_Y TOT("As(3)")*1000000, TOT("As(5)")*1000000,
TOT("Mn(2)")*1000000
-end

PRINT

-user_graph true

END

SOLUTION 0 Tracerlösung H2O

units mol/kgw
temp 25.0
pH 7.0 charge
pe 4

TRANSPORT

-cells 15
-length 0.02
-shifts 1000
-flow_direction forward
-boundary_conditions flux flux
-diffc 0.0e-9
-dispersivity 0.0008
-correct_disp true
-punch 15
-punch_frequency 5
-print 15
-print_frequency 5

USER_GRAPH

```
-headings PV As(3) As(5) Mn(2)
-chart_title "Säule3"
-axis_titles "PORE VOLUME" "MICROMOLES PER KILOGRAM WATER"
-axis_scale x_axis 0 100 10 5
-axis_scale y_axis 0 15 2 1
-initial_solutions false
-plot_concentration_vs time
-start
10 GRAPH_X 14.8+(STEP_NO + 0.5) / 15
20 GRAPH_Y TOT("As(3)")*1000000, TOT("As(5)")*1000000,
TOT("Mn(2)")*1000000
-end
```

PRINT

```
-user_graph true
```

END

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die Arbeit selbständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel angefertigt habe.

Heidelberg, Oktober 2002

Andreas Tretner