

**Detektion von Verockerungsprozessen und Korrosion/Belagbildung
in Brunnen und Leitungssystemen mithilfe des Redoxpotentials**

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)



An der Leuphana Universität Lüneburg
Fakultät Nachhaltigkeit
Institut für nachhaltige Chemie und Umweltchemie

Vorgelegt von
Oliver Opel
geb. am 16.10.1978

30. November 2012



Die praktischen Arbeiten im Zusammenhang mit dieser Dissertation wurden an der Leuphana Universität Lüneburg im Zeitraum November 2005 bis August 2011 am Institut für nachhaltige Chemie und Umweltchemie unter der Leitung von Prof. Dr.-Ing. Wolfgang K. L. Ruck durchgeführt.

Tag der mündlichen Prüfung: 09.04.2013

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Wolfgang K. L. Ruck

Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Calmano

I. Danksagung

Bedanken möchte ich mich zuallererst bei Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Ruck für das faszinierende Thema, die Betreuung meiner Arbeit, seinen Wissens- und Erfahrungsschatz, den er mit mir geteilt hat, das Vertrauen sowie die vielfältigen weiteren Möglichkeiten in der Welt der Forschung, Lehre und Wissenschaft im Rahmen meiner Tätigkeit am Institut für nachhaltige Chemie und Umweltchemie.

Bedanken möchte ich mich zudem bei Tanja Eggerichs und Tobias Otte, die sich ebenfalls für das Themenfeld biotische und abiotische Eisenoxidation begeistern konnten. Mein Dank gilt weiterhin allen weiteren Mitgliedern der Arbeitsgruppe Umweltchemie für die spannende Zusammenarbeit, die geteilte Leidenschaft, die Unterstützung, die Geduld und das immer hervorragende Arbeitsklima sowie viele heitere Stunden während und nach der Arbeit. Hervorgehoben sei Dr. Wolf-Ulrich Palm, von dessen Wissen und Erfahrung ich ebenfalls stark profitiert habe.

Besonders bedanken möchte ich mich bei meiner Familie, insbesondere meinen lieben Eltern, die meine experimentellen Erfahrungen schon im Grundschulalter glücklicherweise nicht verhindern konnten und mir einen frühen Zugang und eine entsprechende Ausbildung ermöglichten sowie ganz besonders bei meiner geliebten Frau Carola, die mir mit einem auch zu später Stunde offenen Ohr für wasserchemische und weitergehende Fragestellungen und mit viel Geduld und Zuneigung eine wesentliche Quelle von Inspiration und Kraft war und ist.

Weiterhin gebührt mein Dank Prof. Dr. Ernst Huenges als Projektleiter des vom BMWi geförderten Vorhabens „Thermische Untergrundspeicher in Energiesystemen: Optimierung der Einbindung der Aquiferspeicher in die Wärme- und Kälteversorgung der Parlamentsbauten im Berliner Spreebogen“ FKZ 0329809C/D, das meine Arbeit entscheidend prägte, sowie Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Calmano für die Übernahme des Koreferats. Danken möchte ich auch den weiteren Projektpartnern, insbesondere Stefan Kranz, Dr. Markus Wolfgramm, Dr. Andrea Seibt, Kerstin Rauppach, Alexandra Vetter und Stefanie Lerm für die anregenden und erhellenden Diskussionen und die gute Zusammenarbeit sowie dem BMWi und dem Projektträger Jülich für die finanzielle Unterstützung und Begleitung des Projekts.

II. Inhaltsverzeichnis

I.	DANKSAGUNG	4
II.	INHALTSVERZEICHNIS	5
III.	TABELLENVERZEICHNIS	8
IV.	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	10
V.	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	13
VI.	ABSTRACT	17
1.	EINLEITUNG	18
1.1.	MOTIVATION	19
1.2.	ZIELSETZUNG	20
2.	STAND DES WISSENS	22
2.1.	KORROSION UND BILDUNG VON ABLAGERUNGEN	22
2.1.1.	Lösungs- und Fällungsprozesse	22
2.1.1.1.	Temperaturabhängigkeit	23
2.1.1.2.	pH-Abhängigkeit	24
2.1.1.3.	Carbonate	26
2.1.1.4.	Ionenaktivitäten	26
2.1.2.	Redoxprozesse	27
2.1.3.	Mikrobiologische Umsetzungen	31
2.1.3.	Biofilme und mikrobiell induzierte Korrosion	33
2.1.4.	Kinetik der Eisenoxidation	38
2.1.5.	Einflüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit	41
2.1.6.	Einfluss der Eisenspeziation	43
2.1.7.	Biotische Eisenoxidation	49
2.2.	MÖGLICHKEITEN DER EISENDETEKTION	50
2.3.	REDOXPOTENTIAL- UND PH-WERT-MESSUNGEN UND DEREN INTERPRETATION IN BEZUG AUF REDOXPROZESSE IN NATÜRLICHEN WÄSSERN	53
3.	MATERIALIEN UND METHODEN	60
3.1.	KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN DER ABIOTISCHEN UND BIOTISCHEN EISENOXIDATION	62
3.1.1.	Oxidationsversuche zur Untersuchung der Eisenoxidationskinetik	62
3.1.2.	Versuche zur mikrobiell beeinflussten Eisenoxidation	66

Inhaltsverzeichnis

3.1.3.	Modellierung des Gesamtprozesses aus biotischer und abiotischer Oxidation.....	66
3.2.	LABORVERSUCHE ZUM REDOXPOTENTIAL UND ERARBEITUNG EINER METHODE ZUR BERECHNUNG DER EISEN(III)HYDROXID-BILDUNG	68
3.3.	WASSERANALYTIK UND FESTSTOFFUNTERSUCHUNGEN	69
3.3.1.	Messung vor-Ort-Parameter.....	70
3.3.2.	Probenahme	71
3.3.3.	Maßanalytische Bestimmung von KMnO_4 -Verbrauch, m- und -p-Wert und Dichte / Trockenrückstand	72
3.3.4.	Photometrische Bestimmung von Ammonium	72
3.3.5.	Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC)	73
3.3.6.	Anionen	73
3.3.7.	Multielementanalyse per ICP-OES (Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy).....	74
3.3.8.	Schwermetallanalytik mittels ICP-MS.....	76
3.3.9.	Untersuchungen von in den Filtern der Anlage zurückgehaltenen Feststoffen	77
3.3.9.1.	Probenvorbereitung.....	77
3.3.9.2.	Elementanalytik per ICP-OES und ICP-MS.....	78
3.3.9.3.	Versuche zur Schwefelanalytik	78
3.3.9.4.	Datenauswertung und Interpretation	79
3.4.	MODELLIERUNG DER IN DEN UNTERSUCHTEN AQUIFERSPEICHERN GEMESSENEN REDOXPOTENTIALE MITHILFE DER WASSERANALYTISCHEN DATEN	80
3.4.1.	Berechnung von Ionenaktivitäten	80
3.4.2.	Modellierung von in den Aquiferspeichern gemessenen Redoxpotentialen	82
3.4.3.	Modellierung mit PHREEQCI	82
3.4.4.	Berechnung der Molekülorbitale verschiedener Fe^{2+} -Komplexe mit Spartan	84
3.5.	VERGLEICH MIT BEOBACHTUNGEN IN NATÜRLICHEN UND KÜNSTLICHEN SYSTEMEN	84
4.	ERGEBNISSE	88
4.1.	UNTERSUCHUNGEN ZUR EISENOXIDATIONSKINETIK	88
4.1.1.	Abiotische Eisenoxidation	88
4.1.2.	Biotische Eisenoxidation	95
4.1.3.	Modellierung des Gesamtsystems aus biotischer und abiotischer Oxidation	97
4.2.	LABORVERSUCHE ZUM REDOXPOTENTIAL	100
4.2.1.	Methode zur Berechnung der Eisen(III)hydroxid – Bildungsrate	107
4.3.	MODELLIERUNG VON IN DEN AQUIFERSPEICHERN GEMESSENEN REDOXPOTENTIALEN UND ANALYSE VON ABHÄNGIGKEITEN.....	108
4.3.1.	Kältespeicher	108
4.3.2.	Wärmespeicher	111
4.3.3.	Anwendung der erarbeiteten Methode auf die Speicherwässer	113
4.3.4.	Modellierung der Eisenspeziation mit PHREEQCI.....	116
4.3.5.	Berechnung der Molekülorbitale verschiedener Fe^{2+} -Spezies mit Spartan	120

4.4.	VERGLEICH MIT BEOBACHTUNGEN IN NATÜRLICHEN UND TECHNISCHEN SYSTEMEN	121
4.4.1.	Überprüfung in Laboransätzen	122
4.4.2.	Überprüfung der Fe ²⁺ - Komplexierung durch PIPES	123
4.4.3.	Überprüfung in natürlichen Systemen	126
4.4.4.	Vergleich mit Beobachtungen in den Aquiferspeichern	127
5.	DISKUSSION	136
5.1.	VEROCKERUNGS- UND KORROSIONSPROZESSE	136
5.1.1.	Homogene abiotische Eisenoxidation	136
5.1.1.1.	Methodische Diskussion – abiotische Eisenoxidation	137
5.1.1.2.	Einfluss komplexierender Wasserinhaltsstoffe	139
5.1.2.	Katalytische Prozesse und mikrobiologische Eisenoxidation	142
5.1.3.	Korrosion, mikrobiell induzierte Korrosion und schwefelbeeinflusste Systeme	144
5.2.	UNTERSUCHUNGEN MITHILFE DES REDOXPOTENTIALS.....	146
5.2.1.	Einfluss des Sauerstoffgehalts	147
5.2.2.	Einfluss von Komplexbildnern	148
5.2.3.	Kinetik verschiedener Spezies an der Elektrodenoberfläche	151
5.2.4.	Detektion der Fe ²⁺ -Aktivität mithilfe des Redoxpotentials	152
5.3.	ÜBERWACHUNG VON VEROCKERUNG SOWIE KORROSION UND BELAGBILDUNG	153
5.3.1.	Anwendung zur Überwachung von Verockerungstendenzen	153
5.3.2.	Anwendung in thermischen Systemen ohne Korrosionsschutz	154
6.	ZUSAMMENFASSUNG	156
7.	LITERATUR	159
VII.	EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG	177
VIII.	ANHANG I	178
IX.	ANHANG II	185

III. Tabellenverzeichnis

TAB. V-I:	ABKÜRZUNGEN	13
TAB. V-II:	FORMELZEICHEN.....	15
TAB. 2.1.1:	KOMPLEXBILDUNGSKONSTANTEN K_A VERSCHIEDENER LIGANDEN FÜR Fe^{2+} IN REINSTWASSER.....	44
TAB. 2.1.2:	REAKTIONSGESCHWINDIGKEITEN DER OXIDATION EINZELNER EISEN(II)-KOMPLEXE MIT SAUERSTOFF (LOGARITHMIERT, $M^{-1} MIN^{-1}$, $I = 0,1 M$).	48
TAB. 3.3.1:	FLASCHENLISTE, VORBEREITUNG UND KONSERVIERUNG.....	71
TAB. 3.3.2:	FÜR DIE BESTIMMUNG VON NÄHRSTOFFSPEZIES IN DEN AQUIFERSPEICHERWÄSSERN ANGEWANDTE METHODEN NACH DIN UND ARBEITSBEREICHE [EGGERICHS 2008].....	74
TAB. 3.3.3:	NACHWEISGRENZEN DER ICP-OES FÜR MAKROELEMENTE	74
TAB. 3.3.4:	NACHWEISGRENZEN ICP-OES UND ICP-MS FÜR EINIGE SCHWERMETALLE IM VERGLEICH.....	76
TAB. 3.4.1:	STABILITÄTSKONSTANTEN DER Fe^{3+} -KOMPLEXE	83
TAB. 4.1.1:	REAKTIONSGESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN DER VERSUCHE ZUR ABIOTISCHEN REAKTION IN GEPUFFERTEM REINSTWASSER (PIPES 4,7 mM; $c(Fe^{2+}) = 5 mg L^{-1}$).....	90
TAB. 4.1.2:	REAKTIONSGESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN DER HOMOGENEN UND HETEROGENEN REAKTIONEN IN DEN VERSCHIEDENEN VERSUCHSANSÄTZEN UND VERGLEICH MIT LITERATUR SOWIE MIT WEITEREN DATEN [EGGERICHS ET AL. 2011].	94
TAB. 4.3.1:	PHOTOMETRISCH BESTIMMTE NÄHRSTOFFGEHALTE IM KÄLTESPEICHERWASSER [EGGERICHS 2008].....	110
TAB. 4.3.2:	PHOTOMETRISCH BESTIMMTE NÄHRSTOFFGEHALTE IM WÄRMESPEICHERWASSER [EGGERICHS 2008].....	113
TAB. 4.3.3:	FITTING-KOEFFIZIENTEN UND STATISTISCHE AUSWERTUNG DES IN GL. 4.3 UND 4.4 GEGEBENEN LINEAREN MODELLS.....	116
TAB. 4.3.6:	VOR UND HINTER DEN FILTERN IN DER ANLAGE GEMESSENE EISENGEHALTE UND ZUR KORREKTUR HERANGEZOGENE CALCIUM- UND MAGNESIUMWERTE (VGL. ABSCHNITT 3.5).	134
TAB. VIII-I:	IM KÄLTESPEICHER GEMESSENE UND ZUR WASSERCHEMISCHEN MODELLIERUNG VERWENDETE DATEN (Fe(III) BERECHNET).....	178
TAB. VIII-II:	IM WÄRMESPEICHER GEMESSENE UND ZUR WASSERCHEMISCHEN MODELLIERUNG VERWENDETE DATEN (Fe(III) BERECHNET).....	178
TAB. VIII-III:	WEITERE GEMESSENE UND BERECHNETE DATEN AUS DEM KÄLTESPEICHER ZUR BERECHNUNG DER REDOXPOTENTIALE NACH GL. 2.34 UND DER EISEN(III)-BILDUNGSRATEN.....	179
TAB. VIII-IV:	WEITERE GEMESSENE UND BERECHNETE DATEN AUS DEM WÄRMESPEICHER ZUR BERECHNUNG DER REDOXPOTENTIALE NACH GL. 2.34 UND DER EISEN(III)-BILDUNGSRATEN. .	179

TAB. VIII-V: VERWENDETE CHEMIKALIEN	180
TAB. VIII-VI: VERWENDETE GERÄTE	182

IV. Abbildungsverzeichnis

ABB. 2.1.1: ANAEROBE OXIDATION VON PYRIT (FeS_2) ZU EISEN(III) UND SULFAT [KÖLLE 1998]	32
ABB. 2.1.2: SCHWEFELKATALYSIERTE EISENOXIDATION IN EINER ROSTBLASE/BIOFILM (KOMBINIERT BIOTISCHE UND ABIOTISCHE WIRKUNG, VEREINFACHT) [OPEL ET AL. 2012A NACH HAMILTON 1985, MOSES ET AL. 1987, SCHMITT 1991, LEE ET AL. 1995, FANG ET AL. 2008].....	35
ABB. 2.1.3: MODELL ZUR BILDUNG MIKROBIELLER KORROSION DURCH MIKROBIELLE SUKZESSION UND INDUZIERT ABOTISCHE PROZESSE IN NÄHRSTOFFARMEN UMGEBUNGEN [OPEL ET AL. 2012A].....	37
ABB. 2.1.4: ROLLE DES EISEN(II)-EISEN(III)-SYSTEMS FÜR GEOCHEMISCHE PROZESSE [RODEN ET AL. 2004].....	38
ABB. 2.1.5: SPEZIATION VON Fe^{2+} IN CARBONATHALTIGEN WÄSSERN ($c(\text{NaHCO}_3) = 2 \text{ mM}$, $p\text{CO}_2 =$ $0,03 \text{ ATM}$) IN ABHÄNGIGKEIT VOM PH-WERT [KING 1998].....	45
ABB. 2.3.1: EH / PH – DIAGRAMM FÜR PLATIN [WHITFIELD 1974]. DIE GESTRICHELTEN LINIEN GEBEN IM VERGLEICH DIE GLEICHGEWICHTSGRENZE FOLGENDER REDOXPAARE AN (VON OBEN NACH UNTEN): $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$, $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$, $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$ [BÖTTCHER & STREBEL 1985].....	54
ABB. 2.3.2: VERGLEICH GEMESSENER ZU BERECHNETEN REDOXPOTENTIALEN AUF DER BASIS VON $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ [HOLM & CURTISS 1989], LI., UND BEZIEHUNG ZWISCHEN EISENKONZENTRATION UND REDOXPOTENTIAL [GRENTHE & STUMM 1992], RE.....	59
ABB. 3.1.1: VERSUCHSAUFBAU ZUR UNTERSUCHUNG DER EISENOXIDATIONSKINETIK [ELER 2008]	64
ABB. 3.5.1: ANLAGENSHEMA UND ERMITTELTE ANLAGENVOLUMINA (GTN NEUBRANDENBURG).....	85
ABB. 4.1.1: EXPERIMENTELL ERHALTENE REAKTIONSGESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN DER ABIOTISCH ERHALTENEN EISEN(II)-OXIDATION DURCH VARIATION DES SAUERSTOFFGEHALTS IN GEPUFFERTEM REINSTWASSER (PIPES 4,7 mM; $c(\text{Fe}^{2+}) = 5 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 6,9$) [ELER 2008].....	89
ABB. 4.1.2: VERLÄUFE DER OXIDATIONSREAKTION UND FITS NACH DEM MODELL FÜR DIE HETEROGENE, AUTOKATALYTISCH VERLAUFENDE REAKTION GEMÄß GLEICHUNG 3.1.....	89
ABB. 4.1.3: ABHÄNGIGKEIT DER GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN k_1 UND k_2 VOM SAUERSTOFFPARTIALDRUCK, AUF PH 7 BEZOGEN.....	91
ABB. 4.1.4: EXPERIMENTELL ERMITTELTE REAKTIONSGESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN IN ABHÄNGIGKEIT VON BEREITS VORLIEGENDEM Fe^{3+} (QUANTIFIZIERT ALS Fe_{GES} . IN DEN MIT EISENSCHLAMM VERSETZTEN, MIKROWELLENSTERILISIERTEN VERSUCHSANSÄTZEN), BEZOGEN AUF EINEN PH VON 7 ENTSPRECHEND DER ANGEgebenEN, ANGENOMMENEN PROPORTIONALITÄTEN.....	93
ABB. 4.1.5: ABHÄNGIGKEIT DER BIOTISCHEN EISENOXIDATION VOM EISENGEHALT UND VERGLEICH MIT UMSATZRATEN DER ABIOTISCHEN REAKTION [EGGERICHS 2008].	95

ABB. 4.1.6: ABHÄNGIGKEIT DER BIOTISCHEN REAKTION IN UNGEPUFFERTEN, INOKULIERTEN PROBEN VOM SAUERSTOFFGEHALT UND VERGLEICH MIT UMSATZRATEN DER ABIOTISCHEN REAKTION [EGGERICHS 2008].....	96
ABB. 4.1.7: BEOBACHTETE REAKTIONSGESCHWINDIGKEITEN 1. ORDNUNG UNGEPUFFERTER, INOKULIERTER PROBEN MIT UND OHNE NÄHRSTOFFZUGABE [EGGERICHS 2008].....	97
ABB. 4.1.8: ERGEBNISSE DER MODELLIERUNG DES VEROCKERUNGS-GESAMTPROZESSES (BIOTISCHE UND ABIOTISCHE OXIDATION) FÜR SAUERSTOFFGEHALTE VON 0,05 MG L ⁻¹ (LINKS) UND 0,15 MG L ⁻¹ (RECHTS) UND PH-WERTE VON 6,5 BIS 7 (VON OBEN NACH UNTEN).	99
ABB. 4.2.1: BERECHNETE UND GEMESSENE REDOXPOTENTIALE FÜR LÖSUNGEN VON Fe ²⁺ IN GEPUFFERTEM UND UNGEPUFFERTEM REINSTWASSER (UNGEPUFFERTE ANSÄTZE MIT 3·E _N / PH AUF PH 7 KORRIGIERT).	101
ABB. 4.2.2: VERGLEICH DER EMPFINDLICHKEIT DER REDOXELEKTRODE GEGENÜBER VERSCHIEDENEN MÖGLICHEN WASSERKONSTITUENTEN.....	102
ABB. 4.2.3: BEREICH EISENKONTROLLIERTER REDOXPOTENTIALE BEI PH 7 (MIT MESSWERTEN KORRESPONDIEREND ZU ABB. 4.2.1).....	103
ABB. 4.2.4: VERÄNDERUNG DES GEMESSENEN REDOXPOTENTIALS WÄHREND DER STRIPPUNG DER LÖSUNG MIT ARGON IN EINEM PIPES-GEPUFFERTEN VERSUCHSANSATZ (PH 6,49) MIT 1 MG L ⁻¹ Fe ²⁺	104
ABB. 4.2.5: VERÄNDERUNG DES GEMESSENEN REDOXPOTENTIALS WÄHREND DER STRIPPUNG VON SAUERSTOFF IN EINEM PIPES-GEPUFFERTEN VERSUCHSANSATZ (PH 6,49) MIT 1 MG L ⁻¹ Mn ²⁺	104
ABB. 4.2.6: REDOXPOTENTIALS EINER AMMONIUMEISEN(II)SULFAT-LÖSUNG BEI TEMPERATURVARIATION, BERECHNETER UND GEMESSENER VERLAUF [OPEL ET AL. 2008]. DIE MESSUNG ERFOLGTE IN UNGEPUFFERTEM REINSTWASSER UNTER SAUERSTOFFSTRIPPUNG MIT ARGON (c(O ₂) < 0,02 MG L ⁻¹). ZUM VERGLEICH SIND DIE MIT PHREEQC (WATEQ4-DATENBANK) BERECHNETEN, EINEN DEUTLICH UNTERSCHIEDLICHEN VERLAUF ZEIGENDEN WERTE ANGEGEBEN.....	106
ABB. 4.3.1: VERLAUF DER SULFAT- UND EISENKONZENTRATIONEN IM KÄLTESPEICHER. DIE WINTERLICHEN REGENERATIONSZYKLEN (EINSPEICHERUNG VON KÄLTE) SIND SCHRAFFIERT DARGESTELLT.....	111
ABB. 4.3.2: VERGLEICH GEMESSENE UND BERECHNETE REDOXPOTENTIALE NACH GLEICHUNG 4.3 UND 4.4.	115
ABB. 4.3.3: Fe ²⁺ -SPEZIATION IN DEN SPEICHERWÄSSERN MODELLIERT MIT PHREEQC.....	117
ABB. 4.3.4: RELATIVE BEITRÄGE DER VERSCHIEDENEN KOMPLEXSPEZIES ZUR GESCHWINDIGKEIT DER HOMOGENEN ABIOTISCHEN GESAMTREAKTION IM WÄRME- UND KÄLTESPEICHER.....	118
ABB. 4.3.5: Fe ³⁺ -SPEZIATION IN DEN SPEICHERWÄSSERN, MODELLIERT MIT PREEQC.	119
ABB. 4.3.6: HOMO-ORBITALENERGIEN UND SPEZIFISCHE REAKTIONSRATEN DER EINZELNEN KOMPLEXSPEZIES.	121

Abbildungsverzeichnis

ABB. 4.4.1: NACH DER SENSORMETHODE GEMÄß GLEICHUNG 4.2 AUS DEN PARAMETERN PH-WERT, SAUERSTOFFGEHALT, REDOXPOTENTIAL, TEMPERATUR UND LEITFÄHIGKEIT ERRECHNETE EISEN(II)-AKTIVITÄTEN IN VERSCHIEDENEN VERSUCHSANSÄTZEN.....	123
ABB. 4.4.2: AUFTRAGUNG VON $C(\text{Fe}_{\text{PIPES}})$ GEGENÜBER $C(\text{Fe}_{\text{FREI}})$ IN MM.	124
ABB. 4.4.3: SCATCHARD-PLOT DER IN DEN PIPES-GEPUFFERTEN ANSÄTZEN ERHALTENEN DATEN.....	125
ABB. 4.4.4: KORRELATION ZWISCHEN ANALYTISCH (ICP-OES) BESTIMMTEN KONZENTRATIONEN UND NACH GLEICHUNG 4.2 BERECHNETEN EISEN(II)-IONENAKTIVITÄTEN.....	126
ABB. 4.4.5: NACH GLEICHUNG 2.28 MIT EISEN(II)-IONENAKTIVITÄTEN NACH GLEICHUNG 4.2 AUS VOR-ORT-PROBENAHMEDATEN VON 2000 – 2011 BERECHNETE EISEN(III)HYDROXID-BILDUNGSRATEN FÜR DAS WÄRMESPEICHER- UND KÄLTESPEICHERSYSTEM AN DER PROBENAHMESTELLE IM PAUL-LÖBE-HAUS (PLH).	128
ABB. 4.4.6: FILTERSTRÜMPFE AUS DER KÄLTESPEICHERANLAGE, ENTNOMMEN IM PAUL-LÖBE-HAUS (PLH) IM OKTOBER 2008 (L.) SOWIE IM AUGUST 2009 (R.) IM VERGLEICH.....	129
ABB. 4.4.7: FILTERSTANDZEITEN DER UNTERSUCHTEN FILTER AUS DEM KÄLTESPEICHERSYSTEM UND MIT DER ERARBEITETEN METHODE GEMESSENE EISEN(III)HYDROXID-BILDUNGSRATEN.	130
ABB. 4.4.8: VERGLEICH DER EISEN(III)HYDROXID-BILDUNGSRATEN MIT BETRIEBSSTUNDENKORRIGIERTEN ANREICHERUNGSFAKTOREN BEZÜGLICH EISEN UND SCHWEFEL IN DEN FILTERN DER KÄLTESPEICHERINSTALLATION IM PAUL-LÖBE-HAUS.	131
ABB. 4.4.9: EISEN- UND SULFATKONZENTRATIONEN IM VERGLEICH MIT DEN ERMITTELTEN EISEN(III)HYDROXID-BILDUNGSRATEN.	132
ABB. 4.4.10: <i>GALLIONELLA</i> UND FÄDIGE ORGANISMEN (VERMUTLICH <i>THIOTHRIX</i> [VGL. LERM ET AL. 2011]) IN FILTERN DES KÄLTESPEICHERS IM AUGUST 2008 (GTN NEUBRANDENBURG)	133
ABB. 4.4.11: VERGLEICH VON DIFFERENZEN IM EISENGEHALT IN DEN VOR UND NACH DEN FILTERN IM PAUL-LÖBE-HAUS ENTNOMMEN PROBEN MIT DER BERECHNETEN MENGE VON IN DER ANLAGE GEBILDETEM EISEN(III)HYDROXID.	134

V. Abkürzungsverzeichnis

Tab. V-I: Abkürzungen

AOX	Adsorbierbare organische Halogenverbindungen
BSB	Biologischer Sauerstoffbedarf
CKW	Chlorierte Kohlenwasserstoffe
DEV	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser- Abwasser- und Schlammuntersuchung
DIN	Deutsches Institut für Normung e. V.
DOC	Dissolved Organic Carbon
EN	Europäische Norm
EPS	Extrazelluläre Polymere Substanz
HEPES	(2-(4-(2-Hydroxyethyl)-1-piperazinyl)-ethansulfonsäure
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry
ISE	Ionenselektive Elektrode
ISO	International Organization for Standardization
JKH	Jakob-Kaiser-Haus
KBE	Koloniebildende Einheiten
KS	Kältespeicher
LDPE	Low Density Polyethylen
LF	Leitfähigkeit
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MELH	Marie-Elisabeth-Lüders-Haus
MIC	Microbial Induced Corrosion
NBS-Skala	pH-Skala nach dem National Bureau of Standards
NIST	National Institute of Standards and Technology
PE	Polyethylen
PIPES	Piperazin-N,N'-bis(2-ethansulfonsäure)
PLH	Paul-Löbe-Haus
PN	Probenahme
RSS	Residual Sum of Squares

Abkürzungsverzeichnis

RTG	Reichstagsgebäude
Spsp	Spatelspitze
TOC	Total Organic Carbon
TrinkwVO	Trinkwasserverordnung
TRIS	Tris(hydroxymethyl)-aminomethan
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
WS	Wärmespeicher
WTW	Wissenschaftlich-Technische Werkstätten, Weilheim

Tab. V-II: Formelzeichen

μ	Wachstumsrate
A	Koeffizient zur Sauerstoffkorrektur des gemessenen Redoxpotentials (auch Debye-Hückel-Koeffizient A)
A_i	Anpassungskoeffizient bezüglich des Logarithmus der Aktivität a_i einer Ionensorte i in einem linearen Modell
a_i	Debye-Hückel-Ionendurchmesser
B	Koeffizient zur Korrektur des Offsets des gemessenen Redoxpotentials (auch Debye-Hückel-Koeffizient B)
B_{\max}	Anzahl maximaler Bindungsstellen eines Liganden
C	Koeffizient der Guggenheim-Erweiterung des Debye-Hückel-Terms
c_0	Konzentration zum Zeitpunkt t_0
c_t	Konzentration zum Zeitpunkt t
E^0	Standardredoxpotential
E_h	Auf das Potential der Wasserstoffelektrode bezogenes Redoxpotential
E_h^*	Bezüglich Sauerstoff und Elektrodenoffset korrigiertes gemessenes Redoxpotential
E_N	Nernstspannung
H_0^\ddagger	Aktivierungsenergie bei Standardbedingungen
I	Ionenstärke
K	Gleichgewichtskonstante
k ($k_1, k_2, k_s, k_{\text{exp}}, k_{\text{app}}$)	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante(n)
K_A	Komplexbildungskonstante
K_D	Dissoziationskonstante
K_i	Inhibitionskoeffizient (Zur Abbildung einer mit fortschreitendem Wachstum/fortschreitender Reaktion eintretenden Inhibition)
K_L	Löslichkeitsprodukt
K_L^*	Auf den pH-Wert bezogene Löslichkeitskonstante von Metallhydroxiden
K_m	Michaelis-Menten-Konstante
k_s	Aussalzkoeffizient nach Setschenow (auch Reaktionsgeschwindigkeitskonstante eines an einer Oberfläche adsorbierten Reaktanden)

Abkürzungsverzeichnis

K_w	Autoprotolyseprodukt des Wassers
n_0	Startbedingung (Anzahl Zellen zum Zeitpunkt t_0)
pH	neg. dek. Logarithmus der H^+ -Konzentration bzw. Aktivität
pK_w	neg. dek. Logarithmus des Autoprotolyseprodukts des Wassers
pOH	neg. dek. Logarithmus der OH^- -Konzentration bzw. Aktivität
T	Temperatur in Kelvin
v	Reaktionsgeschwindigkeit
α_i	Aktivität einer Spezies i
γ_i	Aktivitätskoeffizient einer Spezies i
ΔG^0	Gibb'sche freie Standardenthalpie
ΔH^0	Standardenthalpie einer Reaktion
ΔS^0	Entropieänderung einer Reaktion
Δt	Zeitdifferenz $t-t_0$
κ	Leitfähigkeit
v	Temperatur in Celsius

VI. Abstract

Besides dissociation reactions, mainly redox processes control corrosion and scaling as well as nutrient and pollutant bioavailability in artificial and natural systems. For these processes, the redox potential Eh (sometimes expressed as pe, too) is of similar importance as the pH is for dissociation reactions.

But whilst the pH is a well understood parameter, the redox potential, as simple as its initial electrochemical definition by the Nernst equation is, remains unclear in practice. A lot of what we know about redox potential measurements in the environment is purely empirical and its use in environmental research often reflects this. Instead of being regarded as a resulting measure, which it is by definition, it is often perceived as a cause, or just noted for reference in field studies. Yet, obviously, it tells the researcher a lot about the investigated or monitored environment, may it be though, as stated until very recently, only by the means of a qualitative or semi-quantitative measure.

Attempts to achieve a better understanding of redox measurements in natural systems like in soils and groundwater at least date back to 1920, when Gillespie introduced the redox electrode to environmental science. Up until now, research on this matter brought up only more uncertainties and difficulties: Non-equilibrium systems, mixed potentials, reactions of the platinum electrode material itself, bad comparability, interferences with dissolved oxygen and last but not least bacteria taking part in redox processes blurred the picture until researchers concluded that the use of redox measurements even as an operational parameter is highly questionable. Only in a small number of publications, vague hints on possible quantitative relationships are given, even though modeled vs. measured potentials may disagree by a full 1000 mV in other cases.

This study shows, that quantitative studies using the redox potential electrode are actually possible in natural waters even at non-equilibrium. They depend on proper calculation of ferric iron and water dissociation besides a correction for the influence of dissolved oxygen on the platinum electrode. Given a proper assessment, measured potentials either indicate an oxidized state, give quantitative ferrous iron activity data or show the presence of sulfides. The influence of ferrous iron speciation and naturally occurring ligands is discussed. It is shown, that redox potentials can be used for iron clogging, corrosion and scaling diagnostics and monitoring.

1. Einleitung

Verockerung und Korrosion sind häufige, technisch, wirtschaftlich und hygienisch relevante Prozesse in Brunnen und Leitungssystemen. Unter Verockerung versteht man die Bildung von eisenhaltigen Ablagerungen bei der Förderung von Grundwasser durch Eindringen von Luftsauerstoff in das geförderte Wasser oder bei der Mischung von Grundwasserleitern mit unterschiedlichem Reduktionsgrad. Es handelt sich bei der Bildung dieser Eisenschlämme um die Ausfällung von schwerlöslichen, voluminösen Fe^{3+} - Hydroxiden, die durch die Oxidation von im Grundwasser gelöstem Fe^{2+} entstehen. Durch Alterung und Wasserabspaltung entstehen verschiedene Oxide, die zum Teil nur schwer entfernbare Ablagerungen bilden. Verockerung tritt beim Austritt eisenhaltigen Wassers aus dem Boden sowie bei den unterschiedlichsten Nutzungen und Handhabungen natürlicher Grundwässer auf, wie Trinkwasser- und Brauchwassergewinnung, zur Heizung und Kühlung von Gebäuden sowie bei der Sanierung von Grundwasseraltlasten.

Das Eisen gelangt durch mikrobielle Reduktion Eisen(III)-haltiger Mineralien (meist der Oxide) sowie bei der Oxidation von Pyrit (Eisen(II)-Disulfid FeS_2), bspw. durch den Kontakt mit Bodenluft durch Entwässerung oder durch eingetragenes Nitrat in das Grundwasser [Roden et al. 2012, Kölle 2011]. Eisen im Grundwasser ist zwar nicht zwingend ein Verschmutzungsanzeiger, kann jedoch durch anthropogene Einwirkungen wie Entwässerung und den Eintrag organischer Substanz sowie Nitrat bspw. aus der Landwirtschaft in seinen Konzentrationen erhöht vorliegen [Kölle 2011].

Bei der Korrosion handelt es sich im engeren Sinne um die Oxidation und Auflösung metallischer Werkstoffe, wobei im Falle der Korrosion von eisenhaltigen Werkstoffen bei der Bildung der Korrosionsprodukte sehr ähnliche Reaktionen ablaufen wie bei der Verockerung. Die Materialzerstörung durch Korrosion selbst gehört zu den technisch und wirtschaftlich bedeutendsten Prozessen überhaupt.

In beiden Fällen, Verockerung und Korrosion eisenhaltiger Materialien, führen die gebildeten Oxidationsprodukte des Eisens zu erheblichen Problemen:

- Die Produktivität bzw. Injektivität von Brunnen und die Permeabilität der Verfilterung und des umliegenden Gebirges verringert sich

- Es können Defekte an Pumpen und Ventilen und andere Funktionsstörungen des Systems auftreten
- Es ergeben sich erhöhte Energiebedarfe durch Beläge auf Wärmetauschern, schlecht durchströmte Bereiche in Heizungssystemen und erhöhte Energiebedarfe der verwendeten Pumpen

In dieser Arbeit werden zunächst die zugrundeliegenden chemischen und mikrobiologischen Prozesse thematisiert, um letztlich eine Methode zur Überwachung solcher Prozesse zu erarbeiten. Ein besonderer Fokus liegt dabei auf dem Redoxpotential, welches wie der pH-Wert einen vergleichsweise einfach zu erfassenden und weit verbreiteten Leitparameter der Wasser- und Korrosionschemie darstellt, wobei die quantitative Auswertung bislang jedoch nicht zufriedenstellend möglich war.

1.1. Motivation

Verockerung und die Bildung eisenhaltiger Ablagerungen kommen in verschiedenen Anlagen vor. Im Energiesystem der Berliner Parlamentsbauten am Spreebogen werden zwei in unterschiedlicher Tiefe gelegene Grundwasserleiter zur Speicherung von Wärme und Kälte genutzt. Hierfür wird das dort natürlich vorkommende Grundwasser gefördert und in einem geschlossenen oberirdischen System geführt, wobei das Wasser des Wärmespeicheraquifers mit der zeitweise nicht genutzten Abwärme der zur Energieerzeugung genutzten Blockheizkraftwerke erwärmt, reinfiltriert und somit die Wärme zur späteren Verwendung im Aquifer gespeichert wird. Das Wasser des Kältespeicheraquifers hingegen wird durch Luftkühler im Winter abgekühlt, reinfiltriert, somit gespeichert und im Sommer zur Gebäudekühlung genutzt. Aufgrund der Eisengehalte von ca. 1 mg L^{-1} im salzhaltigen ($30 \text{ g L}^{-1} \text{ NaCl}$) Wärmespeicherwasser und ca. 2 mg L^{-1} im Kältespeicherfluid kommt es in der Anlage zu regelmäßigen Beeinträchtigungen des Betriebs bzw. zur Notwendigkeit regelmäßiger Wartungsmaßnahmen.

Im Sommer 2008 kam es zu besonders starken Verringerungen der Standzeit von in der Kältespeicheranlage installierten Filtern durch Abscheidung von überwiegend eisenhaltigen Feststoffen von ca. 2500 h im Regelbetrieb auf unter 100 h [Opel & Ruck 2012a]. Dieses Ereignis wurde intensiv von verschiedenen am Projekt

beteiligten Arbeitsgruppen untersucht. Es zeigten sich neben Eisenablagerungen insbesondere Bildungen schwefeloxidierender Bakterien [Lerm et al. 2011, Opel & Ruck 2012a, Vetter et al. 2012].

1.2. Zielsetzung

Im Allgemeinen werden Verockerungs- und Korrosionsvorgänge erst anhand Ihrer Auswirkungen bemerkt, da sie in Brunnen und Leitungssystemen zumeist im Verborgenen ablaufen. Durch die Alterung der gebildeten Beläge und die selbstverstärkenden Eigenschaften des Verockerungsprozesses sowie vieler Korrosionsprozesse ist es jedoch notwendig, den Anlagenzustand möglichst genau zu kennen. So können Schäden bis hin zum Totalausfall oder einer kostspieligen Systemrevision vermieden und schnell auf Veränderungen reagiert werden, die sich auf Verockerungs- und Korrosionsprozesse auswirken können. Ansonsten entstehende Schäden können somit vermieden und die Aufwendungen für die Brunnenpflege und andere Wartungs- oder Revisionsarbeiten gesenkt sowie die Betriebssicherheit gesteigert werden.

Es sind Korrosionssensoren und Messmethoden verfügbar, die die Korrosion eines bestimmten Werkstoffes in einem bestimmten Medium oder in einer bestimmten Umgebung messen, wobei die Messelektroden aus dem betreffenden Werkstoff sind und deren Korrosion direkt über den linearen Polarisationswiderstand und das sog. elektrochemische Rauschen gemessen wird [Wagner et al. 1988], welche auch kommerziell als Korrosionssensoren ausgebildet angeboten werden (bspw. Pepperl & Fuchs CorrTran MV, Honeywell SmartCET). Diese Art der Messung kann jedoch keine Aussage über örtlich begrenzte Korrosions- und Belagbildungsprozesse im System liefern bzw. führt nur bei einer direkten Korrosivität des Mediums gegenüber dem Werkstoff zu einem Ergebnis.

Korrosionsprozesse aufgrund der Ausbildung von pH- und Sauerstoffgradienten oder kleinräumige Veränderungen, die häufig mikrobiell induziert sind, können mit diesen Methoden ebenso wie Verockerungsprozesse in Brunnen nicht detektiert werden. Für die Überwachung der Bildung von Verockerungen und Korrosionsprodukten, bspw. bei geothermischen Anwendungen, aber auch in Brunnen zur Wasserproduktion,

Verteilssystemen öffentlicher Versorger sowie Hausinstallationen sind somit bislang keine Methoden verfügbar, die eine kontinuierliche Überwachung ermöglichen.

Zielsetzung dieser Arbeit ist daher die Erarbeitung und Begründung einer Methode bzw. eines Systems zur In-Situ-Online-Überwachung von Brunnen und Rohrleitungssystemen in Bezug auf die Bildung von Eisenschlämmen und eisenhaltigen Korrosionsprodukten, die den Betrieb und die Energieeffizienz der Anlagen beeinträchtigen können.

Das zu entwickelnde Sensorsystem sollte in der Lage sein, Korrosions- und Belagbildungsprozesse in entsprechenden Anlagen wartungsarm, preisgünstig und zuverlässig im laufenden Betrieb zu überwachen und mit geringem bzw. ohne Chemikalienverbrauch auszukommen. Vorzugsweise sollte daher eine elektrochemische Methode erarbeitet werden.

2. Stand des Wissens

Für die Konzeption eines solchen Systems wird zunächst der Stand des Wissens hinsichtlich Korrosion und Bildung von Ablagerungen und speziell der Verockerung bzw. Oxidation von im Wasser gelöstem Eisen(II) durch Sauerstoff und die Bildung voluminösen Eisen(III)-Hydroxids benötigt. Darauf aufbauend kann nach Möglichkeiten der Detektion zugrundeliegender Faktoren oder der Reaktionsprodukte selbst gesucht werden, die eine Überwachung oder Vorhersage von Verockerungstendenzen erlauben.

2.1. Korrosion und Bildung von Ablagerungen

Bei der Bildung von Ablagerungen wirken Lösungs- und Fällungsprozesse (allg. Dissoziationsreaktionen) sowie Redoxprozesse zusammen [Hem 1977, Applin & Zhao 1989, Sarin et al. 2004]. Dies ist auch bei der Bildung von Ablagerungen durch Verockerung und die Oxidation von Metallen der Fall. Dissoziations- und Redoxreaktionen bilden somit den theoretischen, thermodynamischen Rahmen für die Beschreibung dieser Vorgänge. Mikroorganismen und deren Gemeinschaften (Biofilme), welche ebenfalls beteiligt sind, folgen demgegenüber auf den ersten Blick nicht den Gesetzen der Thermodynamik und können mithilfe ihrer Enzymsysteme daher Reaktionen und Reaktionswege nutzen, die rein abiotisch nicht oder deutlich langsamer ablaufen [Wagner et al. 1988].

2.1.1. Lösungs- und Fällungsprozesse

Die Auflösung und Fällung chemischer Verbindungen wird über das Löslichkeitsprodukt beschrieben [Wagner et al. 1988, Sigg & Stumm 1994]. Es stellt eine Sonderform des Massenwirkungsgesetzes dar und hat für die Dissoziationsreaktion



bei neutralen Salzen die allgemeine Form

$$\frac{(X^{o+})^n \cdot (Y^{p-})^m}{(X_n Y_m)^0} = K_L \quad (2.2)$$

Wobei die Konzentration bzw. Aktivität des Feststoffes $X_n Y_m$ mit 1 angegeben wird und sich (2.2) somit vereinfacht als

$$(X^{o+})^n \cdot (Y^{p-})^m = K_L \quad (2.3)$$

schreiben lässt. X^{o+} stellt dabei das in Lösung gehende Kation mit der Ladung $o+$ dar, Y^{p-} das entsprechende Anion mit der Ladung $p-$ dar. Die Ladungsbilanz ist ausgeglichen:

$$n \cdot o + m \cdot p = 0 \quad (2.4)$$

Gleichung 2.3 formuliert also eine Obergrenze für das Produkt der Aktivitäten des Ionenpaars in Lösung, das Ionenprodukt. Damit kommt es zu einer Lösung, wenn das Ionenprodukt $< K_L$ ist und sich Feststoff im System befindet, der in Lösung gehen kann. Wenn das Ionenprodukt $> K_L$ ist, findet eine Ausfällung statt, bei Ionenprodukt $= K_L$ liegt eine gesättigte Lösung vor. Der Quotient wird Sättigungsindex SI genannt, der Sättigungsindex I nach Strohecker und Langelier für das Kalk-Kohlensäure-System stellt eine abgeleitete Sonderform dieses Sättigungsindex dar [Strohecker 1936, Langelier 1936].

2.1.1.1. Temperaturabhängigkeit

Lösungs- und Fällungsreaktionen sind wie alle Reaktionen temperaturabhängig. Die Temperaturabhängigkeit ist für alle Reaktionen durch die Verknüpfung der thermodynamischen Gleichgewichtskonstante K mit der freien Standardenthalpie ΔG^0 gegeben:

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K \quad (2.5)$$

mit

R: Allgemeine Gaskonstante und

T: Absolute Temperatur in Kelvin

Hieraus lässt sich mit

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad (2.6)$$

ΔH^0 : Standardreaktionsenthalpie der Reaktion

ΔS^0 : Standardreaktionsentropie

die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K von ΔH^0 damit zu

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (2.7)$$

ableiten. Der Subscript p deutet auf die Gültigkeit dieser Beziehung bei gleichbleibendem Druck hin. Im wässrigen Milieu kann die ausschlaggebende Volumenänderung durch Druckänderung vernachlässigt werden (ΔG ist von V, nicht von p abhängig).

Allgemein gilt also, dass eine Reaktion mit negativen ΔH^0 , bei der also Energie frei wird, bei höheren Temperaturen langsamer verläuft. Wird bei der Reaktion Energie verbraucht, verläuft die Reaktion schneller. Auf die Löslichkeit übertragen bedeutet das, dass die Löslichkeit mit höherer Temperatur sinkt, wenn bei der Lösungsreaktion Wärme frei wird und umgekehrt [Sigg & Stumm 1994].

2.1.1.2. pH-Abhängigkeit

Dissoziationsreaktionen, bei denen ein Reaktionspartner OH^- oder H^+ ist oder in einem durch OH^- oder H^+ - beeinflussten Gleichgewicht steht, beispielsweise Hydroxide und Carbonate, sind pH-abhängig. Für Eisen(III)hydroxid gilt beispielsweise:



Die OH^- - Aktivität errechnet sich durch das Autoprotolyseprodukt des Wassers analog nach

$$pH + pOH = pK_w \quad (2.9)$$

Für die Löslichkeit von Metallhydroxiden wie beispielsweise Eisen(III)hydroxid wird durch Umschreiben der zugrundeliegenden Reaktion



zu



eine pH-basierte Löslichkeitskonstante K_L^* (oder im englischen Gebrauch K_S^*) wie folgt gebildet:

$$K_L^* = \frac{(Fe^{3+})}{(H^+)^3} \quad (2.12)$$

Dabei wird konventionsgemäß die Stoffmengenkonzentration des Wassers als mit 55,56 M konstant angenommen und in das Löslichkeitsprodukt K_L^* eingerechnet [Sigg & Stumm 1994].

Somit wird eine direkte Abhängigkeit vom pH-Wert erhalten. Mit (2.9) ergibt sich

$$pK_L^* = pK_L + n \cdot pK_w \quad (2.13)$$

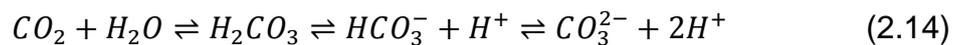
Mit n = stöchiometrischer Faktor (OH^- -Ionen je Metallion), hier $n = 3$.

Zu beachten ist, dass K_L^* von Temperatur und Ionenstärke somit zweifach abhängig ist: von K_L sowie von K_w . Für die Temperaturabhängigkeit des pK_w wird in der Literatur der entsprechende Wert einer unendlich verdünnten Lösung verwendet, [Harned & Owen 1958, Roekens & Grieken 1983]. Temperaturabhängige und von der Ionenstärke abhängige Werte für die Aktivitätskoeffizienten und somit die Berechnung der Konzentrationen von H^+ und OH^- aus den jeweiligen Aktivitäten

können aus der Berechnung der Aktivitätskoeffizienten nach Debye-Hückel [Sung & Morgan 1980] oder Pitzer [Millero et al. 1987] erhalten werden.

2.1.1.3. Carbonate

Carbonate besitzen ein besonderes Lösungsverhalten, da sie über das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht sowohl vom pH-Wert als auch vom CO_2 – Partialdruck abhängig sind. Das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht bezeichnet folgende Reaktion:



wodurch Carbonate wie beispielsweise Calciumcarbonat CaCO_3 ein stark pH- und temperaturabhängiges Löslichkeitsverhalten und eine ebensolche Speziation besitzen, in das Ionenpaar-Wechselwirkungen und die Gasphasen-Flüssigphasen-Austauschprozesse des CO_2 hineinspielen [Tillmans & Heublein 1912, Tillmans 1929, Hässelbarth 1963, Hammer et al. 1978, Wagner et al. 1988].

Andere Dissoziationsreaktionen, wie die *Säure-Base-Reaktionen* und die *Komplexbildung* werden thermodynamisch analog mit entsprechenden Gleichgewichtsbeziehungen und Konstanten (beispielsweise K_S und K_D für die Säure- bzw. Dissoziationskonstante) behandelt und stellen Grundlagen dar, die ebenfalls in entsprechenden Lehrbüchern zu finden sind [bspw. Sigg & Stumm 1994].

2.1.1.4. Ionenaktivitäten

Analytisch bestimmte Konzentrationen einzelner Ionen müssen für thermodynamische Berechnungen in Aktivitäten umgerechnet werden. Dabei kann der Einfluss der Ionenstärke bis ca. 0,1 M nach Debye-Hückel [Galster 1991] oder für höhere Ionenstärken und eine exaktere Modellierung erweitert mit Gleichungen für individuelle Ionenpaarwechselwirkungen nach Pitzer [Pitzer & Kim 1974, Pitzer 1991] verwendet werden.

Über die genannten Beziehungen können Löslichkeits- und Speziationsmodellierungen durchgeführt werden. Eine bekannte Software zur wasserchemischen Modellierung, die auch in dieser Arbeit angewendet wurde, ist PHREEQ [Parkhurst 1995].

2.1.2. Redoxprozesse

Als Redoxreaktionen werden Reaktionen bezeichnet, die unter Elektronenübergang von einem Reaktanden auf den anderen stattfinden. Metalle, Alkali- und Erdalkalimetalle, Halbmetalle und Nichtmetalle und sogar Gase können an Redoxreaktionen teilnehmen, dabei ändert sich ihre Oxidationszahl oder Oxidationsstufe [Sigg & Stumm 1994]. Hier sollen nur anorganische Reaktionen betrachtet werden, wobei für die Korrosion und die Bildung von Korrosionsprodukten insbesondere die Redoxreaktionen der Metalle relevant sind.

Ein Beispiel einer einfachen Redoxreaktion ist die Auflösung von elementarem Eisen bei der Säurekorrosion unter Entstehung von Wasserstoff [Hamilton 1985]:



Redoxreaktionen lassen sich in zwei Teilreaktionen unterteilen:



und



Jede dieser Reaktionen stellt eine sogenannte elektrochemische Halbzellenreaktion dar, die an unterschiedlichen Orten stattfinden können. In den meisten Fällen wird jedoch Sauerstoff als finaler Elektronenakzeptor mit H^+ zu Wasser reduziert:



Die erstere, Elektronen liefernde Reaktion ist die anodische, die zweite, Elektronen verbrauchende Reaktion die kathodische Reaktion [Wagner et al. 1988].

Die dabei gelieferte Spannung der stromlosen Zelle (im elektrochemischen Gleichgewicht, kein Nettoumsatz) hängt ebenfalls von der thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten der Reaktion sowie von der Gibb'schen Standardenthalpie

ab und wird Redoxspannung E genannt. Sie wird konventionsgemäß als E_h gegenüber der Wasserstoffelektrode angegeben, an der bei negativer Spannung kathodische (reduktive), bei positiver Spannung anodische (oxidative) Prozesse ablaufen [Hamilton 1985, Wagner et al. 1988].

Die Redoxspannung kann nach Nernst aus den Aktivitäten α des Redoxpaars mit

$$E_h = E^0 + E_N \cdot \frac{1}{n} \cdot \log \frac{\alpha(Ox)}{\alpha(Red)} \quad (2.19)$$

E^0 : Standardpotential der Reaktion $Red \rightleftharpoons Ox + n e^-$ bei pH 1, 1 M und 25°C

E_N : Nernstspannung

n : Anzahl der übertragenen Elektronen

angegeben werden [Sigg & Stumm 1994].

Die oben dargestellten Reaktionen zehren Sauerstoff und H^+ bzw. produzieren OH^- wenn Wasser mit in die Gleichungen einbezogen wird. Das Wasser wird also alkalisch, wodurch die Reaktion stagniert, wenn keine weiteren Reaktionen ablaufen.

Das Eisen(II)-Ion ist seinerseits in Anwesenheit von Sauerstoff instabil, so dass formell wiederum die folgenden Reaktionen ablaufen:



Das entstehende Eisen(III)-Ion ist eine sogenannte Kationensäure. Es bildet sich ein Hexaaquakomplex $Fe(H_2O)_6^{3+}$, welcher unter der Abgabe von H^+ dissoziiert:



Bei der Weiteroxidation des Eisen(II) zum Eisen(III) findet also ein pH-Ausgleich statt, es werden in Summe 2 H^+ frei, die sich mit der 2 H^+ zehrenden Oxidation von Fe^0 zu Fe^{2+} ausgleichen.

Die Fe^0 - Konzentration ist gleichbleibend hoch (da als „Feststoff“ vorliegend) gegenüber den zunächst geringen Fe^{2+} - Ionenkonzentrationen. Die geringsten Konzentrationen erreicht $\text{Fe}(\text{OH})_3$, welches eine sehr geringe Löslichkeit besitzt und die Fe^{3+} - Konzentrationen bzw. Aktivitäten limitiert, was das hohe Standardpotential der Reaktion 2.20 relativiert. Insgesamt verläuft die Reaktion Fe^0 zu $\text{Fe}(\text{OH})_3$ unter Anwesenheit von Wasser und Sauerstoff sowie gelösten Elektrolyten zum Ladungstransport sehr schnell. Limitierend wirken zumeist Diffusionsprozesse nach Ausbildung einer Oxidschicht auf dem metallischen Fe^0 .

Unter nicht sauerstofflimitierten Bedingungen bilden sich durch Wasserabspaltung und Alterung $\alpha\text{-FeOOH}$ (Goethit), $\gamma\text{-FeOOH}$ (Lepidokrokit) und $(\alpha,\gamma)\text{-Fe}_2\text{O}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Hämatit, Maghemit), die sich in der Regel in verschiedenen Zusammensetzungen bildende Mischform wird allgemein als Oxidhydrat bzw. „Rost“ bezeichnet [Kölle & Rosch 1980, Schutze 2000, Sarin et al. 2004, Huber 2004].

Unter sauerstofflimitierten Verhältnissen läuft vorrangig die Oxidation des Fe^0 ab, da dieses mit $E^0 = -440\text{ mV}$ ein geringeres Redoxpotential besitzt als das $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ - Paar mit $+771\text{ mV}$. Das Wasser wird alkalisch und es kommt zu einer Hemmung der Reaktionen 2.17 und 2.18, wodurch 2.16 ihrerseits gehemmt wird. Unter solchen Bedingungen wird durch Einbau von Fe^{2+} in das Kristallsystem das charakteristisch beispielsweise in Heizungssystemen gefundene Magnetit Fe_3O_4 gebildet. Dieses Mineral ist ein ferromagnetisches Fe(II)/Fe(III)-Mischoxid, welches die dichteste Kristallstruktur der Eisenoxide aufweist. Es oxidiert zu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$, Maghemit [Huber 2004].

Die Isomorphie des Eisens, seine sowohl in elementarer Form sowie bei den Oxiden hauptsächlich auftretenden α und γ -Formen (ferritisch und austenitisch), sind insbesondere für den Korrosionsschutz und die Ausbildung einer oxidierten Passivschicht von Bedeutung. Aber auch die Entfernbareit von gealterten

Eisenoxiden wird hierdurch beeinflusst und ist bei der dichteren, jedoch seltener auftretenden γ -Form geringer [Schutze 2000].

Die dichtere Kristallstruktur von γ -Formen führt zu einer besseren Passivierung des Metalls und wird für korrosionsbeständige Edelstähle (austenitische Stähle) ausgenutzt. Als „Austenitbildner“ werden Metalle gleicher Kristallstruktur (Ni, Co, Mn) sowie C und N eingesetzt (Wobei C in hochlegierten Stählen an den Korngrenzen bei Cr-legierten Stählen zu einer Cr-Verarmung durch die Bildung von Chromcarbiden und somit zu interkristalliner Korrosionsanfälligkeit führt, weswegen hochlegierte Stähle möglichst geringe Kohlenstoffanteile aufweisen sollten) [Schutze 2000].

Nachteil austenitischer Stähle ist die geringere Härte und schlechtere Zerspanbarkeit. Aufgrund hoher Nickelpreise werden seit einiger Zeit vermehrt Duplexstähle eingesetzt, die zu ca. 50% ferritischer und austenitischer Struktur sind und zumeist mit Mn als Austenitbildner auskommen und mit Nickel-legierten Stählen vergleichbare Korrosionsbeständigkeit aufweisen, dabei jedoch fester und besser bearbeitbar sind. Für erhöhte Beständigkeit der oxidierten Passivschicht gegenüber reduzierenden Angriffen bspw. durch Halogenidionen wird den Stählen Chrom und Molybdän zugesetzt, die an der Grenzschicht zum Elektrolyten durch Korrosion und Herauslösung des Eisens Cr und Mo-angereicherte Oxidschichten ausbilden, die gegenüber Halogenidionen beständiger sind. Zink wirkt im Korrosionsschutz dagegen als selbstpassivierende dichte Korrosionsschutzschicht mit zusätzlicher kathodischer Korrosionsschutzwirkung (Bei Beschädigung der Verzinkung korrodiert zunächst das unedlere Zink als Opferanode, während das edlere Eisen zur Kathode wird und daher vor Korrosion geschützt ist), ist jedoch für höhere pH-Werte ungeeignet [Schutze 2000].

Zudem werden aufgebrauchte Schutzschichten und Korrosionsschutzinhibitoren verwendet, um Korrosion zu vermeiden. Hierbei kommen Phosphat und Phosphonate, Nitrat bzw. Salpetersäure zur passivierenden Behandlung sowie Amine und Anilinderivate aufgrund ihrer oberflächenaktiven Eigenschaften zum Einsatz. Sulfit und Hydrazin wirkt als Sauerstofffänger, Hydrazin eignet sich weiterhin zur Alkalisierung. Molybdäninhibitoren (Molybdate) beruhen auf der Herstellung einer Passivschicht ähnlich der eines nichtrostenden Stahles. Alle oberflächenaktiven

Inhibitoren haben dabei gemeinsam, dass ihre Wirkung von der Qualität der Vorbehandlung (Reinigung der Oberflächen bspw. durch organische Säuren und Passivierung durch oxidative Beizung) abhängig ist. An Schadstellen durch Abrasion, Halogenidionen, Sulfid sowie mikrobielle Aktivität findet dennoch Korrosion statt [Schutze 2000].

Problematisch sind bei diesen Zusatzstoffen offensichtlich die Förderung mikrobiellen Wachstums, bei Sulfid und organischen Sauerstoffängern durch das Vorhandensein von Schwefel bzw. organischer Substanz, sowie bei Phosphat und Phosphonaten aufgrund der Bereitstellung des Minimumfaktors P. Oft werden daher in kommerziellen Produkten neben dem Wirkstoff und pH-Stabilisatoren zusätzlich Biozide zugemischt [Yuzwa 2000].

Für andere Metalle (Ni, Cu) laufen grundsätzlich ähnliche Redoxreaktionen ab, bei denen ebenfalls Oxide, Hydroxide und Carbonate gebildet werden [De Robertis et al. 1997, Plyasunova et al. 1998]. In diese Reaktionen können verschiedene anorganische und organische Liganden, Ionenpaarbildner und Katalyten eingreifen, die im Einzelnen Gegenstand kinetischer Untersuchungen der Metall- und Korrosionschemie sind.

Redoxprozesse zwischen Metallen und weiteren Nichtmetallen wie beispielsweise die Oxidation von Sulfid durch Eisen(III) sind ebenfalls gut bekannt [Moses et al. 1987].

2.1.3. Mikrobiologische Umsetzungen

Neben den angeführten abiotischen Umsetzungen ist an den wasserchemischen Prozessen in Grundwässern und technischen Installationen eine Reihe an Bakterien beteiligt. Hierzu gehören die Schwefeloxidation [Moses et al. 1987], die Denitrifikation im Zusammenhang mit Pyritoxidation, die zu einer Freisetzung von Eisen(II) führt [Kölle et al. 1985, Kölle 1998], die anaerobe Eisenoxidation durch die Reduktion von Nitrat bei Vorliegen hoher Nitratkonzentrationen [Kölle et al. 1985, Czekalla 1988, Czekalla 1997, Kölle 1998, Benz et al. 1998], die Sulfatreduktion sowie viele weitere Prozesse, die zumeist von heterotrophen Mikroorganismen unter anoxischen oder

anaeroben sowie mikroaeroben Verhältnissen als Elektronenquelle oder -Senke genutzt werden.

Auch die Oxidation von Metallen, insbesondere Eisen und Mangan, wird von heterotrophen Organismen vorgenommen und teilweise von extrazellulärem organischem Material als Elektronenakzeptor befördert [Hamilton 1985, Czekalla 1988, Czekalla 1997]. Abb. 2.1.1 zeigt die denitrifizierenden Reaktionen im Zusammenhang mit dem Eisen-Redoxsystem, die insbesondere bei anthropogen verursachten, hohen Nitratgehalten im Untergrund für die Trinkwassergewinnung von Bedeutung sind. Auf diese Art sind insbesondere in flachen Grundwasserleitern, wie für die energetische Nutzung ebenfalls relevant, und in landwirtschaftlich stark genutzten Gebieten besonders hohe Eisenkonzentrationen zu finden, insbesondere in Bewässerungsbrunnen. Auch Verockerung in Tümpeln und Wasserläufen in landwirtschaftlich genutzten Gebieten ist auf diese Mobilisierung von Sulfat und Eisen(II) aus der Pyritoxidation zurückzuführen. Die Oxidation durch Luftsauerstoff und aerobe bzw. mikroaerobe mikrobielle Umsetzung von Eisen(II) ist jedoch deutlich schneller als die mikrobielle Umsetzung durch Nitrat [Czekalla 1988].

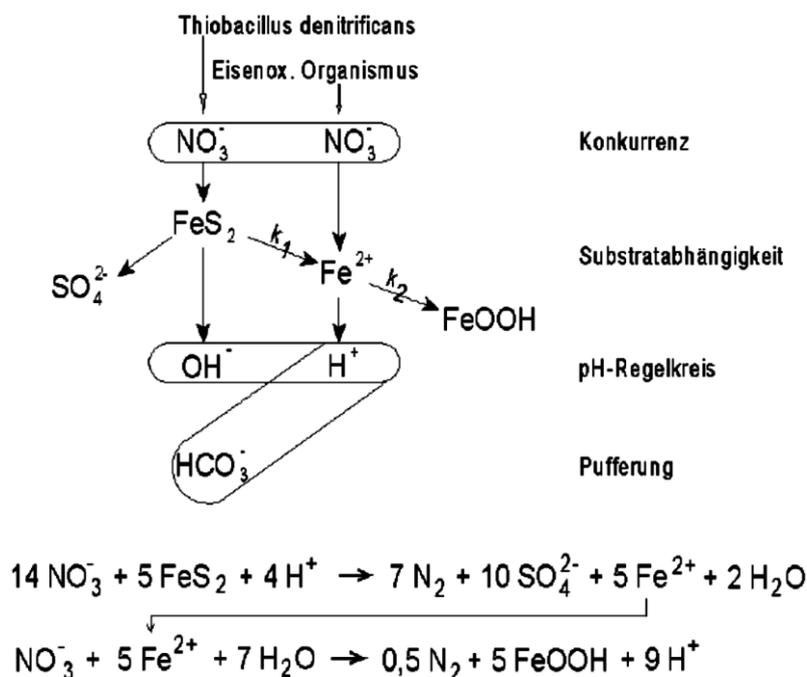


Abb. 2.1.1: Anaerobe Oxidation von Pyrit (FeS₂) zu Eisen(III) und Sulfat [Kölle 1998]

Auch einige autotrophe Arten beziehen ihre Energie vollständig oder teilweise aus der Eisenoxidation, allen voran die von Ehrenberg 1835 identifizierte, neutrophile *Gallionella* [Rohrer 1952, Hanert 1971, Czekalla et al. 1985, Czekalla 1997, Kölle 1998] und der acidophile, fakultativ autotrophe *Thiobacillus ferrooxidans* [Nordstrom 1985, Toro et al. 1988, Cabrera et al. 2005]. *Gallionella spec.* assimiliert Kohlenstoffverbindungen aus CO₂ als Kohlenstoffquelle und bezieht seine Energie aus der Eisenoxidation. Es lebt vorwiegend in mikroaeroben, eisenhaltigen Habitaten um den Neutralpunkt [Neubauer et al. 2002].

Über die Kinetik dieser biotischen Umsetzungen ist jedoch äußerst wenig bekannt. Mikrobielle Umsetzungen entziehen sich somit bisher einer quantitativen Modellierung, sie verbleiben derzeit als die große Unbekannte in der Wasser- und Korrosionschemie. Erst in jüngster Zeit wurden kinetische Untersuchungen an einigen eisenoxidierenden Organismen durchgeführt [Eler 2008, Eggerichs 2008, Opel et al. 2009, Eggerichs et al. 2011a, Eggerichs et al. 2011b, Eggerichs et al. 2012a, Eggerichs et al. 2012b, Vollrath et al. 2012].

2.1.3. Biofilme und mikrobiell induzierte Korrosion

Die extrem vielfältigen und äußerst flexiblen mikrobiotischen Lebensgemeinschaften, die sogenannten Biofilme, zeigen, dass die mikrobiellen Vorgänge mindestens ebenso komplex sind wie die beteiligten abiotischen Vorgänge. In diesen symbiotischen Gemeinschaften können die Mikroorganismen von der Umgebung unterschiedliche Mikromilieus ausbilden [Hamilton 1985, Watnick & Kolter 2000, Flemming 2002, Flemming 2007]. Stoffwechselprodukte und abgestorbene Zellen werden innerhalb der Biofilme weiterverwertet, es entstehen ineinander verwobene Stoffwechselbeziehungen, die sich an die vorherrschenden Bedingungen laufend anpassen [Grohmann et al. 2011]. Mikroorganismen und Biofilme können abiotische Halbzellenreaktionen ersetzen, ermöglichen und beschleunigen (über einen veränderten pH-Wert und Konzentrationsgradienten, vor allem von Sauerstoff, und Stoffwechselprodukten) [Hamilton 1985, Wagner et al. 1988]. Als Folge hiervon entsteht mikrobiell induzierte Korrosion (MIC) und mikrobiell gebildete Ablagerungen [Hamilton 1985, Honegger et al. 1989, Wagner et al. 1988, Flemming 2002].

Häufig liegen in bzw. unter Biofilmen erhöhte Chlorid- und andere Elektrolyt- und Spurenelementkonzentrationen vor, die Korrosion und Redoxprozesse sowie das allgemeine Wachstum der Organismen begünstigen. Insbesondere ist die Nährstoffanlieferung und die Verfügbarkeit organischen Materials deutlich höher als in der Umgebung [Grohmann et al. 2011]. Die an Metalloxiden stattfindende Adsorption von Phosphat, Ammonium und Nitrat hilft die Nährstoffsituation für die Bakterien im Biofilm insbesondere in nährstoffarmen Habitaten zu verbessern [Kölle 1998]. In den sauerstoffarmen, sauren Mikromilieus können insbesondere sulfatreduzierende Bakterien wachsen und zu mikrobieller Korrosion führen [Hamilton 1985, Alawi et al. 2011].

Diese Organismen sind zumeist heterotroph, es ist jedoch auch mindestens eine autotrophe Art bekannt. H_2S und weitere Stoffwechselprodukte sulfatreduzierender Organismen werden alternativ für die kathodische Reaktion anstelle von Sauerstoff oder Wasserstoff als Elektronenakzeptor genannt [Hamilton 1985, Lee et al. 1995]. Die Wirkmechanismen sind für verschiedene Systeme noch nicht vollständig geklärt [Hamilton 1985, Schmitt 1991, Lee et al. 1995, Dinh et al. 2004, Fang et al. 2008]. Das Korrosionsprodukt FeS kann offenbar molekularen Wasserstoff adsorbieren und die kathodische Depolarisation nach Gleichung 2.17 katalysieren. H_2S kann zudem die Bildung von molekularem Wasserstoff aus atomarem Wasserstoff hemmen und zu einer Aufnahme des Wasserstoffs in den korrodierenden Werkstoff führen, was zu Versprödung, Rissbildung und Brüchen führt. Bei der Bildung von FeS aus Fe^{2+} und H_2S bzw. HS^- wird aufgrund der hohen Affinität des Eisenions zum Sulfidion H^+ frei und somit eine lokale pH-Wert-Absenkung hervorgerufen, die anodisch stimulierend auf den Korrosionsvorgang wirkt. Ebenso wirken Disproportionierung und Oxidation von Schwefel in Wasser. Dieser kann insbesondere bei direktem Kontakt mit der Metalloberfläche bzw. einer elektronen- und ionenleitenden Schicht aus dem Korrosionsprodukt FeS zu stark erhöhter Korrosion führen, wobei direkte Elektronenübergänge vom Metall zum Schwefel über die Bildung von Eisenpolysulfid möglich sind [Schmitt 1991]. Damit lässt sich ein Eisen-Schwefel-Redoxzyklus annehmen, bei dem Schwefel und Sulfide die Eisenoxidation kathodisch katalysieren. Beispielsweise oxidiert Fe^{3+} mikrobiell gebildetes S^{2-} zu S^0 [Moses et al. 1987]. Elementarer Schwefel S^0 , bei direktem Kontakt als S_8 oder als Polysulfid S_x^{2-} in Lösung, kann dann Fe^0 zu Fe^{2+} unter Bildung von FeS_x -Phasen oxidieren, wobei

wieder S^{2-} gebildet wird [Hamilton 1985, Schmitt 1991]. Das gebildete Fe^{2+} kann jeweils wieder zu Fe^{3+} oxidiert werden, welches S^{2-} wiederum zu S^0 oxidiert, sodass unter mikroaeroben Bedingungen letztlich ein Schwefel-katalysierter Prozess, wie in Abb. 2.1.2 skizziert, entsteht. Zusätzlich ist S^{2-} aufgrund seiner reduzierenden Wirkung gegenüber Fe^{3+} in der Lage, Oxidschutzschichten angreifen zu können [Hamilton 1985, Schmitt 1991].

Als ablaufende kathodische Reaktion wird von Fang et al. die folgende Teilreaktion genannt [Fang et al. 2008], welche nach Schmitt gegenüber dem direkten Angriff elementaren Schwefels bei niedrigen Temperaturen nur nachrangige Bedeutung hat [Schmitt 1991], aber dennoch die mögliche Substitution anderer kathodischer Vorgänge bei hohen pH-Werten und niedrigen Sauerstoffgehalten illustriert:



Hierbei fällt im Vergleich zur Sauerstoff- und insbesondere zur Wasserstoffreduktion auf, dass die Reaktion nicht von der H^+ -Ionen-Konzentration abhängt und somit auch bei höheren pH-Werten ablaufen kann. Es tritt also keine alkalische Passivierung wie bei Systemen mit Wasserstoff oder Sauerstoff als finaler Elektronenakzeptor ein.

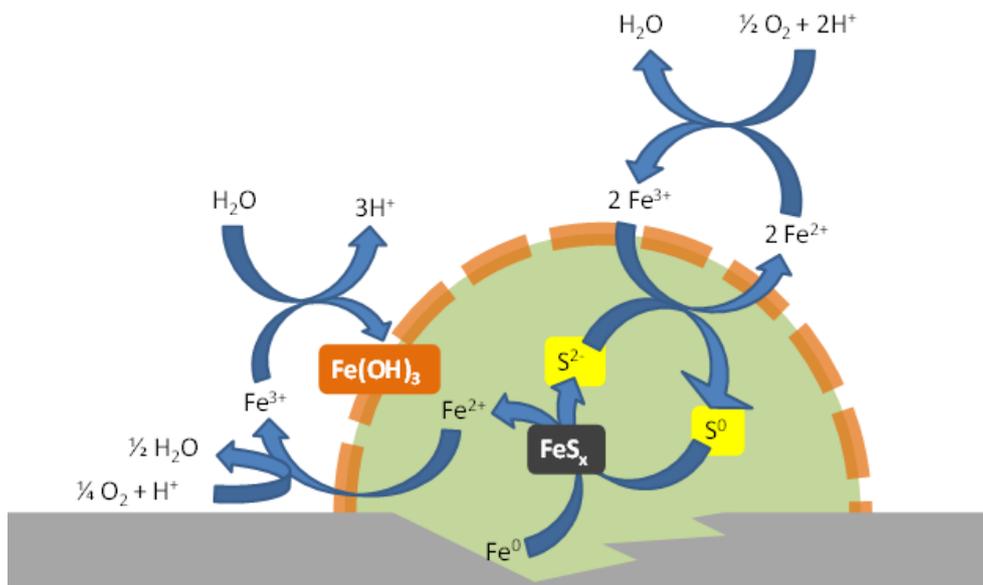


Abb. 2.1.2: Schwefelkatalysierte Eisenoxidation in einer Rostblase/Biofilm (kombinierte biotische und abiotische Wirkung, vereinfacht) [Opel et al. 2012a nach Hamilton 1985, Moses et al. 1987, Schmitt 1991, Lee et al. 1995, Fang et al. 2008]

Hamilton und Sarin verknüpfen diese Prozesse mit der in eisen- und schwefelhaltigen Ablagerungen auf korrodierten Eisenwerkstoffen gefundenen Mikrozonierung, wobei die oxidativen Prozesse an der häufig durch Eisenhydroxide und -Oxide verkrusteten Grenzschicht zum überfließenden Fluid ablaufen, während im Inneren der Beläge relativ zum Fluid reduktive Verhältnisse und Sauerstoffmangel vorliegen, was eine Repassivierung verhindert, gegenüber Fe^0 jedoch oxidative Verhältnisse herrschen, die zur beobachteten Korrosion führen [Kölle & Rosch 1980, Hamilton 1985, Sarin et al. 2004]. Derartige Wechselwirkungen werden auch von Lee et al. angenommen, wobei die Oxidation von Sulfid zu Schwefel durch Fe^{3+} , obwohl in den betrachteten Systemen sehr wahrscheinlich, nur am Rand genannt wird [Lee et al. 1995]. Gelöste Salze können die Reaktion stark beschleunigen. Dabei kann Fe^{2+} teilweise als löslicher Komplex in Anwesenheit von H_2S in Lösung gehen, anstatt als FeS auszufallen [Schmitt 1991].

Für das Entstehen von MIC nach diesem Schema müssen die folgenden Voraussetzungen gegeben sein:

- Vorhandensein von Sulfat
- Vorhandensein organischen Materials und anaerober, leicht saurer Mikromilieus, beispielsweise durch eisenoxidierende Organismen
- Bildung von Sulfid
- Oxidation von Sulfid durch Fe^{3+} zum korrosiven S^0

Durch das Zusammenwirken eisenoxidierender Mikroorganismen und Sulfatreduzierern mit abiotischen Prozessen ergibt sich ein letztlich oxidativ-korrosiver Prozess, der jedoch aufgrund der an mikroaerobe Verhältnisse angepassten Organismen nur einige Mikrogramm Sauerstoff pro Liter und nur sehr geringe Gehalte an Nährstoffen und organischem Kohlenstoff benötigt.

Im Vergleich zu dieser mittelbar durch Stoffwechselprodukte verursachten MIC scheint der Mechanismus der direkten Aufnahme von Wasserstoff durch die beteiligten Mikroorganismen nur von nachrangiger Bedeutung zu sein [Lee et al. 1995], obwohl hierüber ebenfalls häufig berichtet wird [Hamilton 1985, Dinh et al. 2004]. Es ist anzunehmen, dass die beschriebenen Prozesse in komplexen Biofilmen zu jeweils unterschiedlichen Anteilen parallel ablaufen.

Insbesondere für nährstoffarme Umgebungen begünstigt die verbesserte Nährstoffanlieferung über die Adsorption an Korrosionsprodukten und die sich ausbildenden Oxidschichten die beteiligten Prozesse. Abb. 2.1.3 stellt den Mechanismus der Entstehung mikrobiell induzierter Korrosion in derartigen Systemen vereinfacht dar.

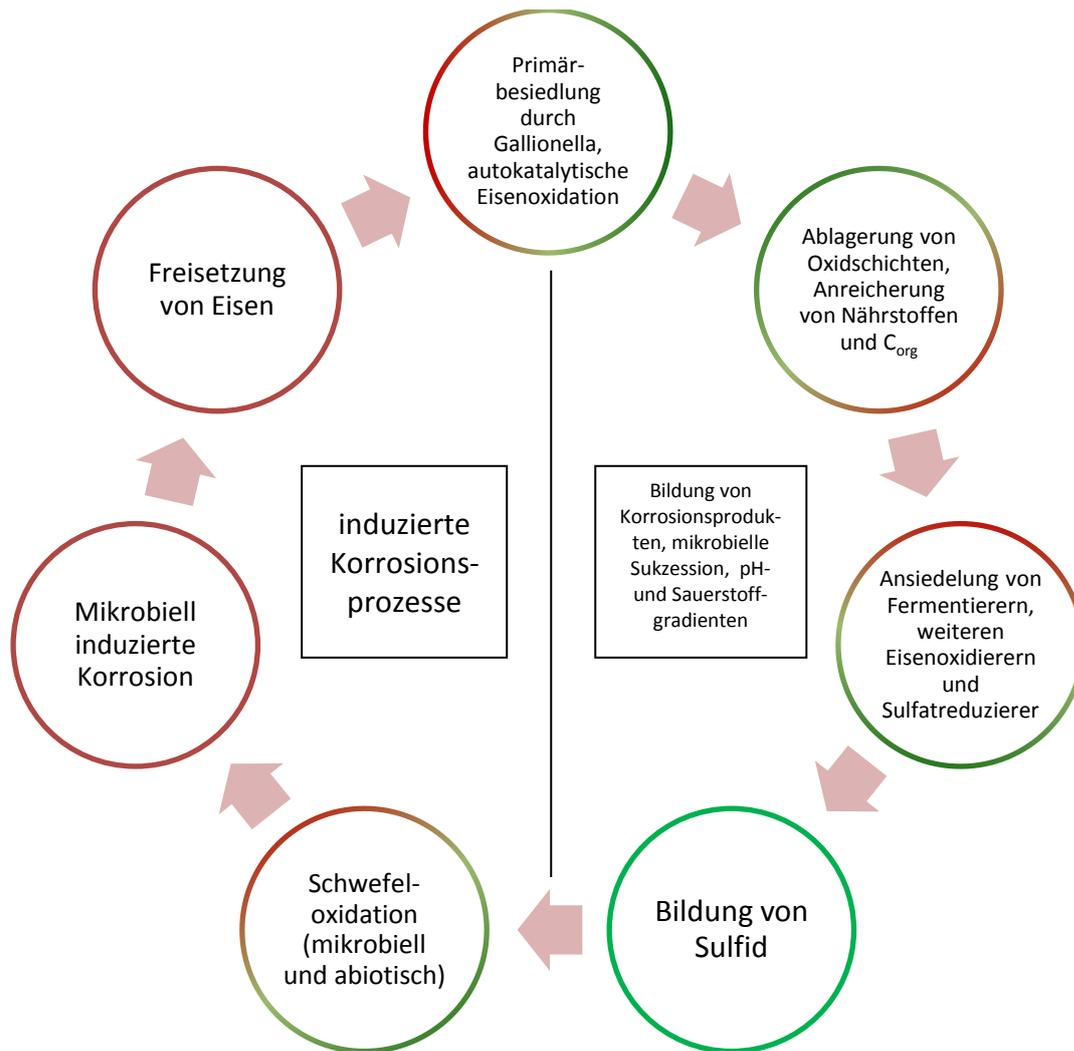


Abb. 2.1.3: Modell zur Bildung mikrobieller Korrosion durch mikrobielle Sukzession und induzierte abiotische Prozesse in nährstoffarmen Umgebungen [Opel et al. 2012a].

2.1.4. Kinetik der Eisenoxidation

Die Kinetik der Eisenoxidation ist für viele Vorgänge in der Umwelt und in der technischen Anwendung relevant:

- Beim Nährstoffhaushalt von Seen und Ozeanen und an der Oxizykline in Sedimenten [Davidson & Seed 1983, Peiffer et al. 1992, Roden et al. 2004]
- Bei der Bildung von eisenhaltigen Ablagerungen (Verockerung und Rost) [Applin & Zhao 1989, Sarin et al. 2004, Houben 2004, Larroque & Franceschi 2011]
- Bei der Enteisung von Trinkwasser [Stumm & Lee 1961]
- Bei der reduktiven Dechlorierung von CKW [Ebert et al. 2000]
- In weiteren Grundwasserreinigungsanlagen, da mit organischen Substanzen verunreinigte Grundwasserleiter oft eine erhöhte Eisen(II)-Konzentration aufweisen, welche insbesondere im Kontakt mit Sauerstoff zu Problemen führen können [Tuccillo et al. 1999].

Eisen fungiert in diesen Systemen als bedeutender Elektronendonator und Akzeptor sowie Sorbens und spielt eine zentrale Rolle in geochemischen Prozessen (Abb. 2.1.4).

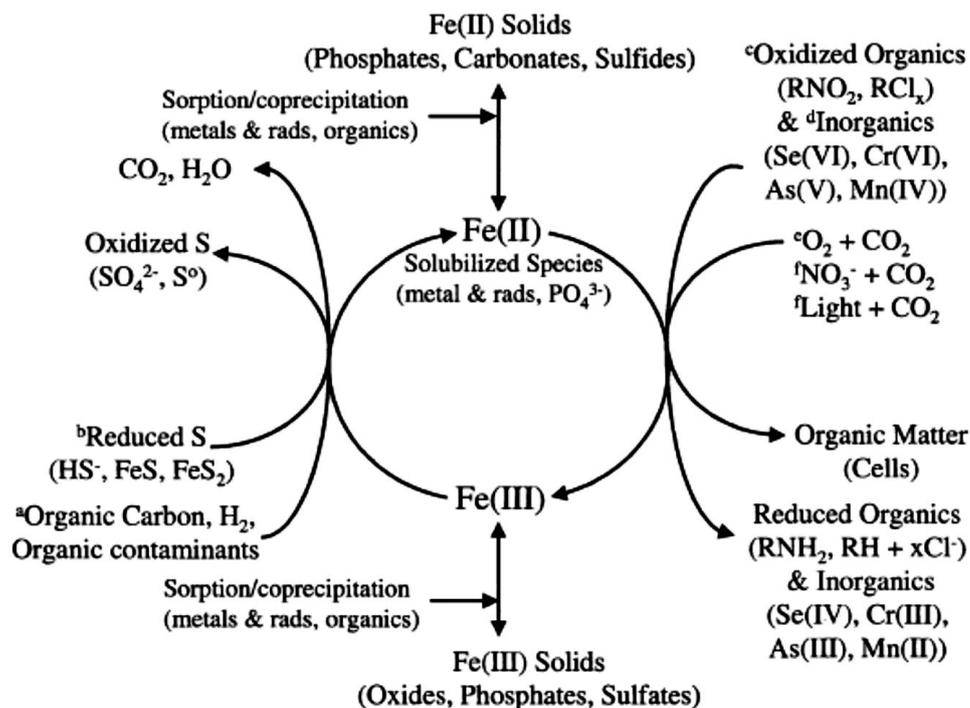
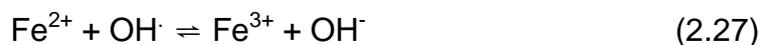
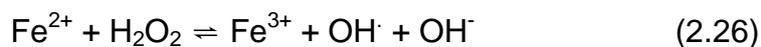
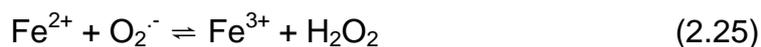


Abb. 2.1.4: Rolle des Eisen(II)-Eisen(III)-Systems für geochemische Prozesse [Roden et al. 2004]

Infolge der hohen technologischen und ökologischen Relevanz erscheint die Eisenoxidation für verschiedene Medien intensiv untersucht.

Die ersten Untersuchungen fanden bis in die fünfziger Jahre hinein in saurer Lösung statt [McBain 1901, Haber & Weiss 1934, Weiss 1935, Stumm & Lee 1961]. Eine Ausnahme bildet die Arbeit von Just [Just 1908], der die Reaktion als erster in Carbonat-Puffersystemen studierte.

Der grundlegende, allgemein anerkannte Reaktionsmechanismus [Haber & Weiss 1934] umfasst die folgenden Reaktionen, wobei Reaktion 2.24 der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist [Rose & Waite 2002]:



Die gebildeten Hydroxylradikale können neben Fe^{2+} auch Cl^- , Br^- , HCO_3^- und andere reduzierte Anionen oxidieren, wobei die wiederum entstehenden Radikale an die Stelle des OH^{\cdot} in Gleichung 2.27 treten können. Kupfer und gelöste organische Substanzen können als Scavanger für diese radikalischen Spezies auftreten [Rose & Waite 2002, Craig et al. 2009, Burns et al. 2010].

In Wässern mit sehr geringen Fe^{2+} -Konzentrationen im nanomolaren Bereich, vor allem in Meerwasser, spielt die Rückreaktion des Superoxid-Radikals mit Fe^{3+} sowie weitere Nebenreaktionen, wie die Disproportionierungsreaktion des Superoxid-Radikals und die diesbezügliche Konkurrenz geringer Mengen an Kupfer, eine Rolle [King et al. 1995, Rose & Waite 2002, Santana-Casiano et al. 2005, Pham & Waite 2008a, Gonzales et al. 2010, Santana-Casiano et al. 2010, Burns et al. 2011]. Bei sehr niedrigen Sauerstoffkonzentrationen wird die Gesamtreaktion möglicherweise ebenfalls durch Nebenreaktionen und die Konkurrenz von Reaktion 2.24 mit 2.26 beeinflusst [Gonzales-Davila et al. 2006, Sugimori et al. 2011].

[Stumm & Lee 1961] und [Holluta & Kölle 1964] wenden das zu ihrer Zeit vorliegende Wissen über die Reaktion auf neutrale Wässer mit Eisengehalten im mikromolaren Bereich mit dem Hintergrund der Trinkwasserenteisung an. Sie beschreiben übereinstimmend das von [Stumm & Lee 1961] für neutrale Wässer empirisch gefundene Geschwindigkeitsgesetz:

$$\frac{d(Fe(OH)_3)}{dt} = k \cdot (Fe^{2+}) \cdot p(O_2) \cdot (OH^-)^2 \quad / \text{ M min}^{-1} \quad (2.28)$$

welches für den Bereich zwischen pH 6 und 8 durch alle späteren Arbeiten mit verschiedenen Hintergründen bestätigt und infolgedessen in der praktischen Anwendung auf Grundwässer verwendet wurde [Tamura et al. 1976a, Sung & Morgan 1980, Roekens & Grieken 1983, Davison & Seed 1983, Millero et al. 1987, Kasama & Murakami 2001, Houben 2004, Larroque & Franceschi 2011, Geroni & Sapsford 2011, Sugimori et al. 2011].

Weiterhin beruht die überwiegende Anzahl der Untersuchungen zur Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktion auf der genannten Beziehung. Das Eisen wurde in diesen Untersuchungen zumeist mit photometrischen Methoden bestimmt und als Mohr'sches Salz (Ammoniumeisen(II)sulfat-Hexahydrat) oder Eisen(II)chlorid hinzugegeben. Die Untersuchungen fanden in künstlichen und natürlichen carbonatgepufferten ($\text{NaHCO}_3/\text{CO}_2$) Wässern sowie in carbonatgepufferten künstlichen Wässern mit NaClO_4 und Meerwasserlösungen statt. Nur eine Arbeit kommt ohne den Einsatz eines Puffers aus, berücksichtigt aber den pH-Abfall während der Reaktion [Geroni & Sapsford 2011]. Zwei weitere jüngere Arbeiten verwenden einen TRIS-Puffer [Gonzales et al. 2010, Sugimori et al. 2011]. Die Auswertung erfolgt zumeist nach der Annahme einer Reaktion 1. Ordnung, wenn $p\text{O}_2$ und $c(\text{OH}^-)$ konstant gehalten werden. Für $\text{pH} > 8,4$ und $\text{pH} < 5$ weicht die Steigung der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten von der quadratischen Beziehung gegenüber der OH^- - Aktivität ab.

Davison & Seed fassen die zu ihrer Zeit vorliegenden Ergebnisse zusammen und propagieren eine allgemeingültige Geschwindigkeitskonstante von $k = 1,5 - 3 \times 10^{13}$

$M^{-2} \text{ atm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ bezüglich Gleichung 2.28. Die großen Abweichungen in den vorliegenden Daten verschiedener Arbeiten erklären sie vor allem mit Unsicherheiten in der pH-Wert-Messung [Davison & Seed 1983].

Für künstliche Lösungen und sehr weiche Wässer muss tatsächlich beachtet werden, dass es bei pH-Wert-Messungen je nach Art der verwendeten Puffer und untersuchten Medien aufgrund des Unterschiedes in der Ionenstärke des zur Kalibration verwendeten Puffers, des in der pH-Elektrode verwendeten Elektrolyten und des Messgutes zu Messfehlern aufgrund eines sich verändernden Diaphragma-Potentials kommt [Bates 1981, Davison & Seed 1983, Galster 1991]. Die anzunehmenden Fehler hierdurch bewegen sich um ca. 0,02 pH-Einheiten bei Ionenstärken unter 0,1 M (insbesondere bei schwach gepufferten Lösungen, in denen der pH schwanken kann [Davison & Seed 1983]). Durch den quadratischen Einfluss der OH^- - Konzentration und dem exponentiellen Zusammenhang mit dem pH-Wert sind dadurch tatsächlich Fehler bis zu 10 % zu erklären, jedoch nicht die breite, in den Daten vorhandene Spannbreite von $1 - 10 \times 10^{13} M^{-2} \text{ atm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ mit Ausreißern bis zu $6 \times 10^{14} M^{-2} \text{ atm}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Werden Ungenauigkeiten von 0,2 pH angenommen, was allerdings sehr hoch erscheint, lassen sich Abweichungen um einen Faktor 6 hiermit erklären [Davison & Seed 1983].

2.1.5. Einflüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Davison & Seed werten die zu ihrer Zeit vorhandenen Informationen auch bezüglich weiterer Einflussfaktoren aus [Davison & Seed 1983]. Ein Großteil geht auf Einflüsse der Ionenstärke zurück [Sung & Morgan 1980], wobei nicht klar ist, ob diese bei der üblichen Verwendung der OH^- - Aktivitäten statt Konzentrationen wie bei Sung & Morgan ebenfalls bestanden hätten [Davison & Seed 1983]. Millero et al. finden sogar eine stärkere Steigung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k gegenüber der Quadratwurzel der Ionenstärke als Sung & Morgan [Sung & Morgan 1980, Millero et al. 1987]. Die starke Temperaturabhängigkeit der Reaktion lässt sich dagegen nahezu vollständig über die OH^- - Aktivität erklären [Stumm & Lee 1961], die bei allen Arbeiten außer bei Sung & Morgan durch pH-Wert-Messung und Umrechnung mittels der Autoprotolysekonstanten [Tamura et al. 1976a, Sung & Morgan 1980, Davison & Seed 1983, Millero et al. 1987] erfolgt. Die verbleibende Aktivierungsenergie wird mit

$H_0^\ddagger = 29 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ angegeben und hat gegenüber der Temperaturabhängigkeit der Autoprotolysekonstanten kaum einen Einfluss.

Neben der Ionenstärke scheinen bestimmte Anionen eine Verlangsamung der Reaktion durch die Bildung desaktivierender Komplexe, insbesondere mit Cl^- und SO_4^{2-} , hervorzurufen. Kationen, offenbar zum Teil durch die Ligandenkonkurrenz mit Fe^{2+} , führen eher zu einer Beschleunigung der Reaktion [Stumm & Lee 1961, Tamura et al. 1976a, Davison & Seed 1983, Millero 1985, Millero & Izaguirre 1989]. Insbesondere Kupfer und Mangan wirken katalysierend [Stumm & Lee 1961, Czekalla 1988, Kölle 1998]. In natürlichen Wässern stellen Davison & Seed keine diesbezüglichen Einflüsse fest [Davison & Seed 1983].

Offensichtlich sind zusätzlich weitere autokatalytische und oberflächenkatalytische Prozesse vorhanden [Holluta & Kölle 1964, Tamura et al. 1976b, Sung & Morgan 1980, Stumm 1997, Demir & Tufekci 2002, Houben 2004, Dempsey & Park 2004, Park & Dempsey 2005, Barnes et al. 2009, Buamah et al. 2009, Mettler et al. 2009, van Beek et al. 2012], wobei die Katalyse an oxidischen und hydroxidischen, negativ geladenen Oberflächen die Aufgabe der OH^- -Ionen teilweise übernimmt [Holluta & Kölle 1964]. Auch Calcit kann die Reaktion katalysieren [Mettler et al. 2009]. Sung & Morgan geben für die heterogene Reaktion, die die Autokatalyse durch gebildetes bzw. bereits vorliegendes Fe^{3+} einschließt, das folgende Geschwindigkeitsgesetz an:

$$-\frac{d[\text{Fe(II)}]}{dt} = (k_1 + k_2 \cdot c[\text{Fe(III)}]) \cdot \alpha(\text{Fe(II)}) \quad (2.29)$$

mit

$$k_2 = k_s \cdot K \cdot \frac{p(\text{O}_2)}{(\text{H}^+)} \quad (2.30)$$

wobei k_s die Oberflächenrate in $\text{M}^{-1} \text{ min}^{-1}$ und K die Gleichgewichtskonstante bezüglich der Adsorption von Fe^{2+} an $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($K = 10^{-4,85}$) und $p(\text{O}_2)$ sowie (H^+) der Partialdruck bzw. die Aktivität des gelösten Sauerstoff sowie der H^+ -Ionen sind [Tamura et al. 1976b, Sung & Morgan 1980].

Letztlich bleiben jedoch Unklarheiten: Sung & Morgan und Tamura finden deutlich unterschiedliche Geschwindigkeitskonstanten, so dass eine Modellierung kaum möglich ist. Andere Arbeiten sind eher anwendungsorientiert oder thematisieren weitergehende Mechanismen, so dass keine direkt für eine quantitative Beschreibung nutzbringenden Aussagen abzuleiten sind. Houben beschreibt abweichend von Tamura und Sung & Morgan einen vergleichbar mit der homogenen Reaktion ebenfalls quadratischen Einfluss des pH-Werts [Houben 2004], ohne dies jedoch näher zu erläutern. Während Holluta und Kölle, Tamura sowie Sung und Morgan beschreiben, dass die autokatalytische und oberflächenkatalytische Reaktion bei niedrigeren pH (in der Relation) schneller verläuft und dieser Effekt die bei geringeren pH-Werten bezüglich der OH^- - Aktivität verringerte Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante hervorruft [Holluta & Kölle 1964], beschreibt Houben einen geringen Einfluss der Autokatalyse bei niedrigen pH, aufgrund des wenigen gebildeten Eisen(III) und den insgesamt geringen Reaktionsraten. Dies schließt sich zwar nicht aus, eine solche Betrachtungsweise würde jedoch zu dem Ergebnis führen es gäbe in der Praxis entweder keinen nennenswerten Beitrag der heterogenen Reaktion oder dieser hätte nur bei mittleren bis hohen pH-Werten Gewicht, wenn die Reaktion ohnehin schnell verläuft. Anzunehmen ist, dass die angenommene quadratische Abhängigkeit von der OH^- -Konzentration bei Houben für diese möglicherweise fehlerhafte Einschätzung verantwortlich ist. Die aktuellste kinetisch relevante Arbeit von Park & Dempsey thematisiert die pH-Abhängigkeit der Reaktion nicht, bestätigt ansonsten jedoch die Ergebnisse von Tamura [Park & Dempsey 2005].

2.1.6. Einfluss der Eisenspeziation

Beginnend mit Arbeiten von Tamura und Millero [Tamura et al. 1976a, Millero 1985] wurde die Eisen(II)-Speziation, aufbauend auf Untersuchungen von Byrne & Kester [Byrne & Kester 1976a/b] vermehrt in Bezug auf die beobachtete Kinetik betrachtet. Dabei wird von einem Einfluss besonders reaktiver Komplexe ausgegangen, die die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen.

Die vorgeschlagenen Mechanismen stimmen weitgehend darin überein, dass die initiale Bildung sekundärer, reaktiver Sauerstoffspezies aus hydratisierten und protolysierten Sauerstoffionen durch die initiale Reaktion mit einer Fe^{2+} - Spezies,

analog Reaktion 2.24, den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bilden [Stumm & Lee 1961, Holluta & Kölle 1964, Tamura et al. 1976a]. Ebenfalls wird allgemein ein Abflachen der pOH – Abhängigkeit für pH < 5 und pH > 8,4 aufgrund einer Veränderung der vorherrschenden Reaktion angenommen.

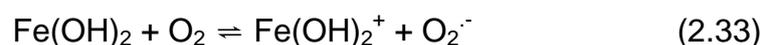
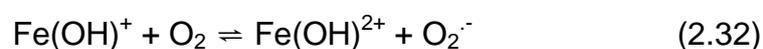
Millero erklärt die empirisch gefundene quadratische Abhängigkeit der Eisenoxidationsreaktion von der Hydroxidionenkonzentration durch den Fe(OH)₂ – Komplex, der zwar in der Speziation eine untergeordnete Rolle spielt, durch die Wechselwirkung von OH⁻ an Fe²⁺ jedoch die Abgabe der d_z – Elektronen an den Sauerstoff erleichtert [Fallab 1962, Millero 1985].

In diesen Arbeiten wird deutlich, dass sich die Reaktionsverläufe je nach vorliegender Speziation aufgrund von pH-Wert-Änderungen, aber auch in Abhängigkeit der Konzentration anderer Liganden verändern [Millero 1985, Millero 1989, Tamura et al. 1976a]. Die wichtigsten Komplexbildungskonstanten sind in Tab. 2.1.1 dargestellt.

Tab. 2.1.1: Komplexbildungskonstanten K_a verschiedener Liganden für Fe²⁺ in Reinstwasser.

Ligand (Komplex)	Log K _a	Lit.
Wasser (FeOH ⁺ + H ⁺)	-9.51	Millero 1995
Wasser (Fe(OH) ₂ + 2 H ⁺)	-20.61	Millero 1995
Chlorid (FeCl ⁺)	0.3	Pitzer 1991, King 1998
Hydrogencarbonat (FeHCO ₃ ⁺)	1.47	Millero & Hawke 1992
Sulfat (FeSO ₄)	2.42	Bruno et al. 1992, King 1998
Carbonat (FeCO ₃)	5.69	Bruno et al. 1992, King 1998
Hydroxocarbonat (Fe(OH)CO ₃ ⁻)	9.97	Bruno et al. 1992, King 1998

In Abhängigkeit von der pH - abhängigen Eisenspeziation werden letztlich von Millero die folgenden geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionen angegeben:



Für den pH-Bereich zwischen 6 und 8, in denen der typische diskutierte Verlauf zu beobachten ist, gibt Millero die Reaktion 2.33 als kinetisch dominante Reaktion an [Millero 1985].

Ein Einfluss von Carbonatkomplexen wird ebenfalls diskutiert. Ob diese einen hemmenden oder beschleunigenden Einfluss besitzen, ist zunächst unklar. Bei Davison & Seed werden sowohl hemmende als auch beschleunigende Einflüsse aufgeführt [Davison & Seed 1983]. Es wird als wahrscheinlich angesehen, dass ein Abflachen der pOH-Abhängigkeit oberhalb pH 8,4 auf den hemmenden Einfluss eines FeCO_3^0 – Komplexes zurückzuführen ist [Turner et al. 1981, Millero et al. 1987]. Teilweise wird auch von einer Beschleunigung der Reaktion durch Carbonatkomplexe berichtet. King beschäftigt sich eingehend mit der Eisenspeziation in carbonathaltigen Wässern und erhält aufbauend auf vorangegangenen Arbeiten von Millero und Bruno die in Abb. 2.1.5 dargestellte Speziation für 2 mM NaHCO_3 – Lösungen [Millero 1989, Bruno 1990, Bruno et al. 1992a/b, Millero et al. 1995, King 1998].

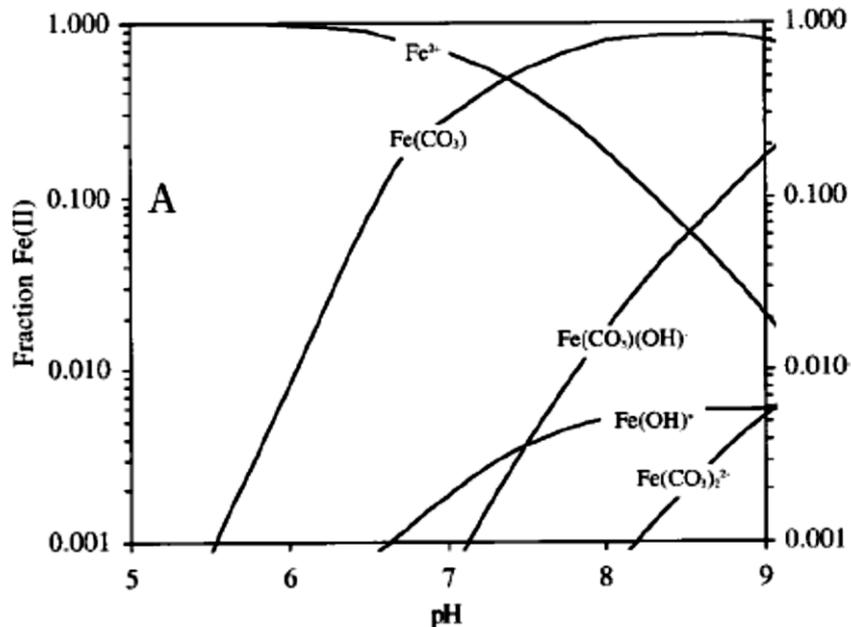


Abb. 2.1.5: Speziation von Fe^{2+} in carbonathaltigen Wässern ($c(\text{NaHCO}_3) = 2 \text{ mM}$, $p\text{CO}_2 = 0,03 \text{ atm}$) in Abhängigkeit vom pH-Wert [King 1998].

Bei der durch Begasung mit CO_2 mit $p\text{CO}_2 = 0,03 \text{ atm}$ erhaltenen Lösung spielen Carbonatspezies eine bedeutend stärkere Rolle als bei atmosphärischen

Partialdrücken von $p\text{CO}_2 = 0,00039 \text{ atm}$ [vgl. Millero et al. 1995]. Derart erhöhte Kohlendioxidkonzentrationen können jedoch in Grundwässern sowie in künstlichen, $\text{NaHCO}_3/\text{CO}_2$ - gepufferten Versuchsansätzen vorliegen und sind daher von einiger Relevanz.

King und Osterwald berichten im Gegensatz zu Turner et al. und Millero von beschleunigenden Einflüssen erhöhter Alkalinität, insbesondere schnelleren Reaktionsverläufen bei höheren Konzentrationen des oft eingesetzten $\text{NaHCO}_3/\text{CO}_2$ – Puffersystems [Turner et al. 1981, Millero & Izaguirre 1989, Millero 1990, King 1998, Osterwald et al. 2008]. Dies könnte jedoch eine Folge hoher Reaktionsgeschwindigkeiten bei den zumeist sauerstoffgesättigten Bedingungen und pH-Werten um bzw. teilweise über pH 7 bei einzelnen Untersuchungen sein, so dass die Pufferreaktion des Bicarbonat-Puffersystems limitiert und die Reaktion real bei geringeren pH-Werten stattfindet als durch die Messung bestimmt [Stumm & Lee 1961]. Zudem wird bei Zugabe des Eisen(II) aus sauren Stammlösungen bei schnellen Reaktionsgeschwindigkeiten der pH-Wert örtlich abgesenkt [Sung & Morgan 1980, Millero et al. 1987]. Bei erhöhten Hydrogencarbonat-Konzentrationen sind diese Effekte weniger deutlich, so dass offenbar die besser gepufferte Reaktion den Einfluss der höheren Ionenstärke und Komplexierung in diesen Versuchen überkompensiert. Für die organischen Puffer HEPES (2-(4-(2-Hydroxyethyl)-1-piperazinyl)-ethansulfonsäure) und PIPES (Piperazin-N,N'-bis(2-ethansulfonsäure)) wurde dieser Effekt nicht festgestellt [King 1998]. Trapp & Millero finden jedoch auch in Versuchsansätzen mit sehr geringen Eisenkonzentrationen im nanomolaren Bereich entsprechende Ergebnisse, die auf eine hohe Reaktivität insbesondere des $\text{Fe}(\text{CO}_2)_2^{2-}$ -Komplexes hindeuten [Trapp & Millero 2007].

In den Arbeiten von Pham & Waite, Santana-Casiano und Millero [Pham & Waite 2008a, Santana-Casiano et al. 2010] wird, ausgehend von Kings und Santanas Casianos sich stark unterscheidenden Ergebnissen hinsichtlich der Reaktivität der Carbonat- und Hydroxokomplexe [King 1998, Santana-Casiano et al. 2004, Santana-Casiano et al. 2005, Santana-Casiano et al. 2006, Trapp & Millero 2007], auf starke Limitationen der angewandten speziationsbasierten kinetischen Modelle aufgrund der vielen unbekanntenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in Verbindung mit ebenfalls teilweise unsicheren Komplexbildungskonstanten hingewiesen. Pham &

Waite verwenden daher einen auf Rose & Waite zurückgehenden Ansatz, bei dem in Abhängigkeit des pH-Wertes jeweils eine Geschwindigkeitskonstante bezogen auf die Gesamt- Fe^{2+} -Konzentration bestimmt wird. Diese Geschwindigkeitskonstanten können dann für eine Abschätzung der Reaktivitäten der einzelnen Spezies genutzt werden, indem mit dem Anteil der jeweiligen Spezies am gesamten Fe^{2+} gewichtet wird [Rose & Waite 2002, Pham & Waite 2008a]. Die Komplexbildungskonstanten sind über die Messung der Löslichkeiten und elektrochemische Untersuchungen dabei im Vergleich zu den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten gut abgesichert. Über diese Methode können vergleichsweise sichere Modellbildungen erreicht werden. Ein multifaktorieller Ansatz, der auch den Einfluss von Humin- und Fulvosäuren einschließt, wurde von Craig et al. verfolgt [Craig et al. 2009].

Insgesamt ist die Kinetik der Gesamtreaktion der Eisenoxidation weitestgehend untersucht, auch wenn die in der Literatur gegebenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die verschiedenen Komplexspezies noch starke Unterschiede von teilweise mehreren Größenordnungen enthalten. Allgemein wird davon ausgegangen, dass $\text{Fe}(\text{OH})_2^0$ und $\text{Fe}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ die reaktivsten Fe^{2+} -Spezies sind und die pH-Wert-Abhängigkeit der Reaktion determinieren. Eine Zusammenstellung entsprechender Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten finden sich in Tab. 2.1.2. Santana-Casiano diskutiert weiter die Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Spezies mit O_2^- und H_2O_2 [Santana-Casiano et al. 2006, Santana-Casiano et al. 2010].

Die Speziationsmodelle der verschiedenen Autoren unterscheiden sich bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der einzelnen Spezies stark. Die genannten Arbeiten beruhen jedoch letztlich auf der bekannten pH-Abhängigkeit gemäß dem in Gleichung 2.28 gegebenen Geschwindigkeitsgesetz für den Bereich zwischen pH 6 und 8 sowie für die für Verockerungs- und Korrosionsprozesse relevanten mikromolaren Eisengehalte. Die Carbonatkomplexe verändern in diesem pH-Bereich die quadratische Abhängigkeit von der OH^- -Aktivität nicht [Holluta & Kölle 1964, Tamura et al. 1976a, Millero 1985, Millero 1989, Millero & Izaguirre 1989, Millero 1995 und Morgan & Lahav 2007]. Insbesondere bei höheren Kohlendioxidpartialdrücken und Alkalinitäten, wie sie bspw. in geothermalen Wässern vorliegen [Marty et al. 1988, Seibt et al. 2000], aber auch in carbonatgepufferten

Versuchsansätzen können Carbonatkomplexe jedoch für die Reaktionsgeschwindigkeit insgesamt eine Rolle spielen.

Tab. 2.1.2: Reaktionsgeschwindigkeiten der Oxidation einzelner Eisen(II)-Komplexe mit Sauerstoff (logarithmiert, $M^{-1} \text{ min}^{-1}$, $I = 0,1 \text{ M}$).

	King 1998	Santana-Casiano et al. 2004	Pham & Waite 2008a	Trapp & Millero 2007 ^a	Gonzales et al. 2004 ^a
Fe^{2+}	-6,4	-2,35	-0,9	1,2	2,4
FeOH^+	0,48	1,05	1,6	4,2	6,2
Fe(OH)_2^0	5,58	7,24	5,4	6,1	9,3
FeHCO_3^+	<0,24	-2,13	n.d.	n.d.	<1,6
FeCO_3	<0,74	-2,13	0	n.d.	4,6
$\text{Fe(CO}_3)_2^{2-}$	3,68	4,35	3,6	5,9	7,2
FeOHCO_3^-	1,86	2,53	2,3	n.d.	<1,4
FeCl^+	n.d.	-2,35	n.d.	n.d.	<1,6
FeSO_4	n.d.	-2,35	n.d.	n.d.	<1,7

^aDaten für Meerwasser ($I = 0,7 \text{ M}$)

Die abiotische Eisenoxidation erscheint damit intensiv untersucht und bezüglich der Haupteinflussfaktoren pH-Wert und Sauerstoffgehalt gut bestätigt. Unklarheiten bestehen noch bei den Reaktivitäten verschiedener Komplexe, im Bereich der Oberflächen- und autokatalytischen Prozesse sowie in der Wechselwirkung mit biotischen Prozessen. In einer recht aktuellen Arbeit werden weitere reaktive Komplexe mit Nährstoff-Anionen (NO_3^{2-} und HPO_4^{2-} sowie SiO_3^{2-}) bei hohen Konzentrationen, wie sie beispielsweise in Kulturmedien auftreten, diskutiert [Gonzales et al. 2010]. Zudem werden die Einflüsse organischer Liganden derzeit weiterhin intensiv untersucht, die je nach Eisenkonzentration und Art des Liganden verschiedene, die Reaktionsgeschwindigkeit letztlich mehr oder weniger stark hemmende und beschleunigende Einflüsse besitzen [Theis & Singer 1974, Davison & Seed 1983, Liang et al. 1993a/b, Kuznetsova et al. 1995, Banwart 1999, Santana-Casiano et al. 2000, Rose & Waite 2002, Rose & Waite 2003, Rose & Waite 2005, Fujii et al. 2007, Fujii et al. 2008, Pham & Waite 2008b, Craig et al. 2009, Jackson et al. 2012] und darüber hinaus in photochemischen Reaktionen zur Reduktion von Fe^{3+}

aber auch zur Oxidation von Fe^{2+} beitragen können [Lopes et al. 1997, Voelker et al. 1997, Santana-Casiano et al. 2000, Rose & Waite 2003b, Garg et al. 2006, Garg et al. 2007a-c, Borman et al. 2010], wobei letztere Prozesse naturgemäß im Grundwasser sowie in technischen Systemen, in die kein Licht gelangt, keine Rolle spielen. Weiterhin von Bedeutung könnte eine mögliche Hemmung der Protolyse des Fe^{3+} - Kations und die dadurch mögliche Hemmung der initialen Ausfällung kolloidalen $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sein [von Gunten 1989, Grundl & Delwiche 1993, Seibt 2000], wobei in eisenreichen natürlichen Systemen Koagulationskeime nicht limitieren sollten.

2.1.7. Biotische Eisenoxidation

Der Einfluss und mögliche Mechanismen mikrobieller Prozesse für die Umsetzungen von Eisen in neutralen Wässern werden in zahlreichen Arbeiten thematisiert [Czekalla et al. 1985, Czekalla 1997, Ralph & Stevenson 1995, Kölle 1998, Benz et al. 1998, Sogaard et al. 2000, Sogaard et al. 2001, Roden & Sobolev 2002, Roden 2004, James & Ferris 2004, Katsoyiannis & Zouboulis 2004, Mazumder 2006, Weber et al. 2006, Weber & Coates 2007, Coby et al. 2011, Gault et al. 2012, van Beek et al. 2012]. Kinetische Untersuchungen der mikrobiellen Prozesse sind dabei kaum vorhanden, es existieren jedoch Untersuchungen über den Stoffwechsel der beteiligten Organismen und deren Lebensräume [Hanert 1971, Neubauer et al. 2002] sowie phänomenologische, qualitative und semi-quantitative Untersuchungen [Czekalla et al. 1985, Czekalla 1997, Sogaard et al. 2001, Kasama & Murakami 2001, Katsoyiannis & Zouboulis 2004]. Für *Thiobacillus ferrooxidans* berichtet Nordstrom über 5 bis 8-fach höhere mikrobielle Oxidationsraten gegenüber der abiotischen Reaktion, zumindestens bei den untersuchten niedrigen pH-Werten bei pH 2, bei denen die abiotische Reaktion stark verlangsamt verläuft [Nordstrom 1985]. Kasama & Murakami finden bei neutralen pH-Werten eine um 4 Größenordnungen höhere Oxidationsrate in Eisen-Stalaktiten mit hohem Anteil biotisch gebildeten Eisen(III), als nach Gleichung 2.28 zu errechnen. Sie schließen jedoch andere katalytische Prozesse aufgrund des geringen pH-Werts aus, was zweifelhaft erscheint. In sterilisierten Ansätzen wurden nur leicht erhöhte Raten beobachtet [Kasama & Murakami 2001].

Letztlich muss eine Anwendung kinetischer Modelle auf die Bildung von Ablagerungen, wie in [Applin & Zhao 1989] für Produktionsbrunnen umrissen, neben der homogenen abiotischen Reaktion mindestens biotische und katalytische/autokatalytische Prozesse umfassen.

2.2. Möglichkeiten der Eisendetektion

Die Recherche bezüglich möglicher Varianten zur Realisierung eines Verockerungssensors ergab insbesondere 3 aus der Literatur bekannte Möglichkeiten zur Detektion des für die Problemstellung essentiellen Parameters Eisengehalt:

- Photometrisch
- Spektrometrisch
- Elektrochemisch

Für die Messung der bekannten Haupteinflussfaktoren Sauerstoffgehalt, pH-Wert und Temperatur liegen bekannte Methoden und handelsübliche Sensoren vor.

Photometrische und fluoreszenzbasierte Methoden und Analysenapparate zum kontinuierlichen Monitoring verschiedenster Parameter, darunter auch Eisen, sind ausgereift und verfügbar, sind jedoch derzeit immer noch teuer und aufwendig in Anschaffung, Betrieb und Wartung. Zudem besteht ein kontinuierlicher Chemikalienbedarf. Generell sind, jedoch insbesondere auch für Eisen(III), eine Vielzahl neuartiger, hinsichtlich ihrer Selektivität und Sensitivität weiterentwickelter Komplexbildner und Farbstoffe entwickelt worden [Grabchev et al. 2004, Lohani et al. 2009, Praveen et al. 2010, Zhang et al. 2010, Hong et al. 2011, Wei et al. 2011]. Neuartige Bauformen und Varianten [Waterbury et al. 1997, Lopes et al. 1997] sind vielversprechend, besitzen jedoch prinzipbedingt weiterhin einen laufenden Chemikalienbedarf und zeigen möglicherweise Komplikationen bei getrübten oder gefärbten Proben. Ein Sensor nach dem Prinzip des Fluoreszenzquenchings besitzt Potential, es wurden jedoch langsame Ansprechzeiten und eine starke Degradation gefunden [Noiré & Duréault 1995].

Spektrometrische Methoden sind ebenfalls verfügbar, jedoch ebenfalls aufwendig und teuer [Burguera et al. 1998]. Neuere, kompakte spektrometrische Methoden

befinden sich in der Entwicklung, sind jedoch für die Bestimmung von Eisengehalten in Fluiden derzeit noch nicht verfügbar.

Eine recht direkte Methode zur Messung des Verhaltens verschiedener Wässern bei der Reinjektion beschreiben Dillon et al. [Dillon et al. 2001], bei der das Clogging-Potential direkt über Membranfiltration gemessen wird. Es handelt sich jedoch um einen recht großen Aufbau und eine diskontinuierliche Methode.

Eine im Sinne der Aufgabenstellung interessante Variante sind elektrochemische Methoden wie beispielsweise Ionenselektive Elektroden (ISE). In der Literatur finden sich Hinweise auf Versuche zu Eisen(III)-selektiven Elektroden, beispielsweise auf der Basis von Chalkogenidglasmembranen [De Marco & Pejcic 2000, Pejcic & De Marco 2004, Vassilev & Boycheva 2005] oder organischen Materialien [Sil et al. 2005, Babakhanian et al. 2010]. Weitere Recherchen ergaben jedoch, dass die Eisen-ISEs auf der Basis von Chalkogenidglasmembranen über eine verhältnismäßig schlechte Stabilität verfügen und möglicherweise einige grundsätzliche Probleme aufweisen [König & Grabner 1994, van den Berg 2000].

Kaspar hat in „Chemische Sensorik mit neuen Beschichtungen für die Flüssigphase“ über eine Methode auf der Basis von Schwingquarzen geschrieben [Kaspar 2000]. Auf dieser Basis wären Eisensensoren ebenfalls denkbar, wenn eisenspezifische Beschichtungsmaterialien gefunden werden könnten und das Problem der Desorption bzw. Gleichgewichtseinstellung gelöst werden könnte.

Bakker nennt weitere möglicherweise in Frage kommende, u.a. voltammetrische sowie ggf. adaptierbare amperometrische und polarometrische Methoden [Bakker & Telting-Diaz 2002]. Iwakura und Ugo demonstrieren die potentiometrische und voltammetrische Messung von Eisen(II) und Eisen(III) mit Ionomer-beschichteten Elektroden. Eine vielversprechende Möglichkeit im Rahmen dieser Arbeit wurde letztlich in der Nutzung von potentiometrischen Redoxsensoren gesehen [Iwakura et al. 1988, Ugo et al. 2002].

Diese stellen in Form einer stationären Platinelektrode eine preiswerte und gut bekannte elektrochemische Analysemethode dar. Zwar wurde die Nutzbarkeit von

Redoxpotentialen für die Bestimmung einzelner Redoxpaare bislang nicht zweifelsfrei aufgezeigt [Gillespie 1920, Stumm 1967, Whitfield 1974, Gohlke & Ungethüm 1975, Lindberg & Runnells 1984, Kölling 1986, Criaud et al. 1989, Peiffer et al. 1992, Ioka et al. 2011, Ramesh Kumar & Riyazuddin 2012] und sogar als operationaler Parameter zu halbquantitativen Überwachungs- und Vergleichszwecken bezweifelt [Whitfield 1974, Kölling 1986], Armstrong diskutierte jedoch bereits 1978 die Anwendbarkeit des Redoxpotentials als qualitativer bzw. halbquantitativer Indikator für Verockerungsereignisse im Zusammenhang mit einer In-Situ-Enteisungsmethode [Armstrong 1978]. Peiffer erarbeitete auf der Basis der Theorie der Stromaustauschdichten und einer kinetischen Betrachtung eine theoretische Methode zur Berechnung von Redoxpotentialen und bespricht konkret den Fall, dass besonders reaktive Spezies den Einfluss anderer an der Elektrode ablaufender Prozesse überwiegen können und somit trotz der vielen Redoxpaare und oft anzutreffender Nichtgleichgewichtszustände in natürlichen Wässern quantitative Betrachtungen beispielsweise bezüglich Fe^{2+} und Fe^{3+} oder S^{2-}/S^0 nicht ausgeschlossen seien [Peiffer et al. 1992].

Es sind zudem zahlreiche prozesstechnische Anwendungen in der Abwassertechnik [Jones 1966, Snowden et al. 1968, Ebens 1994, Bertanza 1997, Cheng et al. 2007, Cheng et al. 2012], Energietechnik [Oertel & Thiele 1976, Haag et al. 1997, Mezhevic et al. 2003, Shulder 2007] und für Fermentationsprozesse [Escalante-Minakata et al. 2009] sowie weitere Bereiche bekannt [Hecker et al. 2003]. Shi beschreibt einen hinreichend selektiven Response zur Messung von nano- Fe^0 bei der Grundwasserreinigung bei Konzentration $> 200 \text{ mg L}^{-1}$ [Shi et al. 2011].

Die Langzeitstabilität von Platinelektroden ist selbst in über längere Zeiträume reduzierenden, wassergesättigten Böden gezeigt worden [Mansfeldt 1993, Mansfeldt 2003, Mansfeldt 2004]. In diesen konnten die Elektroden den Wechsel zwischen oxidativen und reduktiven Verhältnissen auch nach einer Einsatzdauer von 20 Monaten noch mit einer für diese Untersuchungen ausreichenden Ansprechzeit abbilden. Zudem sind sie miniaturisierbar und sehr einfach aufzubauen [Pfisterer & Gribbohm 1989, Vorenhout et al. 2004]. Sie können durch mechanische Reinigung und besondere Bauformen optimiert werden [Degueldre et al. 1999]. Beim Eisen(II) stellt sich darüber hinaus der Vorteil dar, dass die Konzentration bzw. Aktivität des

oxidierten Redoxpartners nicht bekannt sein muss, da diese selbst bei äußerst geringen, kaum messbaren Eisengehalten durch die Löslichkeit der $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Spezies determiniert wird [Grenthe & Stumm 1992, Hummel 2000, Bruno & Duro 2000].

Sie messen zudem gegenüber den meisten anderen Detektionsmethoden ebenso wie andere potentiometrische Sensoren die Ionenaktivität [Bakker & Pretsch 2005]. Diese Eigenschaft ist für eine Verwendung der gemessenen Werte im Rahmen kinetischer Betrachtungen hilfreich, da die gemessenen Werte in diesem Fall nicht mithilfe berechneter Aktivitätskoeffizienten und der Speziation hinsichtlich desaktivierender Komplexe korrigiert werden müssen. Hierdurch wird eine Vielzahl an Einflussfaktoren auf die Kinetik bei der Messung direkt mit erfasst, wodurch die Zahl miteinzubeziehender Parameter gering gehalten werden kann.

2.3. Redoxpotential- und pH-Wert-Messungen und deren Interpretation in Bezug auf Redoxprozesse in natürlichen Wässern

Die Messung des Redoxpotentials wurde in der Umweltanalytik gegen 1920 eingeführt [Gillespie 1920] und ist seitdem in der Wasserchemie, der Bodenkunde und der Medizin ein gebräuchlicher Parameter [Stumm 1967, Bohn 1971, Khubutiya 2010, Ramesh Kumar & Riyazuddin 2012]. Die Messung der elektromotorischen Kraft mit Hilfe einer Potentiometerschaltung war bereits 1841 durch Poggendorf entwickelt worden [Moore & Hummel 1986]. Diese Methode stellte die Basis einer quantitativen Untersuchung elektrochemischer Prozesse dar, Walther Nernst leitete 1889 die Nernst'sche Gleichung (in Abschnitt 2.1.2 in Gleichung 2.19 dargestellt) ab, welche in Laboranwendungen seither für verschiedenste elektrochemische Untersuchungen wie der Messung von Ionenaktivitäten [Guggenheim 1935, Guggenheim & Turgeon 1955], bei Redoxtitrationen [Criaud et al. 1989] und der Bestimmung von Komplexbildungskonstanten, wie beispielsweise bei der grundlegenden Untersuchung der Eisen(II)-Speziation in Seewasser und synthetischen Medien durch Byrne & Kester genutzt wurde [Byrne & Kester 1976b]. Kamei & Ohmoto nutzten Redoxpotentialmessungen darüber hinaus zur Untersuchung der Reaktionen zwischen Pyrit und sauerstoffhaltigen Wässern [Kamei & Ohmoto 2000].

In der Literatur finden sich einige Arbeiten zum Zusammenhang zwischen Eisengehalten und dem mittels einer Redoxelektrode gemessenen Redoxpotential. Im Wesentlichen wurde die Rückführung von Redoxpotentialmessungen auf wasseranalytische Daten seit der Erfindung der Redoxelektrode im Jahr 1920 mehrfach erfolglos versucht [Gillespie 1920, Stumm 1967, Gohlke & Ungethüm 1975, Whitfield 1974, Lindberg & Runnells 1984, Kölling 1986, Criaud et al. 1989, Ramesh Kumar & Riyazuddin 2012]. Selbst die Verwendbarkeit des mittels Redoxelektrode gemessenen Redoxpotentials als operationaler, zu Vergleichszwecken zu nutzender Parameter wurde aus diesen Gründen in Frage gestellt [Whitfield 1974, Kölling 1986]. Whitfield verweist auf die Reaktionen des Platin, die die Funktion als inerte Elektrode beeinträchtigen (Abb. 2.3.1).

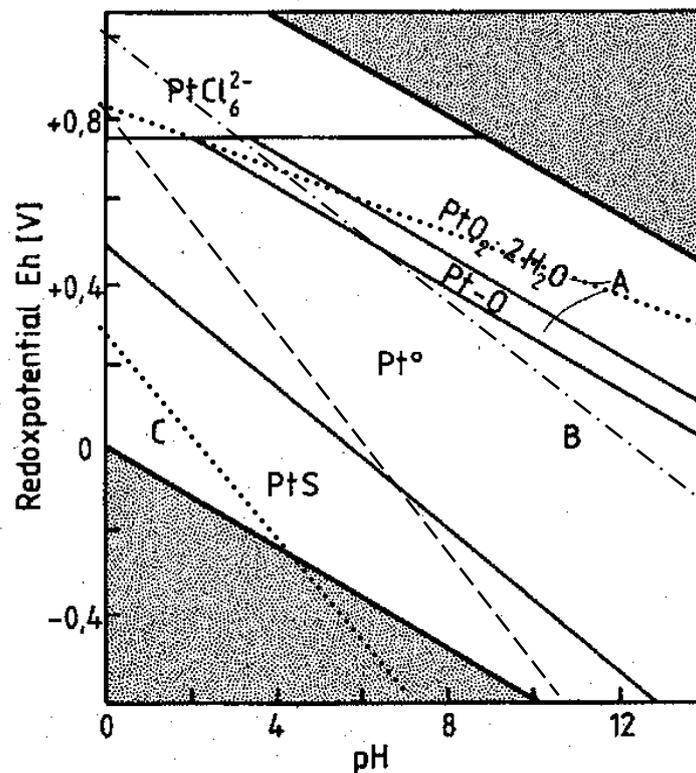


Abb. 2.3.1: Eh / pH – Diagramm für Platin [Whitfield 1974]. Die gestrichelten Linien geben im Vergleich die Gleichgewichtsgrenze folgender Redoxpaare an (von oben nach unten): $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$, $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$, $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$ [Böttcher & Strebel 1985].

Der Stabilitätsbereich des Platins, in dem es in Abb. 2.3.1 als Pt^0 (Region B) vorliegt und das Redoxpotential messtechnisch korrekt wiedergeben sollte, überlappt sich mit

dem Stabilitätsfeld von Fe^{2+} . In diesem Bereich sieht Whitfield keine Beeinträchtigung.

In der Korrosions- und Wasserchemie werden E_h / pH – Diagramme, sogenannte Pourbaix-Diagramme, bei der Plausibilitätsprüfung bezüglich vermuteter Redoxreaktionen in verschiedensten Systemen verwendet. Aber auch bei der Charakterisierung von mikrobiologischen Habitaten werden E_h / pH – Diagramme verwendet [Boettcher & Strebel 1985, Czekalla 1988, Applin & Zhao 1989]. Hierbei wird in den allermeisten Fällen, insbesondere für Nichtmetalle, keine besonders gute Übereinstimmung festgestellt. Auch die thermodynamische Berechnung von Redoxpotentialen führt in der Regel nicht zu brauchbaren Ergebnissen [Lindberg & Runnells 1984, Ramesh Kumar & Riyazuddin 2012]. Zur Erklärung wurde die Theorie der Stromaustauschdichten [Wagner & Traud 1938], das Vorliegen thermodynamischen Ungleichgewichts durch kinetische Hemmung und nicht reversible Reaktionen, die Ausbildung von Mischpotentialen [Vetter 1961, Stumm 1967, Natarajan & Iwaki 1974, Lindberg & Runnells 1984, Ramesh Kumar & Riyazuddin 2012] sowie die Veränderung der Platinelektrodenoberfläche durch Sauerstoff und/oder Sulfid genannt [Whitfield 1974, Böttcher & Strebel 1985, Opel et al. 2008, Ramesh Kumar & Riyazuddin 2012]. Organische Moleküle und metallorganische Komplexe können ebenfalls elektrodenaktiv sein und zur Ausbildung von Mischpotentialen beitragen [Clark 1960, Theis & Singer 1974, Peiffer et al. 1992]. Zudem sind eine Reihe die Elektrodenkinetik möglicherweise beeinflussende Faktoren wirksam, wie heterogene (festphasenkatalysierte) Reaktionen und Adsorptionsprozesse, die zumindestens für eine Nutzbarkeit der gemessenen Redoxpotentiale als Mastervariable p_e für die wasserchemische Modellierung zu untersuchen und aufzuklären sind [Peiffer et al. 1992].

Kölling vergleicht verschiedene Elektroden und versucht eine Berechnung des Redoxpotentials aus verschiedenen Redoxpaaren, dabei zeigen sich jedoch große Abweichungen zwischen Messungen mit verschiedenen Elektroden (bis zu 300 mV) und schlechte Übereinstimmungen mit den berechneten Werten [Kölling 1986]. Lindberg & Runnells finden sogar Abweichungen von fast 1 V zwischen berechneten und gemessenen Werten, wobei das $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Paar jedoch insgesamt zu den besten

Übereinstimmungen führt. [Lindberg & Runnells 1984, Ioka et al. 2011, Ramesh Kumar & Riyazuddin 2012].

In einzelnen Fällen wurde von guten Übereinstimmungen in-Situ gemessener Redoxpotentiale mit aus analytischen Daten errechneten Potentialen, insbesondere für das $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ – Paar, aber auch für S^{2-}/S^0 in realen Systemen berichtet [Berner 1963, Nordstrom et al. 1979, Boulegue & Michard 1979, Holm & Curtiss 1989, Criaud et al. 1989, Matia et al. 1991, Grenthe et al. 1992]. Dies deckt sich mit der verfügbaren Literatur, aus der für natürliche Wässer letztlich nur für das $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ - Redoxpaar sowie das S^{2-}/S^0 - Paar eine deutliche Elektrodenaktivität hervorgeht [ZoBell 1963, Berner 1963, Whitfield 1969, Gohlke & Ungethüm 1975, Whitfield 1974, Lindberg & Runnells 1984, Kölling 1986, Eckert 1987, Peiffer et al. 1992, Stumm & Morgan 1995, Opel & Linares 2007, Opel et al. 2008, Ioka et al. 2011, Ramesh Kumar & Riyazuddin 2012]. Böttcher & Strebel finden darüber hinaus auch für Mn^{2+} hohe Stromaustauschdichten [Böttcher & Strebel 1985], in eigenen Untersuchungen [Opel & Linares 2007] und in der zitierten Literatur lässt sich hierauf jedoch kein weiterer Hinweis finden. Es ist anzunehmen, dass dies bei $\text{Mn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{4+}$ bei höheren pH-Werten der Fall sein könnte, wenn sich die Stabilitätsfelder für Mn^{2+} und Pt^0 bei pH-Werten > 8 überschneiden und das Redoxpotential hoch genug ist, um Mn^{2+} zu oxidieren. Fe^{2+} liegt dann überwiegend nicht mehr in Lösung vor.

Die individuelle Kinetik der ablaufenden Prozesse an der Elektrodenoberfläche spielt letztlich die entscheidende Rolle [Peiffer et al. 1992]. Platin (ebenso wie möglicherweise adsorbierte Ionen und Oxidschichten an der Elektrodenoberfläche [Peiffer et al. 1992]) katalysiert möglicherweise die Reaktion $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$ [Stumm & Lee 1961].

Für in der Umwelt hauptsächlich mikrobiologisch kontrollierte Umsetzungsprozesse, wie beispielsweise $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ [Böttcher & Strebel 1985] sind geringe Stromaustauschdichten gemessen worden, wie sie auch für CO_2/CH_4 und andere thermodynamisch gehemmte Umsetzungen anzunehmen sind. SO_4^{2-} wird in natürlichen Wässern ebenfalls nicht abiotisch reduziert. S^{2-} bzw. HS^- sind dagegen recht reaktiv und können bspw. Fe^{3+} reduzieren [Moses et al. 1987].

Sulfid führt jedoch zu einer „Vergiftung“ der Elektrode durch die Bildung von PtS (Abb. 2.3.1), was insbesondere die Ansprechzeit der Elektrode und die Reversibilität sowie möglicherweise den quantitativen Response negativ beeinflusst [Whitfield 1974]. Die Bindung des Sulfidions an das Platin ist in der Praxis jedoch offenbar reversibel [vgl. Mansfeldt 1993, Mansfeldt 2003, Mansfeldt 2004], möglicherweise durch die Oxidation des S^{2-} , beispielsweise durch sich bildendes Fe^{3+} , und die Disproportionierung des entstehenden Schwefels mit Wasser zu H_2S und H_2SO_4 [Schmitt 1991]. Weiterhin kann es bei sulfidhaltigen Medien zur störenden Bildung von AgS am Diaphragma von Ag/AgCl- Referenzelektroden kommen, was jedoch durch spezielle Bauformen (Salzbrücke mit KNO_3 -Elektrolyt) verhindert werden kann.

Die wenigen in der Suche nach einer quantitativen Beziehung zwischen wasseranalytischen Daten und gemessenen Redoxpotentialen in realen Systemen erfolgreichen Untersuchungen fanden zumeist in sauren Bergwerkswässern statt, bei hohen Fe^{2+} und Fe^{3+} - Konzentrationen sowie Sulfat und S^{2-} . In neutralen Wässern fanden bislang nur Grenthe & Stumm einen vergleichsweise gut ausgeprägten, möglichen Zusammenhang abgeleitet aus der Nernst'schen Beziehung nach (1.19) für $\alpha(Ox) = \alpha(Fe^{3+})$ und $\alpha(Red) = \alpha(Fe^{2+})$ sowie $E^0 = 0,771$ V sowie $n = 1$ im Zusammenhang mit der Berechnung der sehr geringen Fe^{3+} -Konzentrationen bzw. -Aktivitäten $\alpha(Fe^{3+})$ über das Löslichkeitsprodukt von Eisen(III)hydroxid [Grenthe & Stumm 1992] nach der Beziehung

$$E_h / V = E^0 + E_N \cdot \log(K_L^*) - E_N \cdot 3 \cdot pH - E_N \cdot \log \alpha(Fe^{2+}) \quad (2.34)$$

mit

$$E_N / V = \ln 10 \cdot R \cdot \frac{T}{F} \quad (2.35)$$

mit

R = allg. Gaskonstante

F = Faraday Konstante

T = absolute Temperatur in K

und $E^0 = 0,771$ V sowie nach Sigg & Stumm mit

$$\log K_L^*(Fe(OH)_3) = \log K_L(Fe(OH)_3) + n \cdot pK_w \quad (2.36)$$

mit n: stöchiometrischer Faktor bzgl. der Bildung von $Fe(OH)_n^{(3-n)}$, hier $n=3$ [Sigg & Stumm 1994, Opel et al. 2008].

Aus dem Löslichkeitsprodukt K_L bezüglich $Fe(OH)_3$ definieren Grenthe & Stumm gemäß der erweiterten Reaktion mit Wasser analog zu (2.12) und (2.13) für die untersuchten Wässer eine auf dem pH-Wert basierende Löslichkeitskonstante (im Gegensatz zu der mit OH^- ablaufenden Dissoziationsreaktion) [Grenthe & Stumm 1992]:

$$\log K_L^* = \log \frac{\alpha(Fe^{3+})}{\alpha(H^+)^3} \approx -1,1 \pm 1,1 \quad (2.37)$$

In Gleichung 2.19 eingesetzt ergibt sich $\alpha(Ox)$ als Funktion der Konstanten K_L^* nach 2.36 und des pH-Werts und damit Gleichung 2.34 [Grenthe & Stumm 1992].

Weiterhin sind für den Vergleich mit gemessenen Konzentrationen mögliche Komplexierungsreaktionen und die Ionenstärke für die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten zu beachten.

Einige Autoren nehmen einen deaktivierenden Carbonatkomplex bzw. eine feste Eisencarbonatphase an [Matia et al. 1991, Grenthe & Stumm 1992] und erhalten wie Holm & Curtiss verhältnismäßig gute Übereinstimmungen, die beispielhaft in Abb. 2.3.2 gezeigt sind.

Redoxpotential- und pH-Wert-Messungen und deren Interpretation in Bezug auf Redoxprozesse in natürlichen Wässern

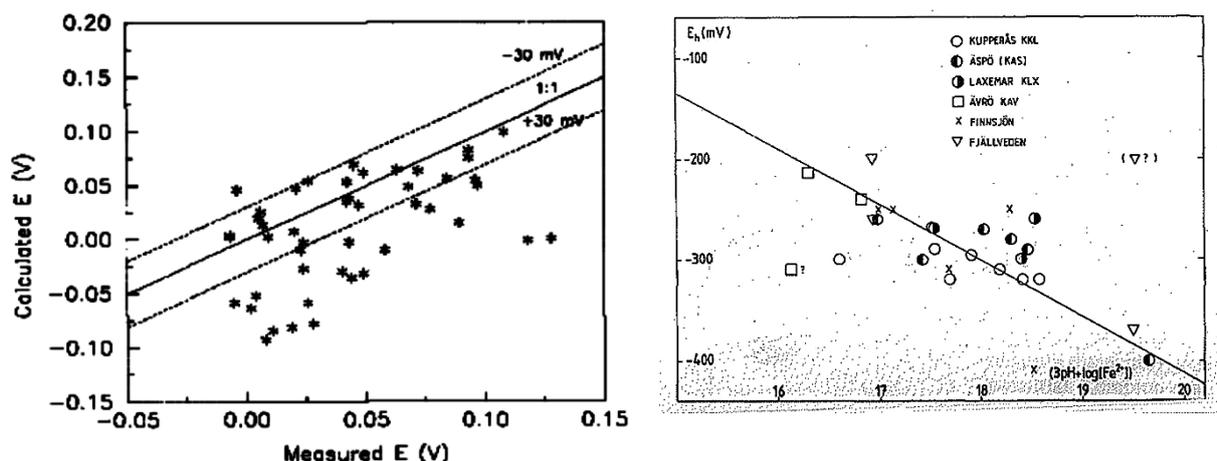


Abb. 2.3.2: Vergleich gemessener zu berechneten Redoxpotentialen auf der Basis von $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ [Holm & Curtiss 1989], li., und Beziehung zwischen Eisenkonzentration und Redoxpotential [Grenthe & Stumm 1992], re.

Auffällig im Vergleich zum umfangreichen Stand des Wissens bezüglich der Eisenoxidation ist insbesondere die bislang in der Literatur nicht zu findende Thematisierung reaktiver Komplexe in Bezug auf das gemessene Redoxpotential. Möglicherweise deaktivierende Komplexe, wie der FeCO_3^0 -Komplex, werden zwar teilweise berücksichtigt, bezüglich des Verständnisses der Redoxpotentialmessung und der Rückführung auf einzelne Redoxpaare findet eine weitere Untersuchung des Einflusses der Fe^{2+} -Speziation bislang jedoch nicht statt. Symptomatisch ist die hierzu aktuellste Arbeit von Ramesh Kumar & Riyazuddin 2012, die zu einem der im Jahr 1984 erschienenen Arbeit von Lindberg & Runnells sehr ähnlichen Ergebnis kommt: Am ehesten stimmen die jeweils für das Redoxpaar $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ berechneten Werte mit den Messungen überein, es kann jedoch maximal ein semiquantitativer Zusammenhang erkannt werden, was allgemein auf die Ausbildung von Mischpotentialen und Nichtgleichgewichtszustände zurückgeführt wird [Lindberg & Runnells 1984, Ramesh Kumar & Riyazuddin 2012]. Auch diese jüngste Veröffentlichung thematisiert mögliche Einflüsse der Reaktivität einzelner Komplexspezies nicht, obwohl die Beachtung der Reaktivität einzelner Spezies von Peiffer et al. auch für die Interpretation von Redoxpotentialen implizit nahegelegt wurde [Peiffer et al. 1992].

3. Materialien und Methoden

Um einen preiswerten, unproblematisch umsetzbaren Korrosions- und Verockerungssensor zu entwickeln wurde eine analytische, auf der Detektion der Eisen(II)-Konzentration bzw. -Aktivität und kinetischen Betrachtungen beruhende Herangehensweise gewählt. Das gut bestätigte Geschwindigkeitsgesetz hinsichtlich der homogenen, abiotischen Eisenoxidation legte eine hierauf basierende Berechnung der Bildungsgeschwindigkeit mittels der bekannten und gut messbaren Einflussfaktoren pH-Wert, Sauerstoffgehalt und Temperatur nahe.

Dies erschien hinsichtlich anwendungsorientierter Erwägungen und den nur sehr geringen, spektrometrisch und photometrisch nur schwer bestimmbareren Gehalten an Eisen(III)-Verbindungen und Partikeln im Fluid der Aquiferspeicher von maximal ca. 5-10% der Gesamteisenkonzentration sinnvoll [Opel & Ruck 2012a]. Eine Beurteilung untersuchter Wässer bezüglich ihrer momentanen Verockerungstendenz und somit eine Früherkennung wasserchemischer Veränderungen, die zu Verockerung führen, sowie möglichst eine Diagnose der Ursachen sollten ebenfalls auf Grundlage einer solchen kinetischen Betrachtung möglich sein. So lassen sich kritische Veränderungen frühzeitig erkennen, die ansonsten erst anhand ihrer Auswirkungen erkannt werden können.

Als Grundlage für die Bestimmung der Eisen(II)-Aktivität bzw. Reaktivität wurde das Redoxpotential als möglicherweise geeigneter, mit kostengünstigen Standardelektroden messbarer Parameter untersucht.

Die Untersuchungen sollten zeigen, welche Parameter das gemessene Redoxpotential beeinflussen und ob das Redoxpotential Modellbildungen zulässt, die sich auf die Eisen(II)-Konzentration bzw. Aktivität und ggf. Speziation und Reaktivität zurückführen lassen.

Weiterhin wurden die Querempfindlichkeiten mit möglichen anderen, im relevanten pH / Eh-Bereich in Grundwässern vorliegenden Wasserinhaltsstoffen untersucht.

Zusätzlich zu Laboruntersuchungen bestand die Möglichkeit, die in Abschnitt 1.2. bereits beschriebenen thermischen Aquiferspeicher im Energiesystem der

Parlamentsbauten zu untersuchen und Daten des wasserchemischen Monitorings zur Auswertung zu verwenden.

Die aus diesem System für eine Auswertung und Beurteilung zur Verfügung stehenden Daten beinhalteten umfassende Wasseranalysen über einen Zeitraum von insgesamt 10 Jahren, die Aufnahme von vor-Ort-Parametern und betriebstechnische Beobachtungen sowie Analysen der in den Filtern der Anlage zurückgehaltenen Feststoffe und der Mikrobiologie.

Darüber hinaus mussten insbesondere die Rolle der biotischen Eisenoxidation sowie mögliche Wechselwirkungen biotischer und abiotischer Oxidation geklärt werden, um ein genaueres Prozessverständnis zu erlangen und eine Modellierung des Verockerungsprozesses vornehmen sowie eine Bewertung der Anwendbarkeit des Redoxpotentials als grundlegenden Parameter für die Bestimmung der Eisen(II)-Aktivität und der intendierten Sensorfunktion vornehmen zu können.

Das anwendungsorientierte Ziel dieser Untersuchungen war, die ablaufenden wasserchemischen und mikrobiologischen Prozesse und Zusammenhänge soweit zu erarbeiten, dass eine Berechnung der Eisen(III)-Hydroxidbildung für die praktische Anwendung als Monitoringparameter bezüglich Verockerung und Korrosion möglich wird.

Die zu diesem Zweck durchgeführten Arbeiten umfassen Untersuchungen zur Eisenoxidation anhand von

- kinetischen Untersuchungen der abiotischen und biotischen Eisenoxidation,
- Modellierung des Gesamtprozesses aus abiotischer und biotischer Eisenoxidation.

Desweiteren wurden Untersuchungen zum Redoxpotential und der Anwendung als Monitoringparameter für Verockerung und Korrosion durchgeführt:

- Untersuchungen zum Redoxpotential im Labor
- Erarbeitung einer Methode zur Bestimmung der Eisen(II)-Aktivität sowie der Eisen(III)-Bildungsgeschwindigkeit auf der Basis von Redoxpotentialmessungen

- Modellierung der in den untersuchten Aquiferspeichern gemessenen Redoxpotentiale mithilfe wasseranalytischer Daten
- Modellierung der Eisen(II)- und Eisen(III)-Speziation in den Speicherwässern mit PHREEQCI und Untersuchungen zur Reaktivität einzelner Komplexspezies
- Anwendung der erarbeiteten Berechnungsmethode auf die untersuchten Systeme

Die Auswertung erfolgte im Vergleich mit Ergebnissen und Beobachtungen aus:

- wasseranalytischen Untersuchungen und analytischen Untersuchungen von Feststoffen in den thermischen Aquiferspeichern der Parlamentsgebäude am Berliner Spreebogen
- wasseranalytischen Untersuchungen in weiteren natürlichen und technischen sowie Laborsystemen

Mithilfe dieser Untersuchungen soll im Ergebnis die Anwendbarkeit der entwickelten Methode gezeigt und diskutiert werden. Die verwendeten experimentellen Methoden sind im Folgenden sowie bereits teilweise anderswo dargestellt [Opel & Ruck 2012a].

3.1. Kinetische Untersuchungen der abiotischen und biotischen Eisenoxidation

Die zur Aufklärung der Eisenoxidation durchgeführten Untersuchungen umfassen:

- Oxidationsversuche zur Untersuchung der homogenen und heterogenen Eisenoxidationsreaktion
- Versuche zum Einfluss mikrobiologisch induzierter Eisenoxidation
- Modellierung des Gesamtprozesses aus biotischer und abiotischer Eisenoxidation

3.1.1. Oxidationsversuche zur Untersuchung der Eisenoxidationskinetik

Zur Vorbereitung der Untersuchungen der biotischen Eisenoxidationskinetik wurden zunächst einfache abiotische Oxidationsversuche in einem Rundkolben durchgeführt. Hierbei wurde Reinstwasser oder künstlich hergestelltes, der Zusammensetzung des

Kältespeicherfluides nachempfundenes Wasser (Lab KS Wasser) verwendet [Eler 2008, Eggerichs 2008, Opel et al. 2009].

Die Ansätze mit verschiedenen Eisen(II)-Gehalten wurden mit Piperazin-1,4-bis(2-ethansulfonsäure)-Puffer (4,7 mM) bei pH 6,8 - 6,9 gepuffert und bei verschiedenen, durch kontinuierliche Begasung mittels eines definierten Gasgemisches (Argon/Sauerstoff) konstant gehaltenen Sauerstoffgehalten durchgeführt [Eler 2008, Eggerichs 2008, Opel et al. 2009].

Während der Durchführung wurden kontinuierlich O_2 , pH, Temperatur, Redoxpotential und Leitfähigkeit ($T_{Ref} 25^\circ C$) mithilfe von Multiparametermessgeräten WTW Multi 350i sowie passender Elektroden von Ingold (Platinstift, $Hg/HgCl_2$), Mettler Toledo (Platinring, $Ag/AgCl$) und WTW bzw. Schott (Platinplättchen, $Ag/AgCl$) bestimmt [Eler 2008, Eggerichs 2008]. Die Elektroden wurden vor jedem Versuch bzw. einmal täglich kalibriert bzw. überprüft. Die von Ende 2008 bis Frühjahr 2009 verwendete Mettler Toledo-Redoxelektrode mit Platinring zeigte im Feld- und Laboreinsatz, nicht jedoch bei der Überprüfung mittels der Redoxpufferlösung, teilweise eine wenig stabile und erratische Charakteristik und offenbar nicht vergleichbare Messwerte und wurde daher ersetzt.

Die Kalibration der pH-Messung erfolgte in 2-Punkt Kalibration (pH 4,01 und 7,00) mit Sekundärpuffern von WTW, die nach DIN 19266 auf Primärstandards gemäß der NBS-Skala zurückgeführt werden können. Die sich ergebenden Unsicherheiten bezogen auf die NBS – Skala und die verwendeten WTW – Elektroden können anhand von Zertifikaten abgeschätzt werden, wobei die Unsicherheit beruhend auf den Diffusionsspannungen der jeweiligen Elektroden einbezogen ist.

Die für diese Arbeit teilweise verwendeten Literaturdaten stammen überwiegend aus Untersuchungen in Meerwasser und basieren auf der von Millero verwendeten $p[H]_F$ – Skala (molar free hydrogen ion scale). Im Gegensatz zur NBS – Skala wird bei der $p[H]_F$ - Skala die Kalibration mit Hilfe von TRIS – Puffern in Meerwasserverdünnungen durchgeführt. Die molare NBS-Skala weicht geringfügig von dieser ab, die Abweichungen liegen jedoch innerhalb der für diese Arbeit angenommenen Unsicherheit in den pH-Messungen von 0,05 pH. Es wird in beiden

Materialien und Methoden

Fällen der pH nach der gängigen Aktivitätsdefinition bestimmt wodurch die $p[H]_F$ – Skala eine grundsätzlich gute Vergleichbarkeit mit der NBS Skala bezüglich Messungen in Medien verschiedener Ionenstärken und Salinitäten, im Gegensatz bspw. zur $p[H]_T$ – Skala, besitzt [Bates 1948, Millero 1986, Galster 1991].

Die Sauerstoelektroden wurden in wassergesättigter Luft (1-Punkt-Kalibration) kalibriert. Zusätzlich wurde die Nullstromfreiheit in trockenem Argon bzw. in Argongestripptem Reinstwasser überprüft. Die verwendeten Elektroden zeigten Nullpunkte um $0,02$ bis $0,04 \text{ mg L}^{-1}$.

Die Überprüfung der Redoxelektrode wurde in einer Kaliumhexacyanoferrat-Pufferlösung nach DIN DEV C6 überprüft, die Überprüfung der Leitfähigkeitselektrode erfolgte in einer $0,01 \text{ M}$ Kaliumchlorid-Lösung (DIN DEV C8).

Abb. 3.1.1 zeigt ein Foto des Versuchsaufbaus mit Vierhalskolben mit Sensoren (1), Multiparametermessgerät WTW Multi 350i (2) Rechner zur Aufzeichnung der gemessenen Parameter mittels Multi-Lab Pilot (3) Mass Flow Controller TYLAN FC-260 (4) zur Einstellung des Sauerstoffzustroms sowie eines weiteren TYLAN FC-260 zur Kontrolle des mittels Nadelventil eingestellten Argonstroms [Eler 2008].

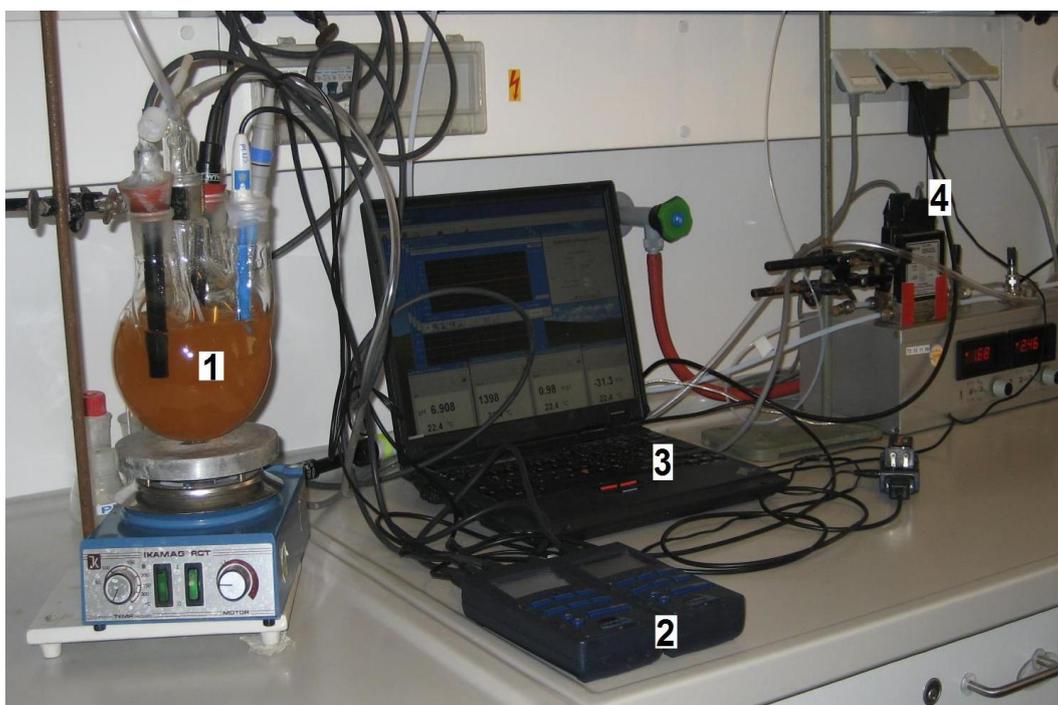


Abb. 3.1.1: Versuchsaufbau zur Untersuchung der Eisenoxidationskinetik [Eler 2008]

Die Probenahme erfolgte in anfangs 15-minütigem Rhythmus, später alle 30 bis 60 Minuten ohne Störung des Versuchsansatzes mittels einer Spritze (LDPE) durch einen Teflonschlauch. Vor der Probenahme wurde der Teflonschlauch sowie die Spritze mit Probenwasser gespült. Zur Eisen(II) – Bestimmung mittels ICP-OES wurde die Probe mittels 0,22 µm Spritzenfilter gefiltert und angesäuert [Eler 2008, Eggerichs 2008].

Aus der logarithmischen Auftragung der Konzentrationen bezogen auf die Anfangskonzentration wurde die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante 1. Ordnung bei konstantem pH-Wert und Sauerstoffgehalt als Steigung der Ausgleichsgeraden ermittelt [Eler 2008, Eggerichs 2008].

Die erhaltenen Daten wurden zunächst mit Literaturwerten verglichen, um die Methode zu validieren. Daran anschließend wurden Versuche zur Katalyse des Prozesses durch bereits gebildetes Eisen(III) vorgenommen [Eler 2008, Eggerichs 2008].

Die in diesen Untersuchungen erhaltenen Daten wurden weiterhin hinsichtlich der heterogenen Oxidationsreaktion gemäß Gleichungen 2.29 und 2.30 ausgewertet und die katalytischen Einflüsse des abiotisch bei der autokatalytischen Reaktion gebildeten $Fe(OH)_3$ mit aus einem nahegelegenen Teich entnommenen natürlichen Eisenschlämmen verglichen, die teils biotischen Ursprungs sind. Hierzu wurden Oxidationsversuche in gepuffertem künstlichem Grundwasser nach Zugabe verschiedener Mengen natürlichen Eisenschlamm durchgeführt. Die Ansätze wurden mittels Mikrowelle sterilisiert und der Gehalt an zugegebenem Eisen(III) als $Fe_{ges.}$ in der ungefilterten Probe zu Versuchsbeginn per ICP-OES quantifiziert.

Für die Versuchsansätze ohne Eisenschlammzugabe konnte die Auswertung der heterogenen Reaktion nach dem Geschwindigkeitsgesetz

$$[Fe(II)] = \frac{[Fe(II)]_0(k_1+k_2[Fe(II)]_0)}{k_2[Fe(II)]_0+k_1exp[(k_1+k_2[Fe(II)]_0)t]} \quad (3.1)$$

durchgeführt werden [Tamura et al. 1976b, Sung & Morgan 1980]. Da sich die Beziehungen nach 2.29 und 2.30 nur für die autokatalytische heterogene Reaktion als lösbares Geschwindigkeitsgesetz aufstellen lassen, wurde für die Versuchsansätze mit hinzugegebenem Eisenschlamm zunächst die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_1 der homogenen Reaktion in einem entsprechenden Ansatz ohne Schlammzugabe bestimmt und diese dann zur Bestimmung der heterogenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_2 vorgegeben. Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten erfolgte jeweils mit SigmaPlot 11.

3.1.2. Versuche zur mikrobiell beeinflussten Eisenoxidation

Die Versuche zur mikrobiellen Beeinflussung der Eisenoxidation wurden ebenfalls mittels des vorangehend beschriebenen Versuchsaufbaus durchgeführt. Hierzu wurden gepufferte und ungepufferte Ansätze mit Eisenschlammproben aus einem Lüneburger Teich inokuliert und die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten aus Parallelansätzen mit und ohne Zugabe von Natriumazid bzw. mit und ohne Mikrowellensterilisation verglichen [Eler 2008, Eggerichs 2008].

Mit dieser Methode wurden die Abhängigkeit der mikrobiell katalysierten Eisenoxidation vom Eisen(II)-Gehalt, Sauerstoffgehalt sowie verschiedener Nährstoffe ermittelt [Eler 2008, Eggerichs 2008]. Die Auswertung erfolgte gemäß einer Michaelis-Menten-Enzymkinetik [Eggerichs 2008].

Weiterhin wurden die verwendeten Schlammproben sowie eine frische Filterstrumpfprobe lichtmikroskopisch untersucht [Eler 2008, Eggerichs 2008].

3.1.3. Modellierung des Gesamtprozesses aus biotischer und abiotischer Oxidation

Auf der Grundlage der kinetischen Untersuchungen, insbesondere der mikrobiologischen Eisenoxidation und Katalyse, wurde ein kinetisches Modell des Gesamtprozesses erstellt. Mithilfe dieses Modells wurde der Einfluss der Hauptfaktoren Sauerstoffkonzentration, pH-Wert und Eisenkonzentration auf den Gesamtprozess untersucht. Auch die Einflüsse von Temperatur und Ionenstärke lassen sich mit dem Modell nachvollziehen. Für die Untersuchung der Einflüsse von pH und Sauerstoffgehalt wurde in Anlehnung an das untersuchte

Aquiferspeichersystem eine Temperatur von 15°C und eine Leitfähigkeit von 900 $\mu\text{S cm}^{-1}$, entsprechend einer Ionenstärke von ca. 0,02 M, angenommen.

Die Gesamtreaktion aus biotischer, abiotischer und autokatalytischer sowie oberflächenkatalytischer abiotischer Oxidationsreaktion kann für obligat eisenoxidierende Mikroorganismen wie *Gallionella spec.* zunächst wie folgt als Summe der biotischen und abiotischen Umsatzraten beschrieben werden:

$$\frac{d[c(Fe(III)_{ges})]}{dt} = \frac{d[c(Fe(III)_{biot})]}{dt} + \frac{d[c(Fe(III)_{abiot})]}{dt} \quad (3.2)$$

Die Umsatzrate der biotischen Oxidation kann aus der exponentiellen Wachstumsfunktion unter Vernachlässigung des Erhaltungsstoffwechsels zu

$$\frac{d[c(Fe(III)_{biot})]}{dt} = \mu \cdot n_0 \cdot \frac{c(Fe(III)_{biot})}{n} \cdot e^{\mu t} \quad (3.3)$$

erhalten werden, wobei für den Faktor $c(Fe(III)_{biot})/n$ vereinfachend ein konstanter Wert angenommen wird, der aus dem mittleren Verhältnis der Bakterienbiomasse und der gebildeten Menge Fe(III) sowie der Zellzahl zu ermitteln ist.

Dabei ist die Wachstumsrate μ von pH-Wert und Temperatur und bestimmten Minimumfaktoren K_m sowie eines Inhibitionsterms K_i wie folgt abhängig [Ratledge & Kristiansen 2001, Dworkin 2005]:

$$\mu = \mu_{\max}(pH, T) \cdot \min\left(\frac{S_1}{K_{m1} + S_1}, \frac{S_2}{K_{m2} + S_2}, \dots, \frac{S_n}{K_{mn} + S_n}\right) \cdot \frac{1}{1 + n/K_i} \quad (3.4)$$

K_i bildet dabei die Begrenzung der Population n und eine fortschreitende Hemmung des Wachstums mit erhöhter Bildung von Biomasse sowie biotisch und abiotisch gebildeten Eisen(III)-Verbindungen ab (die Eisenbakterien in den unteren Schichten der Biofilme sterben aufgrund des Mangels an Sauerstoff, gelöstem Eisen(II) und Nährstoffen ab und vermehren sich nicht mehr).

Für die gesamte abiotische Reaktion wurde Gleichung 2.29 verwendet, wobei der katalytische Effekt des biotisch gebildeten Eisen(III) mit k_3 , sowie mit k_{4ads} weitere oberflächenkatalysierte Reaktionen sowie ggf. weitere katalytische Effekte eingeführt wurden. Für die abiotische katalytische Reaktion wurden ebenfalls Inhibitionsterme eingefügt, da auch hier von einer Limitation der Reaktion in den gebildeten Schichten ausgegangen werden kann, was den exponentiellen Reaktionsverlauf, wie in natürlichen Systemen ebenfalls zu erwarten, abschwächt:

$$\frac{d[Fe^{3+}]}{dt} = \left(k_1 + k_2 \cdot \frac{[Fe_{abiot}^{3+}]}{1 + [Fe^{3+}]/K_{i(abiot)}} + k_3 \cdot \frac{[Fe_{biot}^{3+}]}{1 + [Fe^{3+}]/K_{i(abiot)}} + k_{4ads} \right) \cdot \alpha(Fe(II)) \quad (3.5)$$

Dabei wird k_1 in min^{-1} sowie k_2 , k_3 und k_{4ads} in $\text{M}^{-1} \text{min}^{-1}$ ausgedrückt und sind von der OH^- - Konzentration bzw. dem pH-Wert sowie dem Sauerstoffpartialdruck abhängig. Es ist wahrscheinlich, dass sich k_{4ads} wie k_2 und k_3 nach Gleichung 2.30 behandeln lässt.

3.2. Laborversuche zum Redoxpotential und Erarbeitung einer Methode zur Berechnung der Eisen(III)hydroxid-Bildung

Zur Untersuchung der Zusammenhänge zwischen Redoxpotential und Eisen(II)- bzw. Eisen(III)-Konzentrationen sowie weiteren Parametern wurden zunächst Laborversuche mit Versuchsansätzen in gepuffertem und ungepuffertem Reinstwasser durchgeführt. Der Versuchsaufbau entspricht dem in Abschnitt 3.1 beschriebenen Aufbau. Es wurden die Redoxpotentiale von Ammoniumeisen(II)-Sulfat-Lösungen und Lösungen weiterer Salze bestimmt, miteinander verglichen und auf Querempfindlichkeiten hin untersucht. Hierzu wurden die Versuchsansätze vor Versuchsbeginn und während der Versuchsdurchführung durch Begasung mit Argon sauerstofffrei gehalten, um die Oxidation des gelösten Eisen(II) zu minimieren und eine Beeinflussung der Redoxpotentialmessung auszuschließen. Die gemessenen Redoxpotentiale wurden auf ihre logarithmische Abhängigkeit nach Nernst überprüft [Opel & Linares 2007]. Als Puffer wurde die zu den „Good’s Buffern“ gehörende 1,4-Piperazindiethansulfonsäure (PIPES) aufgrund ihrer schwachen Metallionen komplexierenden Eigenschaft verwendet und der Einfluss dieses Puffers auf die gemessenen Redoxpotentiale untersucht [Good & Izawa 1972, Opel & Linares 2007, Opel et al. 2008].

Weiterhin wurde der Einfluss der Temperatur und des Sauerstoffgehalts bestimmt.

Zur Auswertung wurde ein Modell basierend auf Gleichung 2.34 [Grenthe & Stumm 1992] erstellt und zur korrekten Abbildung des Temperaturverlaufs sowie zur Korrektur des Sauerstoffeinflusses erweitert.

Für die Abhängigkeit des pK_w von der Temperatur und Ionenstärke bei Verwendung der $p[H]_F$ -Skala wurde der folgende Zusammenhang verwendet [Millero et al. 1987]:

$$\begin{aligned}
 \ln K_w = & 148,9802 - 13847,26/T - 23,6521 \cdot \ln T \\
 & + 2 \cdot \left[I^{0,5} / (1 + 1,2 \cdot I^{0,5}) + 1,667 \cdot \ln(1 + 1,2 \cdot I^{0,5}) \right] \\
 & \cdot (-5,8901 + 228,2338/T + 0,968144 \cdot \ln T) \\
 & - I \cdot (20,6365 - 945,556/T - 3,00298 \cdot \ln T) \\
 & - 0,18062 \cdot \left[1 - (1 + 2 \cdot I^{0,5} - 2 \cdot I) \cdot \exp(-2 \cdot I^{0,5}) \right] \\
 & - I^2 \cdot (-0,05346 + 17,6216/T)
 \end{aligned} \tag{3.6}$$

Mithilfe dieser Beziehung konnte aus als K_L^* ausgedrückten Daten in [Liu & Millero 2002] die folgende Näherung für das Löslichkeitsprodukt von $Fe(OH)_3$ erhalten werden, indem die angegebenen $\log K_L^*$ -Werte nach Gleichung 2.13 bzw. 2.36 auf die OH^- -Konzentration bei $I = 0$ M extrapoliert wurde:

$$\log K_L(Fe(OH)_3) = -115,02 + 16,61/T + 31,64 \cdot \log T = -36,7_{298,15} \tag{3.7}$$

Auf dieser Basis wurde die Methode zur Berechnung der Eisen(III)hydroxid-Bildungsrate zur Umsetzung des Sensorkonzepts erarbeitet.

3.3. Wasseranalytik und Feststoffuntersuchungen

Für eine möglichst vollständige Charakterisierung der thermischen Speicherwässer und als Grundlage für die wasserchemische Modellierung wurden diese regelmäßig untersucht. Dies umfasste die vierteljährliche Entnahme von Wasserproben aus den als Wärme- und Kältespeicher für die Parlamentsbauten am Berliner Spreebogen genutzten Grundwasserleitern (Aquiferen) sowie die Messung der einzelnen

Parameter mithilfe adäquater Methoden im Labor bzw. vor Ort bei der Probenahme [Opel & Ruck 2012a].

Das Messprogramm umfasste die folgenden Parameter:

- pH, Sauerstoff, Redoxpotential, Leitfähigkeit (bei der Probenahme)
- Säure- und Basenkapazität, gel. CO₂, Calcitsättigung
- Dichte, Trockenrückstand
- Wasserhärte (Gesamt- und Carbonathärte)
- Alkali- (Li⁺, Na⁺, K⁺) und Erdalkalimetalle (Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺)
- Schwermetalle (Chrom, Mangan, Eisen, Nickel, Kupfer, Zink, Cadmium, Quecksilber, Blei) sowie Arsen
- Halogene (F⁻, Cl⁻, Br⁻) sowie AOX
- Silikat, Borat
- NH₄⁺, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻ sowie DOC
- Koloniezahl 20°C und 36°C

3.3.1. Messung vor-Ort-Parameter

Vor Ort wurden die Parameter pH-Wert, Sauerstoffkonzentration, Leitfähigkeit, Redoxpotential und Temperatur bestimmt. Zum Einsatz kamen Messgeräte der Serie 197 und 350i, WTW, Weilheim sowie passende Elektroden von Schott, Ingold, Mettler Toledo und WTW. Messwerte, die von Ende 2008 bis Frühjahr 2009 mit der zeitweise verwendeten Mettler Toledo-Redoxelektrode mit Platinring (vgl. Abschnitt 3.1.1) erhalten wurden, wurden durch modellierte (berechnete) Werte ersetzt (siehe Abschnitt 3.4.2).

Zur Absicherung der Messung der Vor-Ort-Parameter wurde jeweils eine Woche vor der Probenahme sowie direkt vor der Messung eine Kontrolle der Messgeräte mit Hilfe von Standardlösungen durchgeführt und ggf. neu kalibriert (Zur pH-, LF-, Redoxpotential- und Sauerstoffmessung siehe auch Abschnitt 2.1). Für die Messung im salzhaltigen Wärmespeicherwasser wurde die eingebaute Salinitätskorrektur des WTW-Messgerätes verwendet.

Die Messung der Vor-Ort-Parameter erfolgte in einem offenen Behälter bei kontinuierlichem Zustrom von Probenwasser mit einer Flussrate von ca. 6,4 L min⁻¹.

Ebenfalls direkt vor Ort wurden NH_4^+ sowie NO_2^- photometrisch bestimmt.

3.3.2. Probenahme

Die Probenahme erfolgte mit einer Flussrate von ca. $1,5 \text{ L min}^{-1}$ jeweils nach ausreichender Wasserentnahme (mit ca. $6,4 \text{ L min}^{-1}$) aus dem System bis zur Erfüllung der geforderten Konstanzparameter, vor allem Konstanz von Leitfähigkeit (max. 1% Abweichung in 5 min.) und Redoxpotential, welches regelmäßig der am langsamsten Konstanz erreichende Parameter ist (Zeit bis zur Parameterkonstanz ca. 30 min. bis 1 h, entsprechend einer Wasserentnahme aus dem System vor der Probenahme von ca. 192 – 384 L). Die Probeflaschen wurden unmittelbar vor der Probenahme bestimmungsgemäß gespült und vorbereitet (Tab. 3.3.1).

Tab. 3.3.1: Flaschenliste, Vorbereitung und Konservierung

Material / Vorbereitung	Volumen mL	Konservierung	Anzahl	Zweck
PE HNO ₃ +Reinst	1000	Ohne	4	Nasschemie Anionen
PE HNO ₃ +Reinst	1000	5ml konz. Salpetersäure	2	Kationen Schwermetalle
Glas HNO ₃ +Reinst	250	5ml konz. Phosphorsäure	2	TOC
PE HNO ₃ +Reinst	1000	mit HNO ₃ auf pH2 einstellen	2	Ammonium
ISO/ Glas steril 180°C	250	Steril	2	Mikrobiologie
ISO/ Glas HNO ₃ +Reinst	250	5ml konz. Salpetersäure	2	AOX
BSB HNO ₃ +Reinst	250	V d. PN 1 SpSP Calciumcarbonat	2	Kalkangreifende Kohlensäure
BSB HNO ₃ +Reinst	250	2,5 mL konz. Schwefelsäure	4	Eisen(II)/Eisen(III)
PE HNO ₃ +Reinst	12,5	2 Tr. Konz. Salpetersäure	4	gefilterte Proben etc.

Besonderes Augenmerk lag auf der sorgfältigen und störungsfreien Abfüllung aller Proben, vor allem auch der Proben zur Bestimmung der Keimzahl, die unbedingt kontaminationsfrei in sterile, speziell vorbereitete Glas- bzw. PE-Gefäße erfolgt. Die Konservierung erfolgte je nach Bestimmung mit Salpetersäure bzw. Phosphorsäure vom Reinheitsgrad Suprapur (Tab. 3.3.1). Vor der Probenahme wurden zudem olfaktorische Parameter (Trübung, Färbung, Geruch) bestimmt.

Der Probentransport erfolgte in Kühlboxen bei ca. 6°C. Die Proben wurden nach Ankunft in Lüneburg bis zur Messung im Kühlschrank bei max. 4°C gelagert. Die Mikrobiologie-Proben wurden direkt nach der Probenahme zur Bestimmung der koloniebildenden Einheiten (KBE) nach TrinkwVO bei 20°C und 36°C verschickt.

3.3.3. Maßanalytische Bestimmung von KMnO_4 -Verbrauch, m- und -p-Wert und Dichte / Trockenrückstand

Die Bestimmung der Säure- und Basenkapazitäten sowie des Kaliumpermanganatverbrauchs erfolgte bis max. 24 Std. nach Probenahme in 3-fach-Bestimmung [Ross 2008]. Aus m- und -p-Wert wurde nach DIN DEV D8 der Gehalt an freiem, gelöstem CO_2 bestimmt. Bei der Bestimmung des Kaliumpermanganatverbrauchs im Wasser des Wärmespeichers wurde ein alkalischer Aufschluss nach Schulze-Trommsdorf angewandt, um Störungen durch die hohen Chlorid-Konzentrationen zu minimieren [Trommsdorff 1869].

Die Dichte der Proben wurde mittels eines Aräometer bestimmt. Zur Bestimmung des Trockenrückstands wurden jeweils passende Probenvolumina bei 115°C im Trockenschrank getrocknet und der Trockenrückstand nach Abkühlen der erhaltenen Feststoffe in einem Exsikkator ermittelt.

3.3.4. Photometrische Bestimmung von Ammonium

Zur Absicherung der vor Ort mithilfe eines mobilen Photometers gemessenen Ammoniumwerte wurde die Bestimmung im Labor innerhalb von 48 Std. unter Verwendung eines PerkinElmer Lambda 40 Photospektrometers aus der stabilisierten Probe wiederholt (DIN DEV E5). Auch bezüglich Ammonium wurde für die Wärmespeicherproben eine mögliche Störung durch Chloridionen überprüft, die nicht nachgewiesen werden konnte.

3.3.5. Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC)

Die Bestimmung des TOC erfolgte mittels eines EuroGlas TOC1200 in mit Phosphorsäure auf pH 5 angesäuerten Proben nach DIN EN 1484. Wie bei allen Messgeräte-bezogenen Messungen wurde der TOC-Analysator auch hier unmittelbar vor Probenmessung kalibriert und auf korrekte Funktion hin überprüft [Ross 2008].

3.3.6. Anionen

Die Bestimmung der Parameter Cl^- , Br^- , F^- , NO_3^- , PO_4^{3-} sowie SO_4^{2-} erfolgte mittels Ionenchromatographie (DIN EN ISO 10304-2) auf einem Dionex DX-120 mit selbstregenerierendem Suppressor. Zur Trennung wurde eine Dionex Ionpac AS14-Anionensäule benutzt, die bei einem Fluss von 1 ml/min. mit einem 3,5 mM Na_2CO_3 / 1,0 mM NaHCO_3 – Eluenten betrieben wurde. Hiermit wird eine gute Auftrennung der genannten Anionenspezies sowie eine ausreichende Abtrennung von evtl. vorhandenen nicht quantifizierten Spezies erreicht. Die Peakintegration und Auswertung erfolgt manuell mittels der Dionex PeakNet-Software V. 5.01. Gemessen wurden jeweils die unverdünnte Probe sowie passend dem Messbereich gewählte Verdünnungen, zumeist 1/20 und 1/2000 für die Bestimmung von Sulfat und Chlorid, insbesondere für die Wärmespeicherproben [Ross 2008].

Zusätzlich wurde Sulfid (S^{2-}) exemplarisch für einige Proben mittels der Methylenblau-Methode [Cline 1969; Gilboa-Garber 1971] photometrisch bestimmt.

Für die Nährstoffanalytik (N-Spezies, PO_4^{3-}) musste die Methodik weiterentwickelt werden, da die Ionenchromatographie für eine Nährstoffbestimmung in den sehr nährstoffarmen Aquiferen nicht nachweisstark genug ist. Die Nährstoffgehalte sind jedoch insbesondere hinsichtlich der Lebensbedingungen von Mikroorganismen von Bedeutung. Zusätzlich können über verschiedene Aufschluss- und Aufbereitungsarten Daten zur Speziation gewonnen werden [Eggerichs 2008].

Die einschlägigen Normen zur Bestimmung von NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- sowie PO_4^{3-} wurden auf Ihre Anwendbarkeit hinsichtlich Störungen durch Cl^- -Interferenzen sowie ausreichend geringe Nachweisgrenzen überprüft. Es kamen die in der Tabelle 3.3.2 aufgeführten Verfahren zum Einsatz [Eggerichs 2008].

Tab. 3.3.2: Für die Bestimmung von Nährstoffspezies in den Aquiferspeicherwässern angewandte Methoden nach DIN und Arbeitsbereiche [Eggerichs 2008].

Analyt	Cl ⁻ -Interferenz	Verfahren	Arbeitsbereich (KS)
Ammonium	positiv	DIN DEV E5	30 µg L ⁻¹ - 1 mg L ⁻¹
Nitrat	negativ	DIN DEV D29	ca. 5 µg L ⁻¹ - 200 µg L ⁻¹
Nitrit	positiv	DIN DEV D10	ca. 1 µg L ⁻¹ - 250 µg L ⁻¹
Phosphat	-	DIN DEV D11	5 µg L ⁻¹ - 800 µg L ⁻¹

3.3.7. Multielementanalyse per ICP-OES (Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy)

Mittels einer Perkin Elmer Optima 3300 RL ICP-OES wurden insgesamt 31 Elemente, die in den Aquiferwässern zumeist als kationische Bestandteile enthalten sind, nach DIN EN ISO 11885 (E22) analysiert, u.a. Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Fe, Mn sowie Schwermetalle [Ross 2008]. Diese Methode liefert für die meisten Elemente Nachweisgrenzen im Bereich von 0,01 – 0,1 mg L⁻¹ bei guter Reproduzierbarkeit. Die Nachweisgrenzen wurden für ICP-OES durch eine Messung nahe der Nachweisgrenze mit einem Signal zu-Rauschen-Verhältnis von mindestens 3 bestimmt (Tab. 3.3.3).

Tab. 3.3.3: Nachweisgrenzen der ICP-OES für Makroelemente

Element	Nachweisgrenze [µg L ⁻¹]
Ca	10
Mg	5
Sr	5
K	10
Na	10
Li	10
Fe	5
Mn	5

Für Messungen in stark salzhaltigen Matrices, wie im Falle des Wärmespeicheraquiferwassers, muss eine Matrixanpassung vorgenommen werden, da anderenfalls deutliche Minderbefunde auftreten können. Hierbei liefert die Bestimmung von Wiederfindungen in der Originalmatrix die verlässlichsten Werte.

Gegenüber der Kalibration in künstlich hergestellter Matrixlösung bietet die Bestimmung von Wiederfindungen den Vorteil, dass der Einfluss der Gesamtmatrix Berücksichtigung findet.

Gemessen wurden ebenfalls jeweils unverdünnte Proben sowie passende Verdünnungen von 1/20 und 1/2000 für die Hauptbestandteile Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} .

Bezüglich der Messungen im unverdünnten Wärmespeicherwasser wurde daher für jedes Element die Wiederfindungsrate in der um 1 mg L^{-1} aufgestockten Originalprobe bestimmt und in das Ergebnis miteinbezogen.

Für K^+ und Na^+ wurden separat aufgestockte Proben zur Bestimmung der Wiederfindung verwendet, da sich diese Elemente in der Anregung durch das Argonplasma gegenseitig verstärken. Eine gemeinsame Aufstockung und darauf beruhende Bestimmung der Wiederfindung führt somit zu Minderbefunden in der Realprobe. Durch die Verwendung einer separaten Bestimmung der Wiederfindung konnten diese Effekte kompensiert werden. Für die Natriumbestimmung in stark verdünntem Wärmespeicherwasser (1/2000), in dem außer Natriumchlorid kaum Matrixbestandteile vorhanden sind, werden die besten Ergebnisse bei Verwendung einer separaten Natriumkalibration erreicht.

Das Calcitlöseverhalten wurde durch einen Lösungsversuch, Bestimmung der Ca^{2+} -Konzentration nach Zugabe einer Spatelspitze CaCO_3 zur frisch entnommenen Probe, und Vergleich mit der Ca^{2+} -Konzentration der unbehandelten Probe ermittelt.

Zur Bestimmung der Anteile von Fe^{2+} und Fe^{3+} wurde zunächst ein photometrisches Verfahren unter Verwendung von Phenanthrolin nach DIN DEV E1 verwendet. Hiermit konnte der Gehalt an Fe^{2+} sowie Gesamteisen nach Reduktion der enthaltenen Fe^{3+} -Verbindungen separat bestimmt werden. Die Genauigkeit dieser Methode war der Bestimmung per ICP-OES jedoch unterlegen [Opel & Ruck 2012a]. In der Folge fand eine Bestimmung der Eisenspeziation durch Filtration und Vergleich der Eisengehalte in der mittels Spritzenaufsatzfilter ($0,22 \mu\text{m}$) gefilterten Probe mit den Gehalten in der ungefilterten Probe sowie durch den Vergleich von vor und nach den Filtern in der Anlage entnommenen Proben statt [Opel & Ruck 2012a].

3.3.8. Schwermetallanalytik mittels ICP-MS

Die beschriebene Standardmethode für die Bestimmung kationischer Bestandteile reicht für die Bestimmung von Schwermetallen in den Speicherfluiden nicht aus. Aus diesem Grund wurde eine ICP-MS-Methode zur sensitiveren Schwermetallanalytik entwickelt. Tab. 2.3.4 zeigt typische Nachweisgrenzen verschiedener Schwermetalle der beiden verwendeten Methoden im Vergleich. Die erreichbaren Nachweisgrenzen sind bei der ICP-MS hauptsächlich von der Sauberkeit der Arbeitsmaterialien und Kontaminationen abhängig. Dies macht sehr sauberes Arbeiten sowie eine intensive Vorbereitung der Arbeitsmaterialien (Pipetten, Gefäße etc.) notwendig [Ross 2008].

Tab. 3.3.4: Nachweisgrenzen ICP-OES und ICP-MS für einige Schwermetalle im Vergleich

Element	ICP-OES [$\mu\text{g L}^{-1}$]	ICP-MS [$\mu\text{g L}^{-1}$]
Al	10	0,1
Cd	10	0,05
Cr	10	0,1
Cu	10	0,1
Ni	100	0,1
Pb	100	0,05
Zn	5	0,1

Diese wurden bei der ICP-MS konservativ nach der Kalibrationsmethode abgeschätzt, bei der ICP-OES aus einer Analyse der Spektren gemäß dem Kriterium eines Signal-zu-Rausch-Verhältnisses von 3 ermittelt (Tab. 3.3.4). Neben den Nachweisgrenzen unterscheiden sich auch die Fehler der beiden Analysemethoden, umgekehrt proportional zu ihrer Nachweisstärke. Die ICP-OES zeigt im Messbereich zwischen 1 und 10 mg L⁻¹ typische Fehler im Bereich von 0,5 bis 5% (3 Replikate derselben Probe), während die ICP-MS im mittleren angewandten Messbereich (1 – 10 $\mu\text{g L}^{-1}$) je nach Analyt 5 – 15% Fehler zeigt. Für die Wärmespeicherwässer ergeben sich aufgrund der Matrixeffekte insbesondere im Falle der ICP-MS um den Faktor 2 – 10 höhere Nachweisgrenzen und Fehler.

Mittels der verwendeten Agilent 7500 ICP-MS ließen sich die sehr geringen Schwermetallgehalte im ppb-ppt – Bereich bestimmen. Eine Bestimmung von Eisen

ist mit der ICP-MS leider nicht möglich. Hierfür wird eine Kollisionszelle zur Vermeidung von Masseninterferenzen benötigt.

Bei der Messung mittels ICP-MS müssen ebenfalls Matrixeffekte beachtet werden. Zur Vermeidung von isobaren Interferenzen und Interferenzen durch die Bildung von Molekülionen wurden die zur Quantifizierung der Elemente verwendeten Massenspuren entsprechend ausgewählt und deren Brauchbarkeit durch Probemessungen mit verschiedenen Matrices validiert. In bestimmten, nicht anders zu handhabenden Fällen wurden mathematische Interferenzkorrekturen angewandt (bspw. Arsen). Ein Vergleich mit einem NIST-Referenzmaterial ergab eine gute Übereinstimmung.

Zur Kompensation von Matrixeffekten bei der Ionisation wurden Wiederfindungen in aufgestockten Proben bestimmt.

3.3.9. Untersuchungen von in den Filtern der Anlage zurückgehaltenen Feststoffen

Neben den Speicherfluiden wurden ebenso die in den Filtern der Anlage zurückgehaltenen Feststoffe untersucht. Die Filter wurden seitens der Betreiber nach erfolgtem Filterwechsel zur Analyse zur Verfügung gestellt. Bei optisch erkennbaren Unterschieden der in den einzelnen Filtern vorgefundenen Feststoffe wurden mehrere Proben je Filterstrumpfprobe und Probenahmedatum untersucht.

3.3.9.1. Probenvorbereitung

Bei der Analyse der in den Filterstrumpfproben enthaltenen Feststoffe kamen unterschiedliche Methoden zum Einsatz. Bei Filtern, die genügend loses Material enthielten, wurde dieses nach Trocknung dem Filter entnommen, in Teflon-Aufschlussgefäße eingewogen (ca. 100 – 300 mg) und mittels eines Mikrowellenaufschlusses in Lösung gebracht. Bei Filtern, die nicht genügend loses Material enthielten, wurden Filtervliesstücke in der Größe von 1 – 2 cm² ausgeschnitten und mittels Mikrowelle aufgeschlossen. Da hierbei bei Verwendung von Königswasser + H₂O₂ (Königswasser: HCl : HNO₃ = 3 : 1) deutliche Filtervliesrückstände in den Aufschlussgefäßen zurückblieben, wurde die Methode abgewandelt. Bei Verwendung von 5 ml HNO₃ + 2,5 ml H₂O₂ wurden die besten

Ergebnisse und ein nahezu vollständiger Aufschluss der Filtermatrix erzielt [Beyn 2008, Otte 2010].

Die als unlöslicher Rückstand zurückbleibenden silikatischen Bestandteile wurden bei einigen Proben für den Zweck der Erstellung exemplarischer Massenbilanzen von Säurerückständen mittels einer Spülung mit Reinstwasser gereinigt und die Masse nach Trocknung mittels anschließender Wägung bestimmt.

Für einige Filter wurden zusätzlich Löslichkeitsversuche durchgeführt, um Aufschluss über die Speziation der Elemente zu geben. Hierfür wurden Filterstrumpfproben in ein mit Reinstwasser gefülltes Becherglas gegeben, im Ultraschallbad behandelt und die lösliche Phase per Filtration von der unlöslichen Phase abgetrennt. Das Filtrat konnte direkt für die weiteren Untersuchungen verwendet werden, der feste Filtrationsrückstand wurde ebenfalls aufgeschlossen [Beyn 2008].

Zu Dokumentationszwecken wurden zusätzlich Fotos der getrockneten Filter gemacht [Otte 2010].

3.3.9.2. Elementanalytik per ICP-OES und ICP-MS

Die derart in Lösung gebrachten Filterstrumpfproben wurden mittels ICP-OES und ICP-MS elementanalytisch untersucht [Beyn 2008, Otte 2010].

3.3.9.3. Versuche zur Schwefelanalytik

Aufgrund geringer beobachteter Schwefelgehalte in einigen Filtern wurden zusätzlich Versuche zur Analytik von Schwefel mittels der verwendeten Aufschluss- und Analysemethoden mittels ICP-OES durchgeführt [Otte 2010].

Um vermutete Schwefelverluste bei der Trocknung der Proben ausschließen zu können, wurde ein Trocknungsversuch mit FeS – Suspension vorgenommen. Hierbei wurde ein mit FeS – Suspension behandeltes Filterstück in einem Rundkolben getrocknet. Mittels Vakuumpumpe wurde hierbei Luft durch den Rundkolben sowie eine nachgeschaltete NaOH – Falle gesaugt und der Inhalt der NaOH – Falle anschließend mittels ICP-OES auf Schwefel analysiert [Otte 2010].

3.3.9.4. Datenauswertung und Interpretation

Die zunächst aus der beschriebenen Analytik erhaltenen Elementgehalte in mg g^{-1} bzw. mg cm^{-2} im Falle der Filtervliesproben können zwar direkt für eine Bewertung der Elementgehalte relativ zueinander verwendet werden, Interpretationen im Zusammenhang mit wasserchemischen Prozessen erfordern jedoch eine weitergehende Auswertung.

Zunächst wurden die gemessenen Elementgehalte auf die in den Proben vorhandenen Natriumgehalte bezogen. Ein Bezug auf die Natriumgehalte erscheint zweckmäßig, da die Natriumkonzentrationen und ebenso die Natriumspeziation in den Speicherfluiden verhältnismäßig konstante Parameter darstellen und sich das in gut löslichen Verbindungen, hauptsächlich als NaCl vorliegende Natrium kaum auf den Filtern anreichert. Unterschiede in der Abscheidung von Feststoffen aus den Fluiden lassen sich daher unter Bezugnahme auf Natrium deutlich abbilden. Diese auf Natrium normierten Elementgehalte wurden zur Bestimmung von Anreicherungsfaktoren in Bezug zu den in den Speicherfluiden gemessenen, ebenfalls auf Natrium bezogenen Elementkonzentrationen gesetzt [Beyn 2008]. Die auf diese Weise erhaltenen Anreicherungsfaktoren wurden weiterhin zur Betrachtung zeitlicher Verläufe und zum Vergleich mit weiteren Parametern hinsichtlich des Anlagenzustands auf die Betriebsstunden normiert [Otte 2010].

Weiterhin wurde eine stöchiometrische Berechnungsmethode angewandt, um aus den elementanalytischen Ergebnissen in Verbindung mit den durchgeführten Löslichkeitsversuchen auf die wahrscheinliche Zusammensetzung der in den Filtern zurückgehaltenen Feststoffe schließen und Massenbilanzen erstellen sowie die prozentuale Zusammensetzung der Feststoffe angeben zu können [Beyn 2008, Otte 2010]. Hierbei wurden zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt und verglichen: Zum einen die Berechnung der Zusammensetzung unter der Annahme eines Vorliegens der jeweiligen Oxide, zum anderen unter der plausibleren Annahme des Vorliegens typischer schlecht löslicher, in den betrachteten Wässern wahrscheinlich enthaltener bzw. erwartbar ausfallender Verbindungen [Beyn 2008].

3.4. Modellierung der in den untersuchten Aquiferspeichern gemessenen Redoxpotentiale mithilfe der wasseranalytischen Daten

Die erarbeitete Berechnungsmethode wurde auf in Rahmen des wasserchemischen Monitoringprogrammes erhaltene Daten angewandt, mit den gemessenen Redoxpotentialen verglichen und auf weitere Abhängigkeiten überprüft.

3.4.1. Berechnung von Ionenaktivitäten

Um die im Rahmen des Speichermonitorings erhaltenen Redoxpotentiale mit aus korrespondierenden wasseranalytischen Daten erhaltenen, berechneten Werten vergleichen zu können, müssen zunächst die wasseranalytischen Konzentrationswerte in Ionenaktivitäten umgerechnet werden.

Für die Entwicklung eines Sensors ist eine Verwendung des Debye-Hückel-Modells, soweit möglich, sinnvoll, da hierfür die Zusammensetzung des Wassers nicht bekannt sein muss. Die Ionenstärke kann vielmehr aus der gemessenen Leitfähigkeit κ abgeleitet bzw. abgeschätzt werden [Maier & Grohmann 1977, Opel et al. 2008]:

$$I = \frac{1}{54,5} \cdot \kappa \quad (\text{M}) \quad (3.8)$$

κ wird in mS cm^{-1} eingesetzt.

Zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten kann die Debye-Hückel-Beziehung in der Erweiterung nach Guggenheim verwendet werden, die den Vorläufer der Pitzer-Gleichung darstellt und ihr ähnelt (anstelle ionenspezifischer Faktoren und Molalitäten für die einzelnen Ionen wie bei den Pitzer-Gleichungen wird nur ein zusätzlicher charakteristischer Faktor für das Gesamtsystem, beispielsweise für NaCl, sowie die Ionenstärke genutzt) und die bis zu einer Ionenstärke von 1 M praktisch brauchbare Werte liefert [Galster 1991, Opel et al. 2008]:

$$\log \gamma_i = -\frac{A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot a_i \cdot \sqrt{I}} + C \cdot I \quad (3.9)$$

mit

Modellierung der in den untersuchten Aquiferspeichern gemessenen
Redoxpotentiale mithilfe der wasseranalytischen Daten

$$A = \left(\frac{e^2}{4 \cdot \varepsilon \cdot k \cdot T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \left(\frac{2 \cdot \pi \cdot N_A}{1000} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{\ln(10)} \quad (\text{l/mol})^{1/2} \quad (3.10)$$

und

$$B = \sqrt{\frac{8 \cdot \pi \cdot N_A \cdot e^2}{1000 \cdot \varepsilon \cdot k \cdot T}} \quad (\text{l/mol})^{1/2} \text{Å}^{-1} \quad (3.11)$$

Der eingesetzte Ionendurchmesser für die hydratisierten Ionen beträgt beispielsweise 6 Å für das Fe²⁺-Kation, 4,25 Å für das HCO₃⁻, 3 Å für das Cl⁻ und 4 Å für das SO₄²⁻-Anion, der verwendete Wert für die Guggenheim-Erweiterung beträgt C = 0,2 [Galster 1991, Opel et al. 2008]. Weitere Kationen, deren Effekt untersucht wurde, wurden ebenfalls mit Durchmessern hydratisierter Ionen aus Galster [Galster 1991] analog berechnet.

Vor der Umrechnung von gemessenen Sauerstoffkonzentrationen in Partialdrücke muss ebenfalls der Einfluss der Ionenstärke auf den Aktivitätskoeffizienten nach [Setschenow 1889]

$$\ln \gamma(O_2) = k_s \cdot m \quad (3.12)$$

berücksichtigt werden. Der Aussalzkoeffizient k_s wird für NaCl mit $k_s = 0,313$ für NaCl [Millero et al. 2002] angegeben. Die Temperaturabhängigkeit des Aussalzkoeffizienten konnte vernachlässigt werden, nachdem bei einer Überprüfung mit der in Benson & Krause gegebenen Temperaturabhängigkeit keine merklichen hierdurch verursachten Abweichungen gefunden wurden [Benson & Krause 1984]. Für m wird die Ionenstärke I / M eingesetzt. Die Umrechnung der gemessenen Konzentrationen in Partialdrücke wurde nach Henry mit $k_H = 1,3 \cdot e^{1700/T} \cdot 10^{-3} \text{ M atm}^{-1}$ durchgeführt [Kavanaugh & Trussel 1980].

Das Hydrogencarbonat-Carbonat-Gleichgewicht wurde aus der Säurekonstante K_S mit

$$\log \frac{\alpha(\text{CO}_3^{2-})}{\alpha(\text{HCO}_3^-)} = \text{pH} - \text{p}K_S \quad (3.13)$$

berechnet [Hasselbalch 1916]. Aus vorhandenen Daten wurde die folgende Temperaturabhängigkeit der Säurekonstante erhalten [vgl. Sigg & Stumm 1994]:

$$\log K_S(HCO_3^-) = -26,62 + \frac{0,83}{T} + 6,59 \cdot \log T \quad (3.14)$$

3.4.2. Modellierung von in den Aquiferspeichern gemessenen Redoxpotentialen

Zunächst wurde ein lineares Modell der Form

$$E_h(gem.) = E_h(ber.) + \sum_i A_i \log \alpha_i + B \quad (3.15)$$

mit α_i : Aktivität einer Spezies in M erstellt. Hierfür wurden die berechneten Redoxpotentiale mittels einer Minimierung der Fehlerquadrate (Residual Sum of Squares – RSS) angepasst. Anhand dieser Methode wurden zunächst die wesentlichen Einflussparameter bestimmt und in das Modell miteinbezogen.

Der Kaliumpermanganatverbrauch wurde gegenüber dem Parameter TOC als Parameter für organische Substanz vorgezogen. Bei den Kaliumpermanganatverbräuchen lagen besser abgesicherte Daten vor, da hier eine Dreifachbestimmung vorgenommen wurde. Die Varianzen waren bei den vorliegenden geringen Gehalten an organischem Kohlenstoff deutlich geringer als bei der Bestimmung mittels TOC-Analysator. Störendes bzw. den $KMnO_4$ -Verbrauch erhöhendes Eisen(II) [Kölle 2011] war bei der Titration der für die Bestimmung verwendeten nicht angesäuerten Probe nicht mehr vorhanden.

3.4.3. Modellierung mit PHREEQCI

Zur Untersuchung der Speziation und der Einflüsse auf die Eisenoxidation und das Redoxpotential in den Speicherwässern wurde eine wasserchemische Modellierung mittels des Programms PHREEQCI unter Verwendung der WATEQ4-Datenbank durchgeführt, die hinsichtlich der Fe^{2+} und Fe^{3+} -Carbonatkomplexe mit Komplexbildungskonstanten von King und Bruno erweitert wurde [King 1998, Bruno & Duro 2000]. Die weiteren relevanten Komplexbildungskonstanten wurden ebenfalls mit der hierzu verfügbaren Literatur abgeglichen [Byrne & Kester 1976a, Millero et al.

Modellierung der in den untersuchten Aquiferspeichern gemessenen
Redoxpotentiale mithilfe der wasseranalytischen Daten

1995, King 1998, Bruno & Duro 2000]. Die Stabilitätskonstanten für Fe^{2+} -Komplexe sind in Tabelle 2.1.1, die der Fe^{3+} -Spezies in Tab. 3.4.1 aufgeführt.

Tab. 3.4.1: Stabilitätskonstanten der Fe^{3+} -Komplexe

Ligand (Komplex)	Log K_a	Lit.
Wasser ($\text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+$)	-2,19	Baes & Mesmer 1976
Wasser ($\text{FeOH}_2^+ + 2 \text{H}^+$)	-5,67	Baes & Mesmer 1976
Wasser ($\text{FeOH}_3 + 3 \text{H}^+$)	-12,56	Nordstrom et al. 1990
Carbonat ($\text{Fe}(\text{CO}_3)_2^-$)	19,60	Bruno & Duro 2000
Hydroxocarbonat (FeOHCO_3)	21,7	Bruno & Duro 2000
Sulfat (FeSO_4^+)	4,04	Nordstrom et al. 1990
Sulfat ($\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$)	5,38	Nordstrom et al. 1990
Chlorid (FeCl^{2+})	1,48	Smith & Martell 1976
Chlorid (FeCl_2^+)	2,13	Smith & Martell 1976

Als Eingabe wurden pH-Wert, Alkalinität, Temperatur, Fe^{2+} -Konzentration sowie die Konzentrationen von Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- und SO_4^{2-} verwendet.

Für die Modellierung der Fe^{3+} -Speziation mit PHREEQCI wurden die Fe^{3+} -Aktivitäten aus der $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Löslichkeitskonstante nach Gleichung 3.6 und 3.7 berechnet und als Eingabegröße für das wasserchemische Modell mittels des sich aus der Debye-Hückel-Beziehung ergebenden Aktivitätskoeffizienten in Konzentrationen umgerechnet.

Mithilfe von PHREEQC wurden zunächst die Redoxpotentiale, die sich aus den nach der für die Sensorimplementation verwendeten Berechnung der Fe^{2+} -Aktivitäten aus der Leitfähigkeit nach Gleichungen 3.8 bis 3.11 ergeben, mit den sich aus den Ergebnissen hinsichtlich der Aktivitäten des wasserchemischen Modells nach Pitzer (PHREEQCI in Verbindung mit der verwendeten Datenbank WATEQ4) ergebenden Redoxpotentiale verglichen, um den Einfluss der getätigten Vereinfachungen in der Berechnung nach Debye-Hückel abzuschätzen.

3.4.4. Berechnung der Molekülorbitale verschiedener Fe²⁺-Komplexe mit Spartan

Zur weiteren Diskussion des Einflusses und der Reaktivität verschiedener Komplexspezies wurden Molekülorbitale mithilfe des Softwarepaketes Spartan 10 Version 1.1.0 mithilfe der semi-empirischen Modelle PM3 sowie des Hartree-Fock-Modells 21G-3 berechnet. Ermittelt wurden die Energieniveaus der Orbitale im Grundzustand (high-spin, Quintett), ausgehend von einer Anhand von Molekülmechanischen Berechnungen (MMFF) ermittelten Geometrie der Komplexe. Die Geschwindigkeit von Oxidationsreaktionen hängt mit dem Energieniveau des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO – Highest Occupied Molecular Orbital) des oxidierten Reaktionspartners zusammen [Luther 1987, Rickard & Luther 1997, Sakurada et al. 1990]. Die Energie des HOMO in eV wurde im Hinblick auf die Reaktivität der einzelnen Komplexspezies diskutiert.

3.5. Vergleich mit Beobachtungen in natürlichen und künstlichen Systemen

Ausgehend vom Redoxpotential, in Verbindung mit dem pH-Wert, Sauerstoffgehalt, Leitfähigkeit und der Temperatur, wurden Eisen(II)-Aktivitäten berechnet. Diese wurden mit Referenzmessungen (ICP-OES) zu Laborversuchen und Daten aus einer Beprobung zweier Bewässerungsbrunnen sowie weiterer Systeme verglichen [Opel et al. 2012b]. Die Komplexbildung durch PIPES wurde basierend auf den mit der erarbeiteten Methode erhaltenen Werten mit SigmaPlot 11 (Ligand-Binding-Modell) sowie einer Scatchard-Auftragung weiter untersucht, wie Sie von Vasconcelos für die Untersuchung von Kupferkomplexen verwendet wurde [Vasconcelos et al. 1998]. Weiterhin wurden Eisen(III)hydroxid-Bildungsraten berechnet und mit beobachteten Ereignissen in den Aquiferspeichern und mit Ergebnissen aus den Untersuchungen der Filterproben qualitativ verglichen.

Zur weiteren quantitativen Überprüfung der erhaltenen Werte für die Eisen(III)-Hydroxidbildung und zur Abschätzung des Einflusses katalytischer und mikrobieller Einflüsse wurden berechnete Eisen(III)-Gehalte mit hierzu durchgeführten Probenahmen verglichen. Dabei wurde basierend auf der Annahme einer Reaktion 1. Ordnung und bis auf die Eisen(II)-Ionenaktivität gleichbleibende Bedingungen in der Anlage die Menge von im Anlagenteil vor der Probenahmestelle bzw. den

Filterinstallationen im Paul-Löbe-Haus gebildetem Eisen(III)hydroxid berechnet. Hierzu wurden die Aufenthaltszeiten des Wassers in der Anlage bei gegebenem Flow sowie geschätztem Anlagenvolumen vom jeweiligen Förderbrunnen bis zur Probenahmestelle bzw. Filterinstallation im Paul-Löbe-Haus (PLH) ermittelt und die gebildete Menge Eisen(III) berechnet. Abb. 3.5.1 zeigt ein Schema der Anlage sowie die Rohrvolumina für den Einspeicher- und Ausspeicherfall.

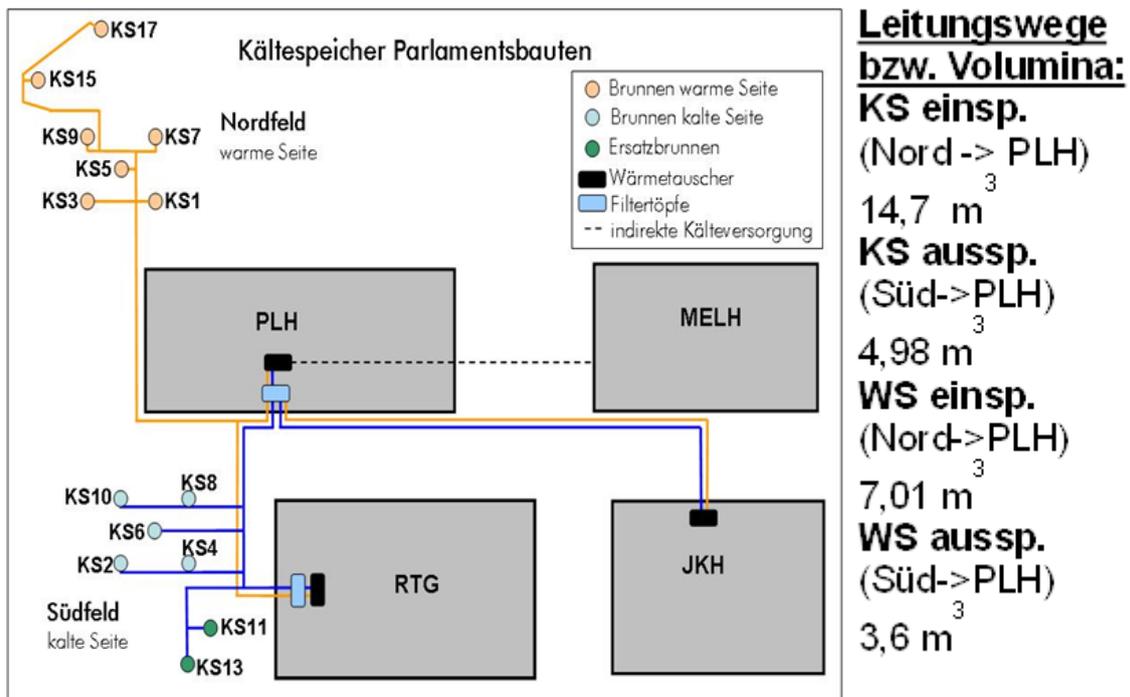


Abb. 3.5.1: Anlagenschema und ermittelte Anlagenvolumina (GTN Neubrandenburg)

Bei der Berechnung muss beachtet werden, dass in diesem Fall die zum Probenahmezeitpunkt vorliegenden Werte am Ende der Reaktionsdauer (die der Aufenthaltszeit der betrachteten Teilwassermenge im System vor der Probenahmestelle entspricht) bekannt sind.

Die zu Beginn der Reaktion (im Brunnen) vorliegenden Eisen(II)-Konzentrationen müssen daher zur Bildung der jeweils der Partikelfracht im System entsprechenden Differenzen $\Delta c(\text{Fe}^{2+})$ gemäß

$$c_t = c_0 \cdot e^{-k \cdot t} \quad (3.16)$$

bei bekanntem c_t zur Bestimmung von c_0 nach dem sich durch Division durch e^{-kt} ergebenden Ausdruck

$$c_0 = c_t \cdot e^{k \cdot t} \quad (3.17)$$

berechnet werden. Es ergibt sich für $\Delta c(\text{Fe}^{2+})$:

$$c_0(\text{Fe}^{2+}) - c_t(\text{Fe}^{2+}) = c_t(\text{Fe}^{2+}) \cdot (e^{k \cdot \Delta t} - 1) \quad (3.18)$$

Für diese Berechnung kann anstelle der Konzentration c_t die bekannte, mithilfe der Sensormethode bestimmte Ionenaktivität verwendet werden, wenn die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k auf Basis von Aktivitäten bestimmt bzw. definiert wurde. Dabei kann k Werte für die heterogene und autokatalytische Reaktion (nach Gl. 2.29 mit über die Aufenthaltszeit gemittelten oder angenommenen Werten für Fe^{3+}) annehmen.

Eine exakte Berechnung der Partikelfrachten ist aufgrund der vielen notwendigerweise getroffenen Annahmen schwierig: Gleichbleibender pH-Wert und Sauerstoffkonzentration während der Verweildauer, kein partikulär bereits aus den Brunnen ausgetragenes Eisen(III) sowie vollständige Abscheidung des gebildeten Eisen(III) in den Filtern. Insbesondere die Annahme, das gebildete Eisen(III) würde vollständig in den in der Anlage installierten Sackfiltern (Abscheidung 95% bei 1 μm) zurückgehalten, trifft mit Sicherheit nicht zu. Durch organische Stoffe verlangsamte Agglomeration sowie beispielsweise durch Humin- und Fulvosäuren komplexiertes Fe^{3+} und kleinere Partikel tragen neben der Sulfidoxidation zu kleineren real gemessenen Abscheidungsraten bei. Austrag von bereits gebildeten Eisen(III)-Hydroxidpartikeln aus den Brunnen kann zu höheren gemessenen Abscheidungsraten als berechnet führen. Dennoch sollte eine Plausibilisierung der erhaltenen Werte und eine Untersuchung autokatalytischer und mikrobieller Einflüsse möglich sein.

Die modellierten Ergebnisse wurden mit der Differenz im Eisengehalt von vor und hinter den Filteranlagen in den Aquiferspeichern genommenen Proben verglichen. Hierfür musste aufgrund der nur sehr geringen Differenzen teilweise eine Korrektur der per ICP-OES gemessenen Eisengehalte [Opel & Ruck 2012a] herangezogen

werden, da die Differenzen teilweise im Bereich der Analysefehler liegen. Die Varianzen im einstelligen Prozentbereich addieren sich bei der Differenzenbildung auf teilweise über 10% zwischen zwei Messungen und verunmöglichen hierdurch eine direkte Erfassung der Partikelfrachten in der Größenordnung von maximal 5% durch die Bildung einer Differenz.

Die Analysefehler können jedoch teilweise durch Normierung auf in der jeweiligen Probe mitgemessene, bezüglich der untersuchten Prozesse „inerte“ Kationen verringert werden. Da Natrium aufgrund zu hoher Konzentrationen und K aufgrund von möglichen Austauschprozessen hierfür nicht verwendet werden konnten, wurde Ca als „Co-Faktor“ verwendet [Opel & Ruck 2012a]. In dieser Arbeit wurde im Kältespeicher zusätzlich Magnesium herangezogen, um mögliche zufällige oder systematische Fehler bezüglich der als Co-Faktoren verwendeten Kationen weiter zu verringern. Magnesium wurde zuvor mit noch geringeren Anreicherungsraten in den Filtern gefunden als Calcium und bildet mit Sulfiden keine schwerlöslichen Salze.

4. Ergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Untersuchungen in den bearbeiteten und beschriebenen Bereichen dargestellt:

- Abiotische und biotische Eisenoxidation und Modellbildung
- Berechnung des Redoxpotentials und Einflussfaktoren
- Methode zur Berechnung und kontinuierlichen Überwachung der Eisenhydroxidbildung („Verockerungssensor“)
- Modellierung der in den Aquiferspeichern gemessenen Redoxpotentiale, der Eisenspeziation und Untersuchungen zur Reaktivität einzelner Komplexspezies
- Berechnung von Eisen(II)-Aktivitäten und Eisen(III)hydroxid-Bildungsraten und Auswertung anhand von Vergleichen mit Messergebnissen und Beobachtungen in den betrachteten Systemen.

4.1. Untersuchungen zur Eisenoxidationskinetik

Mittels der dargestellten verwendeten Methoden konnten sowohl die abiotische als auch die biotische Eisenoxidation kinetisch untersucht werden.

Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen zur homogenen abiotischen und zur biotischen Eisenoxidation finden sich zum Teil in im Rahmen der Arbeit entstandenen Abschlussarbeiten und Veröffentlichungen [Eggerichs 2008, Eler 2008, Opel et al. 2009, Eggerichs et al. 2011a/b].

4.1.1. Abiotische Eisenoxidation

Zunächst wurde die homogene abiotische Eisenoxidation untersucht. Die Versuche dienten zur Methodenentwicklung und Absicherung durch den Vergleich mit Literaturdaten.

Abb. 4.1.1 zeigt die durch logarithmierte Auftragung erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung als Anfangssteigungen der Messungen in gepuffertem Reinstwasser. Bezogen auf die OH^- - Konzentration und den Sauerstoffpartialdruck ergeben sich Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von $k_{\text{exp}} = 7,8 \pm 0,5 \cdot 10^{13} \text{ M}^{-2} \text{ atm}^{-1} \text{ min}^{-1}$, welche damit am oberen Ende der in der Literatur zu findenden Werte rangieren [Davison & Seed 1983].

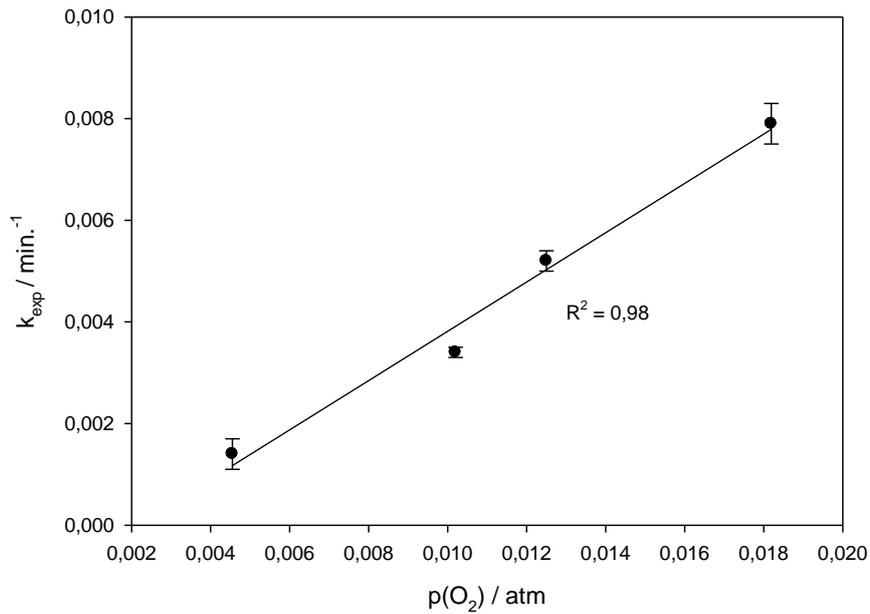


Abb. 4.1.1: Experimentell erhaltene Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der abiotisch erhaltenen Eisen(II)-Oxidation durch Variation des Sauerstoffgehalts in gepuffertem Reinstwasser (PIPES 4,7 mM; $c(\text{Fe}^{2+}) = 5 \text{ mg L}^{-1}$; pH = 6,9) [Eler 2008].

Weiterhin wurden die Daten nach dem in Gleichung 3.1 gegebenen Geschwindigkeitsgesetzes ausgewertet. Abb. 4.1.2 zeigt die Modellfits für die zur Auswertung herangezogenen Versuche in gepuffertem Reinstwasser (pH 6,9).

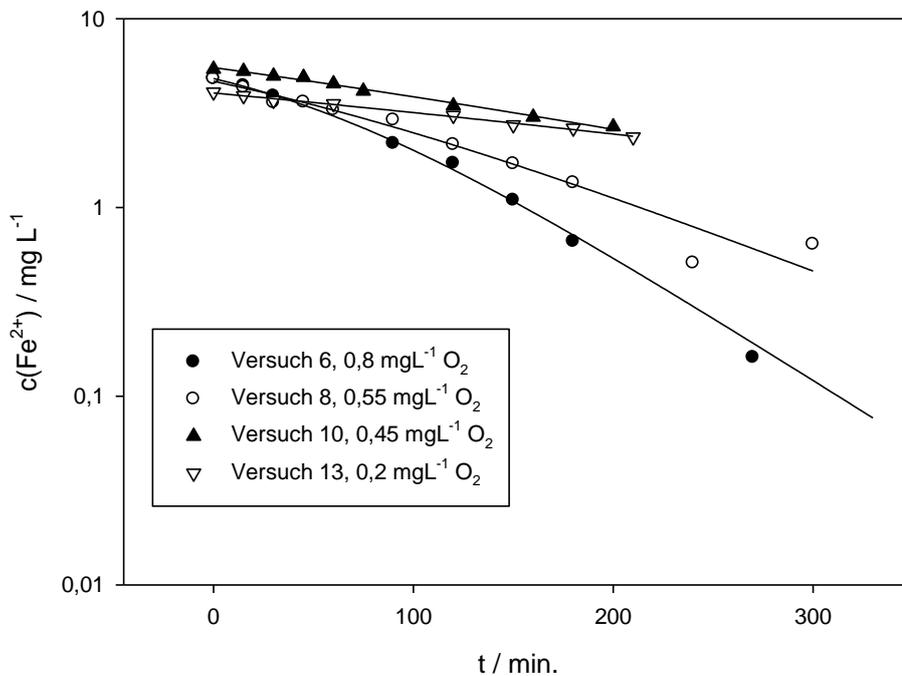


Abb. 4.1.2: Verläufe der Oxidationsreaktion und Fits nach dem Modell für die heterogene, autokatalytisch verlaufende Reaktion gemäß Gleichung 3.1.

Ergebnisse

Deutlich sind die in der logarithmischen Auftragung nichtlinearen Verläufe, insbesondere bei den Ansätzen mit höherem Sauerstoffgehalt und un verhältnismäßig vollständiger Umsetzung zu erkennen.

Die für k_1 als Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für den Anteil der homogenen Reaktion erhaltenen Werte stimmen mit den aus den Anfangssteigungen ermittelten Werten weitgehend überein. Tab. 4.1.1 zeigt die erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für k_1 und k_2 im Vergleich. Es wird die starke Abhängigkeit des relativen Einflusses der heterogenen Reaktion von der Sauerstoffkonzentration deutlich, da diese (bei annähernd gleichem pH-Wert) sowohl die Geschwindigkeit dieser Reaktion selbst sowie die Geschwindigkeit der Bildung des Katalyten bestimmt.

Tab. 4.1.1: Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Versuche zur abiotischen Reaktion in gepuffertem Reinstwasser (PIPES 4,7 mM; $c(\text{Fe}^{2+}) = 5 \text{ mg L}^{-1}$). Die Temperatur betrug $22 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$, der pK_w entspricht den nach Gleichung 2.6 erhaltenen Werten.

Versuch Nr.	O_2 mgL^{-1} (matm.)	pH	k_{exp} (Anfangsst.) min^{-1}	k_1 (hom.) min^{-1}	k_2 (het.) $\text{mg}^{-1} \text{ L min}^{-1}$
6	0,8 (18,0)	6,9	$0,0079 \pm 0,0004$	$0,0059 \pm 0,0006$	$0,002 \pm 0,0004$
8	0,55 (12,6)	6,85	$0,0052 \pm 0,0002$	$0,0052 \pm 0,0011$	$0,0009 \pm 0,0006$
10	0,45 (10,3)	6,83	$0,0034 \pm 0,0001$	$0,0033 \pm 0,0005$	$0,0003 \pm 0,0004$
13	0,2 (4,5)	6,83	$0,0014 \pm 0,0003$	$0,0023 \pm 0,0004$	$0,0002 \pm 0,0004$

Abb. 4.1.3 zeigt die Abhängigkeit der Konstanten k_1 und k_2 von der Sauerstoffkonzentration in den ausgewerteten Versuchen. Die in Tab. 3.1.1 für k_1 und k_2 gegebenen Werte wurden hierfür gemäß der angegebenen, angenommenen Proportionalität gegenüber $[\text{OH}^-]^2$ bzw $1/[\text{H}^+]$ auf pH 7 bezogen dargestellt.

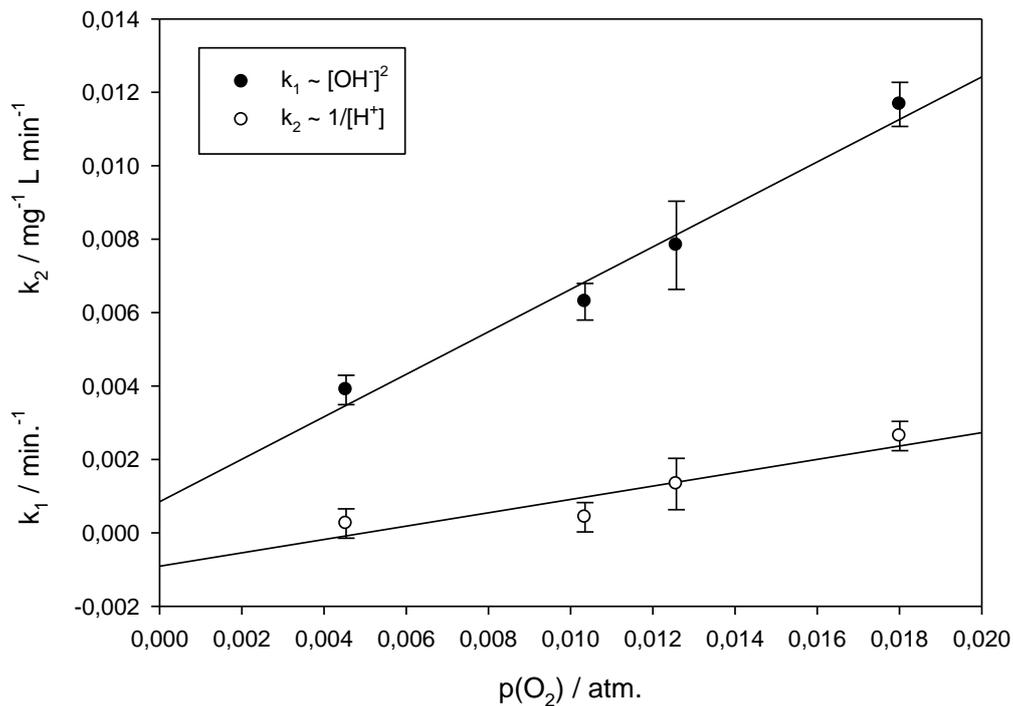


Abb. 4.1.3: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 vom Sauerstoffpartialdruck, auf pH 7 bezogen.

Es kann den Konzentrationsbereich unterhalb 0,01 atm eine Abflachung der Steigungen in Abb. 4.1.2 und 4.1.3 erkannt werden, wie von Sugimori et al. beschrieben [Sugimori et al. 2011], der sich allerdings im Rahmen der Fehler der Messwerte bewegt. Es zeigen sich für k_1 und k_2 letztlich jeweils weitgehend lineare Verläufe gegenüber der Sauerstoffkonzentration bzw. dem Partialdruck.

Die in Abb. 4.1.3 erkennbaren Achsenabschnitte der Korrelation können in der linearen Auftragung durch Adsorption an das gebildete Fe^{3+} und die Glaswandung erklärt werden. Der Achsenabschnitt für k_1 ist positiv: Ein Teil der Fe^{2+} -Konzentrationsabnahme ist durch Adsorption, auch bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0 atm. zu erklären.

Der negative Achsenabschnitt der Konstanten k_2 lässt sich ebenfalls über die Adsorption von Fe^{2+} an den gebildeten Fe^{3+} -Partikeln erklären: Mit erhöhtem Sauerstoffpartialdruck steigen k_1 und k_2 proportional sowie insgesamt das gebildete Fe^{3+} aufgrund des autokatalytischen Prozesses überproportional an. Diese

Ergebnisse

Überproportionalität wird durch den durch k_2 repräsentierten autokatalytischen Effekt hervorgerufen und beeinflusst den Anteil der Adsorption an der Eliminierung des Fe^{2+} aus der Lösung stark. Die überproportionale Sauerstoffabhängigkeit der Fe^{3+} -beeinflussten Prozesse zeigen sich in der linearen Auftragung durch einen negativen Achsenabschnitt.

Aufbauend auf den in Tab. 4.1.1 gegebenen Ergebnissen wurden zur Untersuchung des katalytischen Einflusses biotisch gebildeter Eisenablagerungen im Vergleich zu den rein abiotisch gebildeten Fe^{3+} -Hydroxiden die Ergebnisse von mikrowellensterilisierten Versuchsansätzen mit künstlichem Grundwasser ausgewertet, die mit dem bei Eggerichs und Eler beschriebenen, einem Teich entnommenen Eisenschlamm versetzt wurden [Eggerichs 2008, Eler 2008].

Abb. 4.1.4 zeigt auch bei diesem zum Teil biogenen Eisenschlamm einen deutlichen katalytischen Effekt. Es ergibt sich ein etwa linearer Zusammenhang bei der auf pH 7 bezogenen Auftragung gegenüber Fe_{ges} . Dabei zeigen sich Unterschiede in der Qualität der Korrelation von der Art der angenommenen Proportionalität, wobei für die gegenüber $[\text{OH}^-]^2$ angenommene Proportionalität eine etwas bessere Linearität gegenüber der zugegebenen, als Fe_{ges} bezüglich der Versuchsansätze quantifizierten Menge Eisenschlamm erhalten wurde. Dies ist mit dem Anteil der homogenen Reaktion an den in Abb. 4.1.4 dargestellten experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten der Gesamtreaktion k_{exp} (in der englischen Literatur oft auch als k_{app} bezeichnet) zu erklären, die eine stärkere Abhängigkeit vom pH-Wert ($\sim[\text{OH}^-]^2$) aufweist als die heterogene Reaktion ($\sim 1/[\text{H}^+]$).

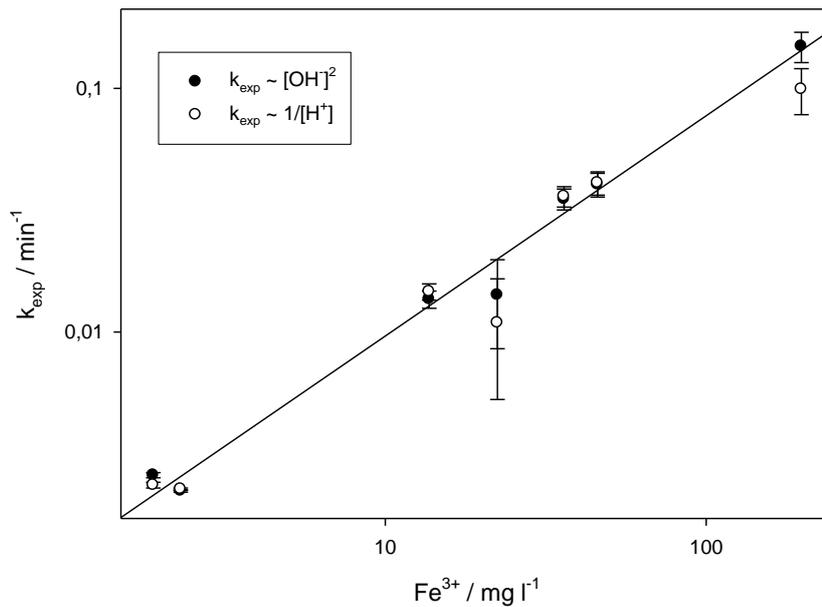


Abb. 4.1.4: Experimentell ermittelte Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von bereits vorliegendem Fe³⁺ (quantifiziert als Fe_{ges.} in den mit Eisenschlamm versetzten, mikrowellensterilisierten Versuchsansätzen), bezogen auf einen pH von 7 entsprechend der angegebenen, angenommenen Proportionalitäten.

Da sich das Geschwindigkeitsgesetz für die autokatalytische heterogene Reaktion mit anfangs zugegebenem Fe³⁺ nicht lösen lässt, wurde für die Auswertung von einer gleichbleibend hohen Fe³⁺-Konzentration während des Versuchs ausgegangen, das durch die Reaktion gebildete Fe³⁺ (maximal in Höhe der Anfangskonzentration von Fe²⁺ von 2,5 mg L⁻¹ in diesen Ansätzen) ist gering gegenüber der Gesamteisenkonzentration von 12,5 – 200 mg L⁻¹. Die Konstante für die Reaktionsgeschwindigkeit der homogenen Reaktion wurde auf einen in einem Ansatz ohne Eisenschlammzugabe bestimmten Wert festgesetzt, der gemäß der Proportionalität der homogenen Reaktion mit [OH⁻]² auf den jeweiligen pH-Wert bezogen wurde. Diese wurde gemäß der Beziehung $k_{\text{exp}} = k_1 + k_2 \cdot [\text{Fe}^{3+}]$ bzw. $k_2 = (k_{\text{exp}} - k_1) / [\text{Fe}^{3+}]$ zur Berechnung von k_2 und k_s von der experimentell bestimmten Reaktionsgeschwindigkeitskonstante abgezogen. Tab. 4.1.2 gibt eine Übersicht über die Ergebnisse und einen Vergleich mit den Ergebnissen von Tamura und Sung & Morgan [Tamura et al. 1976b, Sung & Morgan 1980].

Ergebnisse

Tab. 4.1.2: Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der homogenen und heterogenen Reaktionen in den verschiedenen Versuchsansätzen und Vergleich mit Literatur sowie mit weiteren Daten [Eggerichs et al. 2011].

Fe ³⁺ - Zugabe	I [M]	k ₁ [M ⁻² atm ⁻¹ min ⁻¹]	k _s [atm ⁻¹ min ⁻¹]	Lit.
Nur homogen	0,01	7,8 ± 0,5·10 ¹³	-	diese Arbeit
Nur homogen	bis 0,7	1,5 bis 3·10 ¹³	-	Davison & Seed 1983
autokatalytisch	0,01	7,2 ± 1,6·10 ¹³	39 ± 2	diese Arbeit
Eisenschlamm	0,02	1,4 ± 0,4·10 ¹³	17 ± 6	diese Arbeit
Fe(OH) ₃ gefällt	0,02	1·10 ¹³	20 ± 5	Eggerichs et al. 2011
Gallionella	0,02	1·10 ¹³	14 ± 16	Eggerichs et al. 2011
autokatalytisch	0,01	5,68·10 ¹³	4,5	Tamura et al. 1976b
autokatalytisch	0,5	1,88·10 ¹²	32,1	Sung & Morgan 1980

Die homogene Reaktion läuft in den Versuchen mit künstlichem Grundwasser deutlich langsamer ab als in den Versuchen in gepuffertem Reinstwasser, auch wenn noch kein Eisenschlamm zugegeben wurde.

Auch die Geschwindigkeit der katalytischen Reaktion in den Ansätzen mit zugegebenem Eisenschlamm ist geringer als in den autokatalytischen Ansätzen. Es wird angenommen, dass dies neben dem Einfluss der Ionenstärke und ggf. ionenselektiver Komplexbildung zum Teil auch als eine Folge der unterschiedlichen Zusammensetzung der katalytisch wirksamen Fe³⁺ - Verbindungen anzusehen ist, die beim zugegebenen Eisenschlamm zu einem großen Teil biotischen Ursprungs sind. Dies zeigt sich auch in den Daten aus Eggerichs et al. 2011. Eine exakte Geschwindigkeitskonstante für die heterogene Reaktion an rein biotisch gebildetem Material kann hieraus aufgrund der großen Schwankungsbreite zwar nicht eindeutig abgeleitet werden, die gefundenen Ergebnisse entsprechen jedoch der Annahme, dass frisches, biotisch gebildetes Material aufgrund der ebenfalls ausgeschiedenen extrazellulären Substanz eine geringere katalytische Oberflächenaktivität aufweist als abiotisch gebildetes Fe³⁺-Hydroxid. Biotisch gebildetes Material wird jedoch möglicherweise rasch von abiotisch gebildeten Fe³⁺-Oxidablagerungen umschlossen, so dass dieser Effekt, wie beobachtet, verhältnismäßig gering ausfällt.

4.1.2. Biotische Eisenoxidation

Zunächst zeigten die untersuchten Ansätze in PIPES-gepuffertem Reinstwasser mit aus einem Lüneburger Tümpel [Eggerichs 2008, Eler 2008] entnommenem natürlichem Eisenschlamm keine über die abiotische Oxidation hinausgehende Oxidationsgeschwindigkeit.

Die Untersuchung der biotischen Reaktion gelang jedoch in leicht sauren Ansätzen ohne Pufferzugabe, in denen die abiotische Reaktion bei einem sich durch die Zugabe von Ammoniumeisen(II)sulfat-hexahydrat um 5,5 herum einstellenden pH-Wert stark gehemmt war. Hierdurch wird die biotische Reaktion mit ihren deutlich geringeren Umsatzraten gegenüber der abiotischen Reaktion messbar [Eggerichs 2008, Opel et al. 2009].

Es war bezüglich Eisen und Sauerstoff eine Michaelis-Menten-ähnliche Kinetik zu beobachten [Eggerichs 2008]. Abb. 4.1.5 zeigt die Abhängigkeit der biotischen Reaktion von Eisen, Abb. 4.1.6 von Sauerstoff. Zum Vergleich sind die deutlich höheren abiotischen Umsatzraten bei pH-Werten nahe 7 und mit bereits gebildeten Eisen(III)-Verbindungen (berechnet) dargestellt.

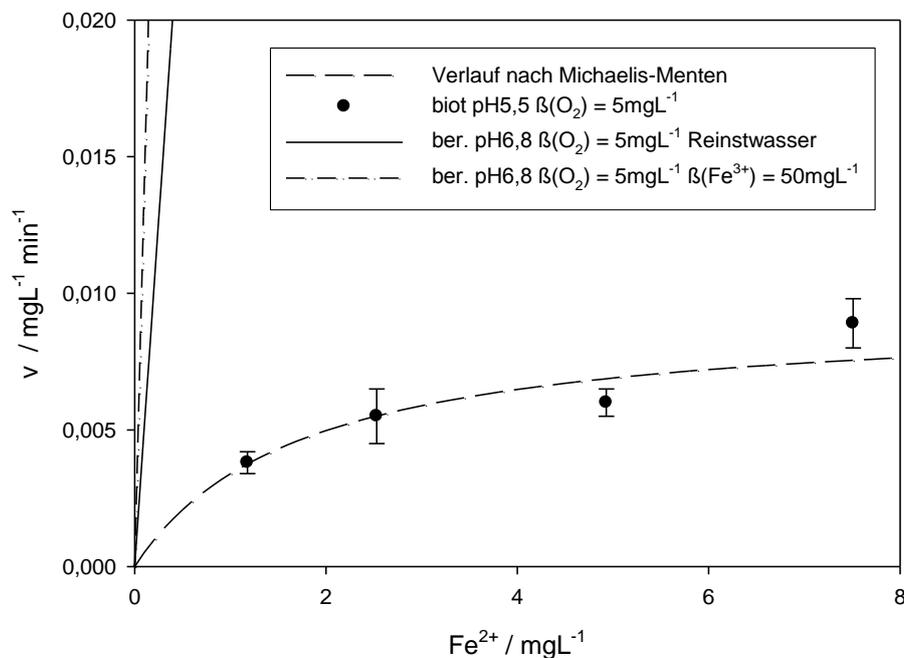


Abb. 4.1.5: Abhängigkeit der biotischen Eisenoxidation vom Eisengehalt und Vergleich mit Umsatzraten der abiotischen Reaktion [Eggerichs 2008].

Ergebnisse

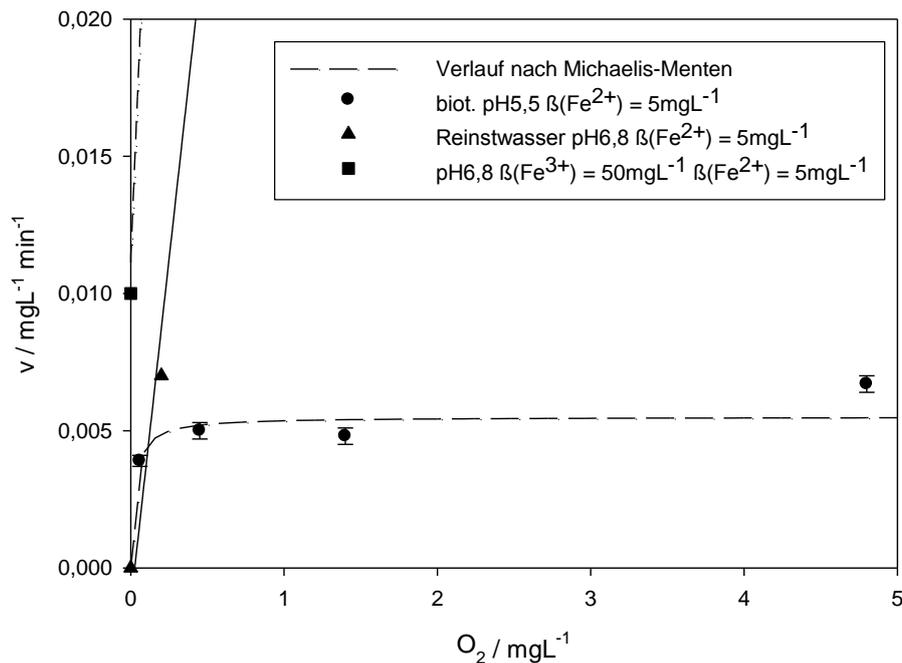


Abb. 4.1.6: Abhängigkeit der biotischen Reaktion in ungepufferten, inokulierten Proben vom Sauerstoffgehalt und Vergleich mit Umsatzraten der abiotischen Reaktion [Eggerichs 2008].

Insgesamt zeigten sich für die biotische Reaktion in den mit natürlichem Schlamm inokulierten Ansätzen hauptsächlich bei geringen Sauerstoffgehalten begünstigte Bedingungen. Die ermittelten Michaelis-Menten-Konstanten waren $K_m(\text{O}_2) = 0,026 \text{ mg L}^{-1}$ und $K_m(\text{Fe}^{2+}) = 1,74 \text{ mg L}^{-1}$ [Eggerichs 2008].

Die in den Versuchen gemessenen Umsatzraten v_{max} von $0,0093 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ und $0,0055 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ [Eggerichs 2008] entsprechen größenordnungsmäßig einer Verdoppelungszeit von 16 bis 33 h einer Population von etwa $2 \cdot 10^8$ bis $6 \cdot 10^9$ bei einem Massenverhältnis $C_{\text{Biomasse}}/\text{Fe}$ von 1:40 bis 1:700 und einer Zellmasse von ca. $10^{-14} \text{ g C/Zelle}$ [Neubauer et al. 2002, Opel et al. 2008].

Nährstoffzugaben (Nitrat, Orthophosphat) hatten auf die in den Ansätzen beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten keinen Effekt, es konnte jedoch eine Abhängigkeit vom Alter des Schlammes beobachtet werden [Eggerichs 2008]. Abb. 4.1.7 zeigt die in entsprechenden Ansätzen erhaltenen, näherungsweise einer Kinetik 1. Ordnung entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten. Die für sterilisierte

Ansätze erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten resultieren wiederum aus der Adsorption (vgl. Abb. 4.1.3).

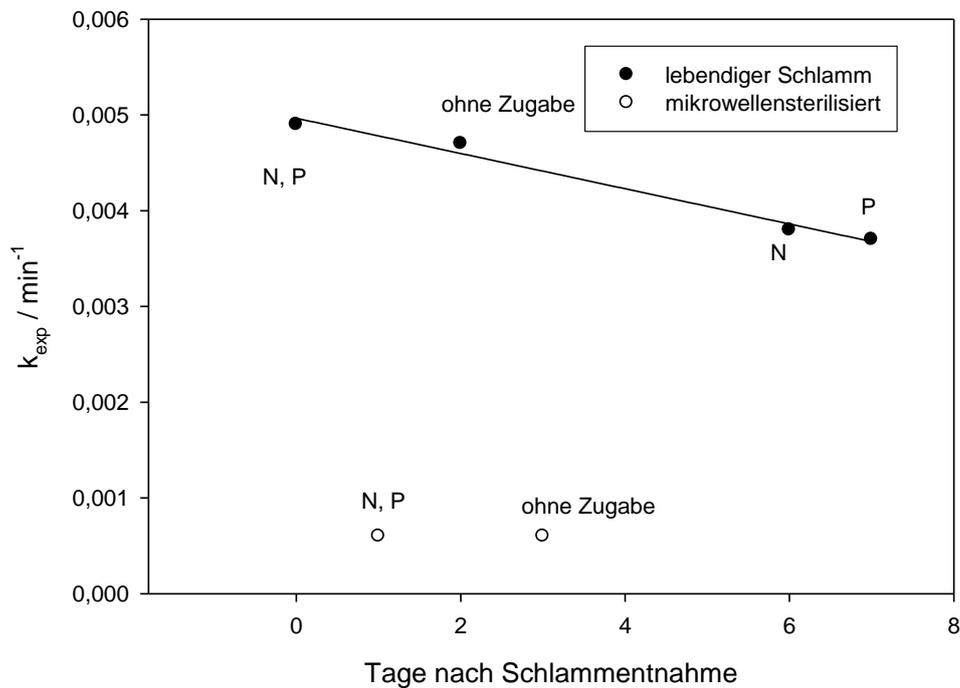


Abb. 4.1.7: Beobachtete Reaktionsgeschwindigkeiten 1. Ordnung ungepufferter, inokulierter Proben mit und ohne Nährstoffzugabe [Eggerichs 2008].

4.1.3. Modellierung des Gesamtsystems aus biotischer und abiotischer Oxidation

Aufbauend auf den gezeigten Untersuchungen und Ergebnissen zur Eisenoxidation wurde, wie in 3.2 beschrieben, ein Modell erstellt, das abiotische und biotische Prozesse der Eisenoxidation integriert.

Als Eingangsgrößen wurden für die biotische Oxidation die bestimmten Michaelis-Menten-Koeffizienten bezüglich Sauerstoff und Eisen(II) [Eggerichs 2008] sowie für die abiotische heterogene Reaktion die in Tabelle 4.1.2 dargestellten Werte verwendet, wobei k_1 aus $k = 7 \cdot 10^{13} \text{ M}^{-2} \text{ atm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ multipliziert mit $(\text{OH}^-)^2$ in M^2 und $p(\text{O}_2)$ in atm sowie k_2 mit $k_{s(\text{abiot})} = 39 \text{ atm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ und k_3 mit $k_{s(\text{biot})} = 17 \text{ atm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ aus Gleichung 2.30 erhalten werden.

μ_{max} wurde aus einer angenommenen Verdoppelungszeit von 18 h berechnet, als jeweils vorliegende, aus Biomasse sowie abiotisch gebildete Fe^{3+} -Menge wurde mit

Ergebnisse

je $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ als Startbedingung gerechnet, die Fe^{2+} -Menge wurde mit 2 mg L^{-1} wie pH und O_2 als konstant angenommen (da von einer laufenden Nachlieferung Fe^{2+} -haltigen Wassers ausgegangen wird). Als K_i wurde ein Wert von 5000 mg L^{-1} verwendet, der als einheitenloser Inhibitionsfaktor analog zu Gleichung 3.4 auch in Gleichung 3.5 für die abiotischen katalytischen Reaktionsgeschwindigkeiten k_2 und k_3 eingefügt wurde. Weitere katalytische Effekte wurden vernachlässigt.

Die Ergebnisse der Modellierung für verschiedene pH- und Sauerstoffkonzentrationen sind in Abb. 4.1.8 dargestellt.

Insgesamt zeigt sich, dass unter bestimmten Situationen, wie geringen Sauerstoffgehalten und pH-Werten unter 6,5, in denen die abiotischen Prozesse deutlich gehemmt sind, die biotische Oxidation dazu führen kann, dass dennoch Eisenablagerungen gebildet werden. Weiterhin kann der Fall auftreten, dass die anfangs nahezu ausschließliche Bildung biotischen Eisen(III) den abiotischen Prozess beschleunigt, so dass das dann gebildete abiotische Eisen(III) den Prozess weiter beschleunigt und es insgesamt zu einer starken Verockerung kommt, die ein rein abiotischer und rein biotischer Prozess bei den vorherrschenden Bedingungen jeweils nicht hervorrufen würde.

Untersuchungen zur Eisenoxidationskinetik

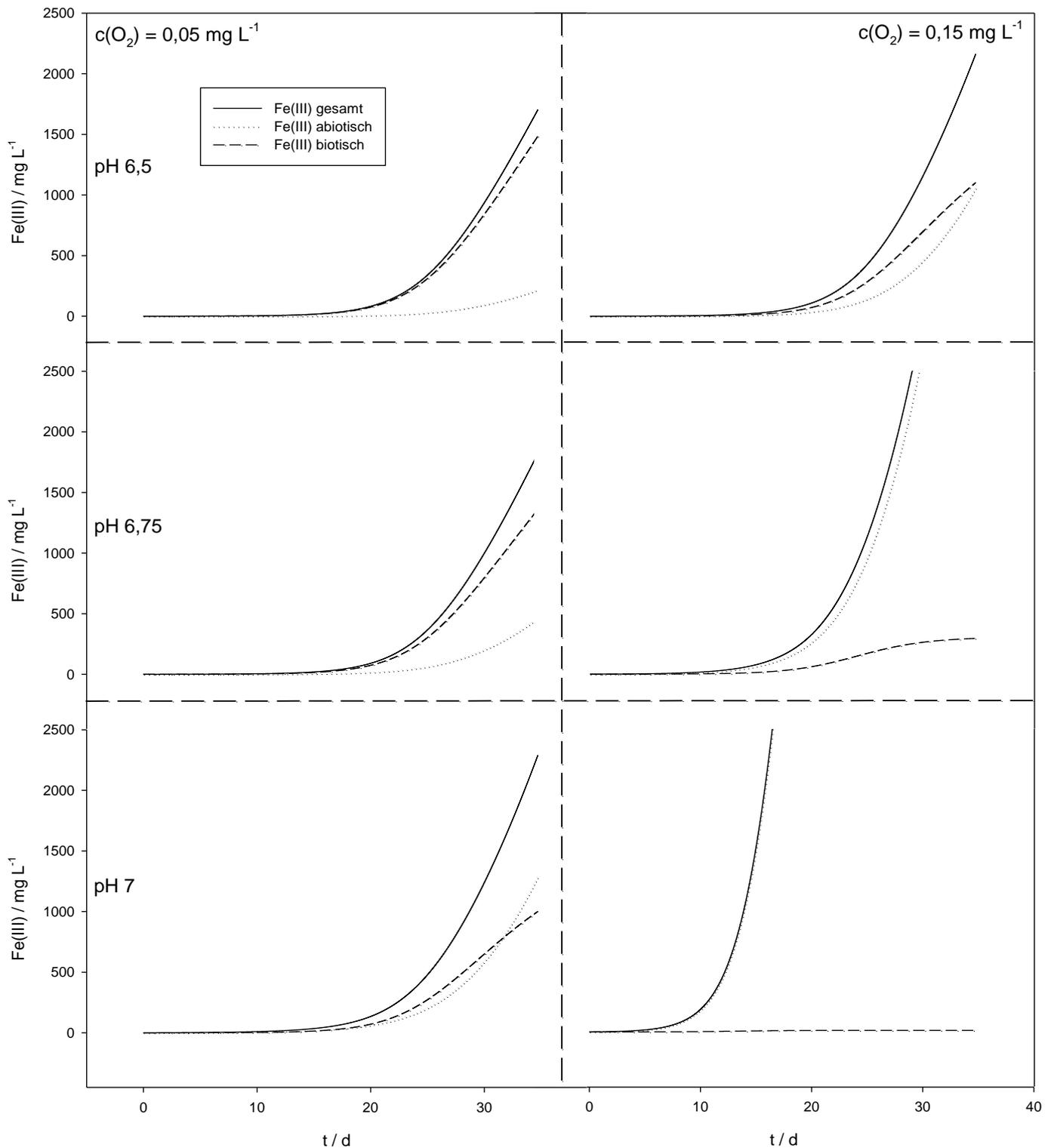


Abb. 4.1.8: Ergebnisse der Modellierung des Verockerungs-Gesamtprozesses (biotische und abiotische Oxidation) für Sauerstoffgehalte von 0,05 mg L⁻¹ (links) und 0,15 mg L⁻¹ (rechts) und pH-Werte von 6,5 bis 7 (von oben nach unten).

Ergebnisse

Die Ergebnisse von in Tab. 4.1.2 zeigen, dass die mikrobiell gebildeten *Gallionella*-Stalks einen etwas schwächeren katalytischen Effekt als abiotisch gebildetes Fe^{3+} aufweisen. Demgegenüber zeigen *Leptothrix*-Zellen eine ca. um den Faktor 30-40 schnellere Reaktion bezogen auf die zugegebene Trockenmasse als *Gallionella* isolat und abiotisch gebildetes Fe^{3+} [Eggerichs et al. 2011b]. *Leptothrix*-Zellen benötigen jedoch organischen Kohlenstoff und recht viel Sauerstoff, der in einigen Systemen das *Leptothrix*-Wachstum limitiert. In diesen Habitaten wächst jedoch *Gallionella*. Die *Gallionella*-Stalks können somit möglicherweise in nährstofflimitierten Habitaten als Grundlage für eine *Leptothrix*-Besiedelung sowie eine Besiedelung mit anderen Mikroorganismen [vgl. Czekalla 1988, Czekalla 1997, Kölle 1998] den benötigten organischen Kohlenstoff bereitstellen. Die ausgefällten Eisenoxide erhöhen dabei die Verfügbarkeit von Phosphor, Stickstoff und anderen Nähr- und Spurenelementen.

Der genaue Mechanismus der Reaktion im Zusammenhang mit *Leptothrix* und der Gesamtreaktion in den verschiedenen in Abb. 2.1.3 dargestellten Stadien ist derzeit quantitativ noch nicht beschreibbar. Es ist jedoch bekannt, dass *Leptothrix* im Gegensatz zu *Gallionella* bei höheren pH-Werten und Sauerstoffgehalten vorkommt. Unter diesen Bedingungen besteht ohnehin eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit. Insbesondere jedoch in Bereichen, in denen *Gallionella* und *Leptothrix* gemeinsam vorkommen, können jedoch deutlich erhöhte Reaktionsgeschwindigkeiten gegenüber der abiotischen Reaktion sowie der mikrobiellen Tätigkeit von *Gallionella* vorkommen [Eggerichs et al. 2011b], was einige Beobachtungen insbesondere im Hinblick auf Verockerung in Brunnen erklärt, die auf den ersten Blick unerklärlich bleiben. Diese Zusammenhänge sollten in der Dateninterpretation eines Sensorsystems Berücksichtigung finden.

4.2. Laborversuche zum Redoxpotential

In Laboransätzen konnten bereits mittels des einfachen, in Abschnitt 2.4 beschriebenen Modells [Grenthe & Stumm 1992] sehr gute Übereinstimmungen zwischen gemessenen und berechneten Redoxpotentialen festgestellt werden. Abb. 4.2.1 zeigt Ergebnisse aus verschiedenen Versuchen hinsichtlich der Abhängigkeit der gemessenen Redoxspannung von der Eisen(II)-Konzentration.

Es zeigt sich qualitativ eine recht gute Übereinstimmung, die Absolutwerte und Steigungen der entsprechenden Funktionen zeigen jedoch teilweise Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Werten. Die in gepufferter Lösung bei Raumtemperatur gemessenen Redoxpotentiale liegen durchgehend oberhalb der ohne Einbezug der Ionenstärke oder Temperatur berechneten Werte, während die in ungepuffertem Reinstwasser gemessenen und nach Gleichung 2.34 mit $3 \cdot E_N / \text{pH}$ auf $\text{pH} = 7$ korrigierten Werte etwas unterhalb der berechneten Werte liegen.

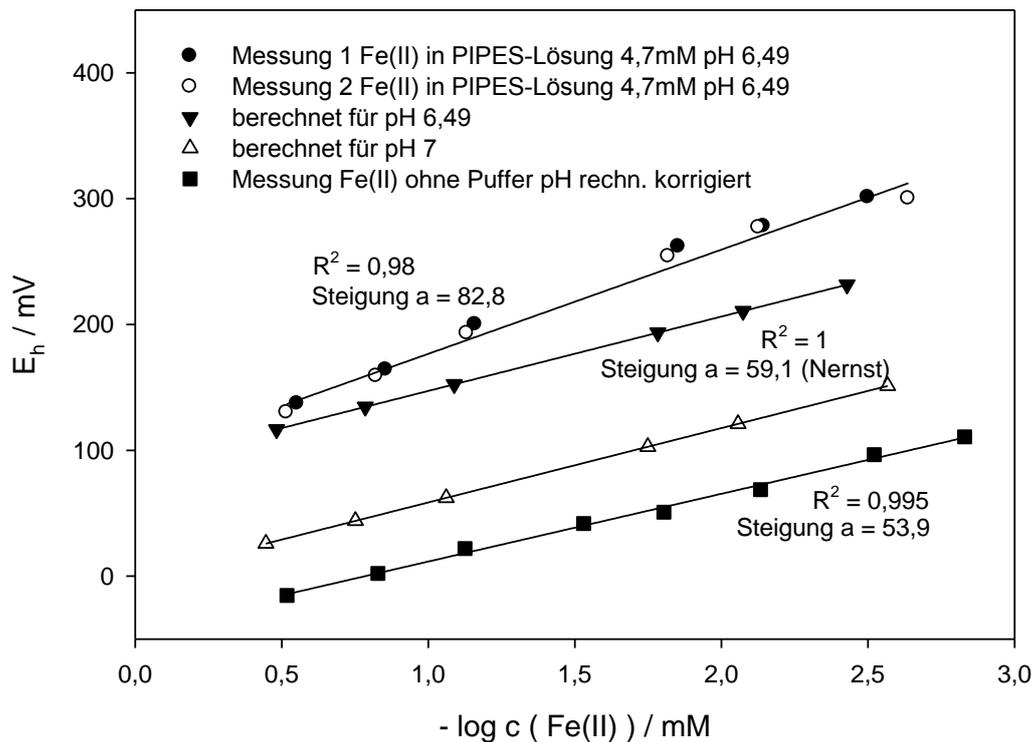


Abb. 4.2.1: Berechnete und gemessene Redoxpotentiale für Lösungen von Fe^{2+} in gepuffertem und ungepuffertem Reinstwasser (un gepufferte Ansätze mit $3 \cdot E_N / \text{pH}$ auf $\text{pH} = 7$ korrigiert).

Die zu den Messwerten des ungepufferten Ansatzes gehörende Steigung stimmt mit der Nernst-Spannung jedoch bereits nahezu überein.

Ein Test auf mögliche Einflüsse anderer reduzierter bzw. oxidierter, häufig vorkommender Wasserinhaltsstoffe ergab eine um Größenordnungen höhere Empfindlichkeit der Redoxelektrode gegenüber Eisen verglichen mit anderen getesteten Ionenpaaren. Abb. 4.2.2 zeigt den entsprechenden logarithmischen Response für Eisen, Mangan und Ammoniumsulfat. Deutlich übersteigt die

Ergebnisse

Elektrodenaktivität des $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ - Paares den Einfluss weiterer Konstituenten. Von den getesteten möglichen Wasserinhaltsstoffen ist keine nennenswerte Beeinflussung der Messwerte bezüglich Eisen zu erwarten.

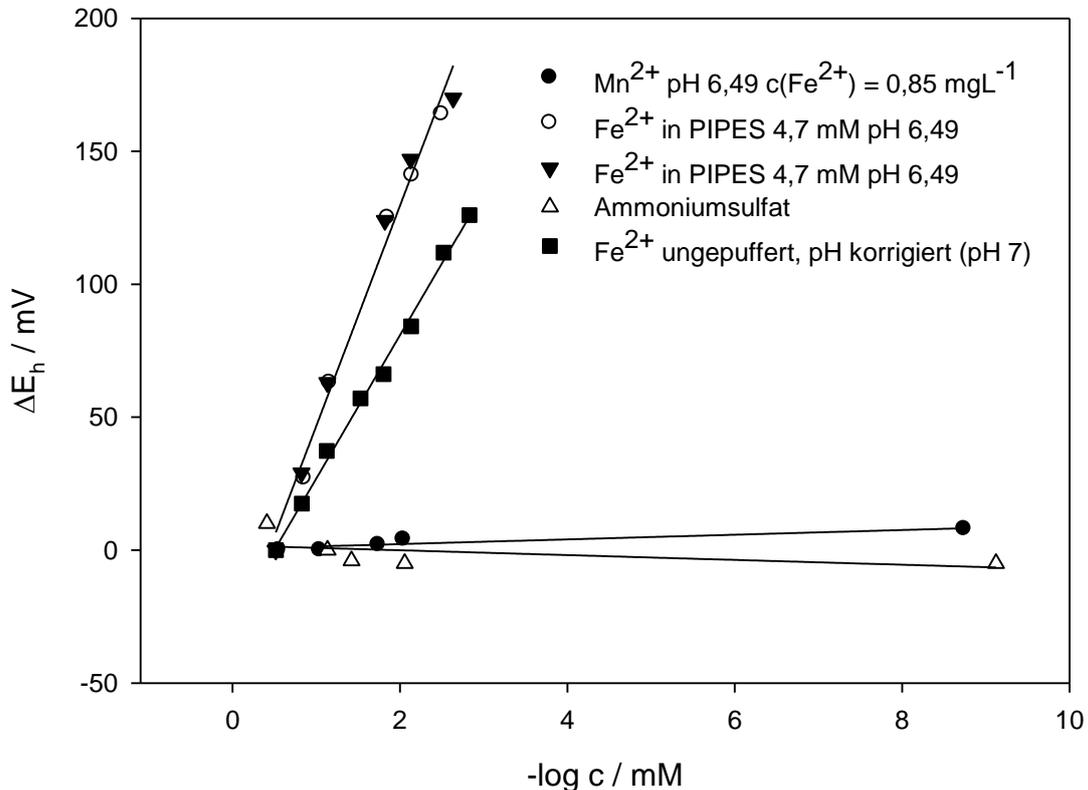


Abb. 4.2.2: Vergleich der Empfindlichkeit der Redoxelektrode gegenüber verschiedenen möglichen Wasserkonstituenten.

Nicht getestet, da aus der Literatur bekannt und für die betrachteten Systeme aufgrund der im Vergleich zu den Eisen(II)-Konzentrationen geringen Konzentrationen weniger relevant, wurde der Einfluss auf das Redoxpotential durch gelöstes Sulfid und Schwermetalle. Schwermetalle liegen in natürlichen Wässern jedoch in um mehrere Größenordnungen geringeren Konzentrationen vor als Eisen und können daher vernachlässigt werden. Sulfid sollte aufgrund der geringen Löslichkeit von FeS ebenfalls nur in geringen Konzentrationen parallel zu Eisen(II) in Lösung vorliegen. Bei deutlich sulfidischen Wässern mit freiem und an der Elektrode potentiell reaktionsfähigem Sulfid und entsprechend geringen Gehalten an gelöstem Fe^{2+} sollten zudem deutlich negativere Redoxpotentiale gemessen werden als in eisdeterminierten Systemen, sodass eine deutliche Abgrenzung vorgenommen

werden kann. Abb. 4.2.3 zeigt die Grenzen eisen determinierter Redoxpotentiale bei pH 7.

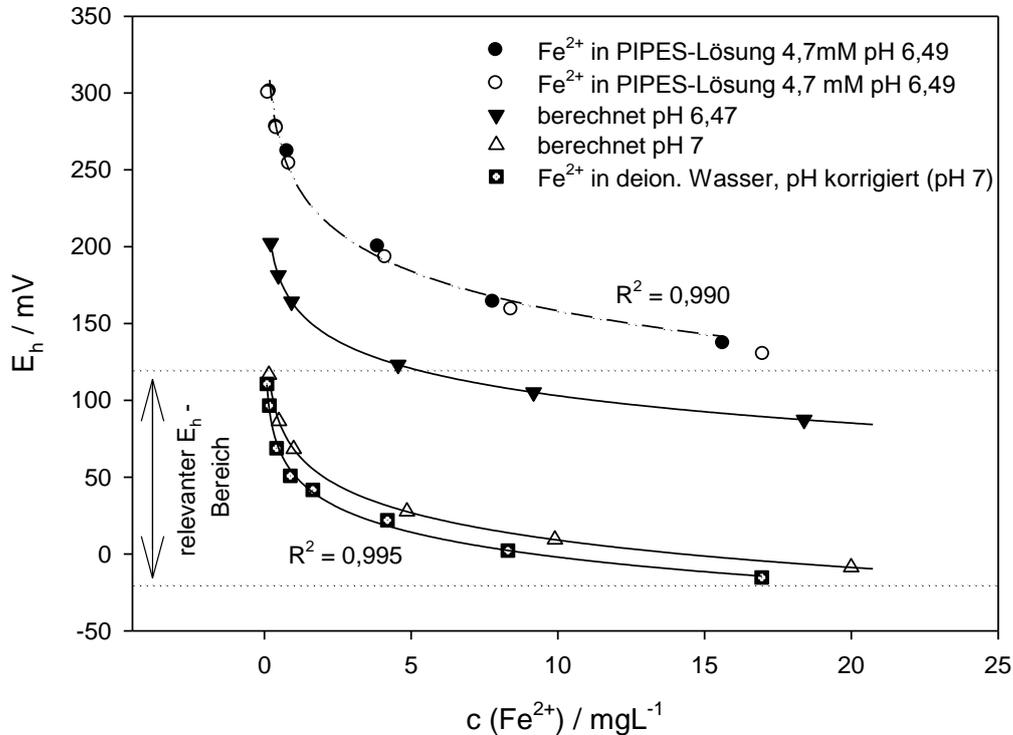


Abb. 4.2.3: Bereich eisenkontrollierter Redoxpotentiale bei pH 7 (mit Messwerten korrespondierend zu Abb. 4.2.1)

Der Einfluss von Sauerstoff konnte ebenfalls untersucht werden. Abb. 4.2.4 zeigt die Veränderung des Redoxpotentials einer gepufferten Lösung von ca. 7 mg L^{-1} Ammoniumeisen(II)sulfat, entsprechend ca. $1 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$, die während der Strippung der Lösung mit Argon gemessen wurden.

Zu erkennen ist ein näherungsweise logarithmischer Einfluss des Sauerstoffgehalts auf das gemessene Redoxpotential, wobei die Veränderung um +40 mV bei Vorliegen eines sauerstoffgesättigten Ansatzes gegenüber einer annähernd sauerstofffreien Lösung nicht vernachlässigbar ist. In einer anstelle von Eisen manganhaltigen Lösung zeigt sich ein etwas anderer Verlauf, wie in Abb. 4.2.5 gezeigt ist.

Ergebnisse

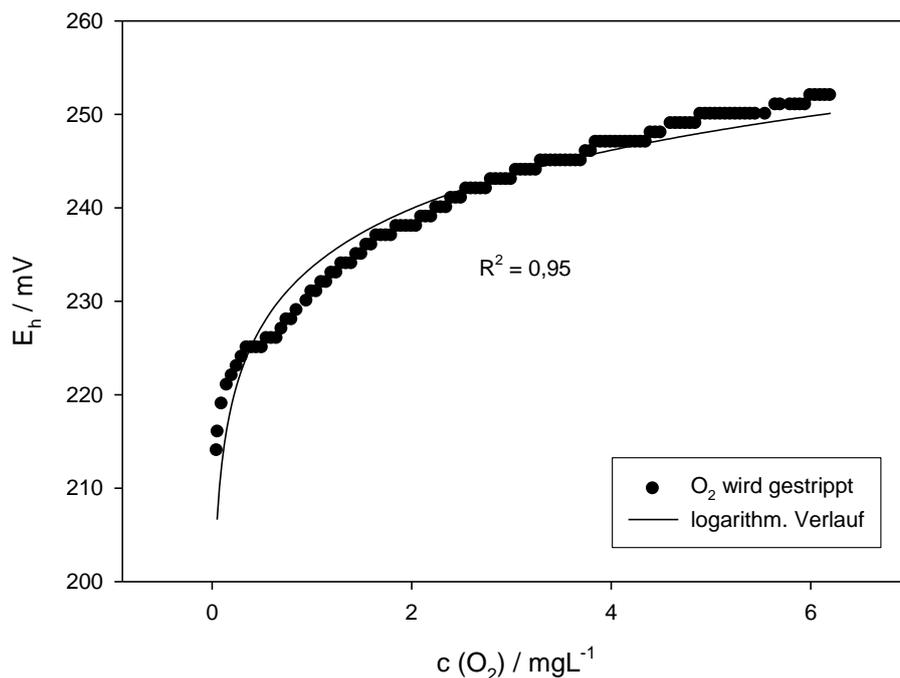


Abb. 4.2.4: Veränderung des gemessenen Redoxpotentials während der Strippung der Lösung mit Argon in einem PIPES-gepufferten Versuchsansatz (pH 6,49) mit $1\text{ mg L}^{-1}\text{ Fe}^{2+}$.

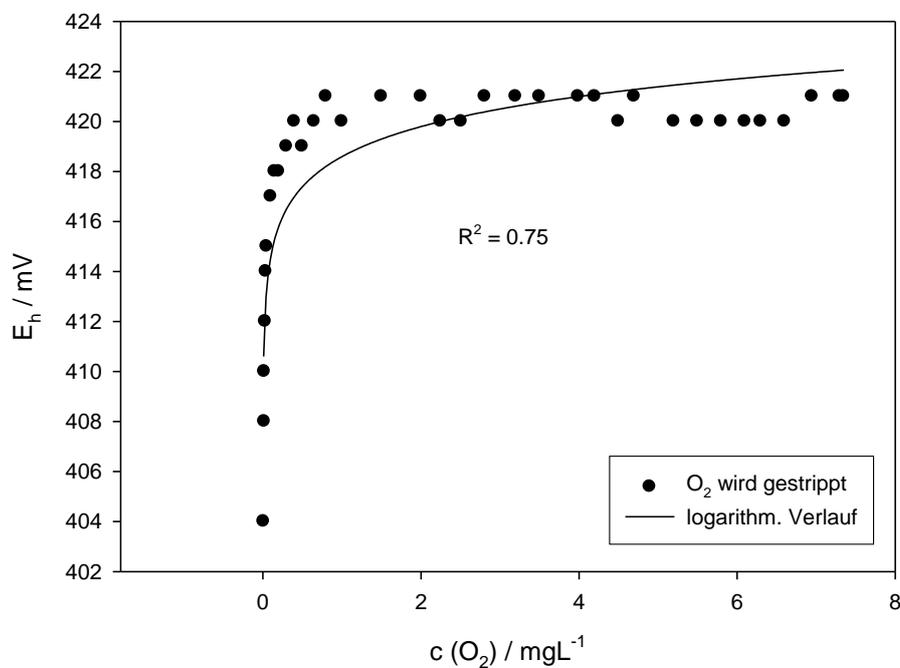


Abb. 4.2.5: Veränderung des gemessenen Redoxpotentials während der Strippung von Sauerstoff in einem PIPES-gepufferten Versuchsansatz (pH 6,49) mit $1\text{ mg L}^{-1}\text{ Mn}^{2+}$.

Verglichen mit Abb. 4.2.4 zeigt sich in Abb. 4.2.5 im Ansatz mit Mangan oberhalb von 1 mg L^{-1} Sauerstoff kein Einfluss des Sauerstoffgehalts mehr. Zudem liegt das Potential 180 mV positiver als in dem Ansatz mit Eisen. Wie der Ansatz mit Mangan zeigt, ist für die Beeinflussung des gemessenen Redoxpotentials der Fe^{2+} -haltigen Lösung jedoch keine nernst'sche Abhängigkeit bezüglich des Sauerstoffs verantwortlich. Von einem Mischpotential zweier Redoxpaare im Sinne von Wagner & Traud kann nicht gesprochen werden [Wagner & Traud 1938]. Weiterhin ist nicht die Oxidation des Fe^{2+} durch den Sauerstoff der Grund für die Veränderung des Redoxpotentials, sonst würde sich zwar bei der Begasung einer sauerstofffreien Lösung des Redoxpotential erhöhen, jedoch nicht beim Austreiben von Sauerstoff absenken. Nach Whitfield muss vielmehr eine Veränderung der Elektrodenoberfläche und somit ein Messfehler durch Sauerstoff angenommen werden [Whitfield 1974].

Die Abbildung des Redoxpotentialverlaufs einer Ammoniumeisen(II)sulfat-Lösung bei Temperaturvariation gelang ebenfalls mittels des Modells von Sigg & Stumm [Opel & Linares 2007], allerdings wurden hier, wie in den anderen dargestellten Untersuchungen auch, zwar gute Korrelationen der gemessenen mit den nach Sigg & Stumm berechneten Werten gefunden, es traten jedoch deutliche Abweichungen in den Absolutwerten und Steigungen der Korrelationsgeraden auf. Auch eine Modellierung mit PHREEQCI (WATEQ4-Datenbank) konnte den beobachteten Temperaturverlauf nicht abbilden (Abb. 4.2.6).

Erst der Einbezug einer genaueren, von Temperatur und Ionenstärke abhängigen Berechnung des pK_w sowie des Löslichkeitsprodukts von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ nach Gleichungen 3.6 und 3.7 machte eine zufriedenstellende Abbildung der gemessenen Werte möglich.

Abb. 4.2.6 zeigt die gemessenen und unter Einbezug der Gleichungen 3.6 und 3.7 berechneten sowie mit $3 \cdot E_N / \text{pH}$ auf $\text{pH} = 7$ korrigierten Redoxpotentiale einer ungepufferten Lösung mit $c(\text{Fe}^{2+}) = 1 \text{ mg L}^{-1}$, Temperatur $3^\circ\text{C} - 45^\circ\text{C}$. Die gemessenen Werte sind zusätzlich mit einem Offset korrigiert, der sich mit dieser Elektrode auch in anderen Messungen zeigte (vgl. Abb. 4.2.1) [Opel et al. 2008].

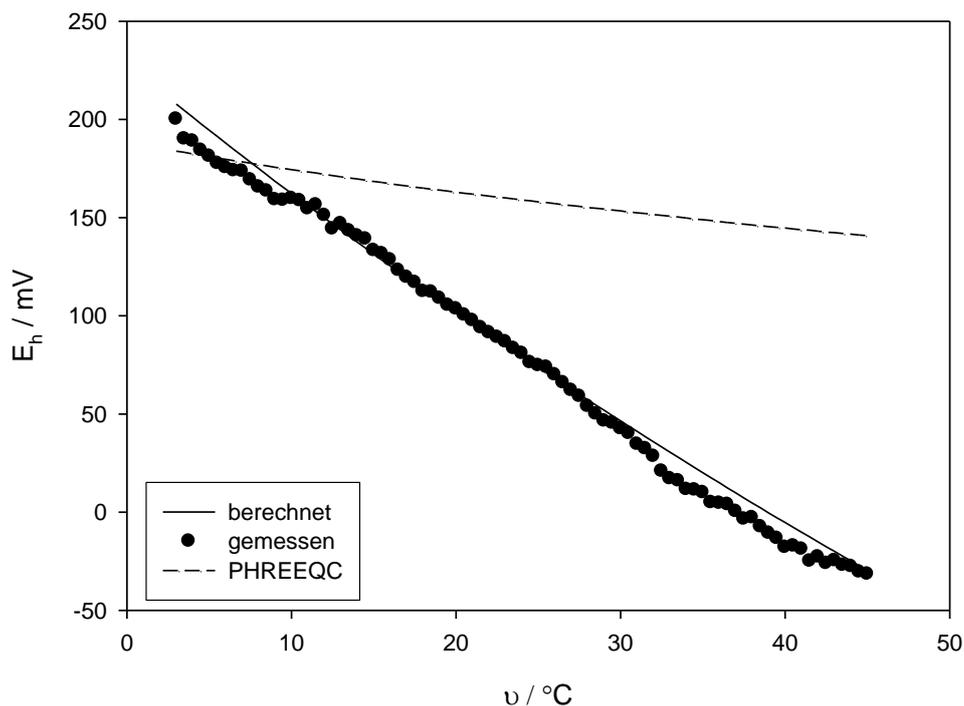


Abb. 4.2.6: Redoxpotentials einer Ammoniumeisen(II)sulfat-Lösung bei Temperaturvariation, berechneter und gemessener Verlauf [Opel et al. 2008]. Die Messung erfolgte in ungepuffertem Reinstwasser unter Sauerstoffstrippung mit Argon ($c(\text{O}_2) < 0,02 \text{ mg L}^{-1}$). Zum Vergleich sind die mit PHREEQC (WATEQ4-Datenbank) berechneten, einen deutlich unterschiedlichen Verlauf zeigenden Werte angegeben.

Damit zeigt sich in den Laboruntersuchungen eine hervorragende Möglichkeit zur Detektion des Eisen(II) mittels des Redoxpotentials. Unter kontrollierten Bedingungen ohne Beeinflussung durch Sauerstoff zeigen sich keine relevanten Querempfindlichkeiten. Mn^{2+} ist offenbar, wie von Whitfield zumindestens für pH-Werten unter 7,5 bis 8 nahegelegt [vgl. Whitfield 1974], an der Elektrode nicht reaktiv. Sulfat wird ebenfalls unter den gegebenen Bedingungen nicht abiotisch reduziert, ebenso Ammonium in den relevanten Konzentrationsbereichen. Andere in hohen Konzentrationen vorliegende Anionen und Kationen, von denen keine Redoxreaktionen in natürlichen Wässern bekannt sind, wurden nicht gesondert gemessen.

Weitere, nicht gezeigte Versuche zum Einfluss selektiver Wechselwirkungen mit Sulfat und Chlorid ergaben keine eindeutigen Abhängigkeiten der gemessenen

Redoxpotentiale von den Konzentrationen, die über den Effekt der Ionenstärke und der Messfehlerbreite hinausgingen. Für ein zugegebenes Huminsäure-Natriumsalz (Sigma Aldrich) konnte eine tendenzielle, desaktivierende Komplexierung des Fe^{2+} beobachtet werden, die jedoch kaum von der Konzentration abhängig war und sich aus den je ca. 5 Versuchen mit unterschiedlichen Konzentrationen nicht sicher quantifizieren ließ. Die Einflüsse der zugegebenen Ionen und Huminsäuren zeigten insgesamt, wie in Abb. 4.2.2, keine starken Einflüsse auf das gemessene Redoxpotential.

4.2.1. Methode zur Berechnung der Eisen(III)hydroxid – Bildungsrate

Die Eisenionenaktivität in M (Mol L^{-1}) lässt sich gemäß der durchgeführten Untersuchungen zum Redoxpotential und der Anwendung auf im Rahmen des Monitorings erhaltene Daten grundsätzlich aus dem gemessenen Redoxpotential durch Umstellung von Gleichung 2.34 berechnen. Das gemessene Redoxpotential muss jedoch bezüglich des beschriebenen Sauerstoffeinflusses und eines möglichen Offsets gemäß

$$E_h^* = E_h(\text{gem.}) - A \cdot \log p(\text{O}_2) + B \quad (4.1)$$

korrigiert werden. Die Korrekturkoeffizienten A und B können zudem für eine Kalibration im Vergleich mit Konzentrationen aus Referenzmessungen genutzt werden.

Damit errechnet sich die Eisenionenaktivität mit pH-Wert und Temperatur abgeleitet aus Gleichung 2.34 wie folgt:

$$\left(\text{Fe}^{2+}\right) = \exp\left[\left(E^0 - E_h^*\right) / E_N + \log\left(K_L^*\right) - 3 \cdot \text{pH}\right] \quad / \text{M} \quad (4.2)$$

Eingesetzt in Gleichung 2.28 ergibt sich die Eisen(III)hydroxid-Bildungsgeschwindigkeit in M min^{-1} und lässt sich als Monitoringparameter nutzen. Die Methode wurde zum Patent angemeldet [Opel & Ruck 2012b].

4.3. Modellierung von in den Aquiferspeichern gemessenen Redoxpotentialen und Analyse von Abhängigkeiten

Als Grundlage für die wasserchemische Modellierung wurden Messwerte aus dem wasserchemischen Monitoring herangezogen.

4.3.1. Kältespeicher

Das Kältespeicherwasser weist die folgenden Eigenschaften auf:

- mäßige Wasserhärte (Gesamthärte ~ 20 °dH)
- Dichte <1 (\varnothing 0,998 g cm⁻³)
- pH ~ 7,2 ± 0,2; Leitfähigkeit ~ 900 µS cm⁻¹
- gel. CO₂ ~ 20 mg L⁻¹, pCO₂ ~ 0,015 atm, sowohl calcitlösend als auch abscheidend
- Hauptkomponenten Ca²⁺ SO₄²⁻ Cl⁻ Na⁺ K⁺ Mg²⁺
- DOC ~ 4 mg L⁻¹, NH₄⁺ ~ 0-1 mg L⁻¹, geringe Gehalte an NO₂⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻
- AOX ~ 5 µg L⁻¹, Br⁻ nicht bestimmbar, F⁻ ~ 450 µg L⁻¹
- Eisen ~ 2 mg L⁻¹, Mangan 0,4 mg L⁻¹
- geringe Keimzahlen (zumeist keine koloniebildenden Einheiten feststellbar)
- Schwermetalle: Al, Cr, Ni, Pb, Cu, Cd, As < 1 µg L⁻¹, Hg < 0,1 µg L⁻¹, Zn < 5 µg L⁻¹

Die Temperaturen des bei den Probenahmen aus der Anlage entnommenen Wassers betragen 6,9 bis maximal 19,6 °C, je nach Betriebsregime. Der pH-Wert lag zumeist bei ca. 7,3 und damit im neutralen bis leicht alkalischen Bereich, es wurden Sauerstoffgehalte im Bereich 0 – 0,25 mg L⁻¹ im entnommenen Wasser gemessen. Die Leitfähigkeit liegt bei ca. 900 µS cm⁻¹.

Das Kältespeicherwasser enthält nur geringe Mengen an Schwermetallen. Die festgestellten Konzentrationen bewegen sich zumeist im Bereich unter 1 µg L⁻¹. Es zeigt sich, dass Zink, Kupfer, Aluminium, Chrom, Nickel, Blei und Arsen in geringen Konzentrationen (Zink bis ca. 5 µg L⁻¹) vorliegen [Opel & Ruck 2012a].

Die durchgeführten Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit sowie die Auswertung vorhergegangener Untersuchungen der Jahre 2000 – 2005 ergaben nur geringe

Veränderungen im Wasser des Kältespeicheraquifers über die Zeit. Insgesamt sind die gefundenen Werte bis auf wenige Ausnahmen weitgehend stabil [Opel & Ruck 2012a].

Für Ammonium, TOC und die Zahl der Koloniebildenden Einheiten (KBE, Anzahl der durch Ausstrich auf einem Nährboden als Kolonien kultivierbaren Mikroorganismen bei 24 und 36°C) sowie den Kaliumpermanganat-Index, welche Indikatoren für wasserhygienische Veränderungen sein können, können ebenfalls keine signifikanten Trends erkannt werden [Opel & Ruck 2012a]. Die Werte bewegen sich schwankend auf einem niedrigen Niveau. Zumeist sind keine koloniebildenden Einheiten nachweisbar. Die Zahl der koloniebildenden Einheiten erfährt jedoch Spitzen im Jahr 2003 und im April 2009. Für April 2009 ist bekannt, dass dieser festgestellten Erhöhung der Zahl der koloniebildenden Einheiten eine Desinfektion und Reinigung der Anlage mit Wasserstoffperoxid-Lösung im November 2009 vorangegangen war.

Nährstoffe sind ebenfalls wichtige Parameter für die Beurteilung der mikrobiologischen Verhältnisse. Mittels der Standardmethode Ionenchromatographie ließen sich die nur sehr geringen Konzentrationen der relevanten Anionenspezies PO_4^{3-} und NO_3^- sowie NO_2^- nicht bestimmen.

Daher wurden zusätzliche Untersuchungen mittels einer photometrischen Methode durchgeführt [Eggerichs 2008]. Tab. 4.3.1 zeigt die Nährstoffkonzentrationen im Kältespeicherwasser. Auffällig sind die sehr geringen Gehalte an Ortho-Phosphat, Nitrit und Nitrat in der Größenordnung von jeweils 10 – 20 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Neben Ortho-Phosphat konnte hydrolysierbares Phosphat, welches sich durch Filtration teilweise entfernen ließ, sowie der Gesamt-Phosphorgehalt bestimmt werden. Das Wasser weist nur geringe Phosphatgehalte auf.

Ergebnisse

Tab. 4.3.1: Photometrisch bestimmte Nährstoffgehalte im Kältespeicherwasser [Eggerichs 2008].

	KS 12.12.07 $\mu\text{g L}^{-1}$	KS 19.03.08 $\mu\text{g L}^{-1}$
Ammonium-N	872	909
Nitrit-N	<NG (0,6)	0,22
Nitrat-N	18,7	18,8
Ortho-Phosphat-P	17	15
Hyd. PO_4^{3-} -P (gef.)	37	n.b.
Hyd. PO_4^{3-} -P (ungef.)	152	n.b.
Gesamt-P (gef.)	32	160
Gesamt-P (ungef.)	154	159

hyd.: hydrolysierbar, gef.: gefiltert, ungef.; ungefiltert, n.b.: nicht bestimmbar, NG: Nachweisgrenze

Sulfid wurde beispielhaft in der Probe vom 08.05.2007 bestimmt. Es wurden $< 10 \mu\text{g L}^{-1} \text{ S}^{2-}$ (unterhalb der Bestimmungsgrenze der Methode) im Kältespeicherfluid gemessen.

Die Daten aus den Jahren 2000 bis 2010 zeigen jedoch auch geringere zeitweilige Veränderungen in der Wasserbeschaffenheit. Dies sind zum einen temporär niedrigere Eisen-Konzentrationen, die mit niedrigeren Calcium- und Magnesium-Konzentrationen korrelieren und auf Bautätigkeiten und Grundwasserhaltungen (im Zeitraum 2002 – 2006) zurückzuführen sind [Opel & Ruck 2012a], überwiegend zeigt sich jedoch eine gewisse Dynamik in den Eisen- sowie Sulfatgehalten.

In Abb. 4.3.1 sind die Sulfat- und Eisenkonzentrationen zusammen mit den Produktions- und Regenerationszyklen des Kältespeichers dargestellt.

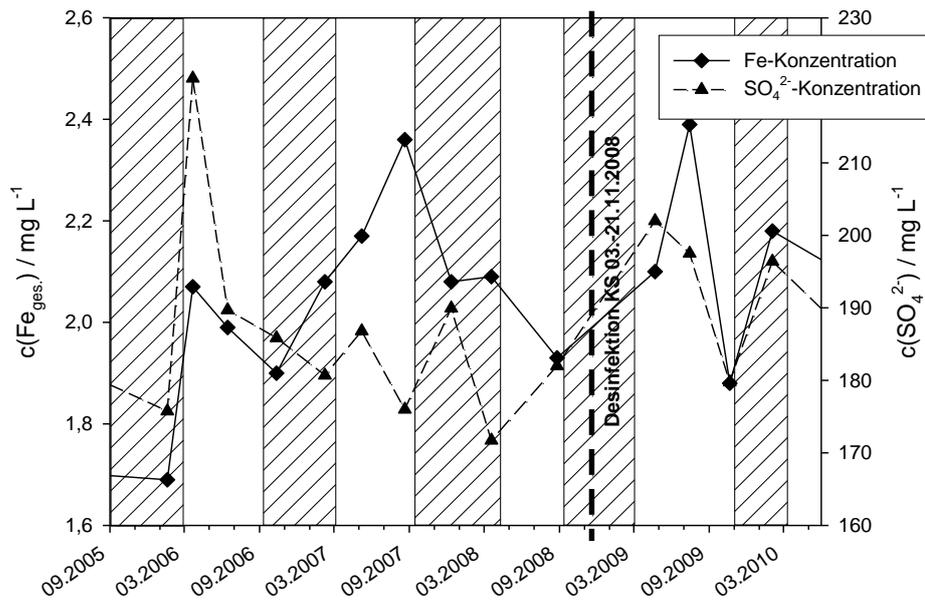


Abb. 4.3.1: Verlauf der Sulfat- und Eisenkonzentrationen im Kältespeicher. Die winterlichen Regenerationszyklen (Einspeicherung von Kälte) sind schraffiert dargestellt.

Zunächst ist keine Abhängigkeit der gemessenen Konzentrationen von den Speicherzyklen zu erkennen, ebenso wenig ein deutlicher langfristiger Trend. Über weite Zeiträume schwanken Sulfat- und Eisenkonzentrationen gleichförmig, zwischen 2007 und 2008 sind die Schwankungen jedoch entgegengesetzt gerichtet.

4.3.2. Wärmespeicher

Das Wasser des Wärmespeichers weist gegenüber dem Kältespeicherwasser deutlich unterschiedliche Eigenschaften auf:

- Sole (NaCl ~25g L⁻¹, Leitfähigkeit Ø 42,9 mS cm⁻¹)
- stark mineralisiert Ø 28,33g L⁻¹, Dichte >1 (Ø 1,018 g cm⁻³)
- sehr hart (Gesamthärte (Ca²⁺, Mg²⁺) Ø 93,85 °dH)
Sr²⁺ ~ 20 mg L⁻¹, SO₄²⁻ ~ 250 mg L⁻¹
- pH ~ 7,3 ± 0,1; leicht alkalisch
- gel. CO₂ ~ 20 mg L⁻¹, pCO₂ ~ 0,015 atm, sowohl calcitlösend als auch abscheidend
- DOC ~ 3 mg L⁻¹, NH₄⁺ ~ 4 mg L⁻¹, sehr geringe Gehalte an NO₂⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻
- AOX < 50 µg L⁻¹, Br⁻ nicht bestimmbar, F⁻ nicht bestimmbar

Ergebnisse

- Eisen $\sim 1 \text{ mg L}^{-1}$, kaum Mangan $30 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$
- geringe Keimzahlen (zumeist 0 - 10 koloniebildende Einheiten)
- Schwermetalle: Hg $< 0,1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, Pb, Cd $< 1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, Al, Cr, Ni, Cu meist $< 5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, As bis zu $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$

Die Temperaturen des bei den Probenahmen aus der Anlage entnommenen Wassers betragen 20 bis maximal $50 \text{ } ^\circ\text{C}$, je nach Betriebsregime. Der pH-Wert lag zumeist bei ca. 7 - 7,3 und damit aufgrund des temperaturbedingt niedrigen pK_w von ca. 13,0 - 13,8 im leicht alkalischen Bereich. Es wurden Sauerstoffgehalte im Bereich $0 - 0,25 \text{ mg L}^{-1}$ im entnommenen Wasser gemessen. Die Leitfähigkeit lag bei ca. 45 mS cm^{-1} .

Die gemessenen Parameter im Wasser des Wärmespeichers sind über den Beobachtungszeitraum betrachtet ebenfalls weitestgehend stabil [Opel & Ruck 2012a].

Das Wärmespeicherwasser enthält höhere Schwermetallkonzentrationen als das Kältespeicherwasser. Insbesondere tritt hier Arsen mit bis zu $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ sowie Al, Cr, Ni, Cu mit bis zu $5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ auf. Die Gehalte an Blei, Cadmium und Quecksilber sind wie im Kältespeicher sehr gering. Eine Abhängigkeit von der Temperatur oder anderen Parametern konnte nicht festgestellt werden. Für Kupfer ist jedoch ein deutlicher Anstieg der Konzentrationen über den Berichtszeitraum feststellbar [Opel & Ruck 2012a].

Das Monitoring und die Beobachtungen im Betrieb ergaben insgesamt eine weitgehend unproblematische Wasserchemie, so kam es weder durch befürchtete Massenvermehrungen von bestimmaren aeroben Keimen noch durch Kalk- sowie Silikatausfällungen zu negativen Effekten [Opel & Ruck 2012a].

Die relevanten Nährstoffgehalte waren wie im Kältespeicher ebenfalls nicht per Ionenchromatographie bestimmbar. Es wurde daher ebenfalls eine photometrische Methode genutzt, die vorab auf Matrixeinflüsse untersucht wurde [Eggerichs 2008].

Neben Ortho-Phosphat konnte im Wärmespeicherfluid ebenso hydrolysierbares Phosphat, welches sich durch Filtration teilweise entfernen ließ, sowie der Gesamt-Phosphorgehalt bestimmt werden (Tab. 4.3.2). Die Werte sind ähnlich gering wie im Kältespeicherwasser.

Tab. 4.3.2: Photometrisch bestimmte Nährstoffgehalte im Wärmespeicherwasser [Eggerichs 2008].

	WS 14.05.08 $\mu\text{g L}^{-1}$
Ammonium-N	4910
Nitrit-N	< NG
Nitrat-N	n.b.
Ortho-Phosphat-P	< NG
Hyd. PO_4^{3-} -P (gef.)	7
Hyd. PO_4^{3-} -P (ungef.)	27
Gesamt-P (gef.)	12
Gesamt-P (ungef.)	33

hyd.: hydrolysierbar, gef.: gefiltert, ungef.; ungefiltert, n.b.: nicht bestimmbar, NG: Nachweisgrenze

Sulfid wurde beispielhaft in der Probe vom 08.05.2007 bestimmt. Es wurden $< 10 \mu\text{g L}^{-1} \text{ S}^{2-}$ (unterhalb der Bestimmungsgrenze) im Wärmespeicherfluid gemessen [Opel & Ruck 2012a].

4.3.3. Anwendung der erarbeiteten Methode auf die Speicherwässer

Bei der Anwendung der im Abschnitt Stand des Wissens dargestellten Berechnungsmethoden und den aus den bisherigen Ergebnissen gewonnenen Erfahrungen hinsichtlich des pK_w , des K_L bzw. K_L^* für Eisen(III)hydroxid sowie des Sauerstoffeinflusses auf die im Rahmen des Speichermonitorings erhaltenen Daten ergab sich zunächst kein eindeutiger Zusammenhang. Es wurde daher nach Einflussfaktoren gesucht, die die Abweichungen der im Rahmen der routinemäßigen Beprobung gemessenen Redoxpotentiale von den berechneten Werten unter Einbezug der bislang bekannten Faktoren erklären konnten.

Ergebnisse

Im betrachteten Fall der Wärme- und Kältespeicherwässer zeigte sich ein starker Einfluss eines Eisen(II)hydroxocarbonat-Komplexes, der offenbar die Aktivität der im Wasser gelösten Eisen(II)-Ionen verringerte. Nur durch die Annahme der Bildung dieses Komplexes und des Einflusses des Sauerstoffs konnte eine übereinstimmende Erklärung für die beobachteten Redoxpotentiale im Wärme- und im Kältespeicher gegeben werden [Opel et al. 2008].

Die auf diesem Modell basierende weitere Untersuchung mit weiteren Daten von 2008 – 2010 ergab, dass der gefundene Hydroxocarbonatkomplex hauptsächlich im Wärmespeicher eine Rolle spielt, gemeinsam mit Carbonat- und Hydroxokomplexen. Für den Wärmespeicher wurde das folgende Modell gefunden:

$$E_h(\text{gem.}) = E_h(\text{ber.}) + 5,4 \cdot \log(pO_2) + 495 \cdot \log\{a(CO_3^{2-})\} + 39 \cdot \log\{a(OH^-)\} + 3048 \quad / \text{ mV} \quad (4.3)$$

Mit $a(CO_3^{2-})$ sowie $a(OH^-)$ in M und pO_2 in atm.

Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass Carbonat-, Hydroxocarbonat- und Hydroxokomplexe das gemessene Redoxpotential beeinflussen, wobei das Redoxpotential durch diese Spezies offenbar erhöht wird. Der Sauerstoffeinfluss tritt gegenüber vorherigen Ergebnissen zurück [Opel et al. 2008], was jedoch angesichts der nur geringen absoluten Varianz der Sauerstoffgehalte und der im Vergleich hohen Unsicherheit bei Sauerstoffmessungen im $\mu\text{g L}^{-1}$ – Bereich nachvollziehbar ist.

Für den Kältespeicher wurde folgender Zusammenhang gefunden:

$$E_h(\text{gem.}) = E_h(\text{ber.}) + 14,6 \cdot \log(pO_2) - 171 \cdot \log\{a(Cl^-)\} + 926 \cdot \log\{a(SO_4^{2-})\} + 217 \cdot \log(KMnO_4) + 2003 \quad / \text{ mV} \quad (4.4)$$

Mit $a(Cl^-)$ und $a(SO_4^{2-})$ in M, pO_2 in atm und $KMnO_4$ (Kaliumpermanganatverbrauch als Parameter für organische Substanzen) in mg L^{-1} .

Im Kältespeicher spielen Carbonat- und Hydroxokomplexe demnach offenbar keine bzw. eine geringere Rolle. Die Aktivität der Eisenionen ist hauptsächlich von Chlorid, Sulfat und von der Komplexbildung durch organische Substanzen abhängig, wobei Chlorid das Redoxpotential demnach verringert.

Mit diesen Beziehungen konnte eine deutlich verbesserte Repräsentation der gemessenen Daten erzielt werden [vgl. Opel et al. 2008]. Die sich ergebenden Datenpaare des Zeitraums 2000 – 2010, welche durch unterschiedliche Personen und mithilfe dreier verschiedener Redoxpotentialsonden durchgeführt wurden, sind in Abb. 4.3.2 gezeigt.

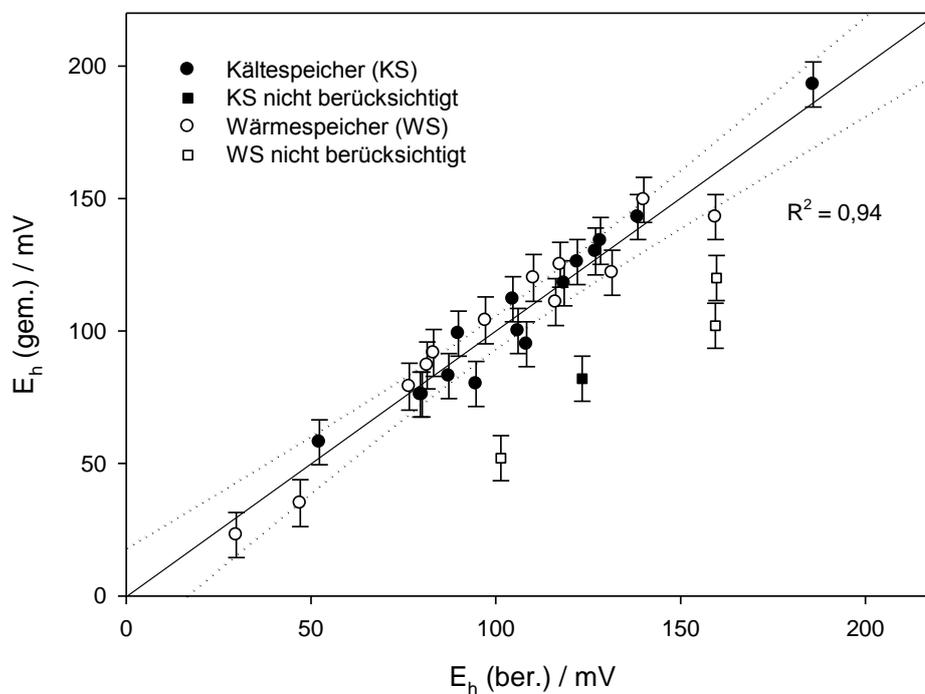


Abb. 4.3.2: Vergleich gemessene und berechnete Redoxpotentiale nach Gleichung 4.3 und 4.4. Die Fehlerbalken entsprechen dem Einfluss einer Abweichung in der pH-Wert-Messung von 0,05 pH-Stufen.

Mit dem erstellten Modell ließen sich 27 von 32 zur Auswertung herangezogenen Datenpaaren bestimmen. Drei Datenpaare zeigten um 40 – 110 mV oberhalb der berechneten Werte liegende Messwerte: Diese wurden in der Zeit zwischen dem 26.08.2008 und dem 15.07.2009 mit der Platinring-Elektrode gemessen und fügen

Ergebnisse

sich nicht in die erhaltene Beziehung. Im Wärmespeicher zeigt sich dieser Einfluss nicht.

Tab. 4.3.3: Fitting-Koeffizienten und statistische Auswertung des in Gl. 4.3 und 4.4 gegebenen linearen Modells.

Wärmespeicher	A	p	weight
CO_3^{2-}	495	< 0.0001	96.7 %
OH^-	39	0.075	3.1 %
O_2	5,4	0.626	0.2 %

Kältespeicher	A	p	weight
SO_4^{2-}	926	< 0.0001	64.6 %
Cl^-	-171	< 0.001	19.4 %
KMnO_4 value	217	0.002	14.7 %
O_2	14,6	0.223	1.4 %

Insbesondere die Einflüsse der Carbonat-, Sulfat-, Chlorid- und organischen Komplexe sind dabei statistisch relevant. Sauerstoff besitzt im verwendeten Datensatz eine zu geringe Variabilität, als dass hier statistisch signifikante Einflüsse festzustellen sind.

4.3.4. Modellierung der Eisenspeziation mit PHREEQCI

Um mögliche Einflüsse der Eisenspeziation bezüglich Hydroxo- und Carbonatkomplexen sowie Sulfat- und Chloridspezies weiter zu untersuchen, wurde die Eisenspeziation in den Speicherwässern mit PHREEQCI, wie in Abschnitt 3.4 beschrieben, modelliert.

Zunächst wurde überprüft, ob starke Abweichungen in den nach der entwickelten Methode berechneten Redoxpotentialen, die auf der Berechnung der Fe^{2+} -Aktivitäten nach Debye-Hückel unter Verwendung der Leitfähigkeit als Parameter basieren, im Vergleich zu einer Berechnung der Aktivitäten nach Pitzer, wie sie das Programm PHREEQCI unter Verwendung der WATEQ4-Datenbank ausgibt, bestehen. Hierzu

wurden die mittels Debye-Hückel berechneten Aktivitäten durch mittels PHREEQCI berechnete Aktivitäten ersetzt und die sich ergebenden Redoxpotentiale verglichen. Die Verwendung der für den Einsatz als Sensormethode geeigneten, vereinfachten Berechnung der Aktivitätskoeffizienten nach Debye-Hückel mit Hilfe der Leitfähigkeit konnte somit überprüft werden. Es zeigte sich eine sehr gute Übereinstimmung mit Steigungen von 0,98 bzw. 0,92, einem Offset von 15 bzw. 30mV und $R^2 = 0,9986$ bzw. $R^2 = 0,9982$ jeweils für den Wärmespeicher und Kältespeicher. Infolgedessen wurden auch für die Modellierung der Redoxpotentiale mithilfe des Speziationsmodells die nach der in Abschnitt 3.4 beschriebenen Methode berechneten Redoxpotentiale verwendet.

Abb. 4.3.3 zeigt die Fe^{2+} -Speziation im Wärme- und im Kältespeicherwasser. Die dominanten Spezies sind dabei Fe^{2+} sowie die Carbonatkomplexe, ein bis zwei Größenordnungen geringer ist der Anteil der Sulfat- und Chloridkomplexe, wobei die Chloridkomplexe im Wärmespeicher aufgrund der hohen Chloridkonzentrationen natürlicherweise einen größeren Anteil besitzen.

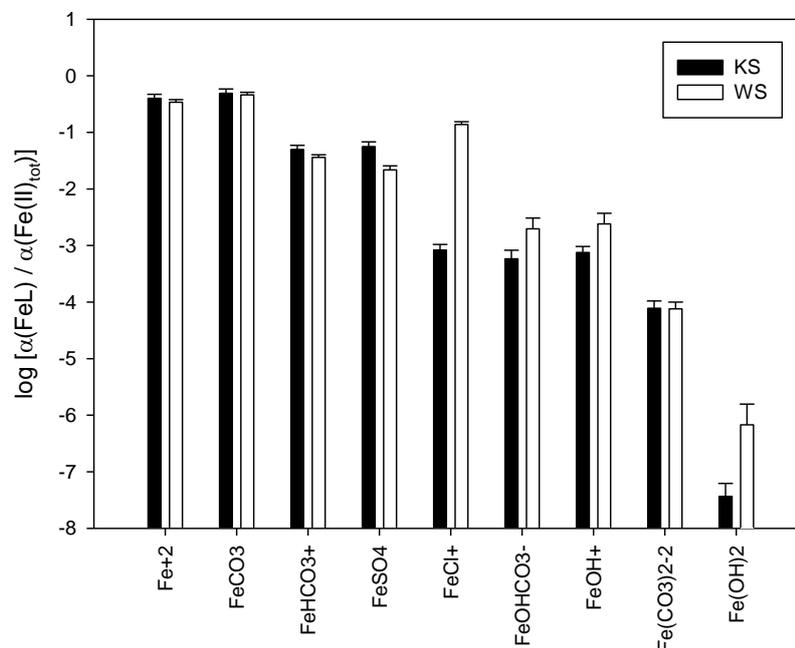


Abb. 4.3.3: Fe^{2+} -Speziation in den Speicherwässern modelliert mit PHREEQCI. Werte aller untersuchten Proben im Mittelwert, die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung.

Ergebnisse

Die Hydroxokomplexe spielen in der Speziation eine eher untergeordnete Rolle, im Wärmespeicher ist im Vergleich ein höherer Anteil der Hydroxokomplexe und des Hydroxocarbonatkomplexes vorhanden. Weiterhin fällt die im Vergleich größere relative Varianz der Komplexspezies mit geringeren Anteilen auf, weshalb die in der Modellierung der Redoxpotentiale in Abschnitt 4.3.3 identifizierten Haupteinflussfaktoren nicht notwendigerweise den in der Speziation vorherrschenden Komplexspezies entsprechen müssen, sondern möglicherweise nur die Einflussfaktoren mit den im Probenstet variabelsten Werten bei gleichzeitig verhältnismäßig starker Wirkung auf das Redoxpotential darstellen. Abbildung 4.3.4 zeigt basierend auf der vorliegenden, in Kapitel 2.2.2 vorgestellten Literatur den relativen Anteil der einzelnen Komplexe an der Gesamtreaktion im Kälte- und Wärmespeicher.

Eine Auswertung in Bezug auf die Frage nach der Reaktivität der einzelnen Komplexe wurde versucht, indem auch die Fe^{3+} -Speziation modelliert wurde. Abb. 4.3.5 zeigt die modellierte Fe^{3+} -Speziation in den Speicherwässern.

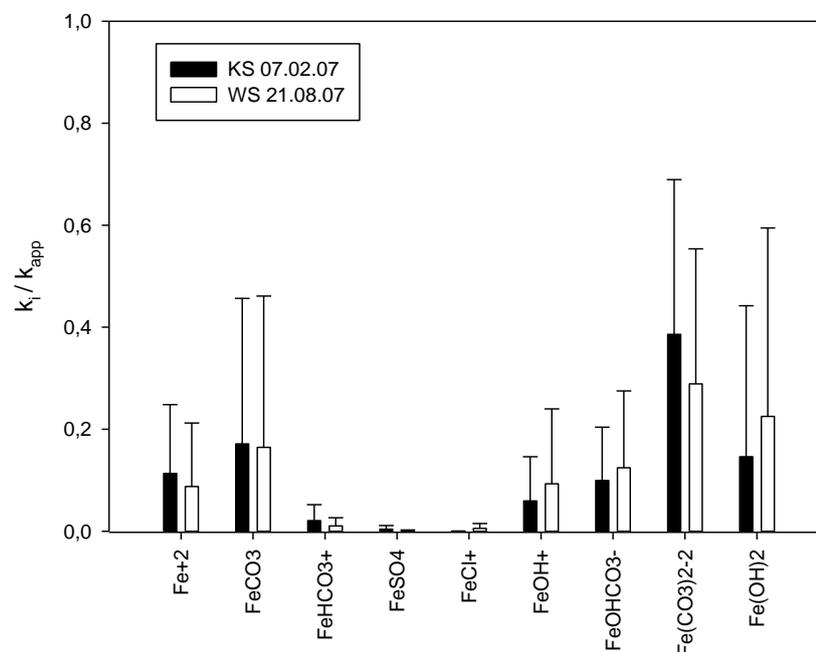


Abb. 4.3.4: Relative Beiträge der verschiedenen Komplexspezies zur Geschwindigkeit der homogenen abiotischen Gesamtreaktion im Wärme- und Kältespeicher mit Daten aus Tab. 2.1.2. Die Fehlerbalken stellen die sich bezüglich der einzelnen Autoren ergebenden Unterschiede dar.

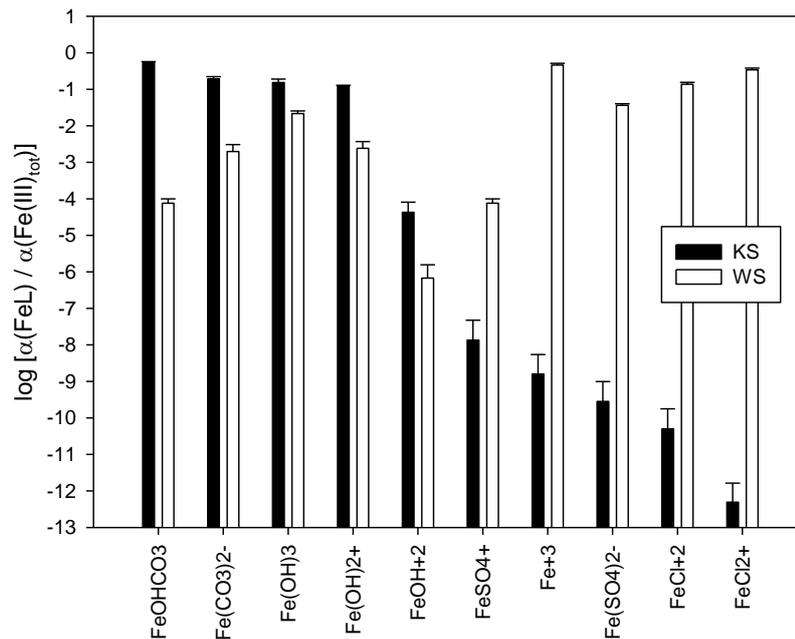


Abb. 4.3.5: Fe³⁺-Speziation in den Speicherwässern, modelliert mit PREEQCI. Dargestellt sind wiederum Mittelwert und Standardabweichung über alle Proben.

Dabei konnten naturgemäß nur Spezies berücksichtigt werden, über die Daten zur Komplexbildung mit Fe²⁺ vorliegen. Die verwendete WATEQ4-Datenbank beinhaltet Daten über die Hydroxo-, Sulfat-, Chlorid- und einige Carbonatspezies, die Hydroxocarbonatspezies wurden hinzugefügt.

Bei der Fe³⁺-Speziation gibt es weitaus stärkere Unterschiede zwischen den beiden Speicherwässern. Im Wärmespeicherwasser dominieren freies Fe³⁺ sowie Chlorid- und Sulfatspezies, gefolgt von der Löslichkeit und Fe³⁺-Ionenaktivität determinierenden Fe(OH)₃, während im Kältespeicherwasser Hydroxocarbonat- und Carbonatspezies die Speziation des gelösten Fe³⁺ dominieren. Wenn von der Annahme ausgegangen wird, dass einzelne Komplexspezies ebenfalls reversibel an der Redoxelektrode reagieren, wäre auch eine komplexierende Wirkung auf Eisen(III) eine mögliche Ursache für beobachtete Einflüsse auf das gemessene Redoxpotential.

Ausgehend von der Annahme, dass neben der freien Spezies Fe²⁺ / Fe³⁺ weitere elektrodenaktive Komplexspezies bestehen, wurde versucht, die Komplexspezies einzelnen Redoxpaaren zuzuordnen.

Es lassen sich die folgenden Elektrodenreaktionen annehmen:



Es wird deutlich, dass für einige der angenommenen Spezies kein direkter Redoxpartner zur Verfügung steht und zusätzliche Dissoziationsreaktionen angenommen werden müssen.

4.3.5. Berechnung der Molekülorbitale verschiedener Fe^{2+} -Spezies mit Spartan

Um die verbleibenden Fragen bezüglich der Reaktivität einzelner Komplexe zu klären, wurde anstelle einer linearen Regression mit einer solchen Anzahl an Variablen, die zu sehr unsicheren Ergebnissen führt, eine theoretische Betrachtung mithilfe einer Modellierung der Molekülorbitale der einzelnen Komplexe vorgenommen.

Üblicherweise wird erwartet, dass die Bereitschaft zur Abgabe eines Elektrons bei der Oxidation mit der Energie des HOMO zusammenhängt und sich insofern ein Zusammenhang mit beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten ergeben sollte [Luther 1987, Sakurada et al. 1990, Rickard & Luther 1997].

Abb. 4.3.6 zeigt die erhaltenen Orbitalenergien im Vergleich mit Reaktionsgeschwindigkeiten für die einzelnen Komplexspezies aus Tabelle 2.1.2.

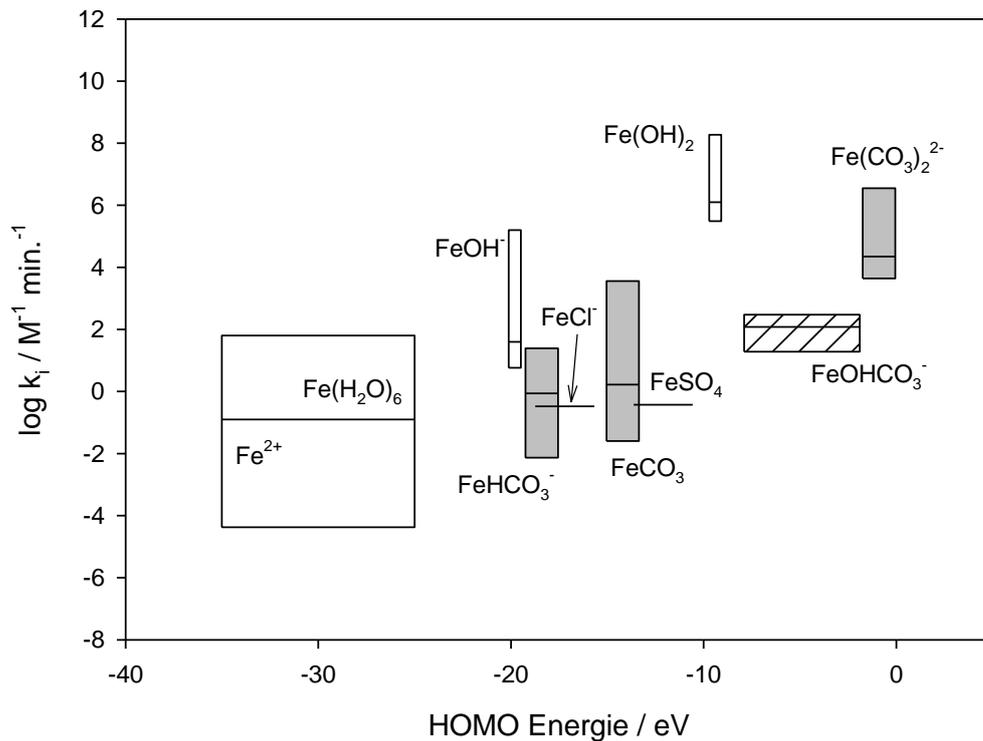


Abb. 4.3.6: HOMO-Orbitalenergien und spezifische Reaktionsraten der einzelnen Komplexspezies.

Es zeigt sich, dass trotz der großen Unsicherheiten ein gewisser Zusammenhang besteht. Die höchsten HOMO-Energien besitzen $\text{Fe}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^0$ und FeOHCO_3^- , welche in der Literatur als besonders reaktiv angesehen werden. FeOH^+ als weitere wichtige reaktive Spezies zeigt im Vergleich jedoch ein recht geringes Energieniveau des höchsten besetzten Orbitals.

Hydrogencarbonat, Carbonat sowie Chlorid und Sulfatkomplexe sind demnach deutlich weniger reaktiv, jedoch reaktiver als freies Fe^{2+} bzw. dessen Hexaaquakomplex.

4.4. Vergleich mit Beobachtungen in natürlichen und technischen Systemen

Sowohl während der Laborversuche zum Redoxpotential und zur Eisenoxidation als auch bei den durchgeführten Probenahmen in verschiedenen Systemen wurden die für die Berechnung der Eisen(II)-Ionenaktivitäten nach der beschriebenen Methode benötigten Messwerte Redoxpotential, Sauerstoffgehalt, pH-Wert, Temperatur und

Leitfähigkeit aufgenommen. Die berechneten Werte lassen sich für die Redoxpotentialversuche mit den bekannten zugegebenen Eisen(II)-Konzentrationen und im Falle der Eisenoxidationsversuche und Überprüfungen in natürlichen Wässern mit per ICP-OES gemessenen Werten vergleichen und mittels der Koeffizienten A und B nach Gleichung 4.1 kalibrieren.

4.4.1. Überprüfung in Laboransätzen

Abb. 4.4.1 zeigt mit der Sensormethode gemessene Ionenaktivitäten in verschiedenen Versuchsansätzen (Eisenoxidationsversuche und in Abb. 4.2.1 bzw. 4.2.3 gezeigte Werte).

Während im ungepufferten Versuchsansatz eine exakte Übereinstimmung des Sensorwertes mit den im Ansatz enthaltenen Fe^{2+} - Konzentrationen besteht, ist bei den PIPES-gepufferten Ansätzen deutlich ein nichtlinearer Response erkennbar, der mit steigendem Eisengehalt zunimmt. Dies ist durch die komplexierende Wirkung des PIPES-Moleküls zu erklären. Mit steigendem Eisengehalt nimmt der Aktivitätskoeffizient des Fe^{2+} -Ions zu, da ein geringerer Anteil an Ionen durch das offenbar desaktivierende PIPES-Molekül komplexiert vorliegt. Dieses wurde bereits in den Oxidationsversuchen beobachtet, in denen bei gleichbleibender Pufferkonzentration eine schnellere Oxidation bei höheren Eisengehalten und bei Zugabe von NaN_3 eine Beschleunigung der Reaktion durch Ligandenkonkurrenz des Fe^{2+} mit Na^+ beobachtet wurde [Eggerichs 2008, Eler 2008]. Weiterhin zeigt sich dieses Verhalten in Abb. 4.2.1 in Form einer deutlich höheren Steigung von 83 mV je $\log(\text{Fe}^{2+})$ im Vergleich zur Nernst-Spannung von 59,1 mV.

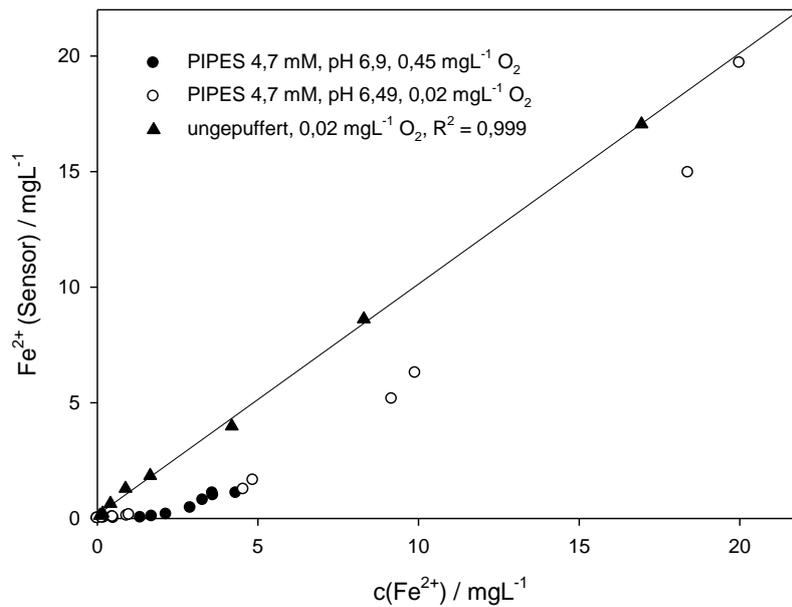


Abb. 4.4.1: Nach der Sensormethode gemäß Gleichung 4.2 aus den Parametern pH-Wert, Sauerstoffgehalt, Redoxpotential, Temperatur und Leitfähigkeit errechnete Eisen(II)-Aktivitäten in verschiedenen Versuchsansätzen.

Die Werte der Korrekturkoeffizienten A und B bezüglich Gleichung 4.1, die zur Kalibration der berechneten Werte mithilfe per ICP-OES als Referenz gemessenen Konzentrationen genutzt wurde, lagen für A je nach verwendeter Elektrode bei etwa 8 bis 23, für die gegenüber der Platinring-Elektrode jeweils bevorzugt verwendete Stift- und Ringelektrode bei typischerweise 14 bis 17, für B je nach Elektrode und Matrix bei 15 bis -40, in gepufferten Ansätzen bei bis zu -70, aufgrund des erhöhten Redoxpotentials relativ zur Eisenkonzentration, wie sich auch schon in den in Abb. 4.2.3 gezeigten Werten für PIPES-gepufferte Ansätze zeigte.

4.4.2. Überprüfung der Fe^{2+} - Komplexierung durch PIPES

Um die Hypothese zu prüfen, dass die deutlich zu geringen Messwerte in PIPES-gepufferten Ansätzen bei geringen Eisenkonzentrationen (Abb. 4.4.1) durch die Komplexierung des Fe^{2+} - Ions durch das PIPES-Molekül zu erklären sind, wurden die in Abb. 4.4.1 gezeigten Messwerte in Abb. 4.4.2 in der Form $c(\text{FePIPES})$ gegenüber $c(\text{Fe}_{\text{frei}})$ aufgetragen.

hohen Komplexbildungskoeffizienten von 5,3 relativiert. PIPES bindet somit im unteren Konzentrationsbereich stark, bei höheren Eisenkonzentrationen, die jedoch noch um den Faktor 10 unter der Pufferkonzentration liegen können, schwächt sich die Komplexbindung bereits stark ab.

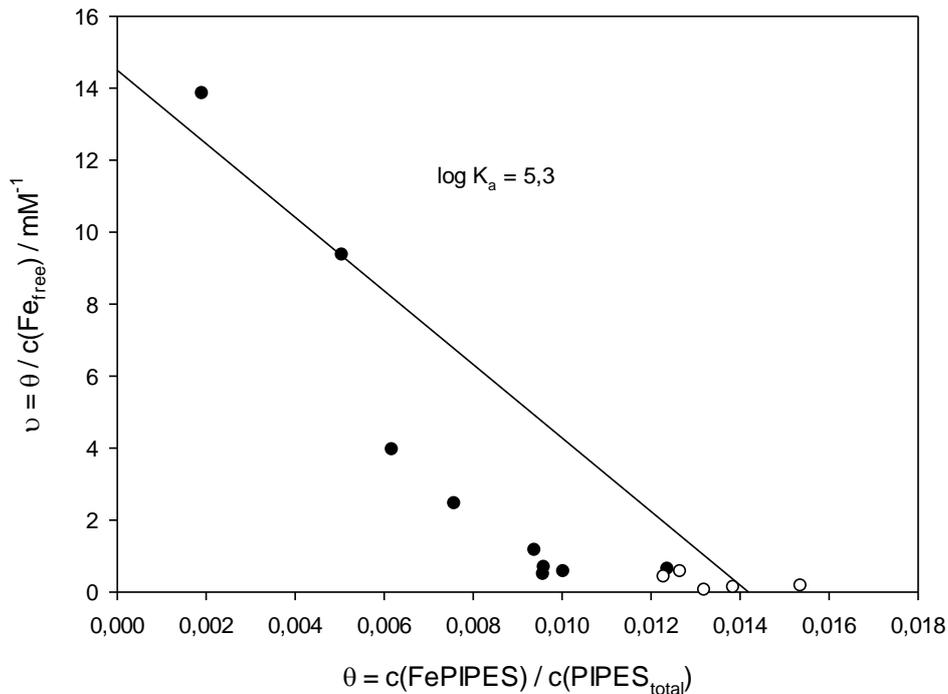


Abb. 4.4.3: Scatchard-Plot der in den PIPES-gepufferten Ansätzen erhaltenen Daten.

Die in nichtlinearer Regression aus der in Abb. 4.4.2 gezeigten Auftragung erhaltenen Werte für K_a und B_{max} wurden als Linie eingetragen. Durch die konkave Krümmung in der Scatchard-Auftragung zeigt sich ein negativ-kooperativer Bindungsmechanismus.

Zu beachten ist, dass gegebenenfalls nur eine deprotonierte PIPES-Spezies komplexierend wirksam ist, deren Konzentration vom pH-Wert abhängt. Bei den verwendeten pH-Werten von ca. 6,8 in den gepufferten Versuchsansätzen sollten die PIPES-Moleküle ($pK_{s1} = 6,76$) jedoch nahezu zu gleichen Anteilen protoniert und deprotoniert vorliegen.

Im Ergebnis zeigt sich, dass sich die in PIPES-gepufferten Ansätzen beobachteten Abweichungen mit der Bildung von wenig reaktiven FePIPES-Komplexen erklären lassen.

4.4.3. Überprüfung in natürlichen Systemen

Die erarbeitete Methode wurde weiterhin in natürlichen Wässern überprüft. Abb. 4.4.4 zeigt das Ergebnis eines Vergleichs mit Analysedaten einer Bewässerungsbrunnenbeprobung im Rahmen eines in-Situ-Enteisungsvorhabens. Die Daten wurden an zwei verschiedenen Tagen in zwei verschiedenen Brunnen bei deutlich unterschiedlichen Sauerstoffgehalten ($0,5 - 2,3 \text{ mg L}^{-1}$) in einem gering mineralisierten Wasser ($\text{LF } 550 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$) mit ebenfalls relativ geringen DOC-Werten ($4-5 \text{ mg L}^{-1}$) erhalten und zeigen eine erstaunliche quantitative Übereinstimmung mit Analysedaten bezüglich Eisen(II)- und Gesamteisenkonzentrationen (es wurde der Mittelwert aus bei der Probenahme gefilterten und ungefilterten Proben verwendet, die für das untersuchte Grundwasser im Rahmen des Analysefehlers übereinstimmen. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung aus diesen Werten mit $n = 2$ wieder).

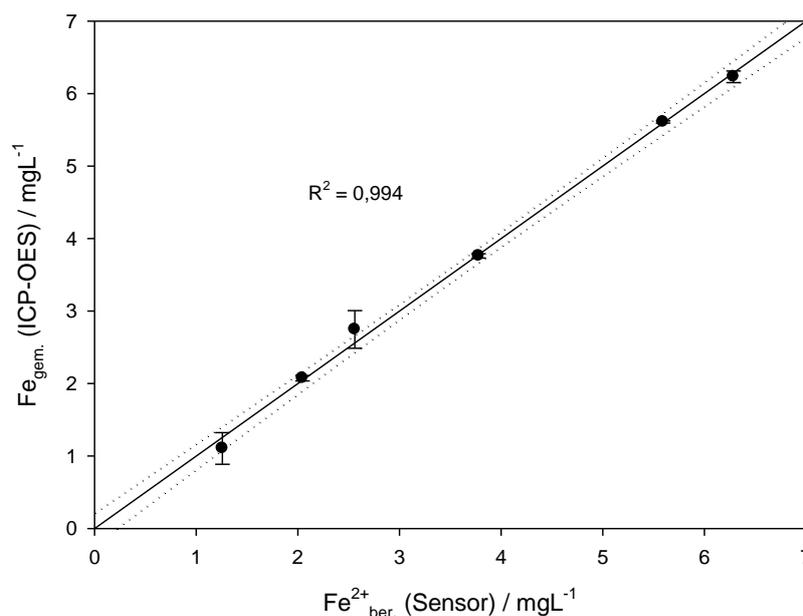


Abb. 4.4.4: Korrelation zwischen analytisch (ICP-OES) bestimmten Konzentrationen und nach Gleichung 4.2 berechneten Eisen(II)-Ionenaktivitäten.

In diesem Wasser wurde ein hoher Faktor für die logarithmische Sauerstoffkorrektur nach Gleichung 4.1 von $A = 22,9$ gefunden sowie ein elektrodenspezifischer Offset des Redoxpotentials von $B = -38,6$. Weiterhin wurde für die Darstellung in Abb. 4.4.4 ein in den ungepufferten Laboransätzen nicht beobachteter Offset von $-1,7 \text{ mg L}^{-1}$

beobachtet, was sich bei vergleichbaren Untersuchungen im Rahmen weiterer Arbeiten zur Implementation der Methode bislang nur in einem weiteren Einzelfall wiederholt hat. Erklärbar wäre dies durch einen Verlauf wie bei den PIPES-gepufferten Ansätzen in Abb. 4.4.1, wobei in dem untersuchten Wasser die Messpunkte im unteren Konzentrationsbereich fehlen. Die Folge ist ein scheinbarer, nicht über den Offset der verwendeten Elektrode bezüglich des Redoxpotentials zu korrigierender Offset des Berechnungsergebnisses, der aufgrund eines durch komplexierende Wasserinhaltsstoffe hervorgerufenen nichtlinearen Verhaltens, je nach Stärke des Liganden im unteren Konzentrationsbereich, d.h. bei im Verhältnis zur Eisenkonzentration hohen Ligandenkonzentrationen, auftritt. Es ist anzunehmen, dass die Reaktivität bezüglich der Oxidationsreaktion, je nach vorliegendem Liganden jedoch im Regelfall ebenfalls von der Aktivität der Eisen(II)-Ionen abhängt.

Im Anschluss wurden weitere Erfahrungen mit der Methode gesammelt und Arbeiten zur Vorbereitung einer Verwertung durchgeführt [Opel et al. 2012b, Rühlemann 2012].

4.4.4. Vergleich mit Beobachtungen in den Aquiferspeichern

In Abb. 4.4.5 sind die Ergebnisse der erarbeiteten Methode angewendet auf die im Rahmen des Wassermonitorings erhobenen Daten dargestellt. Als Faktoren für die Sauerstoffanpassung nach Gleichung 4.1 wurden Werte von $A = 14,6$ und $B = 4,2$ verwendet, die mit den gleichen Elektroden (Platinstift-Elektrode und Platinplatten-Elektrode) auch in ungepufferten Versuchsansätzen erhalten wurden. Die mit der zeitweise in 2008 und 2009 verwendeten, nicht einwandfrei arbeitenden Platinring-Elektrode erhaltenen Werte wurden für den Vergleich mit gemessenen Werten nicht verwendet sowie in den dargestellten Zeitverläufen durch die modellierten Werte ersetzt und entsprechend gekennzeichnet.

Zunächst fällt auf, dass die für den Wärmespeicher erhaltenen Werte zum Teil deutlich höher als die für den Kältespeicher erhaltenen Werte sind. Dies verwundert zunächst, da im Wärmespeicher geringere Eisengehalte vorhanden sind und zudem durch die hohe Ionenstärke und geringeren Aktivitätskoeffizienten insgesamt deutlich geringere Eisenionenaktivitäten vorliegen. Zudem ist der pH-Wert geringer als im Kältespeicher, sodass zunächst geringere Eisen(III)hydroxid-Bildungsraten zu

Ergebnisse

erwarten gewesen wären. Es zeigte sich jedoch, dass die höheren Temperaturen zu deutlich geringeren pK_w (ca. $pK_w = 13$ bei bis zu 50°C im Wärmespeicher gegenüber bis zu ca. $pK_w = 14,5$ bei 8°C im Kältespeicher) führen. Hierdurch ergibt sich eine deutlich höhere OH^- - Aktivität bei gleichem pH, weshalb die quadratisch von der OH^- - Aktivität abhängende Oxidationsrate deutlich ansteigt. Über den Einfluss auf den pK_w ergibt sich ein starker Einfluss der Temperatur auf die Oxidationsgeschwindigkeit, der neben pH-Wert und Sauerstoffgehalt die Kinetik dominiert.

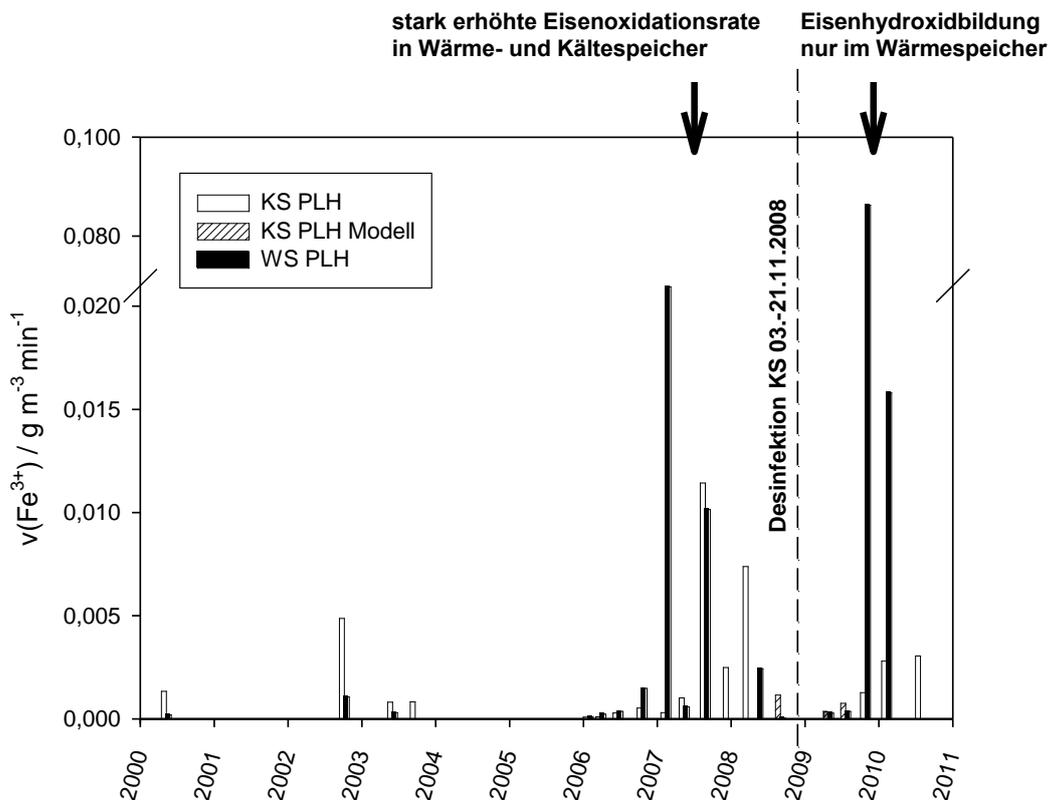


Abb. 4.4.5: Nach Gleichung 2.28 mit Eisen(II)-Ionenaktivitäten nach Gleichung 4.2 aus Vor-Ort-Probenahmedaten von 2000 – 2011 berechnete Eisen(III)hydroxid-Bildungsraten für das Wärmespeicher- und Kältespeichersystem an der Probenahmestelle im Paul-Löbe-Haus (PLH).

Aufgrund der geringen Betriebszeiten des Wärmespeichers in 2007 – 2008 kam es in diesem Zeitraum jedoch nicht zu starken, auffällig gewordenen Eisen(III)hydroxid-Ausfällungen. Eine beobachtete hohe Eisen(III)hydroxid-Bildung bei Probenahmen im Winter 2009/2010 wird hingegen gut abgebildet. Zu dieser Zeit lag ein Defekt der

Beaufschlagung der Brunnenanlage mit Stickstoff vor, was zu erhöhtem Sauerstoffeintrag führte.

Bezüglich des Kältespeichers zeigt sich, dass die im Kältespeicher gemessenen Oxidationsraten im Zeitraum 2007 – 2008 deutlich erhöht sind. Nach der Systemreinigung des Kältespeichers Ende 2008 treten vorübergehend wieder deutlich geringere Eisen(III)hydroxid-Bildungsraten auf. Abb. 4.4.6 zeigt einen im Problemzeitraum im Oktober 2008 im Vergleich zu einem nach der Systemreinigung im August 2009 im PLH entnommenen Filter. Deutlich ist der Unterschied in der Beladung der beiden Filter, hauptsächlich mit Eisenhydroxiden, zu erkennen.



Abb. 4.4.6: Filterstrümpfe aus der Kältespeicheranlage, entnommen im Paul-Löbe-Haus (PLH) im Oktober 2008 (l.) sowie im August 2009 (r.) im Vergleich. Deutlich ist die stärkere Beladung des im Oktober 2008 entnommenen Filters zu sehen.

Abb. 4.4.7 zeigt die Filterstandzeiten der untersuchten Filter aus dem Paul-Löbe-Haus über den Beobachtungszeitraum zusammen mit den zu diesen Zeitpunkten gemessenen Eisen(III)hydroxid-Bildungsraten und der Speicherbetriebsart (Ausspeicherung und Regeneration (schraffiert)). Es wird deutlich, dass in den Jahren 2007 und 2008 erhebliche Beeinträchtigungen des Betriebs auftraten. Im Kältespeicher wurden in dieser Zeit deutlich reduzierte Filterstandzeiten von üblicherweise 2500 h bis auf 1200 h (im Reichstagsgebäude bis auf 200h, hier nicht dargestellt) beobachtet, die sich erst nach einer Systemreinigung und Desinfektion mit Wasserstoffperoxid-Lösung wieder auf das übliche Niveau bringen ließen.

Ergebnisse

Die Phase beeinträchtigten Betriebs begann in der Ausspeicherphase im Sommer 2007. Zur gleichen Zeit wird nach der Sensormethode eine deutlich erhöhte Eisen(III)hydroxidbildung erhalten. Der Systemzustand verschlechtert sich in der Folge sukzessive weiter und wird im November 2008 erst durch eine Desinfektion wieder hergestellt. Die höchsten Eisen(III)hydroxid-Bildungsraten traten jeweils zum Ende der Ein- und Ausspeicherperioden in den Jahren 2007 und 2008 auf. Es ist anzunehmen, dass hier ähnliche selbstverstärkende Prozesse oder Sukzessionsprozesse wie sonst von der Brunnenalterung her bekannt ablaufen.

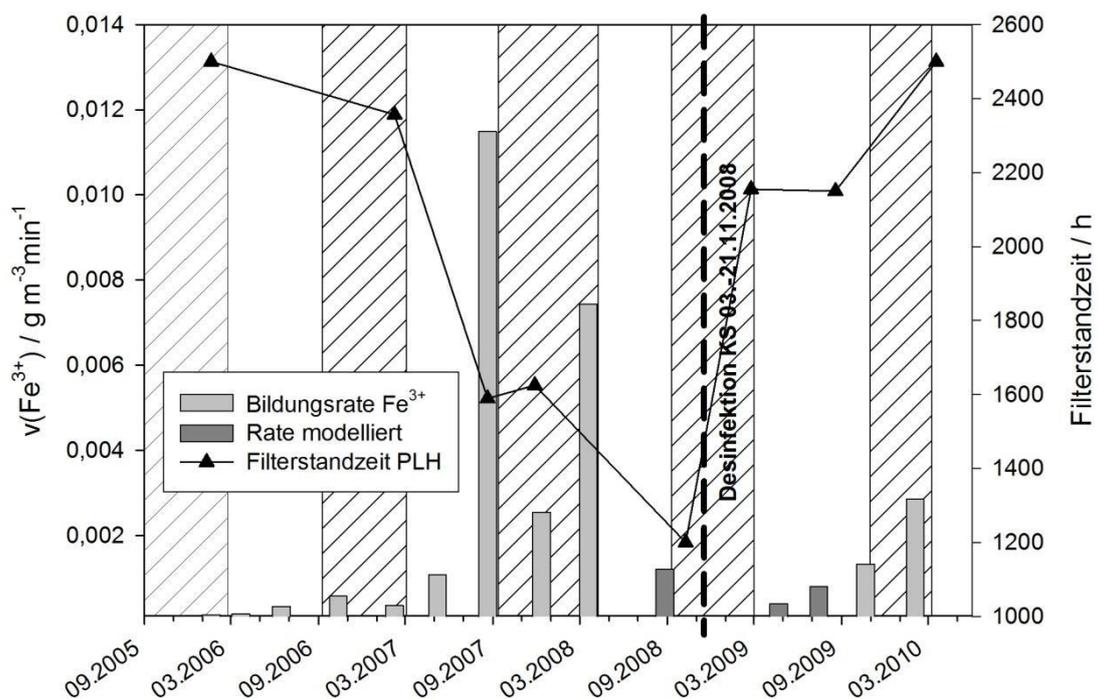


Abb. 4.4.7: Filterstandzeiten der untersuchten Filter aus dem Kältespeichersystem und mit der erarbeiteten Methode gemessene Eisen(III)hydroxid-Bildungsraten. Die Zeiträume der Kälteeinspeicherung sind schraffiert dargestellt.

Um die wasser- und geochemischen Vorgänge zu identifizieren, die zu dieser Beeinträchtigung des Anlagenbetriebs führten, wurden die Anreicherungsfaktoren der einzelnen Elemente, wie anderswo dargestellt [Opel & Ruck 2012a] herangezogen. Diese geben Aufschluss über die Filterbelegung.

Zwar gab es einen Eintrag von silikatischen Feststoffen und Tonmineralen, diese führten jedoch nicht zu erkennbaren Problemen [Opel & Ruck 2012a]. Im Gegensatz

hierzu führten eisenhaltige Ablagerungen und schwefeloxidierende Bakterien in den Brunnen und Filtern der Anlage zu einem hohen Wartungsbedarf und zu Injektivitätsproblemen [Wolfgramm 2010, Lerm et al. 2011, Opel & Ruck 2012a, Vetter et al. 2012].

In Abb. 4.4.8 ist ein direkter Vergleich der mit der Sensormethode errechneten Eisen(III)hydroxid-Bildungsraten mit den betriebsstundenkorrigierten Anreicherungsfaktoren von Eisen und Schwefel in den Filtern gegeben.

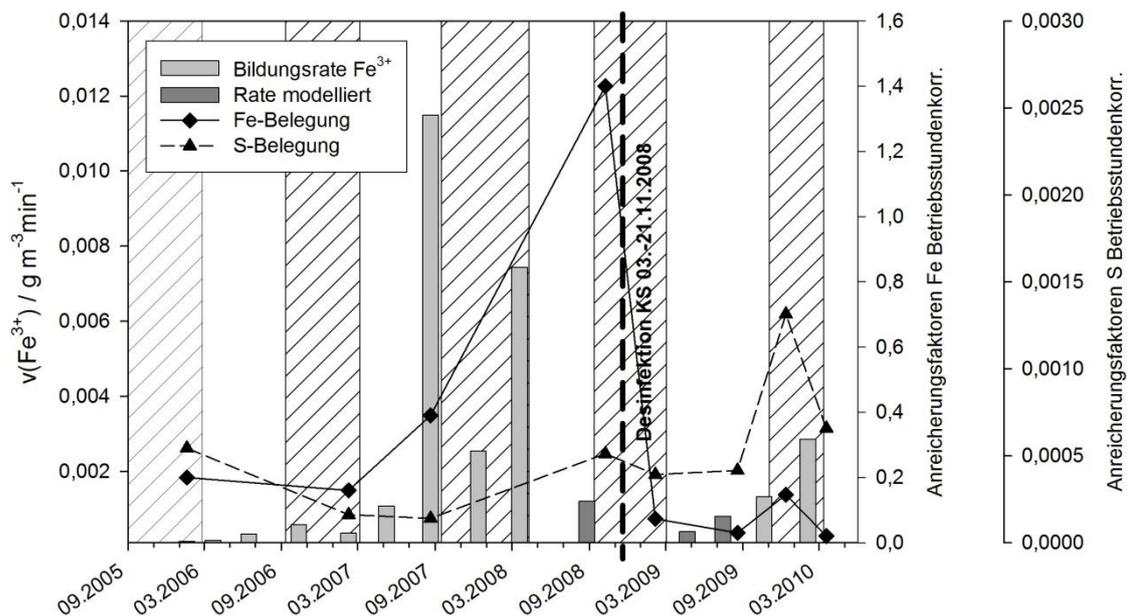


Abb. 4.4.8: Vergleich der Eisen(III)hydroxid-Bildungsraten mit betriebsstundenkorrigierten Anreicherungsfaktoren bezüglich Eisen und Schwefel in den Filtern der Kältespeicherinstallation im Paul-Löbe-Haus.

Es ist erkennbar, dass die Eisen(III)hydroxid-Bildungsraten gegen Ende 2007, d.h. zu Beginn des Zeitabschnitts, in dem deutlich reduzierte Filterstandzeiten und Injektivitätsprobleme im Kältespeicher auftraten, sowie in 2008 stark erhöht waren. Die zu dieser Zeit bis zur Systemreinigung im November 2008 aus dem PLH entnommenen Filterproben zeigen ebenfalls deutlich höhere Anreicherungsfaktoren, insbesondere bezüglich Eisen. Interessanterweise erhöhen sich die Anreicherungsfaktoren hinsichtlich Schwefel ebenfalls mit einiger Verzögerung, wengleich auf deutlich niedrigerem Niveau.

Ergebnisse

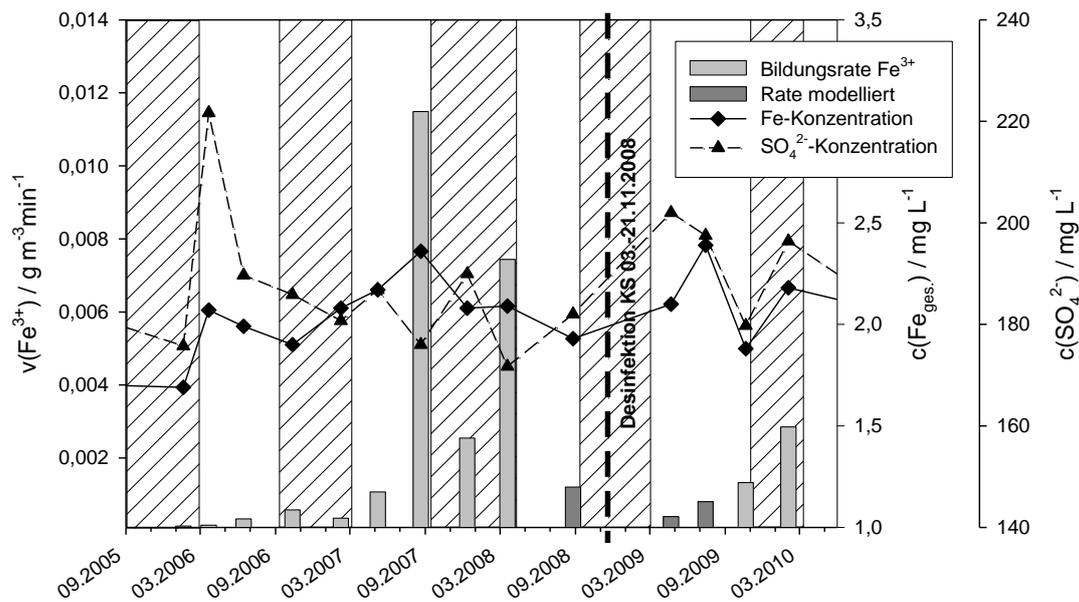


Abb. 4.4.9: Eisen- und Sulfatkonzentrationen im Vergleich mit den ermittelten Eisen(III)hydroxid-Bildungsraten.

Werden die Eisen- und Sulfatkonzentrationen hinzugenommen fällt auf, dass sich diese zu den Zeiten erhöhter Bildungsraten zum Ende der Ausspeicher- und Einspeicherperioden der Jahre 2007 und 2008 gegenläufig bewegen (Abb 4.4.9).

In 2008 wurden in den Filtern sowohl *Gallionella* als auch *Thiothrix* gefunden (Abb. 4.4.10). Dies könnte darauf hindeuten, dass im Förderbrunnen durch erhöhte Aktivität sulfatreduzierender Bakterien Sulfide gebildet und ausgefällt und in den Filtern zurückgehalten werden, was anhand einer zunächst schwarzen, bei der Trocknung ins gelbliche übergehenden Färbung der in den Filtern zurückgehaltenen Partikel leicht erkennbar ist [Opel & Ruck 2012a]. Die zurückgehaltenen Sulfide dienen in Verbindung mit der durch *Gallionella* angereicherten organischen Substanz und Sauerstoff als Grundlage für die beobachtete Besiedlung mit Schwefeloxidierern. Der mikrobielle Bewuchs verringert die Permeabilität des Filters.

Durch die Konkurrenzreaktion der Oxidation von Sulfiden und der dabei teilweise stattfindenden Freisetzung von Eisen verringert sich insgesamt der Austrag partikulären Eisens in den Filtern. Hierdurch erhöhen sich trotz verringerter Permeabilität und gleichzeitiger Besiedlung mit *Gallionella* die Eisengehalte relativ zu den

Sulfatgehalten, da der gebildete unlösliche elementare Schwefel nur von einigen Bakterienstämmen und ausschließlich biotisch weiter zur mobilen Form Sulfat (oder Thiosulfat) oxidiert und daher in den Filtern verbleibt [Hartung 2010]. Die abiotische Disproportionierungsreaktion zu H_2S und H_2SO_4 , die zu einer Mobilisierung von in den Filtern abgeschiedenem Schwefel führen könnte, ist bei Temperaturen um 15°C langsam [Schmitt 1991].

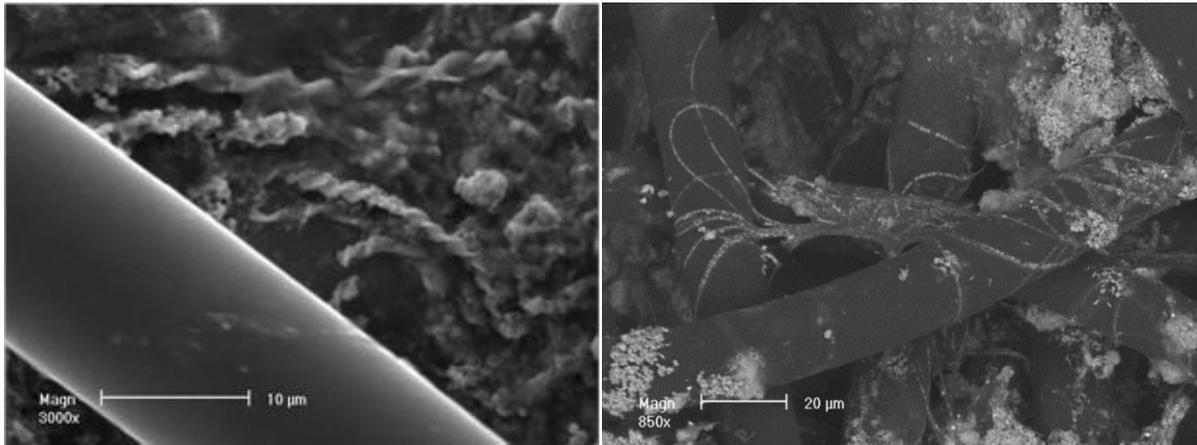


Abb. 4.4.10: *Gallionella* und fädige Organismen (vermutlich *Thiothrix* [vgl. Lerm et al. 2011]) in Filtern des Kältespeichers im August 2008 (GTN Neubrandenburg)

Die aus den Sensordaten berechneten Mengen gebildeter Eisen(III)-Verbindungen nach Gleichung 3.18 sind in Abb. 4.4.11 den Differenzen der Eisengehalte in den in Tabelle 4.3.6 aufgeführten Proben, die jeweils vor und nach den Filtern in der Anlage genommen wurden, gegenübergestellt.

Aufgrund der möglicherweise ebenfalls vorkommenden Wiederfreisetzung von Eisen sind in einzelnen Proben auch negative Differenzen plausibel [Opel & Ruck 2012a]. Oft sind im Kältespeicher geringere Rückhalte partikulären Eisens im Vergleich mit berechneten Werten erkennbar, in denen möglicherweise der Effekt einer Mobilisierung der in Sulfid gebundenen Eisen(II)-Ionen zum Ausdruck kommt (Abb. 4.4.11).

Ergebnisse

Tab. 4.3.6: Vor und hinter den Filtern in der Anlage gemessene Eisengehalte und zur Korrektur herangezogene Calcium- und Magnesiumwerte (vgl. Abschnitt 3.5).

Probe	n	vor Filter (PLH) / mg L ⁻¹				nach Filter (PLH) / mg L ⁻¹				Δ Fe korr.**
		Fe ges.	Ca	Mg	Fe korr.**	Fe ges.	Ca	Mg	Fe korr.**	
KS 21.08.'07	2	2,09 ± 0,01	120 ± 3	12,0 ± 0,1	2,19 ± 0,01	2,20 ± 0,04	131 ± 1	13,2 ± 0,1	2,11 ± 0,05	0,08 ± 0,05
KS 12.12.'07	2	2,11 ± 0,01	113 ± 1	11,5 ± 0,1	2,20 ± 0,02	2,29 ± 0,04	125 ± 2	12,4 ± 0,1	2,19 ± 0,03	0,01 ± 0,03
KS 19.03.'08	2	2,12 ± 0,01	118 ± 1	11,8 ± 0,3	2,21 ± 0,01	2,27 ± 0,01	128 ± 2	12,9 ± 0,1	2,17 ± 0,02	0,04 ± 0,03
KS 02.02.'10	2	1,89 ± 0,00	105 ± 0	10,3 ± 0,1	2,05 ± 0,02	2,22 ± 0,05	124 ± 2	12,0 ± 0,0	2,05 ± 0,04	0,00 ± 0,04
KS 20.07.'10	2	2,12 ± 0,00	118 ± 0	11,4 ± 0,0	2,12 ± 0,00	2,10 ± 0,00	118 ± 0	11,4 ± 0,0	2,10 ± 0,00	0,02 ± 0,01
WS 21.08.'07	1	1,3	220*	158*	1,33 ± 0,01	1,19	237*	166*	1,16 ± 0,01	0,18 ± 0,02
WS 07.05.'08	1	1,32	231*	164*	1,30 ± 0,00	1,27	224*	160*	1,28 ± 0,00	0,02 ± 0,01

*nicht mit der Wiederfindung korrigierter, in der Probe gemessener Rohwert
 **Fehler berechnet aus n Messungen je einer Probe mit jeweils zwei Ca- und Mg-korrigierten Einzelwerten

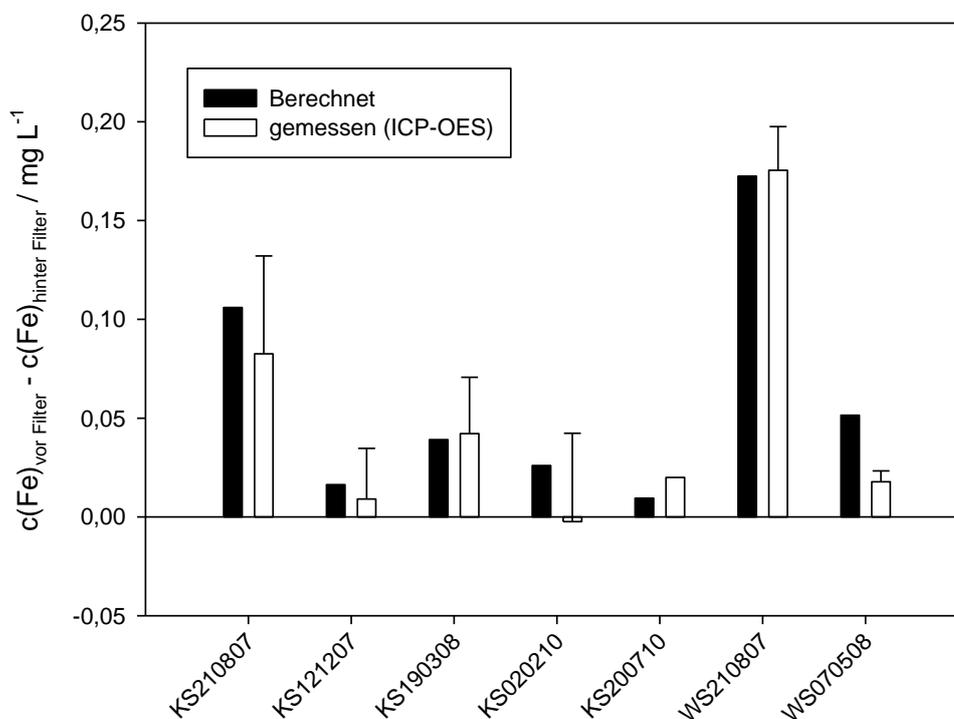


Abb. 4.4.11: Vergleich von Differenzen im Eisengehalt in den vor und nach den Filtern im Paul-Löbe-Haus entnommen Proben mit der berechneten Menge von in der Anlage gebildetem Eisen(III)hydroxid.

Insgesamt werden die Beobachtungen in der Anlage trotz der unsicheren Erfassung der Partikelfracht über die Differenz der Konzentrationen gut abgebildet. Die berechneten Frachten liegen im Bereich der beobachteten Werte. Es zeigt sich

deutlich die im Kältespeicher jeweils am 21.08.07 zum Ende der Ausspeicherphase 2007 und am Ende der Einspeicherphase 2007/2008 am 19.03.08 stärkste Dynamik.

Autokatalytische und mikrobielle Einflüsse bezüglich der Eisenoxidation in der Fluidphase hatten auf das betrachtete Kältespeichersystem nur minimalen Einfluss. Die Oxidationsraten in dem untersuchten System zeigten bei einer versuchsweisen Anwendung eines den autokatalytischen Verlauf berücksichtigenden Modells nur Unterschiede um wenige Zehntelprozent im Vergleich mit der Annahme einer einfachen homogenen Reaktion in der Fluidphase. Dies ist auf die recht kurze Verweildauer des Fluids von nur ca. 10 min. in der Anlage und den nur geringen Gehalten an Fe^{3+} zurückzuführen, die maximal wenige Prozent der Gesamteisenkonzentration betragen. In Laborversuchen zeigten sich deutliche Beeinflussungen der Reaktionsgeschwindigkeit erst nach einiger Zeit, wenn genügend Fe^{3+} in den Ansätzen vorhanden war. Ebenso führen die im Vergleich recht hohen pH-Werte zu einem nur geringen Einfluss katalytischer und mikrobieller Oxidationspfade, da die homogene abiotische Reaktion bei den vorliegenden Bedingungen bereits verhältnismäßig schnell verläuft. Zudem sind in der betrachteten Anlage aufgrund des großen Leitungsquerschnitts von 100 mm und den hohen Volumenströmen nur geringe Beeinflussungen durch Oberflächen vorhanden. Auch die Umsetzungen der in den Filtern zurückgehaltenen Feststoffe durch schwefeloxidierende Organismen zeigen sich in den Untersuchungen der flüssigen Phase letztlich nur ansatzweise. In den Filtern der Anlage treten diese Effekte zwar auf, die Kontaktzeit und der relative Einfluss mikrobieller und Festphasenreaktionen ist hier jedoch offenbar zu gering, um die in der Bulk-Phase gemessenen Eisenkonzentrationen deutlich über die in Abb. 4.4.11 sichtbaren Abweichungen hinaus zu beeinflussen. Die Effekte mikrobieller Aktivität und katalytischer Prozesse erscheinen insgesamt klein gegenüber der abiotischen Reaktion in der Flüssigphase.

In der Anwendung der Methode als Verockerungssensor wird eine Berechnung von Partikelfrachten nicht notwendig sein. Die Messung der momentanen Eisen(III)-Hydroxid-Bildungsrate kann als Maß für die momentane Verockerungsaktivität angesehen werden, auch wenn die besprochenen Einflüsse die Partikelfrachten im System zusätzlich beeinflussen können.

5. Diskussion

Im Folgenden sollen die erhaltenen Ergebnisse im Hinblick auf die Nutzung im Rahmen eines Verfahrens zum Monitoring verschiedener Anlagen hinsichtlich Ihrer Neigung zu Verockerung und Korrosion diskutiert werden. Hierfür werden zunächst die Ergebnisse im Bezug auf die ablaufenden Prozesse diskutiert. Darauf folgend werden die Ergebnisse bezüglich der Verwendung des Redoxpotentials zur Detektion dieser Prozesse und abschließend konkrete, sich praktisch ergebende Einsatzbereiche für das erarbeitete Verfahren dargestellt.

5.1. Verockerungs- und Korrosionsprozesse

Hinsichtlich der biotischen und abiotischen Verockerungs- und Korrosionsprozesse stellt sich insbesondere die Frage nach den beeinflussenden Faktoren und den Möglichkeiten und Limitationen bezüglich einer quantitativen Beschreibung der Kinetik der Gesamtreaktion, bestehend aus biotischen und abiotischen Umsetzungen sowie katalytischen Prozessen. Hierfür sollen die ablaufenden Mechanismen, erhaltene Geschwindigkeitskonstanten und weiterhin bestehende Unsicherheiten abschließend diskutiert werden.

5.1.1. Homogene abiotische Eisenoxidation

Die in der Literatur gegebenen Geschwindigkeitskonstanten für die abiotische, homogene Eisenoxidation bezüglich Gleichung 2.28 konnten im Rahmen dieser Arbeit gut nachvollzogen werden (Tab. 4.1.1). Neben den bekannten Einflussfaktoren pH, Sauerstoff und Eisen(II)-Aktivität bestimmt insbesondere die Temperatur über ihren Einfluss auf den pKw die Reaktionsgeschwindigkeit.

Für Ansätze in gepuffertem Reinstwasser wurden deutlich höhere Reaktionsgeschwindigkeiten gefunden als in gepufferten künstlichen Grundwässern. Die Werte für PIPES-gepuffertes künstliches Grundwasser bei $1,4 \pm 0,4 \cdot 10^{13} \text{ M}^{-2} \text{ atm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ($I = 0,02 \text{ M}$) liegen im Bereich der durch Davison & Seed gegebenen „universellen“ Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von $1,5\text{-}3 \cdot 10^{13} \text{ M}^{-2} \text{ atm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ [Davison & Seed 1983].

Insgesamt zeigen die in der Literatur zu findenden Werte jedoch eine große Streuung zwischen 1×10^{12} und $1 \times 10^{14} \text{ M}^{-2} \text{ atm}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Ein Großteil geht auf die Ionenstärke

bzw. Komplexbildung zurück. Zur Bestimmung der Bildungsrate von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ mithilfe des Redoxpotentials kann die Abhängigkeit von der Ionenstärke vernachlässigt werden, da die Ionenaktivität gemessen wird. Zur Berechnung kann dann die in Reinstwasser bestimmte Geschwindigkeitskonstante der homogenen Reaktion von $7,2 \pm 1,6 \cdot 10^{13} \text{ M}^{-2} \text{ atm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ($I \approx 0,01 \text{ M}$) angenommen werden. Für ähnliche Ionenstärken ($I = 0,01 \text{ M}$) fand Tamura den Wert von $5,68 \cdot 10^{13} \text{ M}^{-2} \text{ atm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ [Tamura et al. 1976b, Sung & Morgan 1980].

Bei der Durchsicht der Literatur fielen zudem einige Fehler bzw. Ungenauigkeiten aufgrund nicht eindeutiger Definition der Einheit der Geschwindigkeitskonstanten auf. So berechneten Sung & Morgan die Konstanten bezogen auf Konzentrationen anstatt auf Aktivitäten, was ebenso für viele andere Veröffentlichungen für den Sauerstoffeinfluss zutrifft, selbst wenn dieser als $p(\text{O}_2)$ ausgedrückt wird. Hier wird häufig die für die jeweilige Temperatur zutreffende Henrykonstante verwendet, der Einfluss der Ionenstärke jedoch oft vernachlässigt. Stumm & Lee fielen einem Rechenfehler anheim (Angabe der OH^- -Aktivitäten in 10^8 M anstelle 10^{-8} M), wodurch Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in $10^{-13} \text{ M}^{-2} \text{ atm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ anstelle von $10^{13} \text{ M}^{-2} \text{ atm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ resultierten. Sung & Morgan berechneten diese Ergebnisse daher neu, allerdings bezogen auf die OH^- -Konzentration, wobei dieser Wert dann von Davison & Seed übernommen und nicht wie zu Vergleichszwecken sinnvoll auf Ionenaktivitäten umgerechnet wurde.

Es gibt jedoch auch methodische Unterschiede, die ebenfalls potentiell zu großen Unterschieden der in der Literatur angegebenen Geschwindigkeitskonstanten beitragen.

5.1.1.1. Methodische Diskussion – abiotische Eisenoxidation

Stumm & Lee, Tamura und Box beschäftigen sich eingehend mit Problemen der überwiegend angewendeten photometrischen Eisen(II)-Detektion [Stumm & Lee 1961, Tamura et al. 1974, Box 1984]. Stumm & Lee extrahierten den verwendeten Farbstoffkomplex, um Störungen durch das vorliegende Eisen(III) oder die Probenmatrix zu vermeiden [Stumm & Lee 1961].

Diskussion

Davison & Seed schreiben hierzu, dass die verwendete photochemische Methode gut untersucht und bestätigt sei und zitieren hierzu Tamura, die tatsächlich verwendete Methode weicht jedoch von der von Tamura verwendeten Methode ab [Tamura et al. 1974, Davison & Seed 1983]. Tamura beschreibt die Nutzung von Ammoniumfluorid zur Unterdrückung der Störungen durch Eisen(III), in Davison & Seed wird jedoch kein Ammoniumfluorid und keine andere Methode zur Unterdrückung von Störungen eingesetzt [Davison & Seed 1983]. Die meisten Untersuchungen finden mit vereinfachten photometrischen Methoden mit sehr kleinen Probenmengen von ca. 1 ml und Zugabe der Probe zur vorbereiteten Farbreagenz direkt in der Küvette statt. Eine andere Handhabung ist aufgrund der schnellen Probenahmeintervalle zur Beobachtung einer Reaktion mit Halbwertszeiten von wenigen Minuten, wie sie bei neutralen pH-Werten in sauerstoffgesättigter Lösung bei der Eisenoxidation stattfindet, auch kaum möglich. Damit können in einem Teil der besprochenen Literaturstellen systematische Analysefehler durch einen Eisen(III)-Background in den Proben gegeben sein, der eine geringere Abnahme der Eisen(II)-Konzentrationen und dementsprechend geringere Reaktionsraten vortäuscht. Die verwendete Bestimmung mit ICP-OES nach Filtration weist diese Probleme nicht auf.

Wie die Autoren aufgrund des quadratischen Einflusses der OH^- - Konzentration leicht nachzuvollziehen schreiben, ist zudem die Genauigkeit der gemessenen pH-Werte ein bedeutender Einflussfaktor. Die Verwendung eines möglichst exakten Wertes für das Autoprotolyseprodukt ist daher ebenfalls zwingend notwendig. Sung & Morgan sowie Houben nutzen OH^- -Konzentrationen anstelle von (über den pH-Wert und die Umrechnung mittels pK_w ermittelte) OH^- -Aktivitäten, jedoch kommen über diese Methode eine höhere Abhängigkeit von der Ionenstärke und starke Temperatureinflüsse zustande, die sich ansonsten durch den Einfluss des pK_w fast vollständig erklären lassen [Sung & Morgan 1980, Millero et al. 1987, Roekens & van Grieken 1983].

Bei den Untersuchungen der meisten Autoren wurde der Temperatureinfluss, nicht jedoch der Einfluss der Ionenstärke auf den pK_w berücksichtigt. Dabei kann eine Abweichung des pK_w in der ersten Nachkommastelle schon eine Veränderung der Geschwindigkeitskonstanten um den Faktor 2 ergeben, entsprechend einem

Unterschied im pK_w , wie er durch den Vergleich einer unendlich verdünnten Lösung mit einer Ionenstärke von etwa 25 mM auftritt. Da die in Davison & Seed diskutierten Werte jedoch ohne Einbezug der Ionenstärke in die Ermittlung des pK_w ausgewertet worden sind, wurden zu hohe pK_w angesetzt, wodurch die OH^- -Aktivität und die Werte der gegebenen Reaktionsgeschwindigkeiten unterschätzt sein könnten [Davison & Seed 1983]. Dieser Effekt könnte somit für höhere Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in einigen Arbeiten verantwortlich sein.

Ein weiterer möglicher Einflussfaktor liegt im Sauerstoffpartialdruck [Davison & Seed 1983]. Während einige Arbeiten von bei geringen Sauerstoffkonzentrationen limitierten Oxidationsraten bei hohen Eisen-Anfangskonzentrationen berichten, konnte im Rahmen eigener Untersuchungen keine Sauerstofflimitation festgestellt werden, die Reaktionsgeschwindigkeit zeigte eine ausgeprägte lineare Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck, die Fehler der Einzelmessungen sowie die Standardabweichung der Werte betragen jeweils nur 10 % und sind damit im Vergleich zu den Arbeiten anderer Autoren sehr präzise. Neuere Literatur beschreibt umgekehrt leicht erhöhte Reaktionsraten bei sehr kleinen Sauerstoffkonzentrationen, wie sie bereits in Abschnitt 4.1.1. diskutiert wurden [Sugimori et al. 2011]. Eine etwaige Limitierung der Reaktionsraten durch andere Faktoren bei hohen Sauerstoffkonzentrationen, wie sie umgekehrt anzunehmen wäre, wird durch die Daten in Davison & Seed ebenfalls nicht gestützt, ist gegebenenfalls jedoch durch das verwendete Puffermedium $NaHCO_3/CO_2$ gegeben [Davison & Seed 1983].

5.1.1.2. Einfluss komplexierender Wasserinhaltsstoffe

Die möglichen Einflüsse komplexierender und anderweitig wirksamer Wasserinhaltsstoffe, die als eher gering eingeschätzt wurden [Davison & Seed 1983], sind von anderen Autoren jedoch durchaus als bestätigt anzusehen [Kester et al. 1975, Sung & Morgan 1980, Lowson 1982, Stumm & Morgan 1995, King 1998]. Anhand der vorliegenden Literatur sind diese als Ursache für die vergleichsweise geringen Oxidationsraten anhand von Vergleichen zwischen verschiedenen Autoren aufgrund der großen Varianz schwer zu diskutieren [Davison & Seed 1983]. Während die meisten Anionen (ausser Fluorid) die Reaktionsgeschwindigkeit herabsetzen, zeigen sich für andere Metallkationen katalysierende Effekte. Organische Liganden können verstärkende und hemmende Effekte zeigen, bei Carbonatkomplexen ist die

Datenlage ebenfalls ambivalent. Es zeigt sich jedoch, dass die in [Opel et al. 2009] geäußerte Vermutung, die Reaktion in PIPES-gepuffertem Medium würde aufgrund der geringen Komplexbildung des Fe^{2+} - Ions weniger gehemmt als in Carbonat-gepufferten Medien, zuzutreffen scheint, da ansonsten in den PIPES-gepufferten Ansätzen geringere Reaktionsgeschwindigkeiten zu erwarten wären als in Carbonatmedien. Dies widerspricht King und anderen Autoren, die für carbonathaltige Medien eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit finden [King 1998]. Hierfür können, bei einfacher Zugabe von bspw. Hydrogencarbonat, wie in [Osterwald et al. 2008], pH-Wert-Änderungen bzw. die erhöhte Alkalinität verantwortlich sein, sowie der Einfluss einer vergleichsweise trägen Reaktion des $\text{NaHCO}_3/\text{CO}_2$ - Puffermediums, die zu real geringeren pH - Werten bei schnellem Reaktionsverlauf oder direkt nach der Zugabe der meist sauren Eisen-Stammlösung beim Reaktionsstart führen. Dieser Effekt ist, wie in Abschnitt 2.1.6 bereits beschrieben, bei höheren Pufferkonzentrationen geringer, was zu scheinbar höheren Reaktionsraten führt.

Tatsächlich bestätigt auch King, dass selbst bei hohen CO_2 - Partialdrücken die in reinem Wasser vorliegende Eisencarbonatspeziation im Neutralbereich durch $\text{Fe}(\text{CO}_2)$ und freies Fe^{2+} dominiert ist, Eisenhydrogencarbonat FeHCO_3^+ spielt eine untergeordnete Rolle. Beide Eisencarbonatspezies besitzen nach King eine geringe Oxidationsrate. Um die dennoch hohen Oxidationsraten erklären zu können, nimmt King verhältnismäßig hohe Oxidationsraten für $\text{Fe}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ (welches erst oberhalb von pH 8 oder in Medien mit hohen Alkalinitäten über 1 ‰ der Eisenspeziation ausmacht) und eine etwas niedrigere Oxidationsrate für den $\text{Fe}(\text{CO}_3)(\text{OH})^-$ -Komplex an, der nach King bei erhöhten pCO_2 oberhalb von pH 7 an Bedeutung gewinnt. Damit erklärt King die Abhängigkeit der Eisenoxidation von des pH-Werts über die verschiedenen Carbonatkomplexspezies des Eisen(II) derart, dass bei pH-Werten ab pH 7 die beobachteten Gesamtreaktionen recht konstant zu ca. 20% durch $\text{Fe}(\text{CO}_3)(\text{OH})^-$, zu 30% durch $\text{Fe}(\text{OH})_2$ und zu 50% durch $\text{Fe}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ bedingt sind. Damit wäre der Großteil der Reaktion durch Spezies kontrolliert, die bei pH 7 zusammen weniger als 1‰ der Speziation ausmachen. Freies Fe^{2+} , welches bei pH 7 \gg 50% des vorliegenden Eisen(II) ausmacht, oder $\text{Fe}(\text{OH})^+$, welches unterhalb von pH 6 vermutlich zunächst die Reaktionsrate kontrolliert [Millero 1985], wurde von vornherein nicht in das Modell zur Erklärung der Oxidationsrate einbezogen. Hierfür

steht als Erklärung nur eine von [Singer & Stumm 1970] publizierte, sehr langsame Reaktion von Fe^{2+} in sauren Minenwässern zur Verfügung, die von King zur Grundlage der Modellierung genommen wurde, wobei die relevante Reaktionsrate unterhalb von pH 6 zunächst durch $\text{Fe}(\text{OH})^+$ und nicht durch Fe^{2+} bestimmt ist. Als experimentelle Daten standen zudem mit Bezug auf den Einfluss erhöhter Alkalinität, limitierender Pufferreaktion, und damit letztlich mit höherer Alkalinität ansteigender OH^- - Konzentration während der Reaktion möglicherweise fehlerhaft interpretierte Daten zur Verfügung, so dass befriedigende Modell-Fits erst unter Weglassung der Reaktion des freien Fe^{2+} und $\text{Fe}(\text{OH})^+$ – Spezies erzielt wurden.

Die von King besprochene Speziation bei erhöhten pCO_2 kann in den in dieser Arbeit gezeigten Ergebnissen, die auf der Redoxpotentialmessung basieren, jedoch nachvollzogen werden (s.u.). Damit scheint sich die Existenz eines Eisen(II)hydroxocarbonatkomplexes, wie von Bruno und King angenommen, zu bestätigen [Bruno 1992, King 1998].

In späteren Arbeiten zeigte sich, dass $\text{Fe}(\text{OH})^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$ sowie $\text{Fe}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ mit einiger Sicherheit die Geschwindigkeit der Oxidation erhöhen, während FeHCO_3^+ und vermutlich auch FeCO_3 eher hemmend wirkt. Bezüglich $\text{Fe}(\text{CO}_3)(\text{OH})^-$ nehmen die meisten Autoren nach King eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit an, Trapp & Millero kommen in ihren methodisch einwandfreien Untersuchungen jedoch ohne diese Spezies aus und erhalten insgesamt plausible Ergebnisse [Trapp & Millero 2007].

Die noch bestehenden Unsicherheiten bezüglich der genauen Mechanismen der homogenen abiotischen Oxidation, insbesondere bezüglich des Einflusses der Carbonat- und Hydroxocarbonatkomplexe, wirken sich im pH-Bereich zwischen 5 und 8 wenig aus [Davison & Seed 1983, Trapp & Millero 2007]. In diesem Bereich gilt bei Eisengehalten im mikromolekularen Bereich das in Gleichung 2.28 gegebene, bekannte Geschwindigkeitsgesetz. Für Wasser mit besonders hohen Carbonatgehalten können ggf. Abweichungen auftreten, die derzeit jedoch noch nicht eindeutig quantifiziert werden können. Die in Kapitel 2.1.6 vorgestellten und besprochenen Arbeiten thematisieren ausführlich die methodischen Probleme entsprechender Untersuchungen und die sich deutlich unterscheidenden Ergebnisse

verschiedener Autoren zu diesem Thema. Die Untersuchung dieses Einflusses durch Trapp & Millero stellt hierzu die bislang verlässlichste Grundlage dar, da sehr geringe Eisenkonzentrationen genutzt wurden und ein Einfluss der veränderten Pufferkapazität daher unwahrscheinlich erscheint [Trapp & Millero 2007]. Trapp & Millero finden einen eindeutig die Oxidation beschleunigenden Einfluss insbesondere durch den $\text{Fe}(\text{CO})_2^{2-}$ -Komplex, was ebenso wie der Einfluss der Hydroxokomplexe die quadratische Abhängigkeit der Reaktion von der OH^- -Konzentration erklärt [Trapp & Millero 2007]. Durch den Einfluss des Carbonatkomplexes sollte jedoch eine zusätzliche Abhängigkeit von der Carbonatkonzentration bzw. Alkalinität, wie von Trapp & Millero dargestellt, bestehen.

5.1.2. Katalytische Prozesse und mikrobiologische Eisenoxidation

Für die Verockerung sind insbesondere die mikrobielle Eisenoxidation und autokatalytische Prozesse von Bedeutung. Hierfür konnte ein Modell entwickelt werden, mittels dessen Hilfe sich die Abhängigkeit der Einflüsse der einzelnen beteiligten Prozesse vom Eisengehalt, dem pH-Wert sowie vom Sauerstoffgehalt zeigen ließ. Die biotische Oxidation gelösten Fe^{2+} steht dabei in Konkurrenz zur abiotischen Oxidation. Insbesondere die die Oxidationsreaktion zur Energiegewinnung nutzenden autotrophen Arten der Gattung *Gallionella* sind auf eisenhaltige Habitate angepasst, die durch geringe Sauerstoffgehalte gekennzeichnet sind. In den durchgeführten kinetischen Untersuchungen zeigt sich dies in der Michaelis-Menten-Konstante von $K_m(\text{O}_2) = 0,026 \text{ mg L}^{-1}$ [Eggerichs 2008, Opel et al. 2009]. Bereits im Konzentrationsbereich zwischen 10 und $100 \mu\text{g L}^{-1}$ Sauerstoff können diese Organismen die Eisenoxidation beschleunigen. Bei höheren Sauerstoffgehalten und pH-Werten größer als ca. 6,5 nimmt die relative Bedeutung der mikrobiologischen Oxidation ab, sodass beispielsweise in den untersuchten Aquiferspeicherwässern zwar entsprechende Organismen gefunden wurden, ein starker Einfluss auf die Eisenoxidation im obertägigen Bereich der Anlage jedoch nicht angenommen werden kann.

Der Einfluss oberflächen- oder autokatalytischer Prozesse ist nach Tamura sowie Sung & Morgan ebenfalls weniger stark vom pH-Wert abhängig als die homogene abiotische Reaktion [Tamura et al. 1976b, Sung & Morgan 1980]. Die Sauerstoffabhängigkeit besteht jedoch ebenso. Sie nimmt daher bei niedrigeren pH-

Werten bei vergleichsweise hohen Sauerstoffgehalten gegenüber der mikrobiologischen und homogenen Reaktionen an Relevanz zu, wenn sich die Oxidationsprodukte jedoch anreichern, wie bei der Brunnenverockerung oder in Filtern, kann hier örtlich jedoch eine sehr hohe Fe^{3+} -Konzentration vorliegen, wodurch hier deutlich höhere Oxidationsraten erreicht werden. In Bezug auf die Partikelfracht im System hängt der Einfluss von der Durchflussgeschwindigkeit ab. Bei niedriger Durchflussgeschwindigkeit ist der relative Einfluss hoch, das sich bildende Eisen(III) lagert sich jedoch zum Teil bereits im Filterkuchen ab. Hierdurch kommt es zu starker Permeabilitätsreduzierung. Bei den pH-Werten, Sauerstoffgehalten und Aufenthaltszeit in der untersuchten Aquiferspeicheranlage ist der Einfluss gering, weshalb sich in der Folge die Partikelfrachten im Fluid zufriedenstellend wie in Abschnitt 4.4.4 gezeigt ohne Einbezug katalytischer und mikrobieller Prozesse beschreiben ließen.

In anderen, typischerweise von Verockerung betroffenen Systemen spielen diese Prozesse jedoch mit großer Wahrscheinlichkeit eine Rolle. Für solche Systeme waren die bisher beschriebenen, zwischen Sung & Morgan und Tamura deutlich unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten der katalytischen Reaktion zu überprüfen. Zudem war die Frage zu beantworten, welchen katalytischen Effekt bspw. durch *Gallionella* biotisch gebildete Fe^{3+} -Verbindungen im Vergleich zu abiotisch gebildeten Ablagerungen haben. Die in Tabelle 4.1.2 gezeigten Ergebnisse weisen eher auf eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_s für die heterogene Reaktion an abiotisch gebildeten Fe^{3+} -Verbindungen in der von Sung & Morgan angegebenen Größenordnung von ca. $30 \text{ atm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ im Vergleich zum deutlich geringeren, durch Tamura gefundenen Wert bei $4 \text{ atm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ hin [Tamura et al. 1976b, Sung & Morgan 1980]. Die biotisch durch *Gallionella* gebildeten Fe^{3+} -Verbindungen zeigen wie vermutet und für die Einnischung des Bakteriums günstig eine vergleichsweise etwas geringere katalytische Aktivität, mit jedoch deutlich größerer Schwankungsbreite. Insgesamt muss von einer zusätzlichen Abhängigkeit der Art der gebildeten und durch Alterung veränderten Eisenverbindungen ausgegangen werden, wie beispielsweise die unterschiedlichen Konformationen, verschiedenen Wassergehalte der Oxide und ggf. durch abiotische Verkrustungen veränderten *Gallionella*-Stalks. Weiterhin könnte eine je nach Art, Habitat/Konkurrenz- und Nährstoffsituation unterschiedliche Zusammensetzung der

Stalks sowie der extrazellulären polymeren Substanz (EPS) vorliegen, die die katalytische Aktivität beeinflussen. Eine Untersuchung dieser Aspekte steht noch aus.

Die durch Eggerichs et al. gefundene, deutlich stärkere Beschleunigung der Oxidationsreaktion durch *Leptothrix* lässt sich bislang noch nicht in ähnlicher Weise modellieren, hat auf entsprechende natürliche Systeme wahrscheinlich jedoch einen deutlichen Einfluss. Bevor ein Einbezug in Modelle erfolgen kann, müssen die Wachstumskinetik dieser Gattung sowie der die Eisenoxidation beschleunigende Mechanismus aufgeklärt werden. Wahrscheinlich ist dafür eine Oxidation durch Mangan an der Oberfläche des Bakteriums verantwortlich [Eggerichs et al. 2011b]. Auch in nährstoffarmen Systemen ist ein Vorkommen dieser heterotrophen Organismen durch die mikrobielle Primärproduktion organischer Substanz beispielsweise durch *Gallionella* und die entstehenden, schützenden Oxidschichten und nährstoffangereicherten Mikromilieus möglich.

Insgesamt kann auf der Basis der vorliegenden und im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Informationen zumindestens eine halbquantitative Einbeziehung mikrobiell stimulierter Eisenoxidationsprozesse erfolgen. Sowohl die wesentlichen Parameter wie auch relevanten Bereiche sind bekannt. Eine Umsetzung kann beispielsweise durch Warnhinweise oder eine halbquantitative Einstufung (geringe, mittlere, hohe Neigung zu biotischer Eisenoxidation) geschehen.

5.1.3. Korrosion, mikrobiell induzierte Korrosion und schwefelbeeinflusste Systeme

Prozesse im Zusammenhang mit sulfatreduzierenden Organismen sowie die beschriebenen Prozesse im Eisen-Schwefel-Redoxsystem lassen sich bislang wenig kinetisch fassen. Die zugrundeliegenden, vielfältigen Reaktionen lassen sich daher nur qualitativ betrachten. Grundlage für eine Implementation in ein Verfahren zur Detektion solcher Prozesse, die auch Sulfatreduktion und MIC einbeziehen, ist die Detektion eines nicht mehr durch Fe^{2+} bestimmten, deutlich negativeren Redoxpotentials bei Vorliegen von Sulfid und reduzierten Schwefelverbindungen. Eine diesbezügliche Umsetzung ist ebenfalls über Warnhinweise oder eine halbquantitative Einstufung möglich. Für andere, nicht eisenbasierte Werkstoffe wie

Kupfer und Aluminium sowie Legierungen und Legierungsmetalle (Nickel, Chrom, Zinn, Zink) kann prinzipiell angenommen werden, dass für in Lösung vorliegende Ionen dieser Metalle ebenfalls eine Elektrodenreaktion erfolgt und eine halbquantitative Detektion mithilfe des Redoxpotentials und einer entsprechenden Auswertung erfolgen kann. Für die Entwicklung entsprechender, auf der entwickelten Methode aufbauender, weitergehender und ggf. anwendungsspezifischer Auswertungsroutinen sind weitere Untersuchungen notwendig.

Prinzipiell eignet sich das Verfahren auf der Grundlage einer Detektion in Lösung gehender Metallionen sowie einer Auswertung bezüglich der MIC-Wahrscheinlichkeit anhand eines beim Auftreten von Sulfiden deutlich geringeren Redoxpotentials insofern allgemein zur Korrosionsüberwachung. Zudem kann eine vorsorgende Betrachtung durch ein Monitoring der Parameter pH, Leitfähigkeit und Sauerstoffgehalt geschehen, wie zum Teil bereits in der VDI 2035 Blatt 2 für Heizungsanlagen gefordert.

Aufgrund der gehemmten Elektrodenkinetik sollten als Sauerstofffänger genutztes und zu Sulfat reagierendes Sulfit und Phosphate/Phosphonate keine direkte Beeinflussung des gemessenen Redoxpotentials und der Methode zeigen. Bei organischen Inhibitoren und Hydrazin sowie Bioziden und weiteren in kommerziellen Produkten enthaltenen Substanzen könnten entsprechende Elektrodenreaktionen nicht ausgeschlossen werden, hierzu sind gezielte Versuche notwendig.

Neben der Aktivität der freigesetzten Metallionen, über die auch sich verbrauchende Inhibitoren mit komplexierender Wirkung (wie Phosphate und Phosphonate) detektiert und ggf. in der Dosierung gesteuert werden können, kann über eine Berechnung der Eisen(III)hydroxid-Bildungsrate eine Abschätzung der Kinetik der ablaufenden Prozesse erhalten werden, die für den Fall eines eisenkontrollierten Redoxpotentials als Basis der ausgegebenen Information dienen kann. Durch den integralen Ansatz zur Auswertung mehrerer Parameter kann verschiedenen kausalen Zusammenhängen Rechnung getragen werden. Beispielsweise kann eine geringe Ionenkonzentration durch eine gleichzeitig hohe Sauerstoffkonzentration bedingt sein, wobei jedoch Korrosionsprozesse und die anschließende Bildung von Korrosionsprodukten in Form von Partikeln und Belägen schnell ablaufen. Umgekehrt kann eine geringe Sauerstoffkonzentration vorliegen, wobei diese jedoch durch

Korrosionsprozesse und Belagbildungsprozesse aufgezehrt werden. Die Bewertung der Messwerte in Form einer Bestimmung der Eisen(III)hydroxid-Bildungsrate erkennt beide Fälle und ermöglicht eine differenzierte Auswertung.

5.2. Untersuchungen mithilfe des Redoxpotentials

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen deutlich, dass im Labor eine einwandfreie Berechnung der Redoxpotentiale aus Eisen(II) möglich ist. Die Reproduzierbarkeit der mit einer bestimmten Elektrode ermittelten Werte im Labor ist sehr gut, die gegenüber früheren Untersuchungen wie [Kölling 1986, Grenthe & Stumm 1992] verbesserte Berechnung bzw. korrekte Einbeziehung des Löslichkeitsprodukts von Eisen(III)hydroxid sowie des pK_w führt zu einer sehr guten Übereinstimmung der berechneten Werte mit gemessenen Redoxpotentialen. Insbesondere konnte damit eine korrekte Abbildung der Temperaturabhängigkeit des Redoxpotentials erreicht werden. Starke Einflüsse weiterer häufiger Wasserinhaltsstoffe wie Sulfat, Mangan und Ammonium, die auf eine Elektrodenreaktivität dieser Spezies hinweisen würden, konnten im Labor nicht festgestellt werden. Für die untersuchten Ansätze war eine deutliche Eisendominanz des gemessenen Redoxpotentials feststellbar.

Aus den genannten Gründen kommt es bei der Verwendung anderer Redoxbeziehungen zur Berechnung des Redoxpotentials zu stark abweichenden Werten, wie beispielsweise in [Applin & Zhao 1989, Boettcher & Strebel 1985] und [Kölling 1986], wobei auch die Verwendung des Paares $Fe^{2+} / Fe(OH)_3$ in [Kölling 1986] keine befriedigenden Werte liefert, was an den bereits diskutierten Unzulänglichkeiten bezüglich des korrekten Löslichkeitsproduktes von $Fe(OH)_3$ und des pK_w liegt. Die in der Literatur durchgehend verwendeten Eh/pH- bzw. Pourbaix-Diagramme und zugrundeliegenden Gleichungen stellen in diesem Punkt insbesondere für Metallhydroxide und Carbonate eine erhebliche Vereinfachung dar, neben der oftmals ebenfalls nicht beachteten Konzentrationsabhängigkeit. Pourbaix-Diagramme müssen um eine Temperaturachse in der dritten Dimension erweitert werden, um die Einflüsse der Temperatur auf die OH^- - Konzentration, die die Metallspeziation stark beeinflusst, einbeziehen zu können.

Zu Beeinflussungen des gemessenen Redoxpotentials kommt es hingegen durch Komplexbildner sowie in Systemen im Ungleichgewicht durch gelösten Sauerstoff.

In [Opel et al. 2008] werden noch weitere Aspekte diskutiert, wie die Annahme einer veränderten Stöchiometrie des Eisen(III)(oxid)hydrats ($\text{Fe}(\text{OH})_n^{(3-n)}$) bei der Berechnung des Redoxpotentials und des Löslichkeitsprodukts, wie sie als Folge der hydrolytischen Verkettung des primären Hydrolyseprodukts $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bei der Alterung der Eisen(III)(oxid)hydrate auftreten können. Eine solche Annahme, wie von [Byrne 2000] nahegelegt, verbesserte die Übereinstimmung des Modells mit den Messdaten jedoch nicht. Offenbar zeigt sich, dass die Eisen(III)-Löslichkeit bzw. Aktivität von Fe^{3+} in Lösung, wie sie für die Berechnung des Redoxpotentials benötigt wird, vom Löslichkeitsprodukt des ungealterten, amorphen $\text{Fe}(\text{OH})_3$ kontrolliert wird, das während der Reaktion entsteht [Bruno 2000].

5.2.1. Einfluss des Sauerstoffgehalts

Beim direkten Einfluss des Sauerstoffs auf das gemessene Redoxpotential handelt es sich nicht um einen im Sinne des Mischpotentials auf das gemessene Redoxpotential wirkenden reversiblen Prozess an der Elektrode. Vielmehr wird die Elektrode mit ihren elektrochemischen Eigenschaften selbst verändert und reagiert nach Absorption von Sauerstoff im Probenmaterial als Pt-O nurmehr als pH-Elektrode [Whitfield 1974]. Nur bei eisenkontrollierten Redoxverhältnissen im pH-Bereich von 6 - 14 sowie im sulfidkontrollierten Bereich bei pH-Werten zwischen 0 und 6 liegt das Platin der Platinelektrode als Pt^0 vor und zeigt das gewünschte inerte Verhalten.

In entsprechenden Versuchen ist kein der Nernst'schen Gleichung entsprechender, konzentrationsabhängiger Verlauf des Redoxpotentials im Bezug auf die Sauerstoffkorrektur zu beobachten. Es zeigt sich ein logarithmischer Einfluss, der als Messfehler zu verstehen ist und korrigiert werden muss. Dies ist nach den dargestellten Untersuchungen bei Vorliegen von Eisen problemlos möglich. Der Sauerstoffeinfluss kann dann rechnerisch nach $E_n^* = E_n(\text{gem.}) - A \cdot \log(p\text{O}_2)$ (vgl. Gleichung 4.1) mit $A \approx 14-16$ korrigiert werden.

Je höher dabei die Stromaustauschdichte der redoxaktiven Substanz an der Elektrode ist, desto geringer ist der Sauerstoffeinfluss [Natarajan 1974, Oertel & Thiele 1976]. Im nicht eisenkontrollierten Redoxbereich zeigt sich daher ein

sprunghaftes Ansteigen des gemessenen Redoxpotentials ohne den typischen logarithmischen Verlauf. Das Gleichgewicht an der Elektrodenoberfläche geht bei Vorliegen von Sauerstoff ohne weitere elektrodenaktive Wasserinhaltsstoffe direkt in einen durch das Vorliegen von Pt-O kontrollierten Bereich im Eh / pH – Diagramm über.

Auch ein solches Verhalten ist jedoch für die Sensoranwendung auswertbar. Es zeigt vollständig oxidierte Verhältnisse und kein vorliegendes Eisen(II) oder anderes elektrodenaktives Redoxpaar an.

5.2.2. Einfluss von Komplexbildnern

In gepufferten Ansätzen wurden durchweg höhere Redoxpotentiale im Vergleich mit berechneten Werten und ungepufferten Ansätzen gemessen, wie in Abbildung 4.4.1. und 4.4.3 gezeigt. Dabei verringert sich der Einfluss des Komplexbildners Piperazine-1,4-bis(2-ethansulfonsäure) bei höheren Eisen(II)-Konzentrationen und zunehmender Konzentrationen weiterer Kationen, wie beispielsweise bei Zugabe von NaN_3 .

Anhand des erhöhten gemessenen Redoxpotentials in den Ansätzen mit Piperazine-1,4-bis(2-ethansulfonsäure) gegenüber ungepufferten Ansätzen und berechneten Werten lässt sich die Verringerung der Eisenionenaktivität erkennen. Allerdings handelt es sich nicht um einen zu korrigierenden Meßfehler, sondern um die korrekte Messung der Eisen(II)-Ionenaktivität mittels des gemessenen Redoxpotentials, die wie bereits beschrieben, Einflüsse vorhandener Komplexbildner mit Ihrer Wirkung mit erfasst.

Die bei der Anwendung der erarbeiteten Methode auf die bei Probenahmen der Speicherwässer erhaltenen Daten zeigen nach Identifikation des von Bruno und King erstmals vorgeschlagenen Eisen(II)hydroxocarbonatkomplexes $\text{Fe}(\text{OH})\text{CO}_3^-$ als wesentlicher Einflussfaktor eine erstaunliche Übereinstimmung mit den berechneten Werten, wobei eine Gültigkeit der berechneten Redoxpotentiale für die beiden äußerst unterschiedlichen Wässer des Wärmespeichers und des Kältespeichers gezeigt werden konnte [Bruno 1992, King 1998, Opel et al. 2008]. Eine Übereinstimmung innerhalb ± 20 mV mit den gemessenen Potentialen konnte für 20

(von 24) Messungen, welche z.T. von unterschiedlichen Personen durchgeführt wurden, aus zwei unterschiedlichen Wässern erzielt werden [Opel et al. 2008].

Weiterhin zeigte sich, dass eine Verbesserung des Modells für den Kältespeicher erzielt werden konnte, indem anstelle der Hydroxocarbonatkomplex-Bildung die Bildung von Ionenpaaren mit Cl^- und SO_4^{2-} angenommen wurde. Dies stimmt mit dem geringen Anteil des Hydroxocarbonatkomplexes bei geringeren OH^- - Konzentrationen und Alkalinitäten, wie er in [Millero 1995] erhalten wird, sowie mit den auch in anderen Arbeiten gefundenen Einflüssen dieser Anionen überein [Davison & Seed 1983]. In neutralen Wässern bei nicht sehr stark erhöhten Alkalinitäten und Kohlendioxidpartialdrücken spielen Carbonatspezies eine untergeordnete Rolle.

Auffällig ist jedoch, dass Chlorid im Gegensatz zu Sulfat, Carbonat und Hydroxocarbonat das Redoxpotential offenbar absenkt, obwohl für Chlorid ebenfalls Wechselwirkungen mit Eisen(II) bekannt sind, jedoch deutlich weniger starke als mit SO_4^{2-} und CO_3^{2-} . Nach Tabelle 2.1.1 stellt die folgende Reihenfolge die Stärke der Interaktion verschiedener Liganden mit Fe^{2+} dar: $(\text{OH})\text{CO}_3^{3-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^-$.

Chlorid kann somit offenbar, als Sonderfall eines sehr schwachen Komplexes, durch eine Komplexierung freien Fe^{2+} bzw. des Hexaaquakomplexes die Reaktionsrate gegenüber der durch die erhöhte Ionenstärke eigentlich verringerten Fe^{2+} -Aktivität steigern. Dies geschieht aufgrund der gegenüber freiem Fe^{2+} bzw. dem Hexaaquakomplex erhöhten Reaktivität des Chloridkomplexes (vgl. Abb. 4.3.6.). Dabei wird der Effekt durch Ligandenkonkurrenz auf die OH^- -Komplexe offenbar überkompensiert.

Millero untersuchte jeweils die Zugabe einer Anionenspezies in ein Medium, welches ein anderes Anion als Hauptkomponente enthielt. Dabei zeigte sich, dass die Zugabe von Nitrat zu einem Natriumchlorid-Medium beispielsweise die Reaktionsrate erhöhte, während die Zugabe von Nitrat zu einer NaClO_4 -Medium die Reaktion verlangsamte. Millero schreibt auch die teilweise gefundene Erhöhung der Reaktionsrate durch die Erhöhung der NaHCO_3 – Konzentrationen dieser Form der

Diskussion

reaktivitätserhöhenden Ligandenkonkurrenz zu. Millero fand auch die Wirkung von Kationen hauptsächlich durch die Konkurrenz mit Fe^{2+} um Ionenpaar-Liganden erklärt. Zumeist führen Kationen zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, verdrängen Fe^{2+} also aus aktivitätsvermindernden Komplexen. Mit Zugabe von Mg^{2+} wurde jedoch eine Verlangsamung der Oxidationsreaktion festgestellt. Millero postuliert als möglichen Grund hierfür die Ligandenkonkurrenz um das die Eisenoxidationsrate bestimmende OH^- -Ion [Millero 1989].

Die Erhöhung des Redoxpotentials bspw. durch den Hydroxocarbonatkomplex sowie organische Komplexe trotz hoher Reaktivität dieser Spezies kommt durch eine Stabilisierung von Fe^{3+} in Lösung und Erhöhung der Rückreaktion zustande. Wichtig in diesem Zusammenhang ist, dass dann in gleichem Maß auch die Ausfällung des Fe^{3+} gehemmt ist. Aus diesem Grund lässt sich das Redoxpotentials trotz oder vielmehr gerade wegen dieser Wechselwirkungen zur Bestimmung der $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Bildungsrate verwenden.

Im Wärmespeicher brachte die Annahme einer zwischen Carbonat-, Hydroxocarbonat- und Hydroxokomplexen variablen Speziation die geringste Fehlerquadratsumme. Dies erscheint plausibel, da bei höheren OH^- -Konzentrationen Carbonat- und Hydroxokomplexe eine höhere Bedeutung besitzen. Für Carbonat und Hydroxid wird jeweils eine Erhöhung des gemessenen Redoxpotentials gefunden.

Dies kann als Hinweis für das Vorliegen eines $\text{Fe}(\text{OH})\text{CO}_3^-$ -Komplexes gesehen werden, da Hydroxokomplexe eine Oxidation des Eisen(II) beschleunigen, aber das Fe^{3+} nicht in Lösung stabilisieren und an der Redoxelektrode somit ein negativeres Potential auftreten müsste. Die reaktivitätsverstärkende Wirkung der Hydroxidionen durch die Bildung von Hydroxokomplexen wird durch die Bildung von stabilisierendem $\text{Fe}(\text{OH})\text{CO}_3$ überkompensiert, so dass in den gezeigten Untersuchungen eine Erhöhung der Hydroxidkonzentration in Summe zu höheren Redoxpotentialen führt, die letztlich eine Hemmung der Protolyse des Fe^{3+} und damit eine Verminderung der $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Bildungsrate reflektieren.

5.2.3. Kinetik verschiedener Spezies an der Elektrodenoberfläche

Es konnte gezeigt werden, dass gemäß der Theorie der Mischpotentiale [Vetter 1961] nur reversibel an der Elektrode reagierende Redoxpaare das gemessene Redoxpotential beeinflussen. Die Elektrodenaktivität von Mn^{2+} ist dabei überraschend gering, wenn diese mit den hohen Stromaustauschdichten in den Untersuchungen von Böttcher & Strebel verglichen werden [Böttcher & Strebel 1985]. Weitere Redoxpaare können demgegenüber nur indirekt durch Ihre Wirkung auf die vorhandenen Redoxverhältnisse insgesamt auf die Gleichgewichtslage dieser Redoxpaare wirken, die das gemessene Redoxpotential kontrollieren. Dies sind insbesondere $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ sowie S^0/S^{2-} , wobei sich die S^{2-} - kontrollierten Redoxpotentiale in Abhängigkeit vom pH-Wert gut von den eisenkontrollierten Wertebereichen abgrenzen lassen. Den starken Einfluss speziell dieser beiden Redoxsysteme bestätigen im Wesentlichen alle Autoren. Somit kann anhand des Redoxpotentials eine Abgrenzung oxidischer, eisenkontrollierter und sulfidischer Milieus realisiert werden.

Typische andere Wasserinhaltsstoffe stören bei einer Nutzung zur Detektion von Eisen(II) bzw. der Eisen(III)-Bildungsrate nur geringfügig. Grund hierfür sind kinetische Hemmungen von Redoxreaktionen an der Elektrode, bei denen zur Bildung stabiler Reaktionsprodukte wie beispielsweise bei Oxiden nicht nur einfache Dissoziationsreaktionen ablaufen. Dies ist beispielsweise bei CH_4/CO_2 , $\text{NH}_4/\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$ und $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_2$ der Fall. SO_4^{2-} zeigt ebenfalls keine Elektrodenreaktion. Aufgrund dieser kinetischen Hemmung ist die Stromaustauschdichte der entsprechenden Reaktion so gering, dass es durch das gehemmte Redoxpaar bei Vorliegen eines nicht gehemmten Redoxpaares kaum zu einer Änderung des gemessenen Redoxpotentials kommt und das dominierende Redoxpaar einer quantitativen Auswertung zugänglich ist. Metalle, die in den betreffenden pH-Bereichen in verschiedenen Oxidationsstufen als freie gelöste Ionen bzw. schwache Komplexe vorliegen oder Hydroxide bilden, wie Eisen, zeigen diese Hemmung nicht. Dies wurde bspw. von Peiffer bereits vermutet, bislang jedoch noch nicht experimentell bestätigt [Peiffer et al. 1992].

Bezüglich der Wirkung von Komplexen, die aufgrund einer Veränderung der Elektronensysteme eine größere elektrochemische Aktivität besitzen als das freie

Ion, wie für Hydroxo- und Carbonatkomplexe des Eisens für die Reaktion mit Sauerstoff beschrieben [King 1998, Trapp & Millero 2007], kann für die Elektrodenreaktion eine Vergleichbarkeit angenommen werden. Eine die Reaktionsfähigkeit begünstigende Elektronenkonfiguration sollte auch bezüglich der Elektrodenreaktion wirksam sein. Die Effekte auf das Redoxpotential schließen jedoch zusätzlich stabilisierende Effekte auf Fe^{3+} mit ein, weshalb auch diese effektiv die Ausflockung verringernden Effekte mit erfasst werden. Die Konzentrationen der Redoxspezies im Fließgleichgewicht und deren Reaktivität werden durch das Redoxpotential direkt gemessen. Letztlich wird ein Bild der kinetischen Verhältnisse im Fluid erhalten.

Von größerer Bedeutung als die recht gut untersuchte homogene abiotische Reaktion und diesbezüglich weniger, noch bestehender Unsicherheiten für die Anwendung der entwickelten und dargestellten sind insbesondere katalytische und mikrobiologische Aktivität, sowie die Verträglichkeit bzw. Synergien mit in technischen Systemen häufig eingesetzten Inhibitoren.

5.2.4. Detektion der Fe^{2+} -Aktivität mithilfe des Redoxpotentials

Zentrales Ergebnis der Arbeit und Basis für die beabsichtigte Nutzung ist die Verwendbarkeit des gemessenen Redoxpotentials für eine quantitative Auswertung, die bisher praktisch nicht möglich war. Wie in Abschnitt 4.2 dargestellt, führen insbesondere die Berechnung des pKw in Abhängigkeit der Temperatur und Ionenstärke nach Millero [Millero et al. 1987] und die Verwendung eines ausreichend exakten, durch Millero & Liu erst 2002 in Meerwasser ($I = 0,7 \text{ M}$) mithilfe radioaktiver Eisenisotope gemessenen Löslichkeitsprodukts erstmals zu einer Berechenbarkeit des Redoxpotentials des Redoxpaars $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ bei Temperaturvariation [Liu & Millero 2002]. Hierfür wurde das von Millero & Liu bestimmte Löslichkeitsprodukt bezüglich der Einflüsse der Ionenstärke und Temperatur auf den pKw auf $I = 0 \text{ M}$ umgerechnet. Damit war nach Korrektur in Form eines Offsets B des Redoxpotentials (vgl. Gleichung 4.1) eine Berechnung von Fe^{2+} -Aktivitäten und eine Kalibrierung bezüglich Fe^{2+} -Konzentrationen im Labor und in natürlichen Wässern möglich.

Komplexbildner können, wie im Falle von PIPES, die Linearität einer Kalibration bezogen auf Konzentrationen durch die Änderung des Aktivitätskoeffizienten mit sich

änderndem Metall-Liganden-Verhältnis beeinträchtigen. Für kinetische Betrachtungen wie bei der Berechnung der Eisen(III)hydroxid-Bildungsrate ist dies von Vorteil, da die Effekte auf den Aktivitätskoeffizienten durch Ionenstärke und spezifische Ioneninteraktionen durch das gemessene Redoxpotential mit erfasst werden. Eine zusätzliche Korrektur bezüglich dieser Effekte ist daher, bei korrekter Beachtung der Abhängigkeiten des $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Löslichkeitsprodukts und des pK_w von Temperatur und Ionenstärke sowie des Sauerstoffs, nicht notwendig. Wenn Konzentrationen gemessen werden sollen, ist hingegen eine Kalibration in der vorliegenden Matrix zur Korrektur dieser Effekte angeraten.

5.3. Überwachung von Verockerung sowie Korrosion und Belagbildung

Abschließend sollen zwei sich unmittelbar ergebende Anwendungsbereiche (Verockerung und Korrosion in vergleichsweise einfachen Systemen ohne Verwendung von Korrosionsschutzmitteln) skizziert werden, in denen die entwickelte Methode zum Einsatz kommen kann. Nicht mehr näher diskutiert werden muss die Möglichkeit einer Messung von Eisen(II)-Konzentrationen nach Kalibrierung in einer gegebenen Matrix, bspw. in der Getränkeindustrie oder zur Überwachung von Enteisungsanlagen. Durch weiterführende, anwendungsbezogene Untersuchungen und der Entwicklung von Auswertungsmethoden aufbauend auf dem durch die Ergebnisse dieser Arbeit verbesserten Verständnis des gemessenen Redoxpotentials lassen sich komplexere Anwendungsfälle, beispielsweise bezüglich Prozesswässern in der Industrie, erschließen.

5.3.1. Anwendung zur Überwachung von Verockerungstendenzen

Bei der Überwachung der Verockerungstendenz ist die Eisen(III)hydroxid-Bildungsgeschwindigkeit die entscheidende Größe. Viele natürliche Grundwässer enthalten Eisen(II). Die Eisen(III)hydroxid-Bildungsgeschwindigkeit wird durch den pH-Wert, Sauerstoffgehalt, Temperatur, Ionenstärke und aktivierende oder deaktivierende Komplexe bestimmt. Die Messung der Eisen(III)hydroxid-Bildungsgeschwindigkeit auf der Basis des Redoxpotentials, des pH-Werts, der Temperatur und des Sauerstoffgehalts ermöglicht eine gezielte Überwachung und Früherkennung gesteigerter Verockerungstendenzen. Auch eine Diagnose ist möglich. So können hohe oder steigende pH-Werte, Sauerstoffkonzentrationen oder Ionenaktivitäten als Ursache erkannt werden.

Auch die Wahrscheinlichkeit des Auftretens mikrobieller Eisenoxidation kann anhand dieser Daten abgeschätzt werden. Das Auftreten sulfatreduzierender Bakterien kann mit Sicherheit bei deutlich nicht mehr eisenkontrollierten, stark negativen Redoxpotentialen angenommen werden, in einem Übergangsbereich ist eine probabilistische Auswertung möglich. Da die Methode auf Standardkomponenten zur Messwerterfassung und in vielen Fällen bereits installierten Überwachungssystemen aufsetzen kann, ist eine Implementation problemlos möglich. Es sollte jedoch auf gute Qualität sowie eine fachgerechte Auswahl der Sensoren, Installation und Wartung geachtet werden, um aussagekräftige Werte zu erhalten.

Neben der Überwachung im laufenden Betrieb können Wartungszyklen und Brunnenregenerationen besser geplant werden. Durch rechtzeitige, gezielte Regeneration lassen sich ausserplanmäßige Stillstandszeiten sowie die Bildung schwer zu entfernender Beläge vermeiden. So kann der Einsatz chemischer Regenerationsmittel verringert und die Brunnenlebensdauer vergrößert werden.

5.3.2. Anwendung in thermischen Systemen ohne Korrosionsschutz

In thermischen Systemen ohne Korrosionsschutz unter vorwiegender Verwendung von Eisenwerkstoffen kommt es darauf an, die durch eintretenden Sauerstoff ausgelösten Korrosionsprozesse so gering wie möglich zu halten. Sauerstofflimitierte Systeme passivieren sich durch die Erhöhung des pH-Werts und die Ausbildung aus Magnetit entstehender Deckschichten selbst. Auch das aus Magnetit entstehende Maghämät schützt das darunter befindliche Metall ausreichend. So kann kurzfristiges Eindringen von Sauerstoff ohne Schäden für die Anlage toleriert werden.

Eine solche Anlage sollte nur geringe Mengen an Eisen(II)-Ionen ($< 100 \mu\text{gL}^{-1}$) und keine messbaren Sauerstoffkonzentrationen beinhalten, entsprechend geringer Eisen(III)hydroxid-Bildungsraten. Unter diesen Bedingungen laufen nur sehr langsame Korrosionsprozesse unter vorrangiger Bildung von Magnetit ab.

Beständiger Eintrag von Sauerstoff kann jedoch zu einer Bildung von Goethit, Lepidokrokit und Hämatit, $\alpha\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$ und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ führen, welches kaum schützende Deckschichten bildet (und für die wenig korrosionsschützende Wirkung

Überwachung von Verockerung sowie Korrosion und Belagbildung

von hauptsächlich α -FeOOH, γ -FeOOH und α -Fe₂O₃ enthaltendem „Rost“ verantwortlich ist). Dies ist der Fall wenn weniger sauerstofflimitierte Verhältnisse und entsprechend hohe Eisen(III)hydroxid-Bildungsraten vorliegen. Somit kann ein „Umkippen“ der Anlage unter Zerstörung der Magnetit-Deckschichten durch dauerhaftes Eindringen von Sauerstoff detektiert werden, bevor größere Schäden entstehen.

Weiterhin kann die Inbetriebnahme und Einfahrphase überwacht werden und mögliche Probleme frühzeitig erkannt und noch innerhalb der Gewährleistung behoben werden, was große Bedeutung bei der Vermeidung wirtschaftlicher Schäden durch nicht fachgerechte Planung, Errichtung oder Inbetriebnahme für Eigentümer und Betreiber besitzt.

Zudem können bestehende Anlagen diagnostisch untersucht werden. Aus der Kombination der Parameter lassen sich vielfältige typische Zustände, Nachspeisung nicht entsalzten oder zu harten Wassers, „Magnetit“ oder „Goethit“- Bereich sowie mögliche mikrobiologische Prozesse detektieren. Auf den Einsatz teurer und zum Teil kontraproduktiver sowie umweltschädlicher Korrosionsschutzmittel kann somit in vielen Systemen verzichtet werden.

6. Zusammenfassung

Ausgehend von der Zielsetzung, eine Methode bzw. ein Verfahren zur Überwachung der Verockerungstendenz eines Aquiferwärme- und Kältespeichersystems zu entwickeln, wurden die beteiligten Prozesse untersucht. Insbesondere wurde die Kinetik autokatalytischer und biologischer Vorgänge bei der Oxidation des im Wasser gelösten Eisen(II) erarbeitet und der Gesamtprozess aus biotischen und abiotischen Vorgängen in Abhängigkeit vom Eisengehalt des Wassers, pH-Wert, Sauerstoffkonzentration, Temperatur und Ionenstärke modelliert. Hierfür wurde insbesondere die katalytische Aktivität biotisch gebildeten Eisenschlammes im Vergleich zu abiotisch gebildetem Eisenoxid untersucht.

Zur Berechnung der Verockerungsneigung auf der Basis der abgebildeten Vorgänge wurde der einfach zu erfassende und weit verbreitete Parameter des Redoxpotentials, gemessen mit einer Platinelektrode, genutzt. Im Ergebnis hierzu durchgeführter Laborversuche zeigte sich, dass das Redoxpotential in natürlichen Wässern hauptsächlich vom Redoxpaar $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ abhängig ist, während andere Wasserinhaltsstoffe wie Sulfat, Mangan und Ammonium eine gehemmte Elektrodenkinetik aufweisen.

Dabei kann die Fe^{3+} -Aktivität nach Grenthe und Stumm auf der Basis des Löslichkeitsprodukts berechnet werden [Grenthe & Stumm 1992]. Mit Daten von Millero und verschiedenen Coautoren bezüglich des Autoprotolyseprodukts des Wassers in Abhängigkeit von der Temperatur und Ionenstärke sowie zum Eisen(III)hydroxid-Löslichkeitsprodukt in Meerwasser, das mithilfe des von der Ionenstärke abhängigen Autoprotolyseprodukts auf eine Ionenstärke von 0 M umgerechnet wurde, gelang eine nahezu exakte, bis dahin nicht mögliche Repräsentation des Temperaturverlaufs des Redoxpotentials einer Eisen(II)-Lösung. Es zeigte sich zudem eine Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt, die bei Anwesenheit von Eisen in der Lösung einer logarithmischen Abhängigkeit entsprach und einen zu korrigierenden Messfehler aufgrund einer Veränderung der Platinelektrodenoberfläche darstellt [Whitfield 1974].

Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurden die in den untersuchten Aquiferspeicheranlagen gemessenen Redoxpotentiale mithilfe wasseranalytischer

Daten auf Abhängigkeiten untersucht. Es konnte der Einfluss von Sauerstoff, Carbonat, Sulfat, Chlorid und Hydroxidionen sowie gelöster organischer Substanz untersucht und diskutiert werden. Mithilfe eines einfachen linearen Modells konnte das Redoxpotential bis auf eine Genauigkeit von 8 mV erhalten werden, was der Ungenauigkeit von 0,02 pH-Stufen entspricht. Insbesondere wurden Carbonat-Hydroxocarbonat- und Hydroxokomplexe diskutiert, die einen Einfluss auf die Eisenoxidation besitzen. Bestehende Modelle zur Berechnung von Molekülorbitalen zeigen tendenziell zu den veröffentlichten Reaktivitäten verschiedener Spezies passende Ergebnisse und bieten einen Erklärungsansatz für diesbezügliche Prozesse und einen Ansatzpunkt für weitere Forschung.

Es kann als Vorteil einer Messung der Eisen(II)-Ionenaktivität mithilfe des Redoxpotentials gesehen werden, dass die Ionenstärke sowie komplexierende Wasserinhaltsstoffe mit ihrer Wirkung auf die Eisen(II)-Ionen und die Eisen(III)-Hydroxidbildung direkt mit erfasst werden. Dieses Verfahren eignet sich daher gut für die kinetische Berechnung der Eisen(III)-Hydroxid-Bildungsrate, der Bildungsgeschwindigkeit des primären stabilen Oxidationsprodukts der Eisen(II)-Oxidation in wässriger Phase. Jedoch muss für die Berechnung des Autoprotolyseprodukts die Ionenstärke bekannt sein, die sich überschlägig aus der Leitfähigkeit berechnen lässt.

Aus den im Rahmen regelmäßiger Beprobungen in der untersuchten Anlage erhaltenen pH-Werte, Redoxpotentiale, Leitfähigkeiten und Temperaturen wurden die Eisen(III)-Hydroxid-Bildungsraten berechnet und mit Beobachtungen in der Anlage verglichen. Es zeigte sich eine zeitliche Übereinstimmung hoher berechneter Werte mit Zeiten besonders starker Verockerung und dem Auftreten schwefeloxidierender Bakterien.

Für eine quantitative Überprüfung wurde die Eisen(III)-Hydroxidbildung während der Aufenthaltszeit des Wassers in der Kältespeicheranlage zwischen Förderbrunnen und Filter berechnet und mit dem Austrag von Eisen durch die Filter verglichen. Es zeigte sich eine weitgehende Übereinstimmung. Die abgeschiedenen Partikelmengen ließen sich ab einer Partikelfracht von ca. $0,05\text{-}0,1 \text{ mgL}^{-1}$ berechnen,

Zusammenfassung

wobei dies durch Ungenauigkeiten der verwendeten Analytik und der getroffenen Annahmen begrenzt wird.

Anhand dieser Berechnungen ließen sich auch die Einflüsse katalytischer und mikrobieller Prozesse diskutieren, die insbesondere in der intensiv untersuchten Kältespeicheranlage auftraten. In dieser Anlage wurde für den Eintrag von Eisen in die Filter der Anlage kein starker Einfluss dieser Prozesse festgestellt. In der Brunnenverfilterung selbst kann jedoch örtlich ein starker Einfluss bestehen, der technisch durch die verstärkte Brunnenverockerung relevant ist.

Die Berechnungsmethode wurde in weiteren Fällen überprüft und bestätigt. Sie ist geeignet, um Verockerungsprozesse zu überwachen. Dabei können auch mikrobielle Abläufe und katalytische Prozesse in eine automatisierte Auswertung einbezogen werden. Abschließend wurde die Anwendung bezüglich Korrosion in Heiz- und Kühlsystemen und anderen Anlagen diskutiert.

7. Literatur

- Alawi, M.; Lerm, S.; Vetter, A.; Wolfgramm, M.; Seibt, A.; Würdemann, H. (2011): Diversity of sulfate-reducing bacteria in a plant using deep geothermal energy. In: *Grundwasser*, Jg. 16, H. 2, S. 105–112.
- Applin, K. R.; Zhao, N. (1989): The kinetics of iron(II) oxidation and well screen encrustation. In: *Ground Water* 27 (2), S. 168–174.
- Armstrong, W. B. (1978): Redox potential measurements as an indication of biochemical well plugging. In: *Ground Water* 16 (6), S. 446–447.
- Babakhanian, A.; Gholivand, M. B.; Mohammadi, M.; Khodadadian, M.; Shockravi, A.; Abbaszadeh, M.; Ghanbary, A. (2010): Fabrication of a novel iron(III)-PVC membrane sensor based on a new 1,1'-(iminobis(methan-1-yl-1-ylidene))dinaphthalen-2-ol synthetic ionophore for direct and indirect determination of free iron species in some biological and non-biological samples. In: *J. Hazard. Mater.* 177 (1-3), S. 159–166.
- Baes, C. F., JR.; Mesmer, R. E. (1976): *The Hydrolysis of Cations*: Wiley-Interscience.
- Bakker, E.; Pretsch, E. (2005): Potentiometric sensors for trace-level analysis. In: *TrAC, Trends Anal. Chem.* 24 (3), S. 199–207.
- Bakker, E.; Telting-Diaz, M. (2002): Electrochemical Sensors. In: *Anal. Chem.* 74 (12), S. 2781–2800.
- Banwart, S. A. (1999): Reduction of iron(III) minerals by natural organic matter in groundwater. In: *Geochim. Cosmochim. Acta* 63 (19/20), S. 2919–2928.
- Barnes, A.; Sapsford, D. J.; Dey, M.; Williams, K. P. (2009): Heterogeneous Fe(II) oxidation and zeta potential. In: *J. Geochem. Explor.* 100 (2-3), S. 192–198.
- Bates, R. G. (1948): Definitions of pH scales. In: *Chem Rev* 42 (1), S. 1–61.
- Bates, R. G. (1981): The modern meaning of pH. In: *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.* 10 (3), S. 247–78.
- Benson, B. B.; Krause, D. Jr. (1984): The concentration and isotopic fractionation of oxygen dissolved in freshwater and seawater in equilibrium with the atmosphere. In: *Limnol. Oceanogr.* 29 (3), S. 620–32.
- Benz, M.; Brune, A.; Schink, B. (1998): Anaerobic and aerobic oxidation of ferrous iron at neutral pH by chemoheterotrophic nitrate-reducing bacteria. In: *Archives of Microbiology* 169 (2), S. 159–165.
- Berner, R. A. (1963): Electrode studies of hydrogen sulfide in marine sediments. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 27, S. 563–575.
- Bertanza, G. (1997): Simultaneous nitrification-denitrification process in extended aeration plants: pilot and real scale experiences. In: *Water Science and Technology* 35 (6, Small Wastewater Treatment Plants III), S. 53–61.
- Beyn, F. (2008): Analytik von Feststoffproben mittels ICP-OES und ICP-MS – Filterrückstände aus einer geothermischen Anlage. Bachelor Thesis, Leuphana Universität Lüneburg.

Literatur

- Boettcher, J.; Strebel, O. (1985): Oxidation-reduction potential and Eh/pH diagrams of chemical reactions in reducing groundwaters (as exemplified by Fuhrberg Field). In: *Geologisches Jahrbuch, Reihe C: Hydrogeologie, Ingenieurgeologie* 40, S. 3–34.
- Bohn, H. L. (1971): Redox potentials. In: *Soil Science* 112 (1), S. 39–45.
- Borman, C. J.; Sullivan, B. P.; Eggleston, C. M.; Colberg, P. J. S. (2010): Is iron redox cycling in a high altitude watershed photochemically or thermally driven? In: *Chem. Geol.* 269 (1-2), S. 33–39.
- Boulegue, J.; Michard, G. (1979): Sulfur speciations and redox processes in reducing environments. In: *ACS Symposium Series* 93 (Chem. Model. Aqueous Syst.: Speciation, Sorption, Solubility, Kinet.), S. 25–50.
- Box, J. D. (1984): Observations on the use of iron(II) complexing agents to fractionate the total filterable iron in natural water samples. In: *Water Research* 18 (4), S. 397–402.
- Bruno, J.; Duro, L. (2000): Reply to W. Hummel's comment on and correction to "On the influence of carbonate in mineral dissolution: 1. The thermodynamics and kinetics of hematite dissolution in bicarbonate solutions at T = 25°C" by J. Bruno, W. Stumm, P. Wersin, and F. Brandberg. In: *Geochim. Cosmochim. Acta* 64 (12), S. 2173–2176.
- Bruno, J. (1990): The influence of dissolved carbon dioxide on trace metal speciation in seawater. In: *Mar. Chem.* 30 (1-3), S. 231–40.
- Bruno, J.; Stumm, W.; Wersin, P.; Brandberg, F. (1992a): On the influence of carbonate in mineral dissolution: I. The thermodynamics and kinetics of hematite dissolution in bicarbonate solutions at T = 25°C. In: *Geochim. Cosmochim. Acta* 56 (3), S. 1139–47.
- Bruno, J.; Wersin, P.; Stumm, W. (1992b): On the influence of carbonate in mineral dissolution: II. The solubility of FeCO₃ (s) at 25°C and 1 atm total pressure. In: *Geochim. Cosmochim. Acta* 56 (3), S. 1149–55.
- Buamah, R.; Petrusevski, B.; Schippers, J. C. (2009): Oxidation of adsorbed ferrous iron: kinetics and influence of process conditions. In: *Water Sci. Technol.* 60 (9), S. 2353–2363.
- Burguera, J. L.; Burguera, M.; Rondon, C. E. (1998): Automatic determination of iron in geothermal fluids containing high dissolved sulfur-compounds using flow injection electrothermal atomic absorption spectrometry with an online microwave radiation precipitation-dissolution system. In: *Anal. Chim. Acta* 366 (1-3), S. 295–303.
- Burns, J. M.; Craig, P. S.; Shaw, T. J.; Ferry, J. L. (2010): Multivariate Examination of Fe(II)/Fe(III) Cycling and Consequent Hydroxyl Radical Generation. In: *Environ. Sci. Technol.* 44 (19), S. 7226–7231.
- Burns, J. M.; Craig, P. S.; Shaw, T. J.; Ferry, J. L. (2011): Short-Term Fe Cycling during Fe(II) Oxidation: Exploring Joint Oxidation and Precipitation with a Combinatorial System. In: *Environ. Sci. Technol.* 45 (7), S. 2663–2669.
- Byrne, R. H.; Kester, D. R. (1976a): Solubility of hydrous ferric oxide and iron speciation in sea water. In: *Mar. Chem.* 4 (3), S. 255–74.
- Byrne, R. H.; Kester, D. R. (1976b): A potentiometric study of ferric ion complexes in synthetic media and sea water. In: *Mar. Chem.* 4 (3), S. 275–87.

- Cabrera, G.; Gomez, J. M.; Cantero, D. (2005): Kinetic study of ferrous sulfate oxidation of *Acidithiobacillus ferrooxidans* in the presence of heavy metal ions. In: *Enzyme Microb. Technol.* 36 (2-3), S. 301–306.
- Cheng, H.-B.; Kumar, M.; Lin, J.-G. (2007): Development of linear irreversible thermodynamic model for oxidation reduction potential in environmental microbial system. In: *Biophys. J.* 93 (3), S. 787–794.
- Cheng, H.-B.; Kumar, M.; Lin, J.-G. (2012): Interpretation of redox potential variation during biological denitrification using linear non-equilibrium thermodynamic model. In: *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 67, S. 28–39.
- Clark, W. M. (1960): *Oxidation-Reduction Potentials of Organic Systems*: Williams & Wilkins Co.
- Cline, J. D. (1969): Spectrophotometric determination of hydrogen sulfide in natural waters. In: *Limnology and Oceanography* 14 (3), S. 454–458.
- Coby, A. J.; Picardal, F.; Shelobolina, E.; Xu, H.; Roden, E. E. (2011): Repeated anaerobic microbial redox cycling of iron. In: *Appl. Environ. Microbiol.* 77 (17), S. 6036–6042.
- Craig, P. S.; Shaw, T. J.; Miller, P. L.; Pellechia, P. J.; Ferry, J. L. (2009): Use of Multiparametric Techniques To Quantify the Effects of Naturally Occurring Ligands on the Kinetics of Fe(II) Oxidation. In: *Environ. Sci. Technol.* 43 (2), S. 337–342.
- Criaud, A.; Fouillac, C.; Marty, B. (1989): Low-enthalpy geothermal fluids from the Paris basin. 2 - Oxidation-reduction state and consequences for the prediction of corrosion and sulfide scaling. In: *Geothermics* 18 (5-6), S. 711–27.
- Czekalla, C. (1988): In-Situ-Analyse der physiologischen und filtrationstechnischen Leistung von Eisen- und Manganbakterien in Schnellfilteranlagen der Trinkwasseraufbereitung. Dissertation, TU Braunschweig.
- Czekalla, C.; Mevius, W.; Hanert, H. (1985): Quantitative removal of iron and manganese by microorganisms in rapid sand filters (in situ investigations). In: *Water Supply* 3 (1, Contam. Groundwater Groundwater Treat), S. 111–23.
- Czekalla, C. (1997): Biological iron and manganese removal. Engineering and operational aspects. In: *BBR, Wasser und Rohrbau* 48 (4), S. 22–27.
- Czekalla, C. (2008): Microbiological principles of iron removal and manganese removal. A process overview. In: *Energie Wasser Praxis* 59 (4), S. 56–58.
- Davison, W.; Seed, G. (1983): The kinetics of the oxidation of ferrous iron in synthetic and natural waters. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47 (1), S. 67–79.
- De Marco, R.; Pejčić, B. (2000): Electrochemical impedance spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy study of the response mechanism of the chalcogenide glass membrane iron(III) ion-selective electrode in saline media. In: *Analytical chemistry* 72 (4), S. 669–679.
- De Robertis, A.; De Stefano, C.; Foti, C.; Signorino, G. (1997): Thermodynamic parameters for the formation of dimeric hydrolytic species of copper(II) in aqueous NaClO₄ solution at different ionic strengths. In: *Talanta* 44 (10), S. 1839–1846.
- Degueldre, C.; Rocchiccioli, F.; Laube, A. (1999): Accelerated measurement of groundwater redox potentials: method and application. In: *Anal. Chim. Acta* 396 (1), S. 23–31.

Literatur

- Demir, G.; Tufekci, N. (2002): Investigation of the catalytic reaction kinetics of Fe(III) on Fe(II) oxidation at various pH values. In: *Fresenius Environ. Bull.* 11 (10b), S. 868–873.
- Dempsey, B. A.; Park, B. (2004): Fe(II) oxidation on ferric oxide at neutral pH. In: *Prepr. Ext. Abstr. ACS Natl. Meet., Am. Chem. Soc., Div. Environ. Chem.* 44 (2), S. 841–845.
- Dillon, P.; Pavelic, P.; Massmann, G.; Barry, K.; Correll, R. (2001): Enhancement of the membrane filtration index (MFI) method for determining the clogging potential of turbid urban stormwater and reclaimed water used for aquifer storage and recovery. In: *Desalination* 140 (2), S. 153–165.
- DIN 19266 (Jan. 2001): pH-Messung - Referenzpufferlösungen zur Kalibrierung von pH-Meßeinrichtungen. Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.
- DIN 38404-6 (Mai 1984). Messung des Redoxpotentials (DEV C6). Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.
- DIN 38405-29 (Nov. 1994): Photometrische Bestimmung von Nitrat mit Sulfosalizylsäure (DEV D29). Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.
- DIN 38406-1 (Mai 1983): Photometrische Bestimmung von Eisen nach Farbstoffreaktion (DEV E1). Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.
- DIN 38406-5 (Okt. 1983): Bestimmung des Ammonium-Stickstoffs (DEV E5). Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.
- DIN DEV D8: Die Berechnung des gelösten Kohlendioxids (der freien Kohlensäure), des Carbonat- und Hydrogencarbonat-Ions (DEV D8). Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.
- DIN DEV: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm-Untersuchung– Physikalische, chemische, biologische und bakteriologische Verfahren. 1. Auflage, Juli 1981, 6820 Seiten, 10 Bände, Loseblattwerk in Ordner – Handbuch/Nachschlagewerk – ISBN-10: 3-527-19010-4, ISBN-13: 978-3-527-19010-2, Wiley-VCH, Weinheim.
- DIN EN 1484 (August 1997): 1997-08. Anleitungen zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) (DEV H3). Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.
- DIN EN 26777 (April 1993): 1993-04. Bestimmung von Nitrit spektrometrisches Verfahren (DEV D10). Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.
- DIN EN 27888 (Nov. 1993). Messung der Leitfähigkeit (DEV C8). Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.
- DIN EN ISO 10304-2 (Nov. 1996): Bestimmung der gelösten Anionen mittels Ionenchromatographie – Bestimmung von Bromid, Chlorid, Nitrat, Nitrit, Orthophosphat und Sulfat in Abwasser (DEV D20). Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.

- DIN EN ISO 11885 (Sept. 2009): Bestimmung von 33 Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie (ICP-OES) (DEV E22). Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.
- DIN EN ISO 6878 (Sept. 2004): Bestimmung von Phosphor - photometrisches. Verfahren mittels Ammoniummolybdat (DEV D11). Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.
- Dinh, H. T.; Kuever, J.; Mussmann, M.; Hassel, A. W.; Stratmann, M.; Widdel, F. (2004): Iron corrosion by novel anaerobic microorganisms. In: *Nature (London, U. K.)* 427 (6977), S. 829–832.
- Dworkin, M. (Ed.) (2005): *The Prokaryotes: A Handbook on the Biology of Bacteria; Volume 1, Symbiotic Associations, Biotechnology, Applied Microbiology*: Springer.
- Ebens, J. (Hg.) (1994): Complex system for control of a wastewater treatment plant. *Zanieczyszczenie Odnowa Zatoki Gdansk. Mater. Semin.: Uniw. Gdanski.*
- Ebert, M.; Hümmer, O.; Mayer, M.; Schlicker, O.; Dahmke, A. (2000): Degradation of Organic Groundwater Contaminants: Redox Processes and E_H -Values. In: Schüring, J., Schulz, H.D., Fischer, W.R., Böttcher, J., Duijnsveld, W.H.M. (2000): *Redox: Fundamentals, Processes and Applications*. Springer.
- Eckert, W. (1987): Electrochemical identification of microbially mediated hydrogen sulfide oxidation. In: *Biogeochemistry* 4 (1), S. 15–26.
- Eggerichs, T. (2008): Nährstoffanalytik und mikrobielle Eisenoxidation in nährstoffarmen, reduzierten Grundwässern. Diplomarbeit, Leuphana Universität Lüneburg.
- Eggerichs, T.; Opel, O.; Otte, T.; Ruck, W. (2011a): Biotische Eisenoxidation - Einfluss von Phosphat auf das Wachstum von *Gallionella ferruginea*. GDCh Wasser 2011, Norderney, ISBN 978-936028-66-9, Berlin, Germany.
- Eggerichs, T.; Opel, O.; Otte, T.; Ruck, W. (2011b): Balance between Biotic and Abiotic Ferrous Iron Oxidation - Influence of pH, Oxygen and Ferric Hydroxide Deposits. ISEB 2011, Istanbul, Turkey.
- Eggerichs, T.; Jerofke, S.; Otte, T.; Opel, O.; Ruck, W. (2012a): Iron Oxidizing Bacteria - Influence of Calcium and Magnesium on Growth Rates. 22nd V.M. Goldschmidt Conference, Montreal, Canada.
- Eggerichs, T.; Jerofke, S.; Otte, T.; Opel, O.; Ruck, W. (2012b): The Role of Calcium and Magnesium in Iron Cycling. 42nd Annual Meeting of the Ecological Society of Germany, Austria and Switzerland, Lüneburg, Germany.
- Eler, N. (2008): Untersuchungen zur Kinetik und Bestimmung der Abhängigkeiten mikrobiologisch katalysierter Eisenoxidation in sauerstoffarmen und nährstoffarmen Wässern. Diplomarbeit, Leuphana Universität Lüneburg.
- Escalante-Minakata, P.; Ibarra-Junquera, V.; Rosu, H. C.; Leon-Rodriguez, A.; Gonzalez-Garcia, R. (2009): Online monitoring of Mezcal fermentation based on redox potential measurements. In: *Bioprocess and Biosystems Engineering* 32 (1), S. 47–52.
- Fallab, S. (1962): Kinetics and mechanism of reactions with molecular oxygen. In: *Chimia* 16, S. 189–96.

Literatur

- Fang, H.; Young, D.; Nešić, S. (2008): Corrosion of mild steel in the presence of elemental sulfur. Corrosion 2008, NACE international.
- Flemming, H.-C. (2002): Biofouling in water systems - cases, causes and countermeasures. In: *Applied Microbiology and Biotechnology* 59 (6), S. 629–640.
- Flemming, H.-C.; Neu, T. R.; Wozniak, D. J. (2007): The EPS matrix: the "house of biofilm cells". In: *Journal of Bacteriology* 189 (22), S. 7945–7947.
- Fujii, M.; Ito, H.; Rose, A. L.; Waite, T. D.; Omura, T. (2008): Superoxide-mediated Fe(II) formation from organically complexed Fe(III) in coastal waters. In: *Geochim. Cosmochim. Acta* 72 (24), S. 6079–6089.
- Fujii, M.; Rose, A. L.; Waite, T. D.; Omura, T. (2007): Kinetics of formation and dissociation of organically complexed iron in coastal waters: relationship between characteristics of organic ligand and rate constant. In: *Mizu Kankyo Gakkaishi* 30 (5), S. 267–275.
- Galster, H. (1991): pH Measurement: Fundamentals, Methods, Applications, Instrumentation: VCH.
- Garg, S.; Rose, A. L.; Waite, T. D. (2006): Superoxide mediated reduction of ferric-organic complexes at circumneutral pH. In: Abstracts of Papers, 232nd ACS National Meeting, San Francisco, CA, United States, Sept. 10-14, 2006: American Chemical Society, S. GEOC-012.
- Garg, S.; Rose, A. L.; Godrant, A.; Waite, T. D. (2007a): Measurement and implications of extracellular generation of superoxide by marine phytoplankton. In: Abstracts of Papers, 233rd ACS National Meeting, Chicago, IL, United States, March 25-29, 2007: American Chemical Society, S. GEOC-049.
- Garg, S.; Rose, A. L.; Waite, T. D. (2007b): Reactive oxygen species generation on photolysis of natural organic matter. In: Abstracts of Papers, 233rd ACS National Meeting, Chicago, IL, United States, March 25-29, 2007: American Chemical Society, S. GEOC-036.
- Garg, S.; Rose, A. L.; Waite, T. D. (2007c): Superoxide mediated reduction of organically complexed iron(III): comparison of non-dissociative and dissociative reduction pathways. In: *Environ. Sci. Technol.* 41 (9), S. 3205–3212.
- Gault, A. G.; Langley, S.; Ibrahim, A.; Renaud, R.; Takahashi, Y.; Boothman, C. (2012): Seasonal Changes In Mineralogy, Geochemistry and Microbial Community of Bacteriogenic Iron Oxides (BIOS) Deposited in a Circumneutral Wetland. In: *Geomicrobiol. J.* 29 (2), S. 161–172.
- Geroni, J. N.; Sapsford, D. J. (2011): Kinetics of iron (II) oxidation determined in the field. In: *Appl. Geochem.* 26 (8), S. 1452–1457.
- Gilboa-Garber, N. (1971): Direct spectrophotometric determination of inorganic sulfide in biological materials and in other complex mixtures. In: *Analytical Biochemistry* 43 (1), S. 129–133.
- Gillespie, L. J. (1920): Reduction potentials of bacterial cultures and of water-logged soils. In: *Soil Science* 9, S. 199–216.
- Gohlke, W.; Ungethuen, H. (1975): Measurement of the redox potential in ground water. In: *Zeitschrift fuer Angewandte Geologie* 21 (4), S. 180–184.

- Gonzalez, A. G.; Santana-Casiano, J. M.; Perez, N.; Gonzalez-Davila, M. (2010): Oxidation of Fe(II) in Natural Waters at High Nutrient Concentrations. In: *Environ. Sci. Technol.* 44 (21), S. 8095–8101.
- Gonzalez-Davila, M.; Santana-Casiano, J. M.; Millero, F. J. (2004): Oxidation of iron (II) nanomolar with H₂O₂ in seawater. In: *Geochim. Cosmochim. Acta* 69 (1), S. 83–93.
- Gonzalez-Davila, M.; Santana-Casiano, J. M.; Millero, F. J. (2006): Competition Between O₂ and H₂O₂ in the Oxidation of Fe(II) in Natural Waters. In: *J. Solution Chem.* 35 (1), S. 95–111.
- Good, N. E.; Izawa, S. (1972): Hydrogen ion buffers. In: *Methods Enzymol.* 24 (Pt. B), S. 53–68.
- Grabchev, I.; Chovelon, J.-M.; Bojinov, V. (2004): New green fluorescent polyvinylcarbazole copolymer with 1,8-naphthalimide side chains as chemosensor for iron cations. In: *Polymers for Advanced Technologies* 15 (7), S. 382–386.
- Grenthe, I.; Stumm, W.; Laaksuharju, M.; Nilsson, A. C.; Wikberg, P. (1992): Redox potentials and redox reactions in deep groundwater systems. In: *Chemical Geology* 98 (1-2), S. 131–150.
- Grohmann, A.N.; Jekel, M.; Grohmann, A.; Szewzyk, R.; Szewzyk, U. (2011): Wasser – Chemie, Mikrobiologie und nachhaltige Nutzung. De Gruyter Berlin.
- Grundl, T.; Delwiche, J. (1993): Kinetics of ferric oxyhydroxide precipitation. In: *Journal of Contaminant Hydrology* 14 (1), S. 71–87.
- Guggenheim, E. A. (1935): Specific thermodynamic properties of aqueous solutions of strong electrolytes. In: *Philos. Mag. (1798-1977)* 19, S. 588–643.
- Guggenheim, E. A.; Turgeon, J. C. (1955): Specific interaction of ions. In: *Trans. Faraday Soc.* 51, S. 747–61.
- Haag, J.; Trobitz, M.; Widera, M.; Kilian, R.; Stellwag, B. (Hg.) (1997): Corrosion and redox potential measurements in German pressurized and boiling water reactors. *Environ. Degrad. Mater. Nucl. Power Syst.--Water React., Proc. Int. Symp., 8th: American Nuclear Society* (2).
- Haber, F.; Weiss, J. (1934): The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. In: *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 147, S. 332–51.
- Haesselbarth, U. (1963): Calcium and carbon dioxide equilibrium in natural waters with consideration of the effect of natural and added electrolytes. In: *GWF, Gas- Wasserfach* 104, S. 89-93,157-60.
- Hamilton, W. A. (1985): Sulfate-reducing bacteria and anaerobic corrosion. In: *Annual Review of Microbiology* 39, S. 195–217.
- Hammer, U.; Lienig, D.; Kaeding, J. (1978): Zur Problematik des Kalk-Kohlensäuregleichgewichtes. In: *Acta hydrochim. hydrobiol.* 6 (5), S. 463–470.
- Hanert, H. (1971): Beginning and course of iron(III) hydroxide deposition on Gallionella bands. In: *Zeitschrift fuer Allgemeine Mikrobiologie* 11 (8), S. 679–682.
- Harned, H. S.; Owen, B. B. (1958): *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*. 3rd ed. Am. Chem. Soc. Monograph No. 137: Reinhold Pub. Corp.

Literatur

- Hartung, L. (2010): Redox-Cycling und Abhängigkeiten des Eisen-Schwefelsystems im thermischen Aquiferspeicher im Energiesystem des Reichtags in Berlin. Bachelor Thesis, Leuphana Universität Lüneburg.
- Hasselbalch, K. A. (1916): Die Berechnung der Wasserstoffzahl des Blutes auf der freien und gebundenen Kohlensäure desselben, und die Sauerstoffbindung des Blutes als Funktion der Wasserstoffzahl. *Biochem. Z.*, 78, 112–144
- Hecker, C. C.; Vera, M. Q.; Beas, E. B. (2003): Development of an on-line Eh-pH electrochemical sensor for copper flotation plants. In: *Proceedings - Electrochemical Society 2003-18 (Electrochemistry in Mineral and Metal Processing VI)*, S. 84–95.
- Hem, J. D. (1977): Reactions of metal ions at surfaces of hydrous iron oxide. In: *Geochim. Cosmochim. Acta* 41 (4), S. 527–38.
- Holluta, J.; Koelle, W. (1964): Oxidation of ferrous ion by air oxygen. In: *GWF, das Gas- und Wasserfach* 105 (18), S. 471–474.
- Holm, T. R.; Curtiss, C. D. (1989): A comparison of oxidation-reduction potentials calculated from the arsenic(V)/arsenic(III) and iron(III)/iron(II) couples with measured platinum-electrode potentials in groundwater. In: *J. Contam. Hydrol.* 5 (1), S. 67–81.
- Honegger, J. L.; Czernichowski-Lauriol, I.; Criaud, A.; Menjoz, A.; Sainson, S.; Guezennec, J. (1989): Detailed study of sulfide scaling at La Courneuve Nord, a geothermal exploitation of the Paris basin, France. In: *Geothermics*, Jg. 18, H. 1-2, S. 137–144.
- Hong, Y.-N.; Chen, S.-J.; Leung, C. W.-T.; Lam, J. W.-Y.; Liu, J.-Z.; Tseng, N.-W. (2011): Fluorogenic Zn(II) and Chromogenic Fe(II) Sensors Based on Terpyridine-Substituted Tetraphenylethenes with Aggregation-Induced Emission Characteristics. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 3 (9), S. 3411–3418.
- Houben, G. J. (2004): Modeling the buildup of iron oxide encrustations in wells. In: *Ground Water* 42 (1), S. 78–82.
- Huber, J. (2004): About the nature of γ -Fe₂O₃. Dissertation. Justus-Liebig-Universität Gießen.
- Hummel, W. (2000): Comment on "On the influence of carbonate in mineral dissolution: 1. The thermodynamics and kinetics of hematite dissolution in bicarbonate solutions at T = 25°C" by J. Bruno, W. Stumm, P. Wersin, and F. Brandberg. In: *Geochim. Cosmochim. Acta* 64 (12), S. 2167–2171.
- Ioka, S.; Sakai, T.; Igarashi, T.; Ishijima, Y. (2011): Long-term continuous in situ potentiometrically measured redox potential in anoxic groundwater with high methane and iron contents. In: *Environ. Earth Sci.* 64 (1), S. 143–149.
- Iwakura, C.; Miyazaki, S.; Yoneyama, H. (1988): Effects of solution pH on the voltammetric behavior of ferrous/ferric ions at zeolite-modified electrodes. In: *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 246 (1), S. 63–72.
- Jackson, A.; Gaffney, J. W.; Boulton, S. (2012): Subsurface Interactions of Fe(II) with Humic Acid or Landfill Leachate Do Not Control Subsequent Iron(III) (Hydr)oxide Production at the Surface. In: *Environ. Sci. Technol.* 46 (14), S. 7543–7550.
- James, R. E.; Ferris, F. G. (2004): Evidence for microbial-mediated iron oxidation at a neutrophilic groundwater spring. In: *Chem. Geol.* 212 (3-4), S. 301–311.

- Jones, R. H. (1966): Oxidation-reduction potential measurement. In: *ISA Journal* 13 (11), S. 40–44.
- Just, G. (1908): Kinetic Investigation of the Autoxidation of Ferrous Bicarbonate in Aqueous Solution. In: *Z. physik. Chem.* 63, S. 385–420.
- Kamei, G.; Ohmoto, H. (2000): The kinetics of reactions between pyrite and O₂-bearing water revealed from in situ monitoring of DO, Eh and pH in a closed system. In: *Geochim. Cosmochim. Acta* 64 (15), S. 2585–2601.
- Kasama, T.; Murakami, T. (2001): The effect of microorganisms on Fe precipitation rates at neutral pH. In: *Chem. Geol.* 180 (1-4), S. 117–128.
- Kaspar, M. (2000): Chemische Sensorik mit neuen Beschichtungen für die Flüssigphase. Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen.
- Katsoyiannis, I. A.; Zouboulis, A. I. (2004): Biological treatment of Mn(II) and Fe(II) containing groundwater: kinetic considerations and product characterization. In: *Water Res.* 38 (7), S. 1922–1932.
- Kavanaugh, M. C.; Trussell, R. R. (1980): Design of aeration towers to strip volatile contaminants from drinking water. In: *Journal - American Water Works Association* 72 (12), S. 684–692.
- Khubutiya, M. S.; Goldin, M. M.; Romasenko, M. V.; Volkov, A. G.; Hall, P. J.; Evseev, A. K. et al. (2010): Redox potentials of blood serum in patients with acute cerebral pathology. In: *ECS Transactions* 25 (19, Surface Treatment for Biomedical Applications 2), S. 63–71.
- King, D. W.; Lounsbury, H. A.; Millero, F. J. (1995): Rates and Mechanism of Fe(II) Oxidation at Nanomolar Total Iron Concentrations. In: *Environ. Sci. Technol.* 29 (3), S. 818–24.
- King, D. W. (1998): Role of Carbonate Speciation on the Oxidation Rate of Fe(II) in Aquatic Systems. In: *Environ. Sci. Technol.* 32 (19), S. 2997–3003.
- Koelling, M. (1986): Comparison of different methods for determining the redox potential of natural waters. In: *Meyniana* 38, S. 1–19.
- Koenig, C. E.; Grabner, E. W. (1995): Reinvestigation of a ferric ion-selective electrode based on the chalcogenide glass Fe_xSe₆₀Ge₂₈Sb₁₂(x = 1-10). In: *Electroanalysis* 7 (11), S. 1090–1094.
- Kölle, W. (1998): Stoffwechsel von Eisen und Mangan im wässrigen Milieu. Kolloquium Wasserforschung 10.06.98 im IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasserforschung, Mülheim an der Ruhr.
- Kölle, W. (2011): Wasseranalysen - richtig beurteilt: Grundlagen, Parameter, Wassertypen, Inhaltsstoffe, Dritte Auflage. Wiley-VCH.
- Kölle, W.; Rosch, H. (1980): Untersuchungen an Rohrnetz-Inkrustierungen unter mineralogischen Gesichtspunkten. *Vom Wasser*, 55, pp. 159–178
- Kölle, W.; Strebel, O.; Böttcher, J. (1985): Formation of sulfate by microbial denitrification in a reducing aquifer. In: *Water Supply* 3 (1, Contam. Groundwater Groundwater Treat), S. 35–40.

Literatur

- Kuznetsova, N. I.; Likholobov, V. A.; Gurrath, M.; Boehm, H. P. (1995): Promotion effect of carbon on the oxidation of ferrous ions by oxygen in the presence of sodium nitrite. In: *Appl. Catal., A* 128 (1), S. 41–52.
- Langelier, W. F. (1936): The analytical control of anticorrosion water treatment. In: *J. - Am. Water Works Assoc.* 28, S. 1500–21.
- Larroque, F.; Franceschi, M. (2011): Impact of chemical clogging on de-watering well productivity: numerical assessment. In: *Environ. Earth Sci.* 64 (1), S. 119–131.
- Lee, W.; Lewandowski, Z.; Nielsen, P. H.; Hamilton, W. A. (1995): Role of sulfate-reducing bacteria in corrosion of mild steel: A review. In: *Biofouling* 8 (3), S. 165–94.
- Lerm, S.; Alawi, M.; Miethling-Graff, R.; Wolfgramm, M.; Rauppach, K.; Seibt, A.; Würdemann, H. (2011): Influence of microbial processes on the operation of a cold store in a shallow aquifer: impact on well injectivity and filter lifetime. In: *Grundwasser* 16 (2), S. 93–104.
- Liang, L.; McNabb, J. Andrew; P., John M.; Gu, B.; McCarthy, J. F. (1993a): Kinetics of iron(II) oxygenation at low partial pressure of oxygen in the presence of natural organic matter. In: *Environ. Sci. Technol.* 27 (9), S. 1864–70.
- Liang, L.; McCarthy, J. F.; Jolley, L. W.; McNabb, J. A.; Mehlhorn, T. L. (1993b): Iron dynamics: Transformation of iron(II)/iron(III) during injection of natural organic matter in a sandy aquifer. In: *Geochim. Cosmochim. Acta* 57 (9), S. 1987–99.
- Lindberg, R. D.; Runnells, D. D. (1984): Groundwater redox reactions: an analysis of equilibrium state applied to Eh measurements and geochemical modeling. In: *Science (Washington, DC, United States)* 225 (4665), S. 925–927.
- Liu, X.; Millero, F. J. (2002): The solubility of iron in seawater. In: *Marine Chemistry* 77 (1), S. 43–54.
- Lohani, C. R.; Kim, J.-M.; Lee, K.-H. (2009): Facile synthesis of anthracene-appended amino acids as highly selective and sensitive fluorescent Fe³⁺ ion sensors. In: *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 19 (21), S. 6069–6073.
- Lopes da Conceicao, A. C.; Tena, M. T.; Correia dos Santos, M. M.; Simoes, G. M. L.; Luque, de Castro M. D. (1997): Flow injection-assisted optical sensor for determination of iron(II) and iron(III) in natural water. In: *Anal. Chim. Acta* 343 (3), S. 191–197.
- Luther, G. W., III. (1987): Pyrite oxidation and reduction: Molecular orbital theory considerations. In: *Geochim. Cosmochim. Acta* 51 (12), S. 3193–9.
- Maier, D.; Grohmann, A. (1977): Determination of the ionic strength of natural water from its electric conductivity. In: *Zeitschrift fuer Wasser- und Abwasser-Forschung* 10 (1), S. 9–12.
- Mansfeldt, T. (1993): Redox potential measurements with permanently placed platinum electrodes under reducing conditions. In: *Zeitschrift fuer Pflanzenernaehrung und Bodenkunde* 156 (4), S. 287–292.
- Mansfeldt, T. (2003): In situ long-term redox potential measurements in a dyked marsh soil. In: *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 166 (2), S. 210–219.
- Mansfeldt, T. (2004): Redox potential of bulk soil and soil solution concentration of nitrate, manganese, iron, and sulfate in two gleysols. In: *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 167 (1), S. 7–16.

- Marty, B.; Criaud, A.; Fouillac, C. (1988): Low-enthalpy geothermal fluids from the Paris Sedimentary Basin. 1. Characteristics and origin of gases. In: *Geothermics*, Jg. 17, H. 4, S. 619–633.
- Matia, L.; Rauret, G.; Rubio, R. (1991): Redox potential measurement in natural waters. In: *Fresenius. J. Anal. Chem.* 339 (7), S. 455–62.
- Mazumder, D. (2006): Scope of iron removal from groundwater by biological method. In: *J. Inst. Public Health Eng., India* (3), S. 12–17.
- McBain, J. W. (1901): Oxidation of Ferrous solutions by free oxygen. In: *J. Phys. Chem.* 5 (9), S. 623–38.
- Mettler, S.; Wolthers, M.; Charlet, L.; von Gunten, Urs (2009): Sorption and catalytic oxidation of Fe(II) at the surface of calcite. In: *Geochim. Cosmochim. Acta* 73 (7), S. 1826–1840.
- Mezhevich, N. E.; Kalmykova, E. V.; Khlestunova, N. I. (2003): Application of redox potential in quality control of waters of the thermal electric power plant. In: *Energoberezhenie i Vodopodgotovka* (4), S. 28–30.
- Millero, F. J. (1985): The effect of ionic interactions on the oxidation of metals in natural waters. In: *Geochim. Cosmochim. Acta* 49 (2), S. 547–53.
- Millero, F. J. (1986): The pH of estuarine waters. In: *Limnol. Oceanogr.* 31 (4), S. 839–47.
- Millero, F. J.; Sotolongo, S.; Izaguirre, M. (1987): The oxidation kinetics of iron(II) in seawater. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51 (4), S. 793–801.
- Millero, F. J. (1989): Effect of ionic interactions on the oxidation of iron(II) and copper(I) in natural waters. In: *Mar. Chem.* 28 (1-3), S. 1–18.
- Millero, F. J.; Izaguirre, M. (1989): Effect of ionic strength and ionic interactions on the oxidation of iron(II). In: *J. Solution Chem.* 18 (6), S. 585–99.
- Millero, F. J. (1990): Effect of ionic interactions on the oxidation rates of metals in natural waters. In: *ACS Symp. Ser.* 416 (Chem. Model. Aqueous Syst. 2), S. 447–60.
- Millero, F. J.; Hawke, D. J. (1992): Ionic interactions of divalent metals in natural waters. In: *Mar. Chem.* 40 (1-2), S. 19–48.
- Millero, F. J.; Yao, W.; Aicher, J. (1995): The speciation of Fe(II) and Fe(III) in natural waters. In: *Mar. Chem.* 50 (1-4), S. 21–39.
- Millero, F. J.; Huang, F.; Laferriere, A. L. (2002): The solubility of oxygen in the major sea salts and their mixtures at 25°C. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66 (13), S. 2349–2359.
- Moore, W. J.; Hummel, D. O. (1986): *Physikalische Chemie*. De Gruyter.
- Morgan, B.; Lahav, O. (2007): The effect of pH on the kinetics of spontaneous Fe(II) oxidation by O₂ in aqueous solution - basic principles and a simple heuristic description. In: *Chemosphere* 68 (11), S. 2080–2084.
- Moses, C. O.; Nordstrom, D. K.; Herman, J. S.; Mills, A. L. (1987): Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51 (6), S. 1561–1571.

Literatur

- Natarajan, K. A.; Iwasaki, I. (1974): Significance of mixed potentials in Eh measurements with platinum electrodes. In: *Trans. Soc. Mining Eng. AIME* 255 (1), S. 82–6.
- Neubauer, S. C.; Emerson, D.; Megonigal, J. P. (2002): Life at the energetic edge: Kinetics of circumneutral iron oxidation by lithotrophic iron-oxidizing bacteria isolated from the wetland-plant rhizosphere. In: *Applied and Environmental Microbiology* 68 (8), S. 3988–3995.
- Noire, M. H.; Dureault, B. (1995): A ferrous ion optical sensor based on fluorescence quenching. In: *Sens. Actuators, B* 29 (1-3), S. 386–91.
- Nordstrom, D. K.; Jenne, E. A.; Ball, J. W. (1979): Redox equilibria of iron in acid mine waters. In: *ACS Symposium Series* 93 (Chem. Model. Aqueous Syst.: Speciation, Sorption, Solubility, Kinet.), S. 51–79.
- Nordstrom, D.K. (1985): The rate of ferrous iron oxidation in a stream receiving acid mine effluent. U.S. Geol. Surv. Water-Supply Pap., 2270 (1985), pp. 112–119.
- Nordstrom, D. K.; Plummer, L. N.; Langmuir, D.; Busenberg, E.; May, H. M.; Jones, B. E.; Parkhurst, D. L. (1990): Revised chemical equilibrium data for major water-mineral reactions and their limitations. In: *ACS Symp. Ser.* 416 (Chem. Model. Aqueous Syst. 2), S. 398–413.
- Oertel, K.; Thiele, W. (1976): Aspects of redox potential measurements in nuclear power plants. In: *Kernenergie* 19 (7), S. 221–222.
- Opel, O.; Liñares, J. A. N. (2007): Berechnung von Eisengehalten und Verockerungspotential von Schluckbrunnen mithilfe von Temperatur-, Redoxpotential-, pH-Wert-, Leitfähigkeits- und Sauerstoffsättigungsdaten. In: GTV: Der Geothermiekongress 2007, Energie für alle Fälle, Tagungsband. 29.-31. Oktober 2007, Bochum, GTV 2007, Geeste. ISBN 3-932570-58-8
- Opel, O.; Eggerichs, T.; Linares, J. A. N.; Ruck, W. K. L. (2008): Relationships between measured and calculated reduction-oxidation potentials in groundwater from aquifer thermal energy storage (heat and cold storage) at the Berlin Reichstag site (Germany). In: *Vom Wasser* 106 (4), S. 14–21.
- Opel, O.; Eggerichs, T.; Eler, N.; Ruck, W. K. L. (2009): Zusammenhänge und Kinetik biotischer und abiotischer Eisenoxidation bei der Brunnenverockerung und Ansätze zur Modellierung. Wasser 2009, Tagungsband der Jahrestagung der wasserchemischen Gesellschaft 2009, 18.-20. Mai 2009 in Stralsund, ISBN 978-3-936028-56-0, Berlin, Germany.
- Opel, O.; Eggerichs, T.; Otte, T.; Ruck, W. K. L. (2012a): Corrosion, scaling and biofouling processes in thermal systems and monitoring using redox potential measurements. Eurocorr 2012, 09.-13. September 2012, Istanbul.
- Opel, O.; Eggerichs, T.; Otte, T.; Ruck, W. K. L. (2012b): Teilmaßnahme 1.3, F&E-Projekt FeQuan. Sachbericht als Teil des Zwischen- bzw. Verwendungsnachweises. Abschlussbericht FeQuan, Innovations-Inkubator, Leuphana Universität Lüneburg.
- Opel, O.; Ruck, W. K. L. (2012a): Abschlussbericht zum AP 3 „Verhalten der Aquiferspeicher“ des Vorhabens „Thermische Untergrundspeicher in Energiesystemen: Optimierung der Einbindung der Aquiferspeicher in die Wärme- und Kälteversorgung der Parlamentsbauten im Berliner Spreebogen“ FKZ 0329809C/D.

- Opel, O.; Ruck, W. K. L. (2012b): Method for determining the tendency to iron deposition and system therefor. Veröffentlichungsnr: WO2012016673A1.
- Osterwald, A.; Johannsen, K.; Wichmann, K. (2008): Behavior of natural organic matter during the oxidation of reduced iron compounds. Oxidation kinetics and formation of easily assimilable organic carbon. In: *Vom Wasser* 106 (1), S. 7–11.
- Otte, T. (2010): Feststoffanalytische Untersuchungen des Eisen-Schwefelsystems an Filterrückständen einer geothermischen Anlage. Master Thesis, Leuphana Universität Lüneburg.
- Park, B.; Dempsey, B. A. (2005): Heterogeneous Oxidation of Fe(II) on Ferric Oxide at Neutral pH and a Low Partial Pressure of O₂. In: *Environ. Sci. Technol.* 39 (17), S. 6494–6500.
- Parkhurst, D. L. (1995): User's guide to PHREEQC: a computer program for speciation, reaction-path, advective-transport, and inverse geochemical calculations (USGS/WRIR-95-4227; Order No. PB96-134416GAR).
- Peiffer, S.; Klemm, O.; Pecher, K.; Hollerung, R. (1992): Redox measurements in aqueous solutions - a theoretical approach to data interpretation, based on electrode kinetics. In: *Journal of Contaminant Hydrology* 10 (1), S. 1–18.
- Pejčić, B.; De Marco, R. (2004): Impedance measurements of a chalcogenide membrane iron(III)-selective electrode in contact with aqueous electrolytes. In: *Electrochimica Acta* 49 (21), S. 3525–3543.
- Pfisterer, U.; Gribbohm, S. (1989): The construction of platinum electrodes for redox measurements [in soils]. In: *Zeitschrift fuer Pflanzenernaehrung und Bodenkunde* 152 (6), S. 455–456.
- Pham, A. N.; Waite, T. D. (2008a): Oxygenation of Fe(II) in natural waters revisited: Kinetic modeling approaches, rate constant estimation and the importance of various reaction pathways. In: *Geochim. Cosmochim. Acta* 72 (15), S. 3616–3630.
- Pham, A. N.; Waite, T. D. (2008b): Oxygenation of Fe(II) in the Presence of Citrate in Aqueous Solutions at pH 6.0-8.0 and 25°C: Interpretation from an Fe(II)/Citrate Speciation Perspective. In: *J. Phys. Chem. A* 112 (4), S. 643–651.
- Pitzer, K. S.; Kim, J. J. (1974): Thermodynamics of electrolytes. IV. Activity and osmotic coefficients for mixed electrolytes. In: *J. Am. Chem. Soc.* 96 (18), S. 5701–7.
- Pitzer, K. S. (1991) In: Activity Coefficients in Electrolyte solutions; Pitzer, K. S., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 1991; pp 75-153.
- Plyasunova, N. V.; Zhang, Y.; Muhammed, M. (1998): Critical evaluation of thermodynamics of complex formation of metal ions in aqueous solutions. IV. Hydrolysis and hydroxo-complexes of Ni²⁺ at 298.15 K. In: *Hydrometallurgy* 48 (1), S. 43–63.
- Praveen, L.; Reddy, M. L. P.; Varma, R. L. (2010): Dansyl-styrylquinoline conjugate as divalent iron sensor. In: *Tetrahedron Lett.* 51 (50), S. 6626–6629.
- Ralph, D. E.; Stevenson, J. M. (1995): The role of bacteria in well clogging. In: *Water Res.* 29 (1), S. 365–9.

Literatur

- Ramesh Kumar, A.; Riyazuddin, P. (2012): Seasonal variation of redox species and redox potentials in shallow groundwater: A comparison of measured and calculated redox potentials. In: *Journal of Hydrology* 444–445 (0), S. 187–198.
- Ratledge, C.; Kristiansen, B.; (Ed.) (2001): *Basic Biotechnology*, Second Edition: Cambridge Univ Pres.
- Rickard, D.; Luther, G. W., III. (1997): Kinetics of pyrite formation by the H₂S oxidation of iron(II) monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125°C: the mechanism. In: *Geochim. Cosmochim. Acta* 61 (1), S. 135–147.
- Roden, E. E.; McBeth, J. M.; Blothe, M.; Percak-Dennett, E. M.; Fleming, E. J.; Holyoke, R. R. et al. (2012): The Microbial Ferrous Wheel in a Neutral pH Groundwater Seep. In: *Front Microbiol* 3, S. 172.
- Roden, E.; Sobolev, D.; Glazer, B.; Luther, G. (2004): Potential for Microscale Bacterial Fe Redox Cycling at the Aerobic-Anaerobic Interface. In: *Geomicrobiol. J.* 21 (6), S. 379–391.
- Roekens, E. J.; Van Grieken, R. E. (1983): Kinetics of iron(II) oxidation in seawater of various pH. In: *Mar. Chem.* 13 (3), S. 195–202.
- Rohrer, E. (1952): *Gallionella ferruginea* EHRENBERG, ein Beitrag zur Kenntnis der Eisenbakterien. *Schweiz. Z. Hydrol.*, 14. 348-357.
- Rose, A. L.; Waite, T. D. (2002): Kinetic model for Fe(II) oxidation in seawater in the absence and presence of natural organic matter. In: *Environ. Sci. Technol.* 36 (3), S. 433–44.
- Rose, A. L.; Waite, T. D. (2003): Effect of Dissolved Natural Organic Matter on the Kinetics of Ferrous Iron Oxygenation in Seawater. In: *Environ. Sci. Technol.* 37 (21), S. 4877–4886.
- Rose, Andrew L.; Waite, T. David (2005): Reduction of organically complexed ferric iron by superoxide in a simulated natural water. In: *Environ. Sci. Technol.* 39 (8), S. 2645–50.
- Ross, S. (2008): Analytik von Wasserproben mittels ICP-OES, ICP-MS, IC –Speicherfluide aus einer geothermischen Anlage. Bachelor Thesis, Leuphana Universität Lüneburg.
- Rühlemann, U. (2012): Implementation des FeQuan-Verockerungssensors als virtuellen Sensor in einem Multiparameter-Messsystem. Bachelor Thesis, Leuphana Universität Lüneburg.
- Sakurada, J.; Sekiguchi, R.; Sato, K.; Hosoya, T. (1990): Kinetic and molecular orbital studies on the rate of oxidation of monosubstituted phenols and anilines by horseradish peroxidase compound II. In: *Biochemistry* 29 (17), S. 4093–8.
- Santana-Casiano, J. M.; Gonzalez-Davila, M.; Rodriguez, M. J.; Millero, F. J. (2000): The effect of organic compounds in the oxidation kinetics of Fe(II). In: *Mar. Chem.* 70 (1-3), S. 211–222.
- Santana-Casiano, J. M.; Gonzalez-Davila, M.; Millero, F. J. (2004): The oxidation of Fe(II) in NaCl-HCO₃⁻ and seawater solutions in the presence of phthalate and salicylate ions: a kinetic model. In: *Mar. Chem.* 85 (1-2), S. 27–40.
- Santana-Casiano, J. M.; Gonzalez-Davila, M.; Millero, F. J. (2005): Oxidation of Nanomolar Levels of Fe(II) with Oxygen in Natural Waters. In: *Environ. Sci. Technol.* 39 (7), S. 2073–2079.

- Santana-Casiano, J. M.; Gonzalez-Davila, M.; Millero, F. J. (2006): The role of Fe(II) species on the oxidation of Fe(II) in natural waters in the presence of O₂ and H₂O₂. In: *Mar. Chem.* 99 (1-4), S. 70–82.
- Santana-Casiano, J. M.; González-Dávila, M.; Millero, F. J. (2010): Comment on “Oxygenation of Fe(II) in natural waters revisited: Kinetic modelling approaches, rate constant estimation and the importance of various reaction pathways” by Pham and Waite (2008). In: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74 (17), S. 5150–5153.
- Sarin, P.; Snoeyink, V. L.; Lytle, D. A.; Kriven, W. M. (2004): Iron Corrosion Scales: Model for Scale Growth, Iron Release, and Colored Water Formation. In: *J. Environ. Eng. (Reston, VA, U. S.)* 130 (4), S. 364–373.
- Schmitt, G. (1991): Effect of elemental sulfur on corrosion in sour gas systems. In: *Corrosion (Houston)* 47 (4), S. 285–308.
- Schutze, M. (Ed.) (2000): Materials Science and Technology, Volume 19, Part 1: Corrosion and Environmental Degradation, Volume 1: Wiley-VCH.
- Seibt, A., Hoth, P., Naumann, D. (2000): Gas solubility in formation waters of the north german basin – implications for geothermal energy recovery. Proceedings World Geothermal Congress 2000, May 28 - June 10, 2000, Kyushu - Tohoku, Japan.
- Setschenow, J. (1889): Über die Konstitution der Salzlösungen auf Grund ihres Verhaltens zu Kohlensäure. *Z. Physik. Chem.* (Leipzig) 4: 117-125.
- Shi, Z.-Q.; Nurmi, J. T.; Tratnyek, P. G. (2011): Effects of Nano Zero-Valent Iron on Oxidation-Reduction Potential. In: *Environ. Sci. Technol.* 45 (4), S. 1586–1592.
- Shulder, S. J. (2007): Experience and use of oxidation reduction potential measurements in power plant applications. In: *PowerPlant Chemistry* 9 (3), S. 172–178.
- Sigg, L.; Stumm, W. (1994): Aquatic Chemistry: An Introduction to the Chemistry of Aqueous Solutions and Natural Waters: Tuebner.
- Sil, A.; Ijeri, V. S.; Srivastava, A. K. (2005): Coated-wire iron(III) ion-selective electrode based on iron complex of 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane. In: *Sens. Actuators, B* 106 (2), S. 648–653.
- Smith, R. M.; Martell, A. E. (1976): Critical Stability Constants, Vol. 4: Inorganic Complexes: Plenum.
- Snowden, F. C.; Galetti, B. J. (1968): Oxidation-reduction potential: theory and application to plating-waste controls. In: *ISA Transactions* 7 (4), S. 304–309.
- Sogaard, E. G.; Medenwaldt, R.; Abraham-Peskir, J. V. (2000): Conditions and rates of biotic and abiotic iron precipitation in selected Danish freshwater plants and microscopic analysis of precipitate morphology. In: *Water Res.* 34 (10), S. 2675–2682.
- Sogaard, E. G.; Aruna, R.; Abraham-Peskir, J.; Bender, K. C. (2001): Conditions for biological precipitation of iron by *Gallionella ferruginea* in a slightly polluted ground water. In: *Appl. Geochem.* 16 (9-10), S. 1129–1137.
- Strohecker, R. (1936): New method for determining the aggressiveness of waters. In: *Z. Anal. Chem.* 107, S. 321–8.

Literatur

- Stumm, W. (Hg.) (1967): Redox potential as an environmental parameter. Conceptual significance and operational limitation. *Advan. Water Pollut. Res., Proc. Int. Conf.*, 3rd: Water Pollut. Contr. Fed. (1).
- Stumm, W. (1997): Catalysis of redox processes by hydrous oxide surfaces. In: *Croat. Chem. Acta* 70 (1), S. 71–93.
- Stumm, W.; Lee, G. F. (1961): Oxygenation of ferrous iron. In: *J. Ind. Eng. Chem. (Washington, D. C.)* 53, S. 143–6.
- Sugimori, H.; Kanzaki, Y.; Yokota, K.; Murakami, T. (2011): Nonlinear dependence of the oxidation rate of Fe(II) on dissolved oxygen under low-O₂ conditions in aqueous solutions. In: *J. Mineral. Petrol. Sci.* 106 (3), S. 142–152.
- Sung, W.; Morgan, J. J. (1980): Kinetics and product of ferrous iron oxygenation in aqueous systems. In: *Environ. Sci. Technol.* 14 (5), S. 561–8.
- Tamura, H.; Goto, K.; Yotsuyanagi, T.; Nagayama, M. (1974): Spectrophotometric determination of iron(II) with 1,10-phenanthroline in the presence of large amounts of iron(III). In: *Talanta* 21 (4), S. 314–18.
- Tamura, H.; Goto, K.; Nagayama, M. (1976a): Effect of anions on the oxygenation of ferrous ion in neutral solutions. In: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 38 (1), S. 113–17.
- Tamura, H.; Goto, K.; Nagayama, M. (1976b): The effect of ferric hydroxide on the oxygenation of ferrous ions in neutral solutions. In: *Corros. Sci.* 16 (4), S. 197–207.
- Theis, T. L.; Singer, P. C. (1974): Complexation of iron(II) by organic matter and its effect on iron(II) oxygenation. In: *Environ. Sci. Technol.* 8 (6), S. 569–73.
- Tillmans, J. (1929): Lime-aggressive and rust-inhibiting carbonic acid in natural water. In: *Z. Unters. Lebensm.* 58, S. 33–52.
- Tillmans, J.; Heublein, O. (1912): Investigation of the Carbon Dioxide which Attacks Calcium Carbonate in Natural Waters. In: *Gesund.-Ing.* 35, S. 669–77.
- Toro, L.; Paponetti, B.; Cantalini, C. (1988): Precipitate formation in the oxidation of ferrous ions in the presence of *Thiobacillus ferrooxidans*. In: *Hydrometallurgy* 20 (1), S. 1–9.
- Trapp, J. M.; Millero, F. J. (2007): The Oxidation of Iron(II) with Oxygen in NaCl Brines. In: *J. Solution Chem.* 36 (11/12), S. 1479–1493.
- Trommsdorff, H. (1869): Untersuchungsmethoden für eine Statistik des Wassers. *Z. anal. Chem.*, 8 (1869), p. 344
- Tuccillo, M. E.; Cozzarelli, I. M.; Herman, Janet S. (1999): Iron reduction in the sediments of a hydrocarbon-contaminated aquifer. In: *Appl. Geochem.* 14 (5), S. 655–667.
- Turner, D. R.; Whitfield, M.; Dickson, A. G. (1981): The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25°C and 1 atm pressure. In: *Geochim. Cosmochim. Acta* 45 (6), S. 855–81.
- Ugo, P.; Moretto, L. M.; De, Boni A.; Scopece, P.; Mazzocchin, G. A. (2002): Iron(II) and iron(III) determination by potentiometry and ion-exchange voltammetry at ionomer-coated electrodes. In: *Anal. Chim. Acta* 474 (1-2), S. 147–160.

- Van Beek, C. G. E. M.; Hiemstra, T.; Hofs, B.; Nederlof, M. M.; van, Paassen J. A. M.; Reijnen, G. K. (2012): Homogeneous, heterogeneous and biological oxidation of iron(II) in rapid sand filtration. In: *J. Water Supply: Res. Technol.--AQUA* 61 (1), S. 1–13.
- Van den Berg, C. M. G. (2000): Comments on "Calibration of a chalcogenide glass membrane ion-selective electrode for the determination of free Fe³⁺ in seawater: I. Measurements in UV photooxidised seawater" by De Marco and Mackey (*Marine Chemistry* 68 (2000) 283-294). In: *Marine Chemistry* 71 (3-4), S. 331–332.
- Vasconcelos, M. T.; Azenha, M. A.; Almeida, C. M. (1998): Copper(II) complexation properties and surfactant activity of 3-[N, N-bis(2-hydroxyethyl)amino]-2-hydroxypropanesulfonic acid and N-(2-Hydroxyethyl)piperazine-N'-2-hydroxypropanesulfonic acid pH buffers which may affect trace metal speciation in in vitro studies. In: *Anal Biochem* 265 (2), S. 193–201.
- Vassilev, V. S.; Boycheva, S. V. (2005): Chemical sensors with chalcogenide glassy membranes. In: *Talanta* 67 (1), S. 20–27.
- Vetter, A.; Mangelsdorf, K.; Wolfgramm, M.; Rauppach, K.; Schettler, G.; Vieth-Hillebrand, A. (2012): Variations in fluid chemistry and membrane phospholipid fatty acid composition of the bacterial community in a cold storage groundwater system during clogging events. In: *Applied Geochemistry* 27 (6), S. 1278–1290.
- Vetter, K. J. (1961): *Elektrochemische Kinetik*. Springer.
- Voelker, B. M.; Morel, F. M. M.; Sulzberger, B. (1997): Iron Redox Cycling in Surface Waters: Effects of Humic Substances and Light. In: *Environ. Sci. Technol.* 31 (4), S. 1004–1011.
- Vollrath, S.; Behrends, T.; Van Cappellen, P. (2012): Oxygen Dependency of Neutrophilic Fe(II) Oxidation by *Leptothrix* Differs from Abiotic Reaction. In: *Geomicrobiol. J.* 29 (6), S. 550–560.
- Von Gunten, U. (1989): *Laborstudien zur oxidativ induzierten Hydrolyse von Eisen in Seen*. Dissertation, ETH Zürich.
- Vorenhout, M.; Van Der Geest, H. G.; Van Marum, D.; Wattel, K.; Eijsackers, H. J. P. (2004): Automated and continuous redox potential measurements in soil. In: *Journal of Environmental Quality* 33 (4), S. 1562–1567.
- Wagner, C.; Traud, W. (1938): The interpretation of corrosion phenomena by superimposition of electrochemical partial reactions and the formation of potentials of mixed electrodes. In: *Zeitschrift fuer Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie* 44, S. 391–402.
- Wagner, R.; Koch, M.; Adinolfi, M. (1988): Chemical and biological processes in aquifer heat storage. In: *Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft*, Jg. 101, S. 114 pp.
- Waterbury, R. D.; Yao, W.; Byrne, R. H. (1997): Long path-length absorbance spectroscopy trace analysis of Fe(II) using a 4.5 m liquid core waveguide. In: *Anal. Chim. Acta* 357 (1-2), S. 99–102.
- Watnick, P.; Kolter, R. (2000): Biofilm, city of microbes. In: *J. Bacteriol.* 182 (10), S. 2675–2679.
- Weber, K. A.; Achenbach, L. A.; Coates, J. D. (2006): Microorganisms pumping iron: anaerobic microbial iron oxidation and reduction. In: *Nat. Rev. Microbiol.* 4 (10), S. 752–764.

Literatur

- Weber, K. A.; Coates, J. D. (2007): Microbially mediated anaerobic iron(II) oxidation at circumneutral pH. In: *Man. Environ. Microbiol.* (3rd Ed.): American Society for Microbiology, S. 1147–1154.
- Wei, Y.; Qin, G.; Wang, W.; Bian, W.; Shuang, S.; Dong, C. (2011): Development of fluorescent FeIII sensor based on chalcone. In: *J. Lumin.* 131 (8), S. 1672–1676.
- Weiss, J. (1935): Electron transition processes in the mechanism of oxidation and reduction reactions in solutions. In: *Naturwissenschaften* 23, S. 64–9.
- Whitfield, M. (1969): Eh as an Operational Parameter in Estuarine Studies. In: *Limnology and Oceanography* 14 (4), pp. 547-558.
- Whitfield, M. (1974): Thermodynamic limitations on the use of the platinum electrode in EH measurements. In: *Limnology and Oceanography* 19 (5), S. 857–865.
- Yuzwa, G.F. (2000): Proprietary scale and corrosion inhibitors. Water Treatment Coordinators' Meeting #31, Sam Livingston Fish Hatchery, Calgary, Alberta, April 19th 2000.
- Zhang, Q.; Sha, Y.; Wang, J.-H. (2010): 8-Hydroxyquinoline dansylates modified with PAMAM dendrimer as fluorescent Fe³⁺ sensors. In: *Molecules* 15, S. 2962–2971.
- ZoBell, C. E. (1963): Organic geochemistry of sulfur. In: *Intern. Ser. Monographs Earth Sci.* (Irving A. Breger, editor. Pergamon) 16, S. 543–78.

VII. Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt:

- Ich habe noch nie eine Dissertation anderweitig eingereicht.
- Ich habe keinen Dissertationsentwurf anderswo vorgelegt.
- Ich habe noch nie an anderer Stelle einen Antrag auf Zulassung zur Promotion gestellt.

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die Abhandlung in der gegenwärtigen oder einer anderen Fassung noch nie einem anderen Fachbereich vorgelegt habe.

Hiermit gebe ich an Eides statt folgende Versicherung ab:

„Ich versichere, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel verfasst habe. Anderer als der von mir angegebenen Hilfsmittel und Schriften habe ich mich nicht bedient. Alle wörtlich oder sinngemäß den Schriften anderer Autorinnen oder Autoren entnommenen Stellen habe ich kenntlich gemacht.“

Oliver Opel

X

Ort, Datum

X

Unterschrift

VIII. Anhang I

Tab. VIII-I: Im Kältespeicher gemessene und zur wasserchemischen Modellierung verwendete Daten (Fe(III) berechnet).

Datum	pH	T °C	HCO ₃ ⁻ mgL ⁻¹	Fe(II) mgL ⁻¹	Fe(III) µgL ⁻¹	Na ⁺ mgL ⁻¹	Cl ⁻ mgL ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mgL ⁻¹	Ca ²⁺ mgL ⁻¹	Mg ²⁺ mgL ⁻¹	K ⁺ mgL ⁻¹
04.05.2000	7,25	11,8	265	2,39	17,3	45,8	61,0	203,7	147,0	15,5	11,3
01.10.2002	7,06	13,4	241	2,44	27,2	50,5	63,3	203,8	127,0	12,6	10,1
27.05.2003	7,23	7,7	242	1,83	23,9	61,9	86,5	198,8	121,0	12,6	11,4
16.09.2003	7,24	10,8	246	1,74	18,7	51,2	68,5	198,0	105,0	11,4	10,5
19.01.2006	6,49	15,7	242	1,69	129,2	41,6	59,0	175,8	98,6	9,1	11,8
22.03.2006	7,37	14,5	247	2,07	10,0	40,6	38,8	221,7	125,0	12,4	9,9
15.06.2006	7,42	6,9	247	1,99	14,3	38,2	51,8	189,7	125,0	11,9	9,9
12.10.2006	7,20	8,8	251	1,90	24,5	36,5	55,7	185,9	124,0	11,6	9,9
07.02.2007	7,20	14,9	251	2,08	20,8	37,1	51,1	180,7	137,0	11,8	9,9
08.05.2007	7,32	8,5	250	2,17	17,3	37,7	58,1	186,8	137,4	12,4	10,5
21.08.2007	7,33	8,6	255	2,36	16,9	37,8	58,4	176,0	127,8	13,1	10,8
12.12.2007	7,23	19,6	251	2,08	11,2	37,3	59,2	190,0	125,0	12,1	10,3
19.03.2008	7,16	17,4	232	2,09	25,1	32,8	59,3	171,7	122,0	11,6	10,1
26.08.2008	7,32	8,6	241	1,93	17,5	38,8	62,3	182,0	119,8	13,1	9,1
22.04.2009	7,42	8,2	241	2,10	13,1	33,6	60,1	202,0	120,0	11,8	9,1
15.07.2009	7,35	8,1	229	2,39	16,2	34,2	60,3	197,5	125,8	12,3	9,5
21.10.2009	7,33	8,5	243	1,88	16,7	43,4	61,1	179,8	124,0	12,7	11,0
02.02.2010	7,35	8,1	224	2,18	10,8	43,9	59,3	196,4	122,0	12,0	10,9
20.07.2010	7,39	7,6	237	2,10	14,9	42,0	59,0	187,2	120,8	11,3	10,6

Tab. VIII-II: Im Wärmespeicher gemessene und zur wasserchemischen Modellierung verwendete Daten (Fe(III) berechnet).

Datum	pH	T °C	HCO ₃ ⁻ mgL ⁻¹	Fe(II) mgL ⁻¹	Fe(III) µgL ⁻¹	Na ⁺ mgL ⁻¹	Cl ⁻ mgL ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mgL ⁻¹	Ca ²⁺ mgL ⁻¹	Mg ²⁺ mgL ⁻¹	K ⁺ mgL ⁻¹
04.05.2000	7,35	19,2	294	1,12	12,7	10300	17000	256	291	239	59,0
04.05.2000	7,35	19,2	294	1,13	12,7	10200	17300	258	291	238	61,0
01.10.2002	7,21	19,7	305	1,18	18,9	11565	17286	247	279	234	45,9
27.05.2003	7,13	30,6	301	1,19	13,5	12700	18984	257	271	235	52,6
19.01.2006	7,3	33,3	306	0,91	7,1	11000	15106	258	289	238	47,7
22.03.2006	7,14	34,6	315	0,86	10,8	10240	13906	247	293	228	46,5
15.06.2006	7,14	44,5	297	0,88	7,2	11060	14343	257	253	228	47,8
12.10.2006	7,01	26,6	305	1,00	23,5	11830	12980	290	270	227	50,7
07.02.2007	6,93	48,5	302	0,93	11,7	11130	14016	249	270	228	45,7
08.05.2007	7,09	27,8	310	1,00	17,4	11740	15400	254	266	238	50,6
21.08.2007	7,15	26,4	307	1,12	15,6	11650	14025	250	290	258	48,3
07.05.2008	7,1	29,0	296	1,07	16,0	10950	17804	283	294	242	48,5
26.08.2008	7,26	25,0	304	1,00	12,0	10820	17246	272	285	231	48,7
22.04.2009	7,21	31,0	320	1,05	10,3	10680	15762	251	297	264	47,6
15.07.2009	7,23	28,1	296	1,25	11,3	10700	14882	251	293	251	53,6
21.10.2009	7,33	24,4	315	0,97	10,1	9620	16436	254	312	272	58,8

Tab. VIII-III: Weitere gemessene und berechnete Daten aus dem Kältespeicher zur Berechnung der Redoxpotentiale nach Gl. 2.34 und der Eisen(III)-Bildungsraten.

Datum	LF	O ₂	Redox	pKw	log Ks	E _N	γ	γ	v Fe(III)
	μS cm ⁻¹	mg L ⁻¹	mV		Fe(OH) ₃	mV	Fe ²⁺	Fe ³⁺	μg L ⁻¹ min ⁻¹
04.05.2000	974	0,06	80	14,36	-37,30	56,50	0,62	0,37	1,39
01.10.2002	906	0,13	82	14,30	-37,22	56,82	0,63	0,38	4,92
27.05.2003	920	0,20	134	14,52	-37,50	55,69	0,63	0,38	0,87
16.09.2003	892	0,20	130	14,40	-37,35	56,30	0,63	0,38	0,88
19.01.2006	876	0,10	193	14,21	-37,11	57,27	0,63	0,38	0,14
22.03.2006	890	0,11	143	14,26	-37,17	57,03	0,63	0,38	0,16
15.06.2006	928	0,10	126	14,55	-37,54	55,53	0,63	0,38	0,34
12.10.2006	973	0,07	112	14,47	-37,44	55,90	0,62	0,37	0,58
07.02.2007	948	0,06	118	14,24	-37,15	57,11	0,62	0,37	0,35
08.05.2007	930	0,08	95	14,49	-37,46	55,84	0,63	0,38	1,07
21.08.2007	984	0,29	76	14,48	-37,45	55,86	0,62	0,37	11,49
12.12.2007	913	0,06	58	14,07	-36,93	58,05	0,62	0,38	2,55
19.03.2008	859	0,19	83	14,15	-37,03	57,61	0,63	0,39	7,44
26.08.2008	951	0,08	214	14,49	-37,46	55,82	0,62	0,38	1,20
22.04.2009	929	0,13	166	14,50	-37,47	55,78	0,63	0,38	0,39
15.07.2009	921	0,21	210	14,50	-37,48	55,76	0,63	0,38	0,81
21.10.2009	907	0,11	99	14,49	-37,46	55,84	0,63	0,38	1,33
02.02.2010	896	0,12	76	14,18	-37,07	57,45	0,63	0,38	2,85
20.07.2010	903	0,24	100	14,52	-37,50	55,67	0,63	0,38	3,10

Tab. VIII-IV: Weitere gemessene und berechnete Daten aus dem Wärmespeicher zur Berechnung der Redoxpotentiale nach Gl. 2.34 und der Eisen(III)-Bildungsraten.

Datum	LF	O ₂	Redox	pKw	log Ks	E _N	γ	γ	v Fe(III)
	mS cm ⁻¹	mg L ⁻¹	mV		Fe(OH) ₃	mV	Fe ²⁺	Fe ³⁺	μg L ⁻¹ min ⁻¹
04.05.2000	46,5	0,08	102	13,83	-36,95	57,97	0,32	0,11	0,38
04.05.2000	46,5	0,10	120	13,83	-36,95	57,97	0,32	0,11	0,24
01.10.2002	45,1	0,20	110,9	13,81	-36,93	58,07	0,32	0,11	1,12
27.05.2003	44,5	0,05	91,7	13,44	-36,43	60,23	0,31	0,11	0,35
19.01.2006	46,4	0,16	143	13,35	-36,30	60,76	0,31	0,10	0,14
22.03.2006	46,5	0,11	120	13,31	-36,25	61,02	0,31	0,10	0,29
15.06.2006	44,6	0,11	104	13,02	-35,81	62,99	0,30	0,10	0,42
12.10.2006	46,6	0,02	35	13,57	-36,61	59,43	0,32	0,11	1,53
07.02.2007	44,3	0,24	23	12,91	-35,64	63,78	0,30	0,10	30,51
08.05.2007	45,8	0,06	87	13,53	-36,55	59,67	0,31	0,11	0,64
21.08.2007	46,8	0,20	52	13,58	-36,62	59,40	0,32	0,11	10,20
07.05.2008	44,8	0,15	79	13,49	-36,50	59,91	0,31	0,11	2,49
26.08.2008	47,5	0,11	149,5	13,63	-36,68	59,12	0,32	0,11	0,09
22.04.2009	45,1	0,14	122	13,42	-36,40	60,35	0,31	0,11	0,33
15.07.2009	45,6	0,18	125	13,52	-36,54	59,73	0,31	0,11	0,42
21.10.2009	45,3	0,18	-15	13,65	-36,71	59,00	0,32	0,11	86,49

Tab. VIII-V: Verwendete Chemikalien

Bezeichnung	Bezugsquelle
4-Chlorphenol zur Synthese	Merck
ACC 10 Aktivkohle zur AOX Bestimmung	behr Labortechnik
Ammoniumeisen(II)-sulfat-hexahydrat p.a.	Merck
Ammoniumsulfat p.a.	Merck
Aquaquant [®] Ammonium Test Kit NH ₄ -N für Photometer	Merck
Argon Reinheit 4,6	Air Liquide
Calciumsulfat gefällt p.a.	Merck
CertiPUR [®] Anionen-Mehrelementstandard II 1000 mg·l ⁻¹	Merck
CertiPUR [®] Fluorid-Standardlösung 1000 mg·l ⁻¹	Merck
CertiPUR [®] Bromid-Standardlösung 1000 mg·l ⁻¹	Merck
CertiPUR [®] Nitrit-Standardlösung 1000 mg·l ⁻¹	Merck
CertiPUR [®] Phosphat-Standardlösung 1000 mg·l ⁻¹	Merck
CertiPUR [®] ICP Mehrelementstandard IV 1000 mg·l ⁻¹	Merck
CertiPUR [®] ICP Mehrelementstandard VII 1000 mg·l ⁻¹	Merck
CertiPUR [®] ICP Mehrelementstandard XXI 10 mg·l ⁻¹	Merck
CertiPUR [®] ICP Phosphor Standard 1000 mg·l ⁻¹	Merck
CertiPUR [®] ICP Schwefel Standard 1000 mg·l ⁻¹	Merck
CertiPUR [®] ICP Silicium Standard 1000 mg·l ⁻¹	Merck
Essigsäure wasserfrei 100 % p.a.	Merck
Kaliumchlorid-Lösung 0,01 M (DIN DEV C8)	Eigene Herstellung
Kaliumchlorid p.a.	Merck
Kaliumhexacyanoferrat-Pufferlösung (DIN DEV C6)	Eigene Herstellung
Kaliumpermanganat 99 % p.a.	Merck
Keramiknadelfilz für AOX	behr Labortechnik
Lab KS Wasser (Reinstwasser mit 98,6 mg l ⁻¹ NaCl; 310,8 mg l ⁻¹ CaSO ₄ ; 20 mg l ⁻¹ KCl; 20 mg l ⁻¹ MgCl ₂)	Eigene Herstellung
Magnesiumchlorid p.a.	Merck
Mangan(II)-Chlorid Dihydrat p.a.	Merck
Natriumazid p.a.	Merck
Natriumcarbonat (Na ₂ CO ₃) wasserfrei p.a.	Merck
Natriumchlorid 99,86 % p.a.	Merck

Natriumchlorid p.a.	Merck
Natriumhydrogencarbonat (NaHCO ₃) 99,5 % p.a.	Merck
Natriumhydroxid Plätzchen p.a.	Merck
Natriumnitrat p.a.	Merck
Aquaquant [®] Nitrit Test Kit NO ₂ -N für Photometer	Merck
Oxalsäure-Dihydrat p.a.	Merck
1,10-Phenanthroliniumchlorid-monohydrat p.a.	Merck
Phosphorsäure 85 %	VWR
Piperazin-1,4-bis(2-ethansulfonsäure) (PIPES) ≥99%	Merck
PIPES-Pufferlösung (200 g l ⁻¹ PIPES, 20ml l ⁻¹ NaOH 5 M)	Eigene Herstellung
Reinstwasser (H ₂ O) (Anlage SG Ultra Clear)	Hauseigene Anlage
Salpetersäure 65% Suprapur [®]	Merck
Salzsäure 32 % p.a.	Merck
Sauerstoff Reinheit 5,8	Air Liquide
Schwefel chemisch rein	CFI
Schwefelsäure 95-97 % p.a.	Merck
Technischer Puffer pH 4.01; Reinheit: technisch	WTW
Technischer Puffer pH 7.00; Reinheit: technisch	WTW
Toluolsulfonsäure-(4)-monohydrat p.a.	Merck
Wasserstoffperoxid 30% p.a.	Merck

Tab. VIII-VI: Verwendete Geräte

Bezeichnung	Bezugsquelle
1 ml PET Messpipette	Brand
10 ml Glas- Vollpipette	Hirschmann
10 ml PET Vollpipette	Brand
10 ml PP Vials für ICP-MS und -OES	Sarstedt
100 ml Glas- Vollpipette	Hirschmann
100 ml Glas-Messkolben	Schott Duran
100 ml PET Messkolben	VitLab
25 ml Bürette	Hirschmann
25 ml Glas- Vollpipette	Hirschmann
25 ml PET Vollpipette	Brand
5 ml Glas- Vollpipette	Hirschmann
5 ml PET Vollpipette	Brand
5 ml PP Vials für IC	Dionex
50 ml Glas- Vollpipette	Hirschmann
50 ml Glas-Messkolben	Schott Duran
50 ml PET Messkolben	VitLab
50 ml PET Vollpipette	Brand
Analysenwaage: AT 261 DeltaRange®; Max 62 g/205 g; d=0,01 mg/0,1 mg	Mettler Toledo
Analysenwaage: MC 1 Analytic AC 210S; Max 210 g; d=0,1 mg	Sartorius
Anionentrennsäule AS 14	Dionex
Anlage zur Reinstwasserherstellung SG Ultra Clear UVTM	Cole Parmer
AOX ECS 1200	Euroglas
Aräometer	Kübler
Autosampler AS 40 für IC	Dionex
Autosampler AS 90 für ICP-OES	Perkin Elmer
Autosampler ASX 510 für ICP-MS	Cetac Technologies
Exsikkator	Schott
Feldmessgeräte Serie 197	WTW
Glas Pasteur Pipetten 230 mm	VWR

ICP-MS Series 7500a	Agilent
ICP-OES Optima 3300 RL	Perkin Elmer
Ionenchromatograph DX 120	Dionex
Kolbenhubpipette 1000 µl	Eppendorf
Kolbenhubpipette 10-100 µl	Eppendorf
Küvette Quarzglas 1 cm	Hellma
Küvette optisches Glas 5 cm	Hellma
Magnetrührer mit Heizplatte: Omnilab Typ RCT S 26	IKA Labortechnik
Mass Flow Controller FC-260	TYLAN
Mikroliter Spritze 10 µl	Hamilton
Mikrowellenaufschlussgerät System MLS-Ethos	MLS GmbH
Multiparametermessgerät Multi 350i	WTW
Parafilm: Laboratory Film Parafilm "M"	Pechiney Plastic Packaging
Photometer: UV/VIS Spectrometer Lambda 20	Perkin Elmer
Photometer: UV/VIS Spectrometer Lambda 45	Perkin Elmer
Präzisionswaage: BP 2100S; Max 2100 g; d=0,1/0,01g	Sartorius
Präzisionswaage: PG 5002-S DeltaRange®; Max 5100g; d=0,1/0,01 g	Mettler Toledo
Probenahme flasche Glas	Schott
Probenahme flasche PE 1L / 2L	VWR
PVC-Schlauch	VWR
Rundkolben (Vierhals)	Brand
Sarstedt-Röhrchen: Reagenz- und Zentrifugenröhre 10 ml mit Schraubverschluss; PP	Sarstedt
Sauerstoffelektrode Oxi 325	WTW
Sonde Redox Platinplättchen, Ag/AgCl, BlueLine Rx 31	Schott
Sonde Redox Platinring, Ag/AgCl, InLab Redox Pt	Mettler Toledo
Sonde Redox Platinstift, Hg/HgCl ₂	Ingold
Sonde pH Sentix 81	WTW
Sonde Leitfähigkeit TetraCon 325	WTW
Spritzen: Terumo® Syringe; Spritze pyrogenfrei 20 ml	Terumo Europe

Anhang I

Spritzenfilter: Chromafil® CA-20/25 Einmalfilter; Celluloseacetat; Porengröße 0,20 µm; Ø 25 mm	Macherey-Nagel
Spritzenfilter: Rotilabo®-Spritzenfilter; CME; Porengröße 0,22 µm; Ø 25 mm	Roth
Teflonband	VWR
Teflonschlauch	VWR
TOC 1200	Euroglas
Trockenschrank	Memmert
Universal-Photometer MPM 3000	WTW
Ultraschallbad Sonorex Super 10P	Bandelin
Vierhalskolben 1000 mL	Griesinger GLT

IX. Anhang II

Im Zusammenhang mit dieser Arbeit stehende bisherige Projekte, Abschlussarbeiten und Veröffentlichungen:

Projekte:

Thermische Untergrundspeicher in Energiesystemen: Optimierung der Einbindung der Aquiferspeicher in die Wärme- und Kälteversorgung der Parlamentsbauten im Berliner Spreebogen BMWi 09/2005 – 12/2010 FKZ 0329809C/D

FeQuan – Entwicklung eines Sensorsystems zur Früherkennung von Verockerung. TM1.3 Innovations Inkubator NBank/EFRE 04/2010 – 03/2012 Antragsnummer W2-80114629

Abschlussarbeiten:

Beyn, F. (2008): Analytik von Feststoffproben mittels ICP-OES und ICP-MS – Filtrerrückstände aus einer geothermischen Anlage. Bachelor Thesis, Leuphana Universität Lüneburg.

Eggerichs, T. (2008): Nährstoffanalytik und mikrobielle Eisenoxidation in nährstoffarmen, reduzierten Grundwässern. Diplomarbeit, Leuphana Universität Lüneburg.

Eler, N. (2008): Untersuchungen zur Kinetik und Bestimmung der Abhängigkeiten mikrobiologisch katalysierter Eisenoxidation in sauerstoffarmen und nährstoffarmen Wässern. Diplomarbeit, Leuphana Universität Lüneburg.

Hartung, L. (2010): Redox-Cycling und Abhängigkeiten des Eisen-Schwefelsystems im thermischen Aquiferspeicher im Energiesystem des Reichtags in Berlin. Bachelor Thesis, Leuphana Universität Lüneburg.

Otte, T. (2010): Feststoffanalytische Untersuchungen des Eisen-Schwefelsystems an Filtrerrückständen einer geothermischen Anlage. Master Thesis, Leuphana Universität Lüneburg.

Ross, S. (2008): Analytik von Wasserproben mittels ICP-OES, ICP-MS, IC – Speicherfluide aus einer geothermischen Anlage. Bachelor Thesis, Leuphana Universität Lüneburg.

Rühlemann, U. (2012): Implementation des FeQuan-Verockerungssensors als virtuellen Sensor in einem Multiparameter-Messsystem. Bachelor Thesis, Leuphana Universität Lüneburg.

Veröffentlichungen:

Eggerichs, T.; Opel, O.; Otte, T.; Ruck, W. (2011a): Biotische Eisenoxidation - Einfluss von Phosphat auf das Wachstum von *Gallionella ferruginea*. GDCh Wasser 2011, Norderney, ISBN 978-936028-66-9, Berlin, Germany.

Eggerichs, T.; Opel, O.; Otte, T.; Ruck, W. (2011b): Balance between Biotic and Abiotic Ferrous Iron Oxidation - Influence of pH, Oxygen and Ferric Hydroxide Deposits. ISEB 2011, Istanbul, Turkey.

Anhang II

- Eggerichs, T.; Jerofke, S.; Otte, T.; Opel, O.; Ruck, W. (2012a): Iron Oxidizing Bacteria - Influence of Calcium and Magnesium on Growth Rates. 22nd V.M. Goldschmidt Conference, Montreal, Canada.
- Eggerichs, T.; Jerofke, S.; Otte, T.; Opel, O.; Ruck, W. (2012b): The Role of Calcium and Magnesium in Iron Cycling. 42nd Annual Meeting of the Ecological Society of Germany, Austria and Switzerland, Lüneburg, Germany.
- Köhler, S.; Kranz, S.; Huenges, E.; Albers, J.; Berkyürek, C.; Ziegler, F.; Bartels, J.; Kabus, F.; Seibt, A.; Opel, O.; Ruck, W. (2006): Wärme- und Kälteversorgung der Parlamentsbauten im Berliner Spreebogen mit Aquiferspeicher. PTJ-Statusseminar Thermische Energiespeicherung, Freiburg, Germany.
- Kranz, S.; Huenges, E.; Albers, J.; Ziegler, F.; Opel, O.; Ruck, W.; Bartels, J.; Wolfgramm, M.; Kabus, F. (2009): „Aquiferspeicher für die Wärme- und Kälteversorgung von Gebäuden“. EnOB Statusseminar 2009, 30.06.-02.07.2009, Würzburg, Germany.
- Opel, O.; Ruck, W. K. L. (2006): Investigation of effects of HT-ATES usage on aquifer water chemistry in Berlin – first results. Poster, 1st IUPAC Conference on Green-Sustainable Chemistry, Dresden, Germany. Poster. ISBN 3-936028-41-9
- Opel, O.; Liñares, J. A. N.; Ruck, W. K. L. (2007): Saisonale Wärmespeicherung im Aquifer – Ergebnisse aus dem geochemischen Monitoring der Aquiferwärme- und Kältespeicher am deutschen Reichstagskomplex in Berlin. In: GTV: Der Geothermiekongress 2007, Energie für alle Fälle, Tagungsband. 29.-31. Oktober 2007, Bochum, GTV 2007, Geeste, Germany. ISBN 3-932570-58-8
- Opel, O.; Liñares, J. A. N. (2007): Berechnung von Eisengehalten und Verockerungspotential von Schluckbrunnen mithilfe von Temperatur-, Redoxpotential-, pH-Wert-, Leitfähigkeits- und Sauerstoffsättigungsdaten. In: GTV: Der Geothermiekongress 2007, Energie für alle Fälle, Tagungsband. 29.-31. Oktober 2007, Bochum, GTV 2007, Geeste. ISBN 3-932570-58-8
- Opel, O., Novio Liñares, J.A., Eggerichs, T., Ruck, W. K. L. (2008): Zusammenhänge zwischen gemessenen und aufgrund des Gehalts an Fe²⁺ errechneten Redoxpotentialen in geothermalen Fluiden der thermischen Aquiferenergiespeicher im Energiesystem der Parlamentsbauten am Spreebogen in Berlin. In: Wasser 2008, Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, 28.-30. April 2008, Trier. Wasserchemische Gesellschaft, Berlin, Germany. ISBN 978-3-936028-51-5
- Opel, O. ; Eggerichs, T.; Linares, J. A. N.; Ruck, W. K. L (2008): Zusammenhänge zwischen gemessenen und aus Fe²⁺-Konzentrationen errechneten Redoxpotentialen in den Fluiden der thermischen Aquiferenergiespeicher im Energiesystem der Parlamentsbauten am Spreebogen in Berlin. *Vom Wasser* 106 (4), S. 14-21. ISSN 0038-6915
- Opel, O.; Eggerichs, T.; Eler, N.; Ruck, W. K. L. (2009): Zusammenhänge und Kinetik biotischer und abiotischer Eisenoxidation bei der Brunnenverockerung und Ansätze zur Modellierung. Wasser 2009, Tagungsband der Jahrestagung der wasserchemischen Gesellschaft 2009, 18.-20. Mai 2009 in Stralsund, ISBN 978-3-936028-56-0, Berlin, Germany.
- Opel, O. (2011): System zur Vorhersage von Verockerung und Rost. *Pumpe DE* 2/2011, S. 50-51.

- Opel, O., Otte, T., Eggerichs, T., Ruck, W. K. L. (2011): Berechnung von Eisen(III)hydroxid-Bildungsraten aus Redoxpotentialmessungen - Vergleich mit Untersuchungen zum Eisen-Schwefel-Redoxsystem in den thermischen Energiespeicheranlagen der Parlamentsbauten am Berliner Spreebogen. GDCh Wasser 2011, Norderney, ISBN 978-936028-66-9, Berlin, Germany.
- Opel, O.; Eggerichs, T.; Otte, T.; Ruck, W. K. L. (2012a): Corrosion, scaling and biofouling processes in thermal systems and monitoring using redox potential measurements. Eurocorr 2012, 09.-13. September 2012, Istanbul.
- Opel, O., Eggerichs, T., Otte, T., Ruck, W. K. L. (2012b): Teilmaßnahme 1.3, F&E-Projekt FeQuan. Sachbericht als Teil des Zwischen- bzw. Verwendungsnachweises. Abschlussbericht FeQuan, Innovations-Inkubator, Leuphana Universität Lüneburg.
- Opel, O., Otte, T., Ruck, W. K. L. (2012c): Hydraulik auf dem Prüfstand. 3. EnBOP-Forum Qualitätssicherung für nachhaltige Gebäude. 28.03.2012, Hamburg.
- Opel, O.; Ruck, W. K. L. (2012a): Abschlussbericht zum AP 3 „Verhalten der Aquiferspeicher“ des Vorhabens „Thermische Untergrundspeicher in Energiesystemen: Optimierung der Einbindung der Aquiferspeicher in die Wärme- und Kälteversorgung der Parlamentsbauten im Berliner Spreebogen“ FKZ 0329809C/D.
- Opel, O.; Ruck, W. K. L. (2012b): Verfahren zur Bestimmung der Neigung der Verockerung und System hierfür (Verockerungssensor). DE102010033056.6-52, WO2012016673A1