

**Umwandlung von Hexachlorethan und chlorierten Ethenen
am Standort Feldreben**

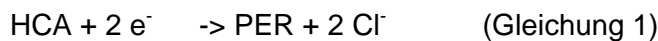
April 2011

Zielsetzung und Vorgehen

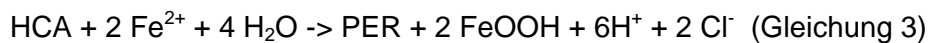
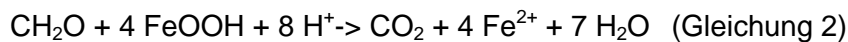
Zielsetzung dieser Untersuchung ist es abzuklären ob in der Deponie Feldreben und in deren Umfeld Tetrachloroethen (PER) aus Hexachlorethan (HCA) gebildet wird und inwiefern das PER eine charakteristische Isotopensignatur hat, die es erlaubt den Anteil PER in Grundwasser der aus HCA stammt abzuschätzen. Die Umsetzung von HCA zu PER wurde in einem Laborexperiment mit Deponiematerial untersucht. Dabei wurde auch die Kohlenstoffisotopensignatur des gebildeten PERs charakterisiert. Im Weiteren wurden Kohlenstoffisotopenverhältnisse in HCA, PER, Trichloroethen (TRI) und teilweise cis-1,2-Dichloroethen (DCE) in Grundwasser aus dem Deponieumfeld und in Feststoffproben aus dem Deponiematerial analysiert, um Hinweise auf die *in situ* Umwandlung von HCA zu PER sowie den Abbau von PER und TRI zu gewinnen.

Grundlagen

HCA kann durch eine abiotische Reaktion gemäss Gleichung 1 in PER umgewandelt werden.



Es handelt sich dabei um eine Redoxreaktion die zwei Elektronen pro Molekül benötigt. Die Elektronen können aus unterschiedlichen Quellen stammen. In Umweltsystemen kommt insbesondere Fe^{2+} als Elektronenquelle in Frage. Fe^{2+} kann durch die mikrobielle Reduktion von Eisenoxiden und -hydroxiden gebildet werden in Gegenwart von natürlichen oder anthropogenen organischen Stoffen (Gleichung 2; CH_2O entspricht einem organischen Stoff). Obwohl die Umwandlung von HCA abiotisch (d.h. ohne die Mitwirkung von Mikroorganismen) möglich ist, können mikrobielle Prozesse indirekt eine Rolle spielen via die Bildung von Fe^{2+} .



Es ist auch denkbar dass in einem mikrobiellen Prozess die Elektronen direkt von organischen Stoffen an das HCA übergeben, ohne den Umweg über Fe^{2+} . Allerdings wurde dieser Mechanismus noch nicht untersucht. Unabhängig vom Abbaupfad ist eine Elektronenquelle nötig, eine Rolle die in Umweltsystemen häufig durch organische Stoffe erfüllt wird.

Bei der Umwandlung von HCA zu PER kommt es zu einer Kohlenstoffisotopenfraktionierung. Die Reaktion ist schneller für Moleküle die das leichte Kohlenstoffisotope ^{12}C enthalten als für Moleküle mit einem ^{13}C . Die Abbildung 1 illustriert den erwarteten Isotopentrend bei der Umwandlung von HCA zu PER. Die Isotopenverhältnisse sind dabei in delta-Einheiten angegeben, die wie folgt definiert sind:

$$\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{R}{R_{\text{std}}} - 1 \right) \cdot 1000 \quad (\text{‰ VPDB}) \quad (\text{Gleichung 4})$$

wobei R das $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ Verhältnis in der Probe und R_{std} das $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ eines internationalen Standards sind. Je positiver der $\delta^{13}\text{C}$ Wert ist, desto höher ist der Anteil des schweren Isotops ^{13}C in der gemessenen Substanz. In der Abbildung 1 ist ersichtlich dass das HCA einen zunehmend positiveren $\delta^{13}\text{C}$ Wert erhält, je weiter die Reaktion vorgeschritten ist d.h. je kleiner der verbleibende %-Anteil an HCA ist. Die Entwicklung ist eine Folge der rascheren Umsetzung von Molekülen mit ^{12}C . Entsprechend wird ^{13}C im noch nicht umgewandelten HCA angereichert. Da HCA Moleküle mit ^{12}C rascher umgesetzt werden hat das PER immer einen negativeren $\delta^{13}\text{C}$ Wert

als das HCA d.h. einen geringeren Anteil an ^{13}C . Dabei folgt das PER dem HCA Trend zu positiveren Wert mit zunehmender Reaktion. Wenn HCA vollständig zu PER umgewandelt ist hat das PER den gleichen $\delta^{13}\text{C}$ Wert wie das ursprüngliche HCA da alle leichten und schweren Kohlenstoffatome von HCA in PER übergegangen sind. Erfolgt eine weiterer Abbau von PER zu TRI durch reduktive Dechlorierung wird ^{13}C in PER angereichert und PER erreicht $\delta^{13}\text{C}$ Werte die höher als der Wert der ursprünglichen HCA Quelle liegen.

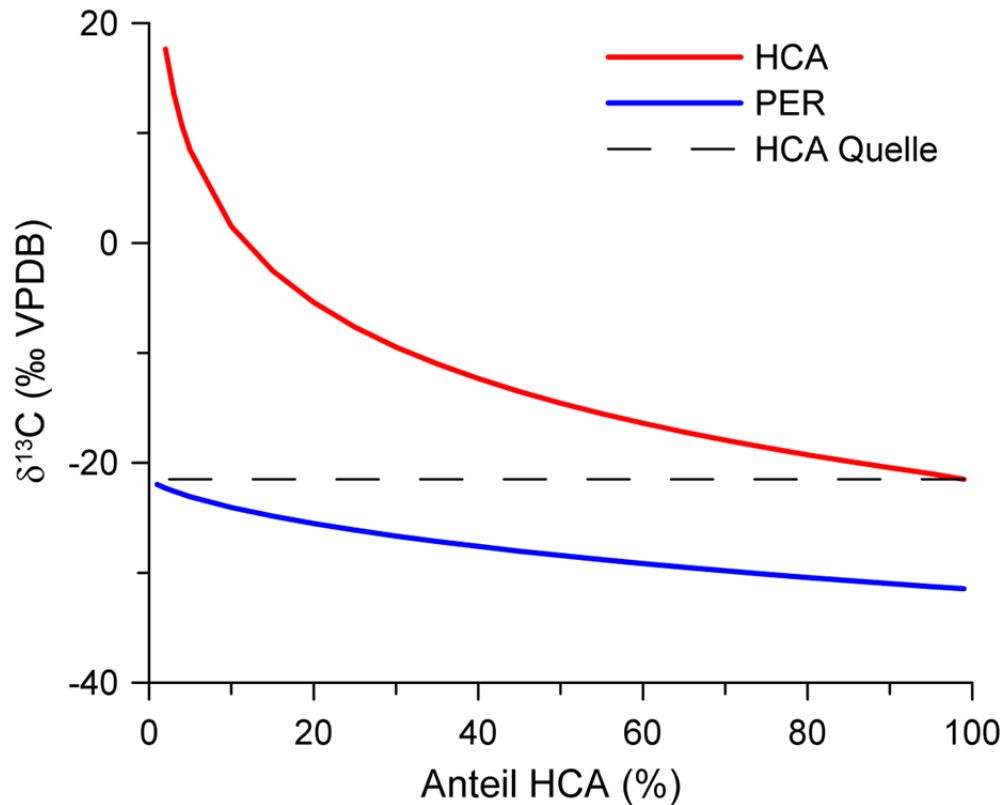


Abbildung 1: Theoretische Entwicklung der Isotopenverhältnisse bei der Umwandlung von HCA in PER.

Durchgeführte Arbeiten

Laborexperimente

Für die Laborversuche wurde 29g Deponiematerial in 120ml Glasflaschen abgefüllt, 98 ml destilliertes Wasser zugegeben so dass eine Gasphase von 8ml übrig blieb und die Flaschen mit einem Mininert Ventil verschlossen (Tabelle 1). Um anoxische Bedingungen zu gewähren wurde während 4 Stunden Argon via eine Nadel durch das Wasser geblasen. Da der HCA Gehalt im Material nicht genügend hoch für die Experimente war wurde HCA zugegeben. Zusätzlich wurden in drei Flaschen Fe(II) in zwei unterschiedlichen Konzentrationen zugegeben. In einem Kontrollansatz (C1) wurde kein Fe(II) zugegeben, um abzuklären ob die Reaktion auch ohne Fe(II) abläuft. In einem weiteren Kontrollansatz (C2) wurde weder Festphase noch Fe(II) zugeben, um mögliche Verluste durch Sorption an das Ventil zu quantifizieren oder eine Umwandlung in der Wasserphase. Die Flaschen wurden im Dunkeln auf einem Orbitalschüttler (140rpm) platziert. Zur Bestimmung der HCA und PER Konzentrationen wurden Gasproben mit einem Volumen von 100ul entnommen und mittels eines GC-MS Systems analysiert. Am Ende des Experiments wurde das Wasser aus den Flaschen entnommen und das Isotopenverhältnis des gebildeten PERs mittels einem GC-IRMS System bestimmt. Dabei wurde das PER mittels Purge&Trap aus dem Wasser extrahiert.

Tabelle 1. Verwendete Materialmengen und Konzentrationen im Laborversuch.

Ansatz	Deponiematerial (g)	Destilliertes Wasser (mL)	HCA Anfangswert (μM)	Fe (II) Anfangswert (mM)
S1	29.0	97.2	4.78	24.4
S2	29.0	98.3	4.73	8.0
S3	29.0	98.9	4.70	8.0
C1	29.0	97.3	4.78	---
C2	0	110	0.42, 0.60 (PER)	---

Isotopenanalyse von Wasser- und Feststoffproben

Das Kohlenstoffisotopenverhältnis von HCA, PER, TRI und DCE wurde mit einem sogenannten GC-IRMS System durchgeführt. Das System besteht aus einem Gaschromatographen der via einen Verbrennungsofen direkt mit einem Isotopen-Massenspektrometer verbunden ist. Die chlorierten Ethene und HCA wurden mit Purge&Trap aus den Wasserproben extrahiert. Für Proben mit geringen Konzentrationen wurde ein Spezialverfahren mit 1L Proben verwendet, das es erlaubte Nachweisgrenzen im Bereich von 0.2-0.5 $\mu\text{g/L}$ zu erreichen. Zur Bestimmung der Isotopenverhältnisse von Substanzen in Feststoffproben wurden Methanol-Extrakte vom Labor Bachema verwendet. Dabei wurden unterschiedliche Mengen an Methanol in destilliertem Wasser aufgelöst und die Proben analog zu den Wasserproben analysiert.

Resultate

Laborversuch

Im Ansatz S1 mit der höheren Fe(II) Konzentration wurde HCA innerhalb von 5 Stunden vollständig umgesetzt während die Reaktion in den Ansätzen S2 und S3 mit einem geringeren Fe(II) Gehalt etwa 17 Stunden benötigte (Abbildung 2). In allen drei Ansätzen nimmt parallel zur

HCA Abnahme die PER Konzentration zu, was verdeutlicht das HCA in PER umgewandelt wird. Im Kontrollansatz C1 nimmt die HCA Konzentration in den ersten 5 Stunden ebenfalls ab, hingegen ohne ein Bildung von PER. Die HCA Abnahme ist auf eine Sorption von HCA am Deponiematerial zurückzuführen. Obwohl im Kontrollansatz C1 kein Fe(II) zugeben wurde setzt mit einer zeitlichen Verzögerung ebenfalls eine Umwandlung von HCA in PER ein und nach 140 Stunden ist das HCA grösstenteils umgewandelt. Die Reaktion könnte durch bereits im Deponiematerial vorhandene reduzierte Verbindungen verursacht werden oder Fe(II) dass sich während des Versuchs bildete. Die zweite Erklärung erscheint plausibel da der Abbau erst mit einer gewissen Verzögerung eingesetzt hat. Im Kontrollansatz C2 bleiben die Konzentrationen von HCA und PER stabil, was zeigt dass ohne Deponiematerial keine Umwandlung von HCA erfolgt. Der $\delta^{13}\text{C}$ Wert des am Ende der Reaktion vorhandenen PER (-31.2 ± 0.7 bis $-32.0\pm 0.1\text{‰}$) entspricht dem $\delta^{13}\text{C}$ Wert des zugegebenen HCA ($-31.8\pm 0.5\text{‰}$), wie aufgrund der Theorie (Abbildung 1) erwartet wird.

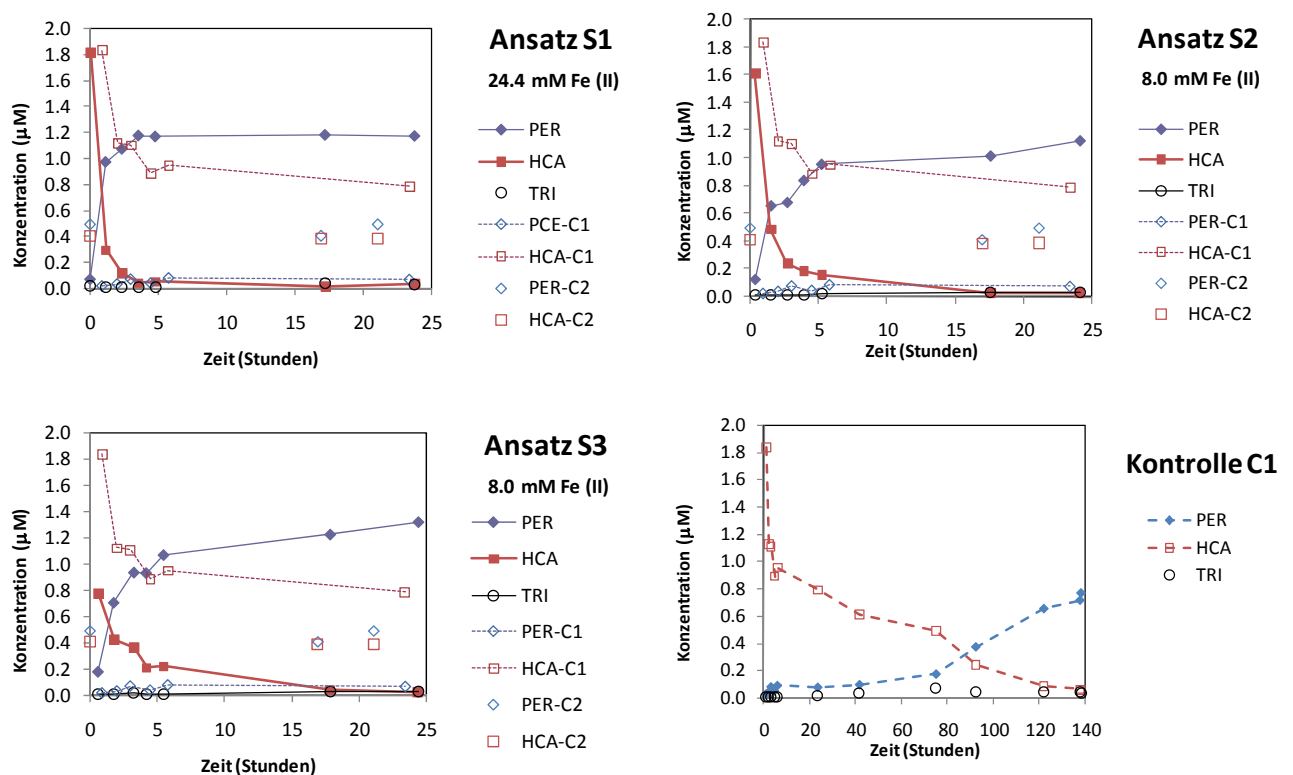


Abbildung 2: Zeitliche Entwicklung der HCA, PER und TRI Konzentrationen. Die gestrichelten Linien illustrieren die Konzentration im Kontrollansatz C1 ohne Fe(II). Die nicht verbundenen Symbole entsprechen den Konzentrationen im Kontrollansatz C2 ohne Deponiematerial.

Der Laborversuch verdeutlicht das im Deponiematerial eine Umwandlung von HCA zu PER erfolgen kann. Selbst wenn lediglich Wasser zum Deponiematerial zugegeben wird, erfolgt eine relativ rasche Umsetzung von HCA zu PER. Durch Zugabe von Fe(II) wird die Reaktion beschleunigt. Es ist wahrscheinlich dass im Deponiematerial Fe(II) beim Abbau von organischen Substanzen gebildet wird. Die gute Übereinstimmung der Isotopensignatur des gebildeten PERs mit dem ursprünglichen HCA zeigt dass PER das einzige Abbauprodukt ist. Zudem kann die Isotopensignatur von aus HCA stammendem PER abgeschätzt werden, wenn die HCA Signatur im Deponiematerial bekannt ist.

Isotopenverhältnisse in Deponiematerial und Wasserproben

Das HCA im Deponiematerial weist ein Isotopenverhältnis von -21.5‰ (Tabelle 2). Allerdings war nur in einer der erhaltenen Proben genügend HCA zur Isotopenanalyse vorhanden. Das PER weist stärker negative Werte im Bereich von -23.3 bis -28.8‰ auf, während die TRI Werte zwischen -18.6 und -23.3‰ liegen. Die variierenden Werte von PER und TRI sind wahrscheinlich auf einen Abbau dieser Substanzen zurückzuführen. In der Probe P95/3 weist sowohl PER und TRI den positivsten Wert auf was auf den stärksten Abbau hinweist.

In den Grundwasserproben variiert der $\delta^{13}\text{C}$ Wert von HCA über einen weiten Bereich von -1.5‰ bis -21.5‰ (Tabelle 3 und 4). Werden die Werte als Funktion des Anteils von HCA an der Summe von HCA, PER, TRI und DCE aufgetragen zeigt sich deutlich dass der HCA $\delta^{13}\text{C}$ Wert mit annehmendem Anteil an HCA kontinuierlich zunimmt (Abbildung 3) wie aufgrund der Theorie (Abbildung 1) erwartet wird. Es erfolgt also ganz klar ein Abbau von HCA zu PER. Die $\delta^{13}\text{C}$ Werte von PER liegen in einem engeren Bereich von -23.3 bis -28.4‰. Im Allgemeinen folgen die PER Werte (Abbildung 3) auch dem erwarteten Trend (Abbildung 1). Allerdings erreicht das PER nicht den im Deponiematerial gemessen HCA Wert von -21.5‰ in Proben in denen kein PER mehr vorhanden ist. Dies deutet darauf hin, dass neben dem PER aus HCA noch eine andere PER Quelle vorhanden ist mit einer Isotopensignatur die negativer als -21.5‰ ist. Ein Abbau von PER kann diese Abweichung nicht erklären da das PER durch den Abbau einen positiveren $\delta^{13}\text{C}$ Werte erhalten würde. Zudem ist der Abbau von PER in den meisten Proben nicht sehr weit fortgeschritten (siehe %PER in Tabelle 3 und 4). Allerdings konnte im Rahmen dieser Studie das Isotopenverhältnis von HCA in nur einer Deponieprobe gemessen werden.

Die Isotopenverhältnisse von TRI und DCE sind im Vergleich zu PER relativ stark in ^{13}C angereichert was auf einen Abbau von TRI und DCE hinweist, wahrscheinlich durch reduktive Dechlorierung. Im PER ist dieser Abbautrend kaum sichtbar, möglicherweise da in der Zone in der der Abbau erfolgt eine PER Quelle vorhanden ist und entsprechend PER mit einer stark negativen Isotopensignatur ins Wasser gelangt durch Auslösung oder Desorption.

Tabelle 2: Isotopenverhältnis von HCA, PER und TRI im Deponiematerial

Probe Nr	Bachema Nr	HCA		PER		TRI	
		Konz. ug/kgTS	$\delta^{13}\text{C}$ ‰VPDB	Konz. ug/kgTS	$\delta^{13}\text{C}$ ‰VPDB	Konz. ug/kgTS	$\delta^{13}\text{C}$ ‰VPDB
P88/5	21617	3250	-21.5	740	-27.1	701	-19.9
P95/3	24536	1040		2680	-23.3	3610	-18.6
P115/3	21625	159		5180	-28.8	1710	-23.3
P118/10	21628	6		447	-25.0	326	-20.2

Tabelle 3: Isotopenverhältnisse und Konzentrationen in Grundwasserproben vom Mai 2010. % HCA: Anteil HCA in der Summe von HCA, PER, TRI und DCE auf Molbasis. % PER: Anteil an PER in der Summe von PER, TRI und DCE auf Molbasis.

Mai 2010	HCA			PER			TRI		DCE	
		Konz.	$\delta^{13}\text{C}$		Konz.	$\delta^{13}\text{C}$	Konz.	$\delta^{13}\text{C}$	Konz.	$\delta^{13}\text{C}$
Probe	% HCA	mg/l	‰VPDB	% PER	mg/l	‰VPDB	mg/l	‰VPDB	mg/l	‰VPDB
F1		<0.025		96.0	17.2	-24.7	0.56	-7.3	<0.025	
F2.1. tief	3.0	0.484	-6.7	93.6	10.2	-24.7	0.39	-8.6	0.12	
F2.2. hoch	3.8	1.56		96.1	26.6	-25.0	0.47	-7.0	0.29	-4.5
F3.1. tief		<0.025		77.8	15.0	-24.6	2.39	-5.0	0.73	
F3.2. hoch		<0.025		83.1	51.2	-24.8	3.22		3.71	-5.9
F5P5	14.3	0.63	-21.7	46.8	1.24	-24.6	0.51	-3.4	0.45	-9.4
F6	1.5	0.67	-1.5	94.3	28.3	-24.7	0.95	-6.8	0.31	
F06/01 - 04	11.5	5.50	-16.7	77.6	23.0	-25.4	2.62		1.94	
F06/03 - 04	41.7	55.1	-20.7	80.6	43.5	-28.4	5.74	0.7	1.88	-7.8
F8		<0.025		16.6	14.5	-23.8	49.2	-18.7	6.20	-8.5
F9		<0.025		80.7	4.80	-24.1	0.91		<0.025	
F10		<0.025		57.9	0.06		0.025		0.007	
21.C.232	6.4	0.46	-11.8	97.3	4.56	-25.3	0.099		<0.025	
21.E.3	32.6	8.13	-21.1	73.3	8.64	-27.2	0.89	-3.0	1.18	-10.6
21.E.25		<0.025		81.1	1.49		0.27		<0.025	
21.J.100 tief		<0.025		89.1	0.26		0.025		<0.025	

Tabelle 4: Isotopenverhältnisse und Konzentrationen in Grundwasserproben vom November 2010. % HCA: Anteil HCA in der Summe von HCA, PER, TRI und DCE auf Molbasis. % PER: Anteil an PER in der Summe von PER, TRI und DCE auf Molbasis.

Nov. 2010	HCA			PER			TRI		DCE
		Konz.	$\delta^{13}\text{C}$		Konz.	$\delta^{13}\text{C}$	Konz.	$\delta^{13}\text{C}$	Konz.
Probe	% HCA	$\mu\text{g/l}$	‰VPDB	% PER	$\mu\text{g/l}$	‰VPDB	$\mu\text{g/l}$	‰VPDB	$\mu\text{g/l}$
F1		<0.050			19	-24.1	0.5		<0.050
F2.1 tief	1.9	0.3		94.1	10	-23.7	0.36		0.099
F2.2 hoch	3.9	2.1	-7.3	96.9	35	-24.1	0.47		0.3
F3.1 tief		<0.050		85.0	20	-24.0	1.7	-6.7	0.81
F3.2 hoch		<0.050		91.9	110	-24.4	3.3	2.8	3.2
F5P5	36.0	16	-21.5	90.5	18	-25.0	1.5	-1.6	
F6	0.7	0.35		94.7	32	-24.3	1		0.31
F8		<0.050		13.8	32	-22.6	140	-19.2	14
F9		<0.050		58.8	5.6	-23.3	2.9	-10.7	0.15
F10		<0.050			<0.050		<0.050		<0.050
F06/01	19.5	44	-20.3	86.6	110	-25.4	5	-1.5	6.2
F06/03	37.2	200	-21.5	92.9	220	-28.0	8.9	-1.1	3.2
P.3 hoch		<0.050		93.2	1.2		0.069		<0.050
21.C.232	7.7	1	-13.1	98.2	8.3	-25.1	0.12		<0.050
21.E.3	48.1	14	-20.7	88.8	9.4	-26.0	0.45	0.6	0.36
21.E.25	1.4	0.095		90.4	4.3	-23.8	0.36		<0.050

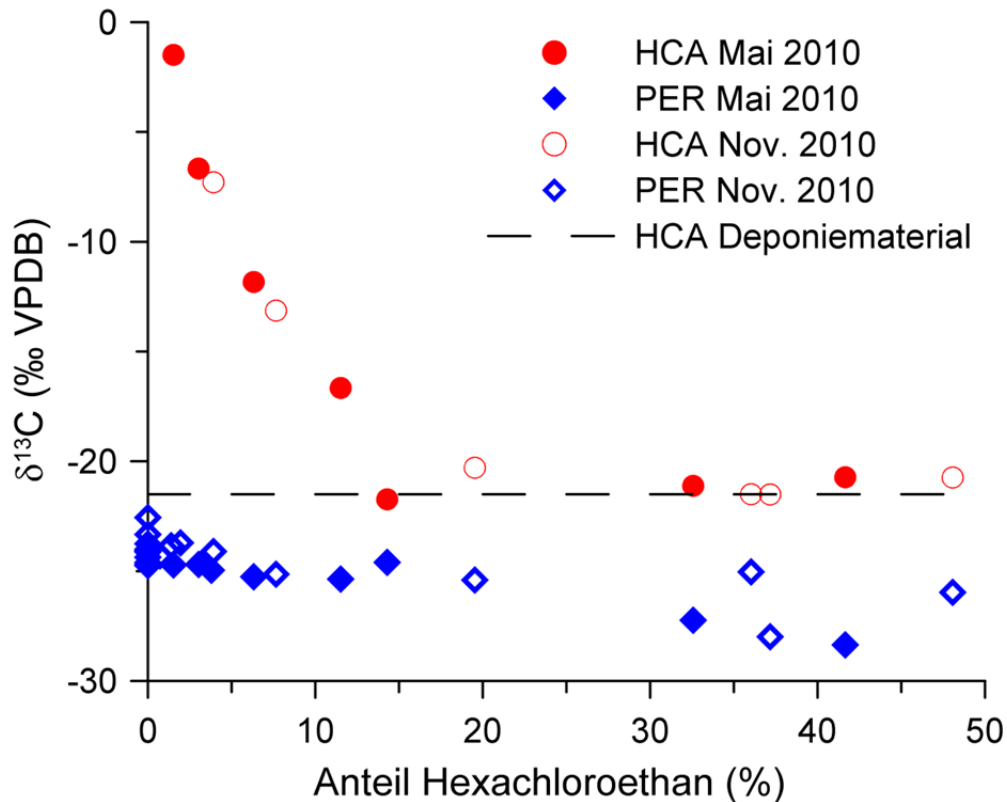


Abbildung 3: Kohlenstoffisotopenverhältnis von HCA und PER in Grundwasserproben als Funktion des Anteils an HCA in der Summe von HCA, PER, TRI und DCE auf Molbasis.

Zusammenfassung

Die Ergebnisse der Isotopenanalyse verdeutlichen dass in der Deponie und/oder im Deponieumfeld HCA in PER umgewandelt wird. Der Laborversuch bestätigen dass im Deponiematerial eine solche Umwandlung erfolgen kann. Selbst wenn lediglich Wasser unter anoxischen Bedingungen zum Material zugegeben wird erfolgt eine relativ rasche Umsetzung von HCA. Es muss also erwartet werden dass im Deponiekörper laufend HCA in PER umgewandelt wird solange anoxische Bedingungen vorliegen und genügend Reduktionsmittel z.B. in Form von organischen Stoffen vorhanden sind. Die Studie weist auch darauf hin dass HCA wahrscheinlich nicht die einzige Quelle von PER ist. Diese Folgerung könnte noch stärker abgestützt werden durch zusätzliche Kohlenstoffisotopenmessungen von HCA und PER im Deponiematerial und durch Messung von Chlorisotopen in PER. Es wird erwartet dass PER aus HCA eine schwerere Chlorisotopensignatur als primäres PER hat da die schweren Chloratome bevorzugt aus dem HCA eliminiert werden.

Neuchâtel, den 28.4.2011

Daniel Hunkeler und Jordi Palau

Zentrum für Hydrogeologie und Geothermie (CHYN), Universität Neuenburg