

Ein neuer Ansatz zur Ermittlung des Eisenoxid-Gehalts von Aquiferen mit reaktiven Tracern

**Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität
zu Kiel**

**vorgelegt von
Malte Kristian Veehmayer**

Kiel 2000

Für Chiara

„Die Konsistenzbedingung, nach der neue Hypothesen mit anerkannten Theorien übereinstimmen müssen, ist unvernünftig, weil sie ältere und nicht bessere Theorien am Leben erhält.“

Paul Feyerabend, Wider den Methodenzwang

Referent: Prof. Dr. Andreas Dahmke
Koreferent: Prof. Dr. Peter Stoffers
Tag der mündlichen Prüfung: 14.02.2001
Zum Druck genehmigt: Kiel, den 14.02.2001

Der Dekan: Prof. Dr. Thomas Bauer

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-------------|
| INHALTSVERZEICHNIS | I |
| ABBILDUNGSVERZEICHNIS | IV |
| TABELLENVERZEICHNIS | X |
| VORWORT | XIII |
| KURZFASSUNG | XIV |
| ABSTRACT | XVII |
| DANKSAGUNG | XX |
| 1. EINLEITUNG | 1 |
| 1.1 Kontamination von Grundwasser und Natural Attenuation | 1 |
| 1.2 Integrale Erkundungs- und Bewertungsverfahren von Altlaststandorten | 3 |
| 1.3 Quantifizierung der Oxidationskapazität von Eisen(hydr)oxiden in Aquiferen | 4 |
| 1.4 Zielsetzung und Gliederung der Arbeit | 6 |
| 2. EISENOXIDHALTIGE SANDE – BEZUG, SYNTHESE UND ANALYTISCHE IDENTIFIKATION | 8 |
| 2.1 Auftreten und Bedeutung von Eisenoxiden in Böden und Aquiferen | 8 |
| 2.2 Eisenoxide Synthetisierung / Bezugsquelle | 9 |
| 2.3 Sande | 9 |
| 2.3.1 Quarzsand | 9 |
| 2.3.2 Natürliche Sande | 10 |
| 2.4 Röntgendiffraktometeruntersuchungen | 11 |
| 2.5 Ermittlung der spezifischen Oberfläche mit N ₂ -BET | 14 |
| 2.6 Sandbeschichtung | 14 |
| 2.7 5 M HCl Aufschlüsse | 15 |
| 2.8 Reaktive Oberfläche | 16 |
| 2.9 Oberflächenuntersuchungen mit REM | 16 |
| 2.10 Sorptionsmodelle - Physikochemische Eigenschaften von Oxidoberflächen | 18 |
| 2.11 Oberflächentitration | 26 |
| 2.11.1 Messung | 26 |
| 2.11.2 Modellierung | 28 |

| | |
|---|------------|
| 3. SORPTIONSTRACERVERSUCHE ZUR ERMITTLUNG DER REAKTIVEN EISENOXID-OBERFLÄCHE | 40 |
| 3.1 Auswertung von Durchbruchkurven reaktiver Tracer | 40 |
| 3.1.1 Bestimmung der Retardierung R – Verfahren der Momentenanalyse | 40 |
| 3.1.2 Ermittlung der reaktiven Eisenoberfläche | 43 |
| 3.2 Verwendung von Phosphat als Sorptionstracer zur Ermittlung der reaktiven Eisen(hydr)oxid-Oberfläche von Sanden | 44 |
| 3.2.1 Kurzfassung | 44 |
| 3.2.2 Einleitung | 44 |
| 3.2.3 Materialien und Methoden | 48 |
| 3.2.4 Ergebnisse | 51 |
| 3.2.5 Interpretation und Diskussion | 54 |
| 3.3 Determination of reactive iron oxide surface areas with F^-, MoO_4^{2-} and PO_4^{3-} as sorption tracers in column experiments | 56 |
| 3.3.1 Abstract | 56 |
| 3.3.2 Introduction | 57 |
| 3.3.3 Material and Methods | 58 |
| 3.3.4 Results | 63 |
| 3.3.5 Discussion | 76 |
| Acknowledgements | 78 |
| 3.4 Säulenversuche in ungepufferten Medien | 79 |
| 3.5 Versuche mit goethitbeschichtetem Sand in MES gepufferten Medium (pH=6,0) | 88 |
| 3.6 Versuche mit hämatitbeschichtetem Sand in IMI gepufferten Medium (pH=6,6) | 95 |
| 3.7 Versuche mit magnetitbeschichtetem Sand in IMI gepufferten Medien (pH=6,6) | 101 |
| 4. DETERMINATION OF BIOAVAILABLE FE(III) CONTENT IN COLUMN EXPERIMENTS WITH REACTIVE TRACERS | 106 |
| 4.1 Abstract | 106 |
| 4.2 Introduction | 107 |
| 4.3 Materials and Methods | 108 |
| 4.3.1 Fe(III) Oxide Materials | 108 |
| 4.3.2 Tracer Experiments and Interpretation | 108 |
| 4.3.3 Organism and Culture Media | 109 |
| 4.3.4 Chemical iron extraction | 109 |
| 4.3.5 Analytical Techniques | 110 |

| | |
|---|------------|
| 4.4 Results and Discussion | 110 |
| 4.4.1 Iron Content | 110 |
| 4.4.2 Tracer Experiments | 112 |
| 4.4.3 Bioavailable Oxidation Capacity due to Fe(III) | 114 |
| 4.4.4 Reaction Kinetics | 116 |
| 4.4.5 Implications for Natural Systems | 121 |
| Acknowledgments | 122 |
| 5. ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION DER ERGEBNISSE | 123 |
| 5.1 Ermittlung der reaktiven Eisen(hydr)oxid-Oberfläche aus Tracerdurchbruchskurven.... | 123 |
| 5.2 Bestimmung und Limitierung des bioverfügbaren Fe(III) | 125 |
| 5.3 Schlussfolgerungen für den Feldeinsatz | 126 |
| LITERATURVERZEICHNIS | 127 |

Abbildungsverzeichnis

| | |
|--|----|
| Abbildung 1.1: Häufigkeit verschiedener Schadstoffgruppen bei Grundwasserschadensfällen (nach LFU, 1997)..... | 1 |
| Abbildung 1.2: Beim Absinken der Kohlenwasserstoff Reinphase (LNAPL) wird ein Teil des Fluids in den Boden- und Sedimentporen festgelegt (Residualsättigung); ein Teil kann verdampfen (Votalisierung); ein Teil kann auf den Oberflächen der Bodenpartikel sorbiert werden (Sorption) und schließlich kann ein Teil des Kontaminanten im Grundwasser gelöst werden (Schadstofffahne). Durch die geringere Dichte der Petroleumkohlenwasserstoffe bildet sich auf der Grundwasseroberfläche ein NAPL-Pool. Bedingt durch saisonal schwankende Grundwasserstände bildet sich ein Übergangsbereich (smear zone) mit residualer Reinphase in den Porenräumen. Dispersion und Verdünnung verringern die Konzentration des Schadstoffs in der Abstromfahne. Mikroorganismen können einen Teil der gelösten, sorbierten oder verdampften Kohlenwasserstoffe abbauen. (aus EPA, 1999a)..... | 2 |
| Abbildung 1.3: Beobachtete maximale Schadstoff-Fahnenlänge in 75% aller betrachteten Fälle nach TEUTSCH et al., 1997 | 3 |
| Abbildung 2.1: Lage der Sandgrube in Depenau, Schleswig-Holstein | 11 |
| Abbildung 2.2: Lage der Sandgruben im Naturpark Aukrug, Schleswig-Holstein | 11 |
| Abbildung 2.3: Röntgenspektrum von BFX 920Z; es handelt sich um reinen Goethit | 12 |
| Abbildung 2.4: Röntgenspektrum von BFX 1120Z; es handelt sich um reinen Hämatit | 12 |
| Abbildung 2.5: Röntgenspektrum von BFX VP PKL 5044 (N); es handelt sich um Magnetit..... | 13 |
| Abbildung 2.6: Röntgenspektrum des Ferrihydrit; es handelt sich um 2-line Ferrihydrit. Die Maxima entsprechen den Gitterabständen $d_1=0,25$ nm und $d_2=0,15$ nm. | 13 |
| Abbildung 2.7: REM-Aufnahme des goethitbeschichteten Quarzsandes..... | 17 |
| Abbildung 2.8: REM-Aufnahme des hämatitbeschichteten Quarzsandes..... | 17 |
| Abbildung 2.9: REM-Aufnahme des magnetitbeschichteten Quarzsandes..... | 18 |
| Abbildung 2.10: Verlauf des Oberflächenpotentials für das Constant Capacity Model und das Diffuse Double Layer Model | 23 |
| Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der drei Modelle für binäre Mineraloberflächen a) Patch Modell (PM) b) Mixed Modell (MM) c) Mixed Patch Modell (MPM)..... | 26 |
| Abbildung 2.12: Titrierstand zur Bestimmung der Oberflächenladungscharakteristik der Eisenoxide und Sande | 27 |
| Abbildung 2.13: Verteilung der Oberflächenspezies ermittelt mit DDLM und CCM bei $I=0,1$ M. Im betrachteten pH-Bereich kann das Ladungsverhalten mittels der Oberflächenspezies SiOH und SiO^- erfasst werden | 28 |

- Abbildung 2.14: pK_S^{app} - σ Kurve zur Ermittlung der intrinsischen Gleichgewichtskonstanten und der spezifischen Kapazität für die Quarzsandtitration in 0,1 M $NaNO_3$ Hintergrundelektrolyt-lösung.. 29
- Abbildung 2.15: Vergleich der Anpassung der Oberflächenladungskurve für Quarzsand in 0,1 M $NaNO_3$ -Hintergrundelektrolytlösung bei Verwendung des CCM und des DDLM zur Berechnung des elektrostatischen Korrekturterms 30
- Abbildung 2.16: Oberflächenladungskurven des GEBA Feinkristallquarzsandes bestimmt durch potentiometrische Titration in $NaNO_3$ -Hintergrundelektrolytlösungen: die Punkte repräsentieren Messwerte; die Kurven sind Modellkurven, berechnet mit dem DDLM unter Annahme einer Deprotonierungsreaktion mit $pK^S=5,0$ und einer Oberflächenplatzzahl von $n_S=8,5$ $1/nm^2$ 31
- Abbildung 2.17: pK^{app} - σ zur Ermittlung der intrinsischen Gleichgewichtskonstanten und der spezifischen Kapazität für Goethit in 0,1 M $NaNO_3$ Hintergrundelektrolytlösung..... 32
- Abbildung 2.18: Oberflächenladungskurve für Goethit BFX 920Z; die Modellkurven wurden mit dem CCM berechnet; FIT bezeichnet die beste Anpassung der Messwerte ($n_S=3,2$ $1/nm^2$; $C=2,5$ F/m^2 ; $pK_1^{int}=6,62$; $pK_2^{int}=9,21$)..... 33
- Abbildung 2.19: Vergleich der berechneten Oberflächenladung mittels CCM und DDLM für Goethit BFX 920Z in 0,1 M $NaNO_3$ 34
- Abbildung 2.20: Berechnete Speziesverteilung auf der Goethitoberfläche mit CCM und DDLM für $I=0,1$ M Hintergrundelektrolytlösung..... 34
- Abbildung 2.21: Schematische Darstellung einer Goethitnadel; der Bereich, in dem ein gemeinsames elektrostatisches Potential für Quarz und Goethit existiert, besteht aus der unteren Fläche in der x-y Ebene und den grau dargestellten Flächen. Die Ausdehnung des Bereichs in z-Richtung ist durch die Debye-Länge κ^{-1} gegeben. 36
- Abbildung 2.22: Vergleich der drei verwendeten Modelle zur Anpassung der Oberflächenladungskurve von goethitbeschichtetem Quarzsand in 0,1 M $NaNO_3$ Hintergrund-elektrolytlösung. 36
- Abbildung 2.23: Oberflächenladung des goethitbeschichteten Quarzsandes in 0,1 M; 0,01 M und 0,001 M $NaNO_3$ Hintergrundelektrolytlösung; die eingezeichneten Kurven sind die Ergebnisse der Modellrechnung mit dem Mixed Patch Model 37
- Abbildung 2.24: Verlauf der Oberflächenladung in den einzelnen Bereichen des MPM in 0,1 M Elektrolytlösung 38
- Abbildung 2.25: Speziesverteilung im Oberflächenbereich mit Mischpotential 38
- Abbildung 2.26: Speziesverteilung im Oberflächenbereich mit Einzelpotentialen für jedes Mineral..... 39
- Abbildung 3.1: Verlauf der Formfunktion bei rechteckförmiger Zugabe 42
- Abbildung 3.2: Modellrechnung zur mikrobiellen Fe(III)-Reduktion in einem heterogenen Aquifer mit TBC. Oben links: lognormale k_f -Verteilung ($\log m = -1,70$; $\log \sigma^2 = 0,8$; Korrelationslänge 10 m) im Modellgebiet. Oben rechts: Stromlinien und Transport eines konservativen Tracers. Unten links: Verteilung der Schadstoffe (BTEX) nach 14 Jahren. Unten rechts: Verteilung des Fe(III)-

| | |
|--|----|
| Gehalts im Sediment nach 14 Jahren. Der ursprünglich homogene Fe(III)-Gehalt des Sediments wird in den Bereichen, in denen Schadstoff als Reduktionsmittel mit dem Grundwasser transportiert wird, reduziert. Der Gehalt an Fe(III) in den gut durchlässigen Aquiferbereichen mit hoher Schadstofffracht ist daher höher zu wichten als in gering durchlässigen Bereichen..... | 46 |
| Abbildung 3.3: Prinzip der Reaktiven Tracer. Zwei Markierungsstoffe, ein konservativer, der sich mit der Grundwasserströmung ohne Wechselwirkung mit anderen Aquiferkomponenten bewegt, und ein reaktiver, der in definierter Art mit Aquiferkomponenten, wie z.B. Eisen(hydr)oxiden reagiert, wird im Zugabepegel W1 dem Grundwasser zugegeben und die Durchbruchkurve der Substanzen im Beobachtungspegel W2 aufgezeichnet. Aus der Retardierung und der Deformation der Durchbruchkurve des reaktiven Tracers im Vergleich zum konservativen Tracer kann invers der räumlich gemittelte Gehalt der Komponente, mit der der reaktive Tracer reagiert, ermittelt werden. Im Gegensatz zur Entnahme von Bohrkernen, die nur Punktanalysen der interessierenden Komponenten gestatten, mittelt der Tracer die Gehalte entlang der Fließwege des Grundwassers..... | 47 |
| Abbildung 3.4: Aufbau des Säulenversuchs. Füllung der vier Plexiglassäulen: Quarzsand, Goethit-beschichteter Quarzsand, 1:1 Mischung (wt:wt) von Quarzsand mit Goethit-beschichtetem Quarzsand und Sand aus der Sandgrube Depenau. Die Säulen werden mit einer Hintergrundlösung (0,01 M NaNO ₃ ; 0,01 M Imidazol; pH=6,6) perkoliert. Elektrische Leitfähigkeit (EC) und pH am Säulenauslauf werden on-line aufgezeichnet und das Säuleneulat zur weiteren Analyse mit einem Fraktionssammler aufgefangen. | 49 |
| Abbildung 3.5 Normierte Tracerdurchbruchkurven in den verschiedenen Säulen. Zeitangabe als ausgetauschte Porenvolumen (PV); Konzentration normiert auf die Zugabekonzentration c ₀ . Oben: Säule mit Quarzsand; mitte: Säule mit Quarzsand + Goethit-beschichtetem Quarzsand; unten: Säule mit Goethit-beschichtetem Quarzsand..... | 52 |
| Abbildung 3.6: Normierte Tracerdurchbruchkurven in der Säule mit Depenau-Sand | 53 |
| Abbildung 3.7: Vergleich der mit klassischen Techniken (5 M HCl / N ₂ -BET) ermittelten reaktiven Oberfläche mit den mittels Phosphat als sorptionsreaktivem Tracer bestimmten Oberflächen. Dieser Vergleich ist nur durch die Beschichtung der Quarzsande möglich, da nur so die spezifische Oberfläche der Eisen(hydr)oxide einzeln ermittelt werden kann..... | 53 |
| Fig. 3.8: Schematic of the reactive tracer approach: While the chemical analysis of soil samples delivers point values (left diagram) the tracer explores a huge aquifer volume. The retardation of the BTC can be evaluated to calculate the reactive iron oxid surface area. | 58 |
| Fig. 3.9: Experimental Setup. The columns were percolated using a peristaltic pump. A background solution (0.01 M NaNO ₃ ; 0.01 M Imidazol; pH=6.6) was used before and after the tracer injection. Electric conductivity (EC) and pH were monitored on-line while the column effluent was collected and analyzed. | 61 |
| Fig. 3.10: Sorption isotherm for Fluoride on Goethite Surface | 64 |
| Fig. 3.11: Sorption isotherm for Molybdate on Goethite Surface | 64 |

| | |
|---|----|
| Fig. 3.12: Sorption isotherm for Phosphate on Goethite Surface..... | 65 |
| Fig. 3.13: Sorption isotherm for Fluorid on Goethite Surface calculated with a Surface Complexation Model..... | 65 |
| Fig. 3.14: Sorption isotherm for Molybdate on Goethite Surface calculated with a Surface Complexation Model..... | 66 |
| Fig. 3.15: Sorption isotherm for Phosphate on Goethite Surface calculated with a Surface Complexation Model..... | 66 |
| Fig. 3.16: BTC for the conservative tracer Br^- and the reactive tracers F^- , MoO_4^{2-} and PO_4^{3-} in the column filled with quartz sand | 68 |
| Fig. 3.17: BTC for the conservative tracer Br^- and the reactive tracers F^- , MoO_4^{2-} and PO_4^{3-} in the column filled with the 1:1 mixture of goethite coated quartz sand with quartz sand | 68 |
| Fig. 3.18: BTC for the conservative tracer Br^- and the reactive tracers F^- , MoO_4^{2-} and PO_4^{3-} in the column filled with goethite coated quartz sand..... | 69 |
| Fig. 3.19: BTC for the conservative tracer Br^- and the reactive tracer PO_4^{3-} in the column filled with Depenau-Sand..... | 71 |
| Fig. 3.20: BTC for the conservative tracer Br^- and the reactive tracer PO_4^{3-} in the column filled with Aukrug-Sand..... | 71 |
| Fig. 3.21: Reactive iron oxide surface area determined with reactive tracer tests and classical methods in the column filled with the 1:1 mixture of goethite coated quartz sand with quartz sand | 72 |
| Fig. 3.22: Reactive iron oxide surface area determined with reactive tracer tests and classical methods for the column filled with goethite coated quartz sand | 73 |
| Fig. 3.23 Reactive iron oxide surface area determined with reactive tracer tests compared with specific surface area determined with N_2 -BET for the column filled with Depenau sand..... | 75 |
| Fig. 3.24: Reactive iron oxide surface area determined with reactive tracer tests compared with specific surface area determined with N_2 -BET for the column filled with Aukrug sand..... | 76 |
| Fig. 3.25: Reactive iron oxide surface area determined with fluorid as reactive tracer with different input concentrations (data taken from SCHEIDEGGER, 1993)..... | 77 |
| Abbildung 3.26: Tracerdurchbruchskurven auf der Quarzsandsäule mit $c_{\text{in}}=3000 \mu\text{M}$ | 79 |
| Abbildung 3.27: Tracerdurchbruchskurven auf der Quarzsandsäule mit $c_{\text{in}}=300 \mu\text{M}$ | 80 |
| Abbildung 3.28: Durchbruchskurven in der Säule mit goethitbeschichtetem Quarzsand bei $c_{\text{in}}=3000 \mu\text{M}$ | 81 |
| Abbildung 3.29: Durchbruchskurven der Tracer in Säule mit goethitbeschichtetem Quarzsand bei $c_{\text{in}}=300 \mu\text{M}$, $t_{\text{zu}}=10 \text{ min}$ | 82 |
| Abbildung 3.30: Durchbruchskurven der Tracer in Säule mit goethitbeschichtetem Quarzsand bei $c_{\text{in}}=300 \mu\text{M}$, $t_{\text{zu}}=50 \text{ min}$ | 82 |

| | |
|--|-----|
| Abbildung 3.31: Tracerdurchbruchskurven in der Säule gefüllt mit einem Gemisch aus goethitbeschichtetem Sand und Quarzsand | 84 |
| Abbildung 3.32: Durchbruchskurve von Bromid in der Säule mit goethitbeschichtetem Quarzsand und Verlauf des pH-Werts | 85 |
| Abbildung 3.33: Abhängigkeit der Oberflächenladungskurven von der Ionenstärke; die Veränderung des pH-Werts verursacht durch den Tracerdurchbruch verläuft in vier Schritten | 86 |
| Abbildung 3.34: Verlauf der H^+ -Konzentration während des Bromiddurchbruchs..... | 87 |
| Abbildung 3.35: Sorptionsisothermen von Fluorid, Molybdat und Phosphat auf Goethit in MES-Eluent bei pH=6.0 | 89 |
| Abbildung 3.36: Modellierung der Sorptionsisothermen von Fluorid, Molybdat und Phosphat auf Goethit mit Oberflächenkomplexierungsmodellen..... | 90 |
| Abbildung 3.37: Tracerdurchbruchskurven in der Säule mit 1:1 Mischung aus goethitbeschichtetem Quarzsand und Quarzsand in MES-Eluent; zum Vergleich ist die Bromid Durchbruchskurve aufgenommen in IMI-Eluent mit dargestellt..... | 92 |
| Abbildung 3.38: Tracerdurchbruchskurven in der Säule mit goethitbeschichtetem Quarzsand in MES-Eluent; zum Vergleich ist die Bromid Durchbruchskurve aufgenommen in IMI-Eluent mit dargestellt | 92 |
| Abbildung 3.39: Reaktive Oberfläche 1:1 Mischung goethitbeschichteter Quarzsand mit Quarzsand . | 93 |
| Abbildung 3.40: Reaktive Oberfläche goethitbeschichteter Quarzsand | 93 |
| Abbildung 3.41: Sorptionsisothermen von Fluorid, Molybdat und Phosphat auf Hämatit in IMI-Eluent bei pH=6,6 | 97 |
| Abbildung 3.42: Modellierung der Sorptionsisothermen von Fluorid, Molybdat und Phosphat auf Hämatit mit Oberflächenkomplexierungsmodellen..... | 98 |
| Abbildung 3.43: Tracerdurchbruchskurven in der Säule mit hämatitbeschichtetem Quarzsand in IMI-Eluent..... | 100 |
| Abbildung 3.44: Reaktive Oberfläche hämatitbeschichteter Quarzsand..... | 100 |
| Abbildung 3.45: Sorptionsisothermen von Fluorid, Molybdat und Phosphat auf Magnetit in IMI-Eluent bei pH=6,6 | 102 |
| Abbildung 3.46: Modellierung der Sorptionsisothermen von Fluorid, Molybdat und Phosphat auf Hämatit mit Oberflächenkomplexierungsmodellen..... | 103 |
| Abbildung 3.47: Tracerdurchbruchskurven in der Säule mit magnetitbeschichtetem Quarzsand in IMI-Eluent..... | 105 |
| Abbildung 3.48: Reaktive Oberfläche magnetitbeschichteter Quarzsand..... | 105 |

- Fig. 4.1: Iron content in the column before and after the degradation experiment. The total amount of iron extracted with 5 M HCl remains constant during the experiment, while the amount extractable with Ti(III)-EDTA is reduced by 31%. 110
- Fig. 4.2: Distribution of iron species along the flow-path in the laboratory column. The Ti(III)-EDTA extractable iron is depleted everywhere compared to the total Fe determined with 5 M HCl. The 1 M CaCl₂ extraction shows that no ion-exchangeable Fe is present in the column. 111
- Fig. 4.3: Breakthrough curves of the conservative tracer bromide and the reactive tracer phosphate. The reactive surface area of the iron oxides in the column is determined from the retardation of the phosphate breakthrough..... 112
- Fig. 4.4: Reactive surface area A_R of the iron(hydr)oxides in the column determined from the tracer breakthrough curves (analyzed with a sorption capacity $c_a=2.5 \mu\text{mol/m}^2$ and $c_a=0.74 \mu\text{mol/m}^2$) compared to the surface area determined with classical techniques (N₂-BET / 5 M HCl). 113
- Fig. 4.5: Correlation between specific surface area and microbially reducible ferric iron (modified from RODEN & ZACHARA, 1996). LSA: Low Surface Area; MSA: Medium Surface Area; HSA: High Surface Area. 114
- Fig. 4.6: Ferric iron oxidation capacity (OXC) of the column filling determined with wet chemical extraction techniques (5 M HCl, Ti(III)-EDTA), calculated from the reactive surface area A_R (with the correlation from RODEN & ZACHARA, 1996 either from tracer or N₂-BET / 5 M HCl data) and actual amount of electrons transferred (calculated from iron and toluene balances). Both wet chemical extraction techniques dissolve ferrihydrite completely and predict the same OXC. The OXC determined with reactive tracers is five times smaller. The balance of transformed electrons accepted by iron(III) and donated by toluene is closed. The actual amount of electrons used is twice the value determined with the reactive tracer. 115
- Fig. 4.7: Degradation kinetics of toluene in the columns. The degradation rate declines exponentially. Two ranges can clearly be distinguished. The change at day 5 corresponds to a change of culture media in the experiment. 118
- Fig. 4.8: Total amount of toluene oxidized in the experiment expressed as equivalent oxidation capacity (OXC) used up. The same stages as for the degradation rate could be observed. The total oxidation capacity of each stage fits the oxidation capacity predicted by the tracer experiment. 118
- Fig. 4.9: pe/pH-diagramm (iron solids) for the composition of the culture media [mmol/l]: Na=48.1 K=8.2 Mg=2.0 Ca=1.0 Fe=0.01 Cl=34.7 S=0.5 C=30.0 N=4.9 P=1.5 calculated with PHREEQE. Sulfide is not included in the data set. 120
- Fig. 4.10: SEM of the ferrihydrite surface after termination of microbial ferric iron reduction. Coatings on the ferric iron mineral surface could be observed. The passivation layer is peeling off due to treatment of the sample with a mortar. 120
- Fig. 4.11: Detailed view of the passivation layer with a thickness of 250 nm. 121

Tabellenverzeichnis

| | |
|--|----|
| Tabelle 1.1: Generelle Abbauwege von organischen Schadstoffen am Beispiel von Toluol..... | 5 |
| Tabelle 2.1: Zusammenstellung der verwendeten Eisenoxide und einiger Eigenschaften..... | 8 |
| Tabelle 2.2: Chemische Analyse des GEBA Feinkristallquarzsands nach DIN 51001 mit RFA (Herstellerangabe)..... | 9 |
| Tabelle 2.3: Mineralogische Zusammensetzung des GEBA Feinkristallquarzsandes..... | 10 |
| Tabelle 2.4: Spezifische Oberfläche und Eisengehalt der natürlichen Sande..... | 10 |
| Tabelle 2.5: Übersicht über die spezifischen Oberflächen der verwendeten Eisenoxide..... | 14 |
| Tabelle 2.6: Beschichtungsgrad des Quarzsandes mit verschiedenen Eisenoxiden in mg Eisenoxid bezogen auf das Trockengewicht des Sediments bestimmt mittels 5 M HCl-Auflösung..... | 15 |
| Tabelle 2.7: Reaktive Eisenoxidoberfläche bestimmt als Produkt von spezifischer Eisenoxidoberfläche [N ₂ -BET] und Beschichtungsgrad [5 M HCl-Auflösung] des Sandes..... | 16 |
| Tabelle 2.8: CCM-Parameter zur Modellierung der Quarzsandtitrationskurven..... | 29 |
| Tabelle 2.9: CCM-Modellparameter ermittelt aus den pK ^{app} -σ Kurven; die spezifischen Kapazitäten wurden aus den jeweiligen Kurvenästen bestimmt (C ₁ für σ > 0 ; C ₂ für σ < 0)..... | 33 |
| Tabelle 2.10: Anteil der Mineraloberflächen, für die bei Verwendung des Mixed Patch Models die Existenz eines gemeinsamen elektrostatischen Potentials angenommen wird..... | 35 |
| Tabelle 3.1: Eigenschaften des Goethit Bfx920Z, des beschichteten Quarzsandes und des Sandes aus der Sandgrube Depenau. A _S ist die spezifische Oberfläche des Goethits / Depenau Sands. Fe% ist der Eisengehalt bezogen auf das Trockengewicht des Sandes. A _R ist die reaktive Eisen(hydr)oxid-Oberfläche bezogen auf das Trockengewicht des Sandes. | 48 |
| Tabelle 3.2: Abgeschätzte Unsicherheit der Einzelgrößen in Gleichung 3.19 zur Berechnung der reaktiven Eisen(hydr)oxid-Oberfläche..... | 51 |
| Tabelle 3.3: Ergebnisse der Tracerexperimente in den Laborsäulen. Die effektive Porosität n _e wurde aus der Bromiddurchbruchkurve bestimmt. Die Zugabekonzentration c _{in} und die Retardierung R beziehen sich auf die Phosphatdurchbruchkurve..... | 54 |
| Table 3.4: Properties of the goethite Bfx 920Z, the coated quartz sand and the natural sands. A _S is the specific surface area of goethite, Depenau or Aukrug-Sand. Fe% is the iron content based on the dry weight of the sand. A _R is the reactive iron oxide surface area based on the dry weight of the sand..... | 59 |
| Table 3.5: Surface Complexation Reactions which were used to model the adsorption properties of the tracer anions PO ₄ ³⁻ , MoO ₄ ²⁻ and F ⁻ | 60 |
| Table 3.6: Parameters for the Adsorption Isotherms determined from the batch experiments. The values correspond to the Freundlich Isotherm (Eqn. 3.22). | 63 |

| | |
|---|----|
| Table 3.7: Equilibrium Constants used in the Surface Complexation Model to calculate the adsorption isotherms with a Diffuse Double Layer. The data were taken from DZOMBAK & MOREL, 1990 or were adjusted with FITEQL (HERBELIN & WESTALL, 1994)..... | 67 |
| Table 3.8: Retardation Coefficients for the tracer BTCs in the column filled with a mixture of goethite coated quartz sand and quartz sand. The porosity was determined from the bromide BTC ($n_e=44.1\%$)..... | 69 |
| Table 3.9: Retardation Coefficients for the Tracer BTCs in the column filled with goethite coated quartz sand. The porosity was determined from the bromide BTC ($n_e=44.8\%$)..... | 70 |
| Table 3.10: Retardation Coefficients for the Tracer BTCs in the column filled with the natural sands. Porosity n_e was determined from the $50 \mu\text{M Br}^-$ BTC; c_{in} is the input concentration of the reactive tracer phosphate..... | 70 |
| Table 3.11: Estimated uncertainties to calculate the error of the reactive area determination. | 72 |
| Table 3.12: Reactive iron oxide surface area for the column filled with the 1:1 (wt) mixture of quartz sand and goethite coated quartz sand. Classical techniques (N_2 -BET / 5 M HCl) predict $A_R=(1.14 \pm 0.07) \cdot 10^{-2} \text{ m}^2/\text{g}$ | 73 |
| Table 3.13: Reactive iron oxide surface area for the column filled with the goethite coated quartz sand. Classical techniques (N_2 -BET / 5 M HCl) predict $A_R=(2.28 \pm 0.14) \cdot 10^{-2} \text{ m}^2/\text{g}$ | 74 |
| Table 3.14: Reactive iron oxide surface area for the columns filled with the natural sands evaluated with different isotherm models for the determination of the sorption capacity. The specific surface area of the Depenau sand $A_S=3.12 \pm 0.31 \text{ m}^2/\text{g}$ and the Aukrug sand $A_S=0.63 \pm 0.29 \text{ m}^2/\text{g}$ are the benchmarks. | 75 |
| Table 3.15: Results of sorption experiments for fluoride on goethite coated quartz sand from SCHEIDEGGER, 1993 were evaluated to calculate the reactive iron oxide surface area of the material used. Properties of the materials used: sand density $\rho = 2.33 \text{ g/cm}^3$, degree of coating $\text{Fe}\% = 4.1 \text{ mg/g}$, specific surface area of goethite $A_S = 24 \text{ m}^2/\text{g}$, resulting reactive surface area from classical techniques $A_R = 0.16 \text{ m}^2/\text{g}$. The retardation of fluoride was evaluated by the author separately for the adsorption (R_{ad}) and desorption (R_{des}) flank of the BTC. | 78 |
| Tabelle 3.16: Resultate der Momentananalyse für die Durchbruchkurven in der Quarzsandsäule bei $c_{in}=3000 \mu\text{M}$ | 79 |
| Tabelle 3.17: Retardierung der Tracer in der Quarzsandsäule, ermittelt mit Momentenanalyse..... | 80 |
| Tabelle 3.18: Retardierung der Tracer in der Säule mit goethitbeschichtetem Quarzsand für $c_{in}=3000 \mu\text{M}$ | 81 |
| Tabelle 3.19: Retardierung der Tracer in Säule mit goethitbeschichtetem Quarzsand bei $c_{in}=300 \mu\text{M}$, $t_{zu}=10 \text{ min}$ | 83 |
| Tabelle 3.20: Retardierung der Tracer in Säule mit goethitbeschichtetem Quarzsand bei $c_{in}=300 \mu\text{M}$, $t_{zu}=50 \text{ min}$ | 83 |

| | |
|--|-----|
| Tabelle 3.21: Ergebnisse der Momentenanalyse für die Tracerdurchbruchskurven in der Säule gefüllt mit einem Gemisch aus goethitbeschichtetem Sand und Quarzsand..... | 83 |
| Tabelle 3.22: Parameter der Freundlich-Isotherme..... | 91 |
| Tabelle 3.23: Gleichgewichtskonstanten für die Oberflächenkomplexierungsmodellierung | 91 |
| Tabelle 3.24: Auswertung der Tracerdurchbruchskurven in der Säule mit 1:1 Mischung aus goethitbeschichtetem Quarzsand und Quarzsand in MES-Eluent | 91 |
| Tabelle 3.25: Auswertung der Tracerdurchbruchskurven in der Säule mit goethitbeschichtetem Quarzsand in MES-Eluent | 91 |
| Tabelle 3.26: Reaktive Eisenoxid-Oberfläche in der Säule gefüllt mit der 1:1 Mischung aus Quarzsand und goethitbeschichtetem Quarzsand; klassische Techniken (N_2 -BET / 5 M HCl) prognostizieren $A_R=(1,14 \pm 0,07) \cdot 10^{-2} \text{ m}^2/\text{g}$ | 94 |
| Tabelle 3.27: Reaktive Eisenoxid-Oberfläche in der Säule gefüllt goethitbeschichtetem Quarzsand; klassische Techniken (N_2 -BET / 5 M HCl) prognostizieren $A_R=(2,28 \pm 0,14) \cdot 10^{-2} \text{ m}^2/\text{g}$ | 94 |
| Tabelle 3.28: Parameter der Freundlich-Isotherme..... | 99 |
| Tabelle 3.29: Gleichgewichtskonstanten für die Oberflächenkomplexierungsmodellierung | 99 |
| Tabelle 3.30: Auswertung der Tracerdurchbruchskurven in einer Säule mit hämatitbeschichtetem Quarzsand in IMI-Eluent..... | 99 |
| Tabelle 3.31: Reaktive Eisenoxid-Oberfläche in der Säule gefüllt mit hämatitbeschichtetem Quarzsand. Klassische Techniken (N_2 -BET / 5 M HCl) prognostizieren $A_R=(6,21 \pm 0,19) \cdot 10^{-2} \text{ m}^2/\text{g}$ | 99 |
| Tabelle 3.32: Parameter der Freundlich-Isotherme..... | 104 |
| Tabelle 3.33: Gleichgewichtskonstanten für die Oberflächenkomplexierungsmodellierung | 104 |
| Tabelle 3.34: Auswertung der Tracerdurchbruchskurven in einer Säule mit magnetitbeschichtetem Quarzsand in IMI-Eluent..... | 104 |
| Tabelle 3.35: Reaktive Eisenoxid-Oberfläche in der Säule gefüllt mit magnetitbeschichtetem Quarzsand; klassische Techniken (N_2 -BET / 5 M HCl) prognostizieren $A_R=(3,59 \pm 0,22) \cdot 10^{-2} \text{ m}^2/\text{g}$ | 104 |
| Table 4.1: Properties of the laboratory column..... | 109 |
| Tabelle 5.1: Zusammenfassender Vergleich der Resultate der Oberflächenberechnung aus Tracerdurchbruchskurven, basierend auf Sorptionsisothermen, berechnet mit den Sorptionskonstanten von DZOMBAK & MOREL, 1990, mit den klassischen Verfahren (N_2 -BET / 5 M HCl). | 124 |

Vorwort

Die hier vorliegende Dissertationsschrift entstand aus Resultaten, die im Projekt „Redoxprozesse von Fe-Mineralphasen in BTX belasteten Grundwasservorkommen am Testfeld Süd“ im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms „Geochemische Prozesse mit Langzeitfolge in anthropogen beeinflussten Grund- und Sickerwässern“ erarbeitet wurden. Die Zielsetzung dieses Forschungsvorhaben war die Untersuchung der in mineralischer Form, insbesondere als Eisen(hydr)oxide, gebundenen redoxsensitiven Spezies, um z.B. aus dem Fe(II)/Fe(III)-Verhältnis Rückschlüsse auf die bisherige Entwicklung an einem Altlaststandort zu ziehen und Aussagen über die zukünftige Entwicklung, vor allem die Masse an oxidierbaren Schadstoffen in Form der Oxidationskapazität, abzuleiten.

Ergebnissen, die von Herrn Diplom-Geologe Oliver Hümmer am Institut für Wasserbau der Universität Stuttgart an Proben aus dem Testfeld Süd gewonnen wurden, zeigten die Probleme der bisherigen Verfahren zur Quantifizierung von Eisenoxiden, die auf nasschemischen Aufschlüssen basieren, auf. Aus diesen Erkenntnissen leitete sich die Notwendigkeit zur Entwicklung eines alternativen Ansatzes zur Quantifizierung von Eisen(hydr)oxiden in Sedimenten und Aquiferen ab.

Diese Dissertation basiert u.a. auf Daten experimenteller Untersuchungen, die im Rahmen von projektbezogenen Diplomarbeiten von IRMLER, 1997 und SCHULZ-GAADE, 1999 erarbeitet wurden. Sie beinhaltet drei Manuskripte, die bereits veröffentlicht oder zur Veröffentlichung in internationalen Fachzeitschriften eingereicht, und deshalb teilweise in englischer Sprache verfasst sind.

Die experimentellen und analytischen Arbeiten wurden in der Versuchseinrichtung zur Grundwasser- und Altlastensanierung (VEGAS) des Instituts für Wasserbau, am Geologisch-Paläontologischen und Mineralogischen Institut der Universität Stuttgart und am Institut für Geowissenschaften der Christian-Albrechts Universität zu Kiel durchgeführt. Die im Zusammenhang mit den in Kapitel 4 vorgestellten mikrobiologischen Experimenten notwendigen Arbeiten erfolgten in der Abteilung Mikrobielle Ökologie der Universität Konstanz. Die im Rahmen dieser Dissertation entstandenen Publikationen wurden vom Autor erarbeitet und formuliert, die Co-Autoren haben entweder wesentliche Daten eingebracht oder haben als Betreuer substantiell zum Gelingen beigetragen.

Kurzfassung

Unter aneroben Bedingungen kann Fe(III) als Elektronenakzeptor für biochemische katalysierte Redoxreaktionen, wie z.B. dem Abbau von Schadstoffen im Zusammenhang mit „Natural Attenuation“, fungieren. Bisher dienten nasschemische Aufschlüsse zur Quantifizierung der Oxidationskapazität (OXC) durch Fe(III). Im Feld ist, bedingt durch die Heterogenität des Untergrunds, die Erfassung des Fe(III)-Gehalts schwierig. Zudem zeigen neuere Resultate aus der Literatur, dass die Rate und der Elektronenumsatz bei der mikrobiologischen Fe(III)-Reduktion durch die spezifische Oberfläche der Eisen(hydr)oxide kontrolliert wird.

In dieser Arbeit wird ein neuer Ansatz zur Quantifizierung der reaktiven Eisen(hydr)oxid-Oberfläche, basierend auf der inversen Interpretation von Durchbruchkurven der reaktiven Tracer Fluorid, Molybdat und Phosphat, die selektiv auf der Eisen(hydr)oxid-Oberfläche sorbieren, vorgestellt. Aus der reaktiven Eisen(hydr)oxid-Oberfläche konnte mittels einer Korrelation zwischen bioverfügbarem Fe(III) und der spezifischen Mineraloberfläche die bioverfügbare OXC durch Fe(III) abgeleitet werden. Die bei den Experimenten beobachtete unvollständige Reduktion der eingesetzten Fe(III)-Minerale konnte mit einem kinetischen Modell interpretiert und durch die Ausbildung mineralischer Passivierungsschichten erklärt werden.

Bei der Entwicklung der reaktiven Tracermethode zur Bestimmung der reaktiven Eisen(hydr)oxid-Oberfläche wurde zunächst an synthetischen Laborreferenzsystemen die Zuverlässigkeit des Ansatzes überprüft. Quarzsand wurde mit α -FeOOH (Goethit), α -Fe₂O₃ (Hämatit) und Fe₃O₄ (Magnetit) beschichtet und die Eigenschaften dieser Materialien mit N₂-BET, 5 M HCl-Aufschluss, Rasterelektronenmikroskopie und Oberflächentitrationsen untersucht. Bei der Modellierung der Oberflächenladungscharakteristik von eisenoxidbeschichteten Quarzsanden zeigte sich, dass weder ein einfaches Patch-Modell noch ein Mixed-Modell in der Lage waren, die Ladungseigenschaften dieser binären Mineraloberfläche richtig wiederzugeben. Statt dessen war für eine genaue quantitative Beschreibung der pH-abhängigen Oberflächenladung ein Mixed-Patch-Modell notwendig. Die Unterschiede bei der Berechnung der Oberflächenladung zwischen Patch-Modell, Mixed-Patch Modell und experimentellen Daten war so gering, dass für die Modellierung der Sorptionseigenschaften der reaktiven Traceranionen mit Oberflächenkomplexierungsmodellen ein Patch-Modell verwendet und der Einfluß der Quarzoberfläche vernachlässigt werden konnte.

Für die Berechnung der reaktiven Eisen(hydr)oxid-Oberfläche aus Tracerdurchbruchkurven ist die Kenntnis der Sorptionskapazität c_a der reaktiven Anionen auf der Mineraloberfläche unerlässlich. Aus Batchversuchsdaten mit den reinen Eisen(hydr)oxiden wurden Sorptionsisothermen für die reaktiven Tracer Fluorid, Molybdat und Phosphat bestimmt und mit phänomenologischen und mechanistischen Modellen interpretiert. Diese Untersuchungen zeigten, dass die in der Literatur verbreiteten Parametersätze für Gleichgewichtskonstanten von Oberflächenkomplexierungsreaktionen zwar den prinzipiellen Verlauf der Sorptionsisotherme wiedergeben, für quantitative Aussagen jedoch ungeeignet sind. Erst nach Anpassung der Reaktionskonstanten mit FITEQL 3.1, einem

Parameteroptimierungsalgorithmus, konnte eine befriedigende Beschreibung der Isothermen mit den Modellrechnungen erzielt werden.

In Laborsäulen, die mit den beschichteten Sanden befüllt waren, wurden Tracerdurchbruchskurven von Bromid Br^- , zur Ermittlung der Transportparameter, insbesondere der Porosität, und der reaktiven Tracer Fluorid F^- , Molybdat MoO_4^{2-} und Phosphat PO_4^{3-} aufgenommen. Aus den Durchbruchskurven wurde mittels Momentenanalyse objektiv die Retardierung R ermittelt, die mit der Sorptionskapazität c_a eine Berechnung der reaktiven Oberfläche ermöglicht. Die Experimente mit dem Laborreferenzsystem zeigten, dass die Werte für die reaktive Eisen(hydr)oxid-Oberfläche, bestimmt aus den Durchbruchskurven von Phosphat, die beste Übereinstimmung mit den Resultaten der klassischen Verfahren erbrachte. Aus den Molybdat-Durchbruchskurven wurden tendenziell immer kleinere Werte als mit den klassischen Verfahren ermittelt, was vermutlich auf einen mehrstufigen Sorptionsprozess von Molybdat auf der Eisen(hydr)oxid-Oberfläche zurückzuführen ist, der in den transportkontrollierten Säulenversuchen zu einer unvollständigen Oberflächenbelegung führt. Die Auswertung der Fluorid-Durchbruchskurven erbrachte normalerweise Werte für die Oberfläche, die über den Resultaten der klassischen Verfahren lag, wobei die Unsicherheiten bei der Bestimmung der Retardierung R und der Sorptionskapazität c_a zu großen Fehlern bei der Oberflächenberechnung führten, sodass die Werte im Rahmen der Fehlergrenzen übereinstimmten. Neben dem synthetischen Laborreferenzsystem wurden in Laborversuchen ebenfalls zwei natürliche Sande aus Sandgruben in Depenau und Aukrug, Schleswig-Holstein verwendet, um die Übertragbarkeit der Methode auf natürliche Systeme zu demonstrieren. Für den Aukrug-Sand stimmte die spezifische Oberfläche, gemessen mit N_2 -BET ($A_S = (0,63 \pm 0,29) \text{ m}^2/\text{g}$), gut mit der reaktiven Oberfläche, ermittelt mit Phosphat als reaktivem Tracer, überein ($A_R = (0,44 \pm 0,06) \text{ m}^2/\text{g}$), während für den Depenau-Sand eine viel kleinere reaktive Oberfläche ($A_R = (0,31 \pm 0,04) \text{ m}^2/\text{g}$) als spezifische Oberfläche ($A_S = (3,12 \pm 0,31) \text{ m}^2/\text{g}$) bestimmt wurde. Die Differenz konnte auf andere Mineralphasen als Eisen(hydr)oxide, die insbesondere in der Feinkornfraktion auftreten, zurückgeführt werden.

Aus der reaktiven Eisen(hydr)oxid-Oberfläche kann über eine Korrelation zwischen spezifischer Mineraloberfläche und mikrobiell reduzierbarem Anteil an Eisen(hydr)oxiden auf die OXC des Sediments, basierend auf Fe(III), zurückgeschlossen werden. Um die Zuverlässigkeit dieses Ansatzes zu überprüfen, wurde ein Methodenvergleich zur Ermittlung der OXC mit nasschemischen Extraktionsverfahren (5 M HCl, Ti(III)-EDTA) und sorptionsreaktiven Tracerexperimenten durchgeführt. Die aus diesen Verfahren ermittelten OXC wurden mit der tatsächlich durch *Geobacter metallireducens* bei der Oxidation von Toluol unter Fe(III)-reduzierten Bedingungen umgesetzte Elektronenmenge verglichen. Das im Versuch verwendete gering kristalline Eisenoxid (2-line Ferrihydrit) konnte mit nasschemischen Verfahren vollständig aufgeschlossen werden und hatte eine OXC von 68 ± 7 meq. Die Interpretation des Tracertests mit Bromid als konservativem und Phosphat als reaktivem Tracer ergab eine sechsfach kleinere OXC von 11 ± 2 meq und prognostizierte damit besser den tatsächlichen Elektronentransfer, abgeleitet aus der Eisen- (21 ± 13 meq) und Toluolbilanz (25 ± 5 meq). Als Ursache für die unvollständige Fe(III)-Umsetzung wird die Fällung Fe(II)-haltiger Minerale (Magnetit, Siderit, Vivianit, Pyrit) auf der Eisen(hydr)oxidoberfläche, bestätigt durch

thermodynamische Gleichgewichtsrechnungen und REM-Aufnahmen, die den Zugang der Mikroorganismen zum Elektronenakzeptor verhindern, angesehen. Basierend auf dieser Erkenntnis konnte der zeitliche Verlauf der Reaktionskinetik mit einem einfachen Modellansatz beschrieben werden.

Der Ansatz, aus den Durchbruchkurven reaktiver Tracer die reaktive Oberfläche von Eisen(hydr)oxiden in Sedimenten und Aquiferen zu ermitteln, erlaubt die integrale Bestimmung dieser für das Langzeitverhalten von Abstromfahnen an Altlaststandorten wichtigen Kenngröße, wobei implizit eine Mittlung über die Grundwasservolumenströme stattfindet. In Laborversuchen konnte die Anwendbarkeit dieses Verfahrens auf einfache Systeme, bestehend aus eisenoxidhaltigen Quarzsanden, bestätigt werden. Für den Einsatz im Feld sind eine Reihe von möglichen Störgrößen für das Verfahren zu berücksichtigen. Insbesondere kann die Sorption an andere Feststoffoberflächen (z.B. Tonminerale, andere Metalloxide) zu einer Überschätzung der Eisen(hydr)oxid-Oberfläche führen. Auch kann in heterogenen Aquiferen die Interpretation von Tracerdurchbruchkurven problematisch sein und die Auswertung der reaktiven Tracerdaten erschweren oder verhindern. In Laborsystemen konnte die Möglichkeit zur Ermittlung der bioverfügbaren Oxidationskapazität durch Fe(III) aus der reaktiven Eisen(hydr)oxid-Oberfläche belegt werden. Ob sich diese Methode auch im Gelände verwenden lässt, hängt insbesondere von der Übertragbarkeit der Korrelation zwischen spezifischer Mineraloberfläche und bioverfügbarem Eisen(hydr)oxid-Anteil auf andere geochemische Randbedingungen ab. Falls sich die Passivierung der Oberfläche des Elektronenakzeptors durch Mineralfällung als Ursache der unvollständigen Fe(III)-Umsetzung bestätigen sollte, sind insbesondere inorganische Grundwasserinhaltsstoffe, die die Mineralfällung beeinflussen, bedeutsam. Aber auch organische Konstituenten, die Eisen komplexieren können, spielen eine entscheidende Rolle für die Langzeitverfügbarkeit der Eisen(hydr)oxide als Elektronenakzeptor.

Abstract

Ferric iron can serve as an electron acceptor under anaerobic conditions for biochemically catalysed redox reactions such as the degradation of contaminants in the context of „Natural Attenuation“. Wet chemical extraction techniques have been used to date for quantification of the oxidation capacity (OXC) due to ferric iron. In the field the heterogeneity of the subsurface complicates the determination of the iron-content. In addition latest results from the literature show that the rate and the electron transfer of the microbial Fe(III) reduction are controlled by the specific surface area of the iron(hydr)oxides.

In this thesis a new approach for the quantification of the reactive iron(hydr)oxid-surface area is presented based on the inverse interpretation of reactive tracer breakthrough curves of fluoride, molybdate and phosphate, which specifically adsorb on the iron(hydr)oxid surface. Using the reactive iron(hydr)oxide-surface area, the bioavailable OXC could be calculated using a correlation between bioavailable Fe(III) and specific mineral surface area. The incomplete reduction of the Fe(III)-minerals observed in the experiments could be interpreted with a kinetic model and explained with the formation of a mineral passivation layer.

The reliability of the reactive tracer method for the determination of the reactive iron(hydr)oxide-surface area was first tested with a synthetic laboratory reference system. Quarz sand was coated with α -FeOOH (goethite), α -Fe₂O₃ (hematite) and Fe₃O₄ (magnetite) and the properties of these materials were determined with N₂-BET, 5 M HCl extraction, scanning electron microscopy and surface titration. The modelling of the surface charge properties of the quartz sand coated with iron oxides showed that neither a simple patch model nor a mixed model was sufficient for predicting the surface charge of these binary mineral surfaces. Instead a mixed-patch model was necessary for an exact quantitative description of the pH dependent surface charge. The discrepancy between the patch model, the mixed-patch model and the experimental data was so small that for the purpose of modelling the sorption characteristics of the reactive tracer anions with surface complexation models a patch model was used neglecting the influence of the quartz surface.

For the calculation of the reactive iron(hydr)oxide surface area from tracer breakthrough curves it is necessary to know the sorption capacity c_a of the reactive anion on the mineral surface. Batch experiments with the pure iron(hydr)oxides were used to determine sorption isotherms for the reactive tracers fluoride, molybdate and phosphate which were interpreted with mechanistic and phenomenological models. This analysis showed that the equilibrium constants for surface complexation reactions from the literature coarsely reproduce the shape of the sorption isotherms but are inadequate for quantitative calculations. The adjustment of the thermodynamic equilibrium constants with FITEQL 3.1, a least square parameter fitting algorithm, led to a satisfying agreement of the model calculations with the measurements.

Tracer breakthrough curves were measured in laboratory columns filled with the coated sands using bromide Br⁻, to determine the transport parameters especially the porosity, and for the reactive tracers

fluoride F^- , molybdate MoO_4^{2-} and phosphate PO_4^{3-} . Momentum analysis was used for the evaluation of the breakthrough curves to determine in an objective manner the retardation R which with the adsorption capacity c_a is necessary for the calculation of the reactive surface area. The best agreement between the reactive iron(hydr)oxide surface area determined from tracer breakthrough curves and classical techniques in the experiments with the laboratory reference system was achieved with phosphate as tracer. The evaluation of the molybdate breakthrough curves tended towards smaller values than those found with the classical techniques, which probably results from a multi step sorption process for molybdate on the iron(hydr)oxide surface, which leads to incomplete surface coverage in the transport controlled column experiments. The values for the surface area determined from the fluoride breakthrough curves were in general higher than those from the classical techniques. The uncertainty in the determination of the retardation R and the adsorption capacity c_a led to large errors in the surface area determination, therefore the values for the surface area agree within the scope of the error. Besides the laboratory reference system two natural sands from sand pits in Depenau and Aukrug, Schleswig-Holstein, were also used in laboratory experiments to prove the transferability of the method to natural systems. For the Aukrug sand the specific surface area determined with N_2 -BET ($A_S=(0.63 \pm 0.29) \text{ m}^2/\text{g}$) showed good agreement with the reactive surface area determined with phosphate as reactive tracer ($A_R=(0.44 \pm 0.06) \text{ m}^2/\text{g}$), while for the Depenau sand a much smaller reactive surface area ($A_R=(0.31 \pm 0.04) \text{ m}^2/\text{g}$) than specific surface area ($A_S=(3.12 \pm 0.31) \text{ m}^2/\text{g}$) was determined. Other mineral phases than iron(hydr)oxides especially in the silt fraction may be the reason for this difference.

The correlation between specific mineral surface area and microbially reducible ferric iron enables the calculation of the OXC in the sediment based on Fe(III) from the reactive iron(hydr)oxide surface area. To test the reliability of this approach, a comparison of methods for the determination of the OXC with wet chemical extraction techniques (5 M HCl, Ti(III)-EDTA) and sorption reactive tracer experiments was carried out. The results of the OXC determination with these approaches was compared to the actual amount of electrons transferred to Fe(III) by *Geobacter metallireducens* during the oxidation of toluene under ferric iron reducing conditions. The low crystalline iron oxide (2-line ferrihydrite) used in the experiments was totally dissolved by the wet chemical extraction techniques resulting in an OXC of 68 ± 7 meq. The interpretation of the tracer test with bromide as conservative and phosphate as reactive tracer led to a six times smaller OXC of 11 ± 2 meq and therefore predicts the actual amount of transferred electrons deduced from the iron (21 ± 13 meq) and toluene balance (25 ± 5 meq) better. It is likely that the reason for the incomplete Fe(III) reduction is the precipitation of Fe(II) bearing minerals (magnetite, siderite, vivianite, pyrite) on the iron(hydr)oxid surface which was confirmed with thermodynamic equilibrium calculations and SEM-pictures. This passivation layer blocks the access of the microorganisms to the electron acceptor. Based on this finding it was possible to describe the temporal evolution of the reaction kinetics with a simple model approach.

The evaluation of reactive tracer breakthrough curves for the determination of the reactive iron(hydr)oxide surface area of sediments and aquifers allows an integral determination of this very important parameter (for the longterm behaviour of contamination plumes) which implicitly includes a

weighting with the groundwater fluxes. The reliability of the method was demonstrated for simple laboratory systems consisting of quartz sand coated with iron oxides. Field application of the method requires taking into account several other factors. Especially the adsorption at surfaces of other minerals (e.g. clay minerals, other metal oxides) could lead to an overestimation of the reactive iron(hydr)oxide surface area. Also, in heterogeneous aquifers the interpretation of tracer breakthrough curves may be difficult or impossible. In laboratory systems the possibility to predict bioavailable OXC due to ferric iron has been shown. However whether this approach is also suitable for field applications depends especially on the transferability of the correlation between specific mineral surface area and bioavailable ferric iron content to other geochemical boundary conditions. If indeed the passivation of the electron acceptor surface due to mineral precipitation is the reason for the incomplete reduction of Fe(III) then especially inorganic groundwater constituents which control mineral precipitation would be of importance. But also organic constituents which could complex the iron play a decisive role for the longterm availability of the iron(hydr)oxides as electron acceptors.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denjenigen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. An erster Stelle gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Andreas Dahmke für die Vergabe dieser Arbeit und die stete Diskussionsbereitschaft. Herrn Prof. Dr. Peter Stoffers gilt mein Dank für die Übernahme des Koreferats. Herrn Prof. Dr. Bernhard Schink danke ich für die Möglichkeit, die mikrobiellen Untersuchungen in seiner Arbeitsgruppe Mikrobielle Ökologie an der Universität Konstanz durchführen zu können. Besondere Erwähnung gebührt Dr. Rainer Meckenstock, der mich bei den Arbeiten in Konstanz mit Rat und Tat unterstützte.

Für zahlreiche Diskussionen und Anregungen möchte ich mich bei Dr. Markus Ebert, Dr. Dirk Schäfer, Dr. Oliver Schlicker, Dr. Wolfgang Wüst und Dipl.-Geol. Oliver Hümmer bedanken. Frau Nilmini Silva-Send gilt mein Dank für die Durchsicht der englischen Textpassagen. Für die Unterstützung bei numerischen Problemen danke ich Dr. Wolfgang Schäfer, Institut für wissenschaftliches Rechnen, Universität Heidelberg. Bei Arbeiten am REM standen mir Dr. Alexander Fels, am Institut für Geologie/Paläontologie der Universität Stuttgart, und Dr. Christian Samtleben, am Institut für Geowissenschaften der Universität Kiel bei.

Herrn Dipl.-Geol. Stefan Irmeler und Herrn Dipl.-Geol. Winfried Schulz-Gaade, die im Rahmen ihrer Diplomarbeiten Beiträge zu vorliegender Arbeit leisteten, und zahlreichen wissenschaftlichen Hilfskräften, insbesondere Herrn Wolfgang Nowak und Herrn Fabian Bliss, die mich bei den verschiedenen Experimenten und Analysen unterstützten, sei dafür gedankt.

Bei den Arbeiten im Analytiklabor waren mir die Teams im Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart und Institut für Geowissenschaften, Universität Kiel eine unerlässliche Hilfe. Erwähnt werden sollen Frau Siggie Simank, Frau Claudia Rademacher, Frau Bertlinde Boltner, Frau Chem.-Ing. Ulrike Westernstroehe, Frau Jutta Salamon und Herr Joachim Lippke.

Den Werkstattmeistern Herr Laich und Herr Bresa der Werkstätten am Institut für Wasserbau und Institut für Geowissenschaften sei exemplarisch für die gesamten Werkstattbesetzungen für die Bereitschaft, auch ungewöhnliche Konstruktionen schnell in die Realität umzusetzen, gedankt.

Für ihr Verständnis und Entgegenkommen gilt der größte Dank meiner Familie, insbesondere meiner Frau Mascha und meiner Tochter Chiara.

1. Einleitung

1.1 Kontamination von Grundwasser und Natural Attenuation

Der Umgang mit umweltgefährdenden Substanzen hat an vielen Standorten zur Kontamination von Boden und Grundwasser geführt. Allein in der Bundesrepublik Deutschland waren im Dezember 1998 nach Angaben des Umweltbundesamtes 304.093 altlastverdächtige Flächen registriert. Der überwiegende Teil der Schadensfälle (>93%) kann auf organische Verbindungen zurückgeführt werden. Die wichtigste Stoffgruppe stellen hierbei die aliphatischen, chlorierten Kohlenwasserstoffe (CKW) und die Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW). Häufig zu finden sind auch aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol (BTEX) oder polyzyklische, aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK).

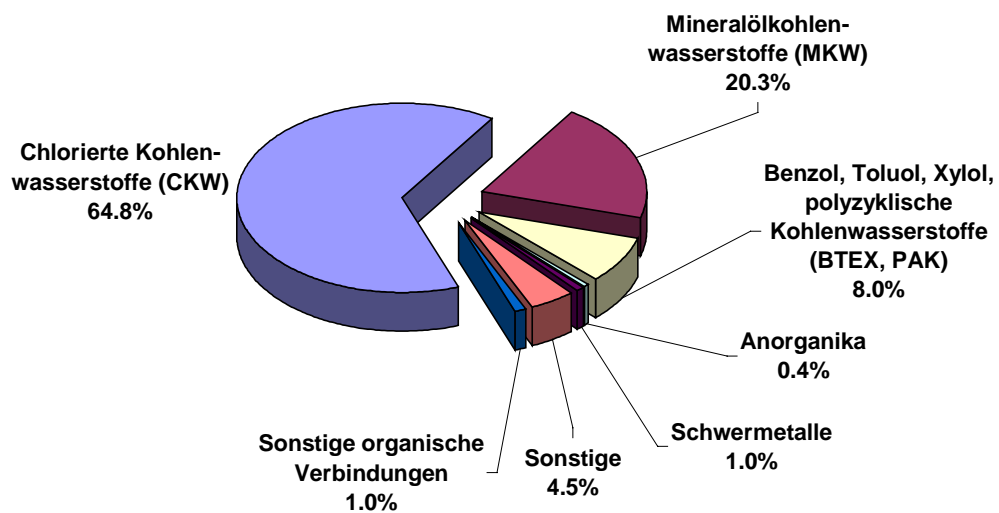


Abbildung 1.1: Häufigkeit verschiedener Schadstoffgruppen bei Grundwasserschadensfällen (nach LFU, 1997)

Die organischen Verbindungen gelangen im Allgemeinen als Reinphase (NAPL: Non-Aqueous Phase Liquid) in den Untergrund, wobei in 80% aller Fälle unsachgemäßer Umgang die Ursache der Kontamination darstellt (LFU, 1997). Oberflächenspannung, Viskosität und Dichte der Schadstoffe beeinflussen, neben den Eigenschaften des Bodens, die Verteilung der Kontamination im Untergrund. Insbesondere die Dichte hat entscheidenden Einfluss auf den Verbleib der Reinphase. Stoffe, wie z.B. MKW's, mit einer geringeren Dichte als Wasser (LNAPL: Light Non-Aqueous Phase Liquid) werden auf dem Grundwasser aufschwimmen, während solche mit größerer Dichte (DNAPL: Dense Non-Aqueous Phase Liquid), wie z.B. CKW's, durch die Grundwassersäule bis auf die Aquitarde sinken. Bedingt durch Grenzflächeneffekte bildet sich in den Porenräumen eine immobile, residuale NAPL Sättigung, sogenannte Blobs, die nur durch Nachlösung oder Evaporation entfernt werden kann. Ein

Großteil des NAPL wird als Pool auf der Aquitarde oder Grundwasseroberfläche verbleiben und von dort die Bodenluft und das Grundwasser belasten.

Bedingt durch die langsame Nachlösung und Evaporation ist die Sanierung von Altlasten mit dem heutigen Stand der Technik entsprechenden Sanierungsmethoden schwierig oder oft sogar unmöglich. Falls sich die Reinphase im Untergrund lokalisieren lässt und zugänglich ist, kann sie durch Auskoffern entfernt werden. Der Versuch durch Pump-and-Treat oder Bodenluftabsaugung die Reinphase zu entfernen, scheitert an der geringen Mobilität der residualen NAPL Sättigung, die nur langsam im Wasser nachgelöst oder in die Gasphase überführt wird. Trotz des unsicheren Sanierungserfolgs summieren sich die geschätzten Sanierungskosten für die in der Bundesrepublik Deutschland bekannten Schadensfälle mit herkömmlichen Sanierungstechnologien auf 35 bis 130 Milliarden Mark (GRATHWOHL & DAHMKE, 1998). Diese volkswirtschaftlich relevante Zahl lässt die Suche nach Alternativen wie Reaktiven Wänden oder Natural Attenuation sinnvoll erscheinen.

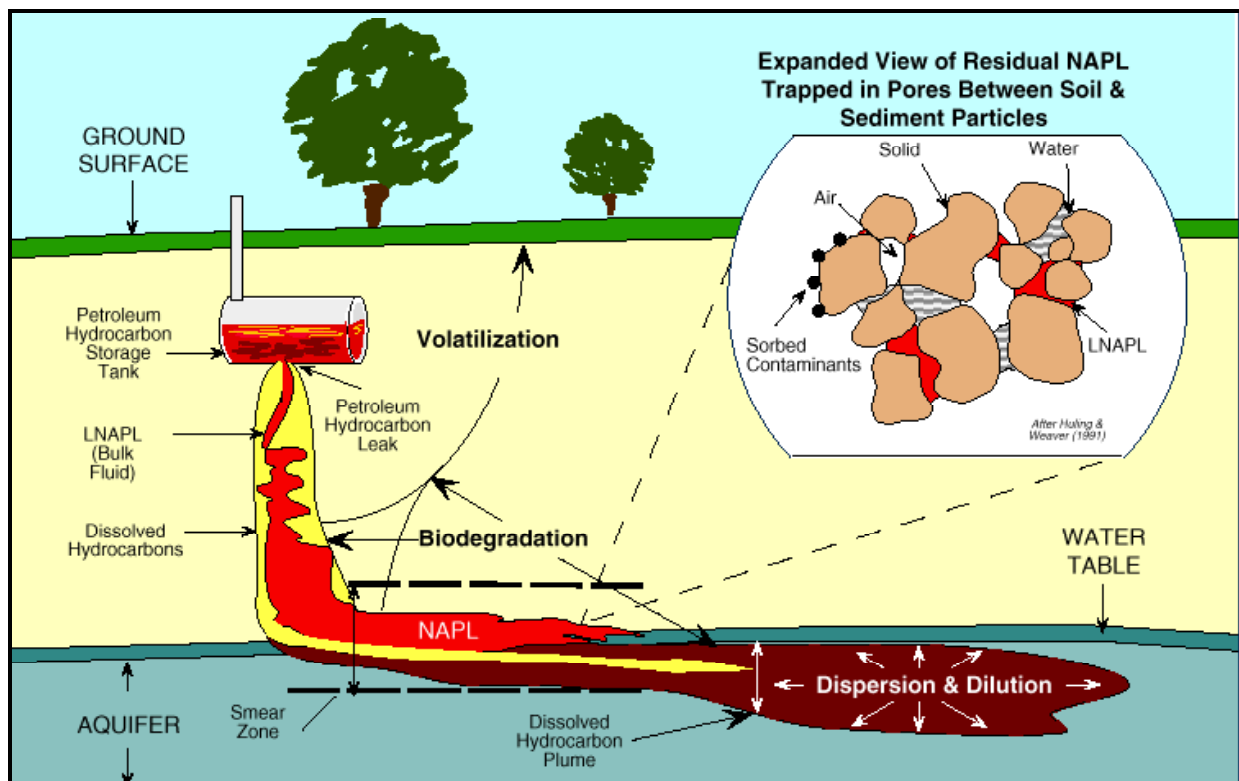


Abbildung 1.2: Beim Absinken der Kohlenwasserstoff Reinphase (LNAPL) wird ein Teil des Fluids in den Boden- und Sedimentporen festgelegt (Residualsättigung); ein Teil kann verdampfen (Votalisierung); ein Teil kann auf den Oberflächen der Bodenpartikel sorbiert werden (Sorption) und schließlich kann ein Teil des Kontaminanten im Grundwasser gelöst werden (Schadstofffahne). Durch die geringere Dichte der Petroleumkohlenwasserstoffe bildet sich auf der Grundwasseroberfläche ein NAPL-Pool. Bedingt durch saisonal schwankende Grundwasserstände bildet sich ein Übergangsbereich (smear zone) mit residualer Reinphase in den Porenräumen. Dispersion und Verdünnung verringern die Konzentration des Schadstoffs in der Abstromfahne. Mikroorganismen können einen Teil der gelösten, sorbierten oder verdampften Kohlenwasserstoffe abbauen. (aus EPA, 1999a)

Der Begriff „Natürliches Rückhalte- und Abbauvermögen“ (NA: Natural Attenuation) bezeichnet dabei alle natürlichen Prozesse, die eine Erniedrigung der Schadstoffkonzentration zur Folge haben. Gelöste Schadstoffe werden mit der Grundwasserströmung durch Advektion und Dispersion transportiert und bilden abstromig des Schadensherdes eine Schadstofffahne. Verdünnung, Dispersion, Sorption und Volatilisierung führen zu einer Erniedrigung der Schadstoffkonzentration im Grundwasser. Dieser Konzentrationsrückgang beruht auf einer Umverteilung der Schadstoffe, ohne die eigentliche Schadstoffmasse zu reduzieren. Neben diesen nicht destruktiven Mechanismen kann es auch zum Abbau von Kontaminanten durch Redoxreaktionen kommen, die häufig enzymatisch durch Mikroorganismen katalysiert ablaufen (Intrinsic Bioremediation).

Sowohl die CKW's als auch die Petroleumkohlenwasserstoffe (MKW, BTEX, PAK) können mikrobiell abgebaut werden, wobei die Bioverfügbarkeit und damit die Umsatzraten der Petroleumkohlenwasserstoffe, die oxidativ abgebaut werden, deutlich über der der reaktiv umgesetzten CKW's liegt (CHAPELLE, 1992). Dies manifestiert sich in wesentlich längeren CKW-Abstromfahnen (typisch 2000-3000 m) verglichen mit Petroleumkohlenwasserstoff-Abstromfahnen (typisch 200-600 m) (vgl. Abbildung 1.3; TEUTSCH et al., 1997).

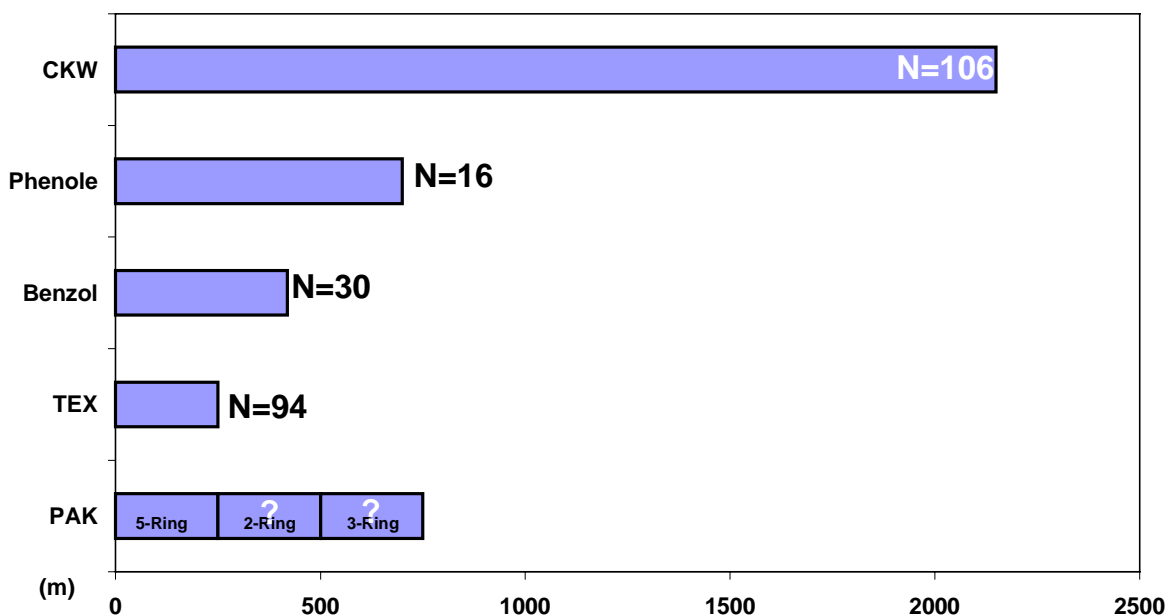


Abbildung 1.3: Beobachtete maximale Schadstoff-Fahnenlänge in 75% aller betrachteten Fälle nach TEUTSCH et al., 1997

1.2 Integrale Erkundungs- und Bewertungsverfahren von Altlaststandorten

Ein Schadensfall, für den die Wirksamkeit der NA-Mechanismen gezeigt wurde, kann bei regelmäßiger Beobachtung sich selbst überlassen werden (MNA: Monitored Natural Attenuation). Die Schwierigkeit besteht in der Entwicklung geeigneter Kriterien, die diese Wirksamkeit nachweisen. Bisherige Ansätze gehen z.B. vom Nachweis einer stationären Schadstofffahne oder der Aufstellung von Bilanzen für die umgesetzte Menge an Elektronen bzw. Kohlenstoff aus. Diese Ansätze sind im

Feld aufgrund der hydraulischen und geochemischen Heterogenität des Untergrunds, die sich mit den heutigen, auf Punktmessungen in einzelnen Grundwasserpegeln basierenden Verfahren, nicht ausreichend erfassen lässt, problematisch. Die Entwicklung geeigneter Erkundungs- und Überwachungsmethoden für Altlaststandorte, die Aussagen über größere Bereiche ermöglichen, ist Gegenstand aktueller Diskussion (DECHEMA, 1999; EPA, 1999a; EPA, 1999b). Grundsätzlich kann zwischen integrale Erkundungs- und Bewertungsverfahren zur Fahnen- und Quellcharakterisierung unterschieden werden.

Für die Lokalisation der Schadensquelle werden vor allem geophysikalische Methoden (VOGELANG, 1993; LFU, 1995; EPA, 1998; EPA, 2000) und reaktive Tracer wie ^{222}Rn (HUNKELER et al., 1997), Alkohole als absorbierende Tracer (Partitioning Tracer) (JIN et al., 1995; MEYERS et al., 1997; HAYDEN & LINNEMEYER, 1997) oder Tenside als adsorbierende Tracer (Interfacial Tracer) (KIM et al., 1999) eingesetzt. Mit Partitioning Tracern lässt sich die Masse und mit Interfacial Tracern die Oberfläche von NAPL im Untergrund erfassen, um z.B. Sanierungsmaßnahmen der Schadensquelle zu planen und zu überwachen (PIEPENBRINK et al., 2000).

Bei der Charakterisierung der Abstromfahne steht die Identifizierung und Quantifizierung der NA-Mechanismen im Vordergrund. Um verlässlichen Aussagen über die Schadstoffimmission von Altlasten und die Wirksamkeit von NA zu erhalten, verwenden TEUTSCH et al., 1999, PTAK et al., 1999 und HOLDER et al., 1998 Immissionspumpversuche, um räumlich integrierte Schadstofffrachten zu ermitteln. Basierend auf dem Dosimeter-Prinzip stellen MARTIN et al., 1999 ein System für ein zeitlich integrierendes chemisch-analytisches Monitoring zur Bestimmung von PAK-Frachten vor. HOFER et al., 1997 zeigen, wie sich Nitroaromate (NACs) als redoxsensitive Tracer einsetzen lassen, um Redoxzonierungen im Abstrom von Altlasten besser zu charakterisieren. Abbauraten, die für eine Prognose der Fahnenlänge notwendig sind, wurden von BRUSSEAU et al., 1997, REINHARD et al., 1997 und SCHROTH et al., 1998 durch reaktive Tracertests mit gelösten Elektronenakzeptoren oder -donatoren abgeschätzt. Hierbei wird gewöhnlich eine „Push-Pull“ Konfiguration verwendet HAGGERTY et al., 1998, bei der ein Tracergemisch in einen Pegel eingegeben und nach einer bestimmten Reaktionszeit wieder zurückgepumpt wird.

In dieser Arbeit wird ein neuer Ansatz zur Ermittlung des Eisenoxid-Gehalts von Aquiferen mit reaktiven Tracern vorgestellt. Die Untersuchungen konzentrierten sich hierbei einerseits auf die Bestimmung der reaktiven Eisen(hydr)oxid-Oberfläche, zum anderen auf die Ableitung der bioverfügbaren Oxidationskapazität in Sedimenten und Aquiferen durch Fe(III).

1.3 Quantifizierung der Oxidationskapazität von Eisen(hydr)oxiden in Aquiferen

Beim oxidativen Abbau von organischen Schadstoffen dienen die Kohlenwasserstoffe als Substrat und werden mit einem Oxidationsmittel umgesetzt. Unter Idealbedingungen erfolgt eine vollständige Mineralisierung zu CO_2 und H_2O . Als Oxidationsmittel kann neben Sauerstoff O_2 auch Nitrat NO_3^- , Mangan Mn(IV), Eisen Fe(III) und Sulfat SO_4^{2-} dienen. Zudem kann es zur Fermentierung der Schadstoffe unter aneroben Bedingungen kommen (vgl. Tabelle 1.1). In den Abstromfahnen von Altlasten bilden sich, bedingt durch unterschiedliche Umsatzraten der einzelnen Reaktionen, Redoxzonen aus, die eingehend in der Literatur beschrieben sind. (BAEDECKER & BACK, 1979;

LYNGKILDE & CHRISTENSEN, 1992; VROBLESKY & CHAPPELLE, 1994; BJERG et al., 1995; SCHMITT et al., 1996).

Tabelle 1.1: Generelle Abbauwege von organischen Schadstoffen am Beispiel von Toluol.

| | |
|------------------------------|---|
| Oxidation/aerobe Respiration | $9\text{O}_{2(\text{aq})} + \text{C}_7\text{H}_8 \Rightarrow 7\text{CO}_{2(\text{g})} + 4\text{H}_2\text{O}$ |
| Denitrifikation | $7.2\text{NO}_3^- + \text{C}_7\text{H}_8 + 7.2 \text{H}^+ \Rightarrow 7\text{CO}_{2(\text{g})} + 7.6\text{H}_2\text{O} + 3.6\text{N}_2$ |
| Mn(IV) Reduktion | $18\text{MnO}_2 + \text{C}_7\text{H}_8 + 36\text{H}^+ \Rightarrow 7\text{CO}_{2(\text{g})} + 22\text{H}_2\text{O} + 18\text{Mn}^{2+}$ |
| Fe(III) Reduktion | $36\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{C}_7\text{H}_8 + 72\text{H}^+ \Rightarrow 7\text{CO}_{2(\text{g})} + 94\text{H}_2\text{O} + 36\text{Fe}^{2+}$ |
| Sulfatreduktion | $4.5\text{SO}_4^{2-} + \text{C}_7\text{H}_8 + 9\text{H}^+ \Rightarrow 7\text{CO}_{2(\text{g})} + 4\text{H}_2\text{O} + 4.5\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ |
| Fermentation | $\text{C}_7\text{H}_8 + 5\text{H}_2\text{O} \Rightarrow 2.5\text{CO}_{2(\text{g})} + 4.5\text{CH}_4(\text{g})$ |

Um die Masse an Schadstoffen, die in der Abstromfahne oxidiert werden kann, zu prognostizieren, ist die Oxidationskapazität des Aquifers (OXC) eine wichtige Größe (HERON et al., 1994a). Sie ergibt sich nach Gleichung 1.1 durch gewichtete Summation aller Oxidationsmittel (vgl. Tabelle 1.1).

Gleichung 1.1 $\text{OXC} = 4 [\text{O}_2] + 5 [\text{NO}_3^-] + 2 [\text{Mn(IV)}] + [\text{Fe(III)}] + 8 [\text{SO}_4^{2-}] + 4 [\text{TOC}]$

Alle Konzentrationsangaben erfolgen als mol/m³ Aquifer. Die Bestimmung der gelösten Oxidationsmittel O₂, NO₃⁻ und SO₄²⁻ ist dabei relativ einfach durch Entnahme von Grundwasserproben möglich. Die in Form von Feststoffen vorliegenden Oxidationsmittel Fe(III) und Mn(IV) sind dagegen deutlich schwieriger zu quantifizieren, obwohl ihnen beim mikrobiellen Schadstoffabbau eine besondere Bedeutung zukommt.

Die Vermischung von Substrat und gelöstem Elektronenakzeptor ist im Feld oft der die Umsatzraten limitierende Prozess. Liegt das Oxidationsmittel gebunden in der Festphase vor, wird der Schadstoff durch die Grundwasserströmung direkt mit diesem in Kontakt gebracht. Solche Feststoff-Lösungs Reaktionen werden dann normalerweise durch die reaktive Oberfläche der Mineralphase, die mit der Lösung in Kontakt steht, kontrolliert. Aufgrund der weiteren Verbreitung und höheren Konzentration in Sedimenten und Aquiferen ist Fe(III) für diese Art von Redoxreaktionen bedeutsamer als Mn(IV).

Zur Charakterisierung des Fe-Gehalts von Böden und Sedimenten werden üblicherweise differentielle, nasschemische Aufschlusstechniken verwendet. HERON et al., 1994b vergleicht eine Reihe von Extraktionstechniken (1 M CaCl₂, NaAc, Oxalat, Dithonit, Ti(III)-EDTA, 0,5 M HCl, 5 M HCl, heiße 6 M HCl, HI+Cr(II)HCl). Unter dem Gesichtspunkt der Oxidationskapazität von Aquifer Sedimenten liefert keines der untersuchten Verfahren zuverlässige Ergebnisse. Zwar soll mit Ti(III)-EDTA nach HERON et al., 1994a ein sinnvolles Maß für die Oxidationskapazität von Sedimenten bestimmbar sein, es bleiben jedoch die Probleme die sich aus der Heterogenität des Untergrunds ergeben, zudem zeigten eigene Untersuchungen, dass mit Ti(III)-EDTA die OXC von Eisenoxiden überschätzt wird.

Das Problem bei der Ermittlung der Oxidationskapazität von Eisenoxiden in homogenen Proben resultiert aus der Frage nach der Bioverfügbarkeit der Eisen(III)mineralphasen für die mikrobielle Reduktion. Bisher ist unklar welche Faktoren die Bioverfügbarkeit von Eisenoxiden kontrollieren. Neuere Untersuchungen zeigen, dass die spezifische Oberfläche der Minerale neben der Löslichkeit der Eisenfestphase eine wichtige Rolle spielt (RODEN & ZACHARA, 1996; RODEN & URRUTIA, 1999). Ein

von EVANS et al., 1999 und EVANS, 2000 vorgestelltes Bioassay ermöglicht eine direkte Ermittlung der bioverfügbaren Fe(III) Menge in Sedimentproben durch mikrobielle Reduktion.

Sowohl die nasschemischen Aufschlussverfahren als auch die direkte Bestimmung der durch Fe(III) bioverfügbaren Oxidationskapazität durch das Bioassay basieren auf durch Bohrungen gewonnenen Bodenproben. Da die Verteilung von Fe(III)-mineralphasen im Boden für gewöhnlich stark heterogen ist, sind zur Ermittlung repräsentativer Werte zahlreiche Proben zu analysieren. Zudem wird die geochemische Barrierewirkung der Eisenoxide durch die hydraulische Situation beeinflusst. Gutdurchlässige Aquiferbereiche werden stärker durchströmt und sind daher auch größeren Schadstofffrachten ausgesetzt. In diesem Bereich ist mit einer schnelleren Umsetzung der Fe(III)-oxide zu rechnen (vgl. Abbildung 3.2). Die Fe(III) Anteile sind daher mit den durchgesetzten Volumenströmen des Grundwassers zu wichten.

1.4 Zielsetzung und Gliederung der Arbeit

Ausgehend von der dargestellten Problematik bei der Ermittlung von reaktiven Eisen(hydr)oxid-Gehalten in Aquiferen wird in dieser Arbeit ein völlig neuer Ansatz zur integralen Ermittlung der bioverfügbaren Fe(III)-Menge, basierend auf reaktiven Tracern, verfolgt. Verwendet wurden hierbei spezifisch auf Eisen(hydr)oxid-Oberflächen sorbierende Anionen. Aus dem Vergleich ihrer Durchbruchkurven mit der Durchbruchkurve eines konservativen Tracers kann auf die reaktiven Eisen(hydr)oxid-Oberfläche zurückgeschlossen werden. Mittels der von RODEN & ZACHARA, 1996 gezeigten Korrelation zwischen spezifischer Eisenoxidoberfläche und der Menge an mikrobiell umsetzbarem Fe(III) (vgl. Fig. 4.5) sollte es sodann möglich sein aus der mit den reaktiven Tracern ermittelten reaktiven Eisen(hydr)oxid-Oberfläche die bioverfügbare Oxidationskapazität durch Fe(III) zu bestimmen.

Für die vorliegende Arbeit ergab sich die folgende Schwerpunktsetzung:

- ◆ Entwicklung eines Verfahrens zur Berechnung der reaktiven Eisen(hydr)oxid-Oberfläche aus Tracerdurchbruchskurven
- ◆ Untersuchung verschiedener spezifisch auf Eisen(hydr)oxid-Oberflächen sorbierenden Anionen auf ihre Eignung als reaktive Tracer
- ◆ Methodenvergleich zur Bestimmung reaktiver Eisen(hydr)oxid-Oberflächen zwischen klassischen Verfahren (N_2 -BET/5 M HCl) und der Auswertung von Durchbruchskurven reaktiver Tracer an einem Laborreferenzsystem
- ◆ Übertragbarkeit der Tracermethode auf natürliche Sedimente
- ◆ Einfluß von geochemischen Randbedingungen, insbesondere Ionenstärke I und pH-Wert, auf das Tracerverfahren
- ◆ Unsicherheiten in der Oberflächenbestimmung durch Verwendung thermodynamischer Gleichgewichtskonstanten für Oberflächenkomplexierungsreaktionen aus der Literatur
- ◆ Prognose der bioverfügbaren Oxidationskapazität durch Eisenoxide basierend auf der reaktiven Eisenoxid-Oberfläche und Vergleich mit Resultaten klassischer nasschemischer Aufschlüsse (5 M HCl, Ti(III)-EDTA) sowie der tatsächlich mikrobiologisch umgesetzten Fe(III)-Menge

Die in dieser Arbeit verwendeten Materialien, im wesentlichen Eisen(hydr)oxide und Sande, sowie das aus eisenoxidbeschichteten Quarzsanden bestehende Laborreferenzsystem, sind in Kapitel 2 mit den verschiedenen Methoden, die zu ihrer Charakterisierung verwendet wurden, aufgeführt. Kapitel 2.10 gibt eine kurze Übersicht über die physikochemischen Eigenschaften von Oxidoberflächen und Sorptionsmodellen, wie sie zur Interpretation der Daten aus Versuchen mit reaktiven Tracern benötigt werden.

Die Ermittlung der reaktiven Eisen(hydr)oxid-Oberfläche von Sanden wird in Kapitel 3 diskutiert. Wesentliche Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden in der Fachzeitschrift *Meyniana* publiziert bzw. wurden im *Journal of Contaminant Hydrology* zur Publikation eingereicht.

MALTE KRISTIAN VEEHMAYER, WINFRID SCHULZ-GADE & ANDREAS DAHMKE: Verwendung von Phosphat als Sorptionstracer zur Ermittlung der reaktiven Eisen(hydr)oxid-Oberfläche von Sanden (Juni 2000)

MALTE KRISTIAN VEEHMAYER & ANDREAS DAHMKE: Determination of reactive iron oxide surface areas with F^- , MoO_4^{2-} and PO_4^{3-} as sorption tracers in column experiments (September 2000)

In Kapitel 3.1 wird die neu entwickelte Methode zur Auswertung der Tracerdurchbruchskurven zur Ermittlung der Eisenoxid-Oberfläche ausführlich beschrieben. Zudem werden in Kapitel 3 Ergebnisse von Versuchen, die bisher noch nicht veröffentlicht wurden, bei unterschiedlichen pH-Werten und mit verschiedene Eisen(hydr)oxiden dargestellt.

Kapitel 4 widmet sich der Bestimmung der Oxidationskapazität von Fe(III)-hydroxiden aus Tracerdurchbruchskurven. Entscheidend ist hierbei die Übertragbarkeit der Korrelation zwischen Eisen(hydr)oxid-Oberflächen und Fe(III)-Oxidationskapazitäten. Die Arbeiten sind in einem Manuskript, dass in der Fachzeitschrift *Environmental Science & Technology* zur Publikation eingereicht wurde, zusammengefasst.

MALTE KRISTIAN VEEHMAYER, RAINER MECKENSTOCK & ANDREAS DAHMKE: Determination of bioavailable Fe(III) content in column experiments with reactive tracers (September 2000)

Im letzten Kapitel werden die Ergebnisse dieser Arbeit abschliessend diskutiert und hinsichtlich der in situ Anwendbarkeit des Verfahrens im Feld beurteilt. Probleme und weiterer Forschungsbedarf werden ausgeführt.

Das Literaturverzeichnis am Ende der Arbeit enthält sowohl Referenzen aus den Veröffentlichungen als auch aus der Rahmenarbeit.

2. Eisenoxidhaltige Sande – Bezug, Synthese und analytische Identifikation

2.1 Auftreten und Bedeutung von Eisenoxiden in Böden und Aquiferen

Heute kennt man 16 Eisenoxide, die tatsächlich eigentlich Oxide, Hydroxide oder Oxyhydroxide sind (CORNELL & SCHWERTMANN, 1996). Die wichtigsten Minerale in Böden und Sedimenten sind Goethit, Hämatit, Magnetit und Ferrihydrit (Tabelle 2.1). In dieser Arbeit wurde ausschließlich mit diesen vier Eisenoxiden experimentiert.

Tabelle 2.1: Zusammenstellung der verwendeten Eisenoxide und einiger Eigenschaften

| | Goethit | Hämatit | Magnetit | Ferrihydrit |
|--|-----------------------|--------------------------------|-------------------------|--------------------|
| Formel | $\alpha\text{-FeOOH}$ | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | Fe_3O_4 | 2-line Ferrihydrit |
| Dichte [g/cm^3] | 4,26 | 5,26 | 5,18 | 3,96 |
| Löslichkeitsprodukt ($\text{pFe} + 3 \text{pOH}$) | 40-44 | 42,2-43,3 | 35,7* | 38,0-39,5 |
| Spez. Oberfläche [m^2/g] | 8-200 | 2-90 | 4-100 | 100-400 |

*: $\log(\text{Fe}^{2+})^3/(\text{H})^8 (\text{e}^-)^2$

Bedingt durch seine grosse thermodynamische Stabilität ist Goethit das weltweit am weitesten verbreitete Eisenoxid in Böden. In wärmeren Regionen findet man ihn oft assoziiert mit Hämatit. In postpleistozänen Böden, in denen in jüngster Zeit Eisenoxide neu gebildet wurden, tritt er häufig neben Ferrihydrit, der eine Vorstufe der Goethitgenese darstellt, auf.

Im Gegensatz zu Goethit tritt Hämatit, obwohl von ähnlicher thermodynamischer Stabilität, nur in wärmeren Regionen, d.h. in subtropischen und tropischen Böden, auf. Niemals bildet er das einzige Oxid im Boden sondern ist immer neben Goethit zu finden, wobei das Verhältnis Hm/(Hm+Gt) zwischen 0 und etwa 0.9-0.95 variiert. Hämatit tritt sogar wie nie assoziiert mit Ferrihydrit auf. Tatsächlich kann Hämatit durch Dehydrierung aus Ferrihydrit gebildet werden, wobei die Geschwindigkeit der Umbildungsreaktion höher als die Ferrihydrit Neubildungsrate ist.

Magnetit ist ein oft anzutreffendes Mineral in der grobkörnigen, Schwermineralfraktion von Böden. Die Bildung von pedogenem Magnetit kann abiotisch und biotisch insbesondere durch magnetotaktische Bakterien erfolgen. Auch als Endprodukt der mikrobiellen Fe(III) Reduktion kann Magnetit auftreten.

Aufgrund seiner metastabilen Natur kann Ferrihydrit nur in relativ jungen Böden oder in Böden, in denen die Umwandlung in stabilere Eisenoxide inhibiert oder retardiert ist, auftreten. Tatsächlich wurde er zum erstenmal in Gleyen Nordwest Europas identifiziert, in denen im Holozän grosse Mengen Eisenoxid akkumuliert wurden.

2.2 Eisenoxide Synthetisierung / Bezugsquelle

Goethit (α -FeOOH) wurde nach SCHWERTMANN & CORNELL, 1991 aus einem Fe(II)-System synthetisiert. Hierzu wurde 1l O₂-freies Wasser mit 110ml einer 1M NaHCO₃ (Fa. Merck, Darmstadt) zur Pufferung versetzt, 9,9g FeCl₂·4H₂O (Fa. Merck, Darmstadt) zugegeben und die Suspension 48h mit Druckluft (30-40ml/min) durchperlt. Nach Filtration der Suspension wurde das Präparat 24 h bei 105°C getrocknet.

Eine weitere Sorte Goethit (Bayferrox 920Z) wurde von der Fa. BAYER AG, Leverkusen bezogen. Es handelt sich hierbei um ein gelb-braunes Farbpigment. Die Größe und Form der Oxidpartikel werden vom Hersteller als nadelförmig (0,1 µm x 0,8 µm) angegeben.

Bei dem verwendeten Hämatit (α -Fe₂O₃) (Fa. BAYER AG, Leverkusen; BfX 1120Z), einem roten Farbpigment, handelt es sich um nadelförmige Partikel mit einer Größe von 0,1 µm x 0,8 µm.

Magnetit (Fe₃O₄) wurde als schwarzes Farbpigment BfX VP PK 5044 (N) von der Fa. BAYER AG, Leverkusen bezogen.

Durch Neutralisation einer Fe(III)-Lösung wurde 2-line Ferrihydrit nach SCHWERTMANN & CORNELL, 1991 synthetisiert. 40 g Fe(NO₃)₃·9H₂O wurden in 500 ml destilliertem Wasser gelöst, ca. 330 ml 1 M KOH zugegeben und der pH auf 7-8 eingestellt. Nach guter Durchmischung der Suspension wurde diese zentrifugiert und dann 14 d durch Dialyse gereinigt. Anschließend wurde das Produkt gefriergetrocknet.

2.3 Sande

2.3.1 Quarzsand

Für die Versuche wurde ein Quarzsand der Fa. ASMANIT DORFNER GmbH & Co., Hirschau verwendet. Es handelt sich um GEBA Feinkristallquarzsand. Die Körnung liegt gemäß Herstellerangaben bei 60-300 µm. Tabelle 2.2 und Tabelle 2.3 geben eine Übersicht der chemischen Analyse und der mineralogischen Zusammensetzung des Sandes.

Tabelle 2.2: Chemische Analyse des GEBA Feinkristallquarzsands nach DIN 51001 mit RFA (Herstellerangabe)

| Element | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | K ₂ O | Na ₂ O | CaO | MgO | Glühverlust |
|---------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------------------|-------------------|------|------|-------------|
| MA-% | 97,20 | 1,45 | 0,03 | 0,08 | 0,86 | 0,03 | 0,02 | 0,01 | 0,25 |

Tabelle 2.3: Mineralogische Zusammensetzung des GEBA Feinkristallquarzsandes

| Mineral | MA-% |
|------------------|------|
| Quarz | 93,3 |
| Kaolinit | 1,1 |
| Kali-Feldspat | 5,1 |
| Plagioklas | 0,3 |
| Restbestandteile | 0,2 |

Der Quarzsand wurde auf ein Korngrößenspektrum von 125-250 μm gesiebt. Zur Reinigung wurde der Sand in 0,5 M HCl für einen Tag auf einem Linearschüttler geschüttelt, danach mehrfach in destilliertem Wasser gespült und anschliessend einen weiteren Tag in destilliertem Wasser geschüttelt. Die Trocknung erfolgte bei 105°C im Trockenschrank. Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche mit N₂-BET ergab einen Wert von < 0,04 m²/g.

2.3.2 Natürliche Sande

Neben dem reinen Quarzsand wurden in den Experimenten auch zwei natürliche Sande verwendet. Ein Sand stammt aus einem höher gelegenen, kalkarmen Horizont einer Sandgrube in Depenau, Schleswig-Holstein (Abbildung 2.1). Ein weiterer Sand wurde aus einer Sandgrube im Naturpark Aukrug, Schleswig-Holstein (Abbildung 2.2) entnommen. Beide Sande wurden zur Entfernung grober Komponenten auf eine Korngröße < 0,4 mm gesiebt. Die Untersuchung der Sande erfolgte mittels N₂-BET und 5 M HCl Aufschlüssen (Tabelle 2.4).

Tabelle 2.4: Spezifische Oberfläche und Eisengehalt der natürlichen Sande

| | A _s [m ² /g] | Fe% [mg/g] |
|--------------|------------------------------------|-------------|
| Depenau Sand | 3,1 ± 0,3 | 4,66 ± 0,05 |
| Aukrug Sand | 0,6 ± 0,3 | 3,09 ± 0,04 |

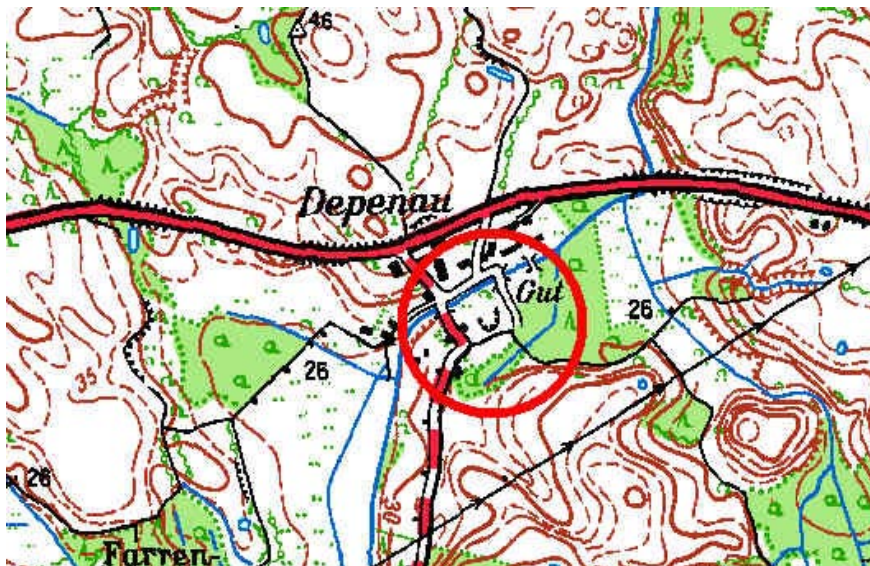


Abbildung 2.1: Lage der Sandgrube in Depenau, Schleswig-Holstein

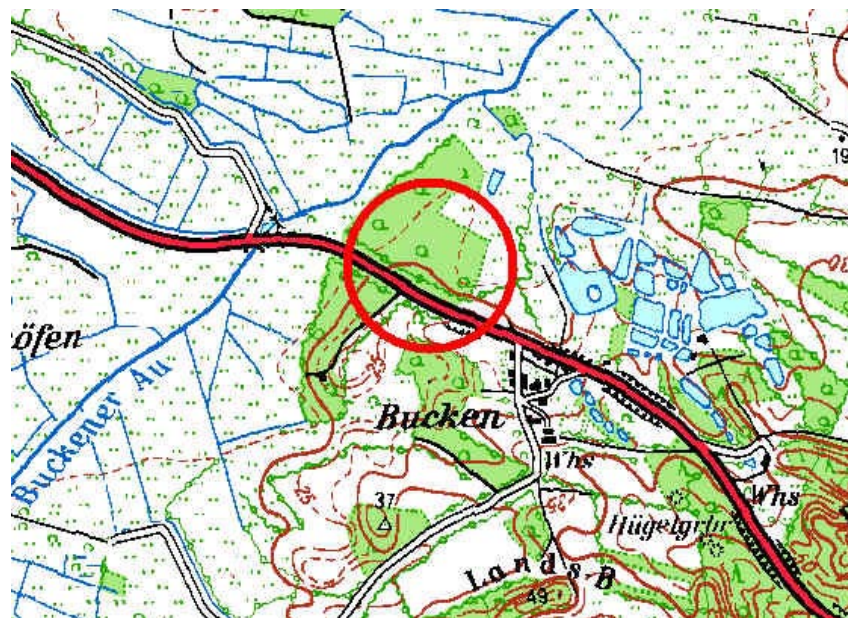


Abbildung 2.2: Lage der Sandgruben im Naturpark Aukrug, Schleswig-Holstein

2.4 Röntgendiffraktometeruntersuchungen

Alle verwendeten Eisenoxide wurden röntgendiffraktometrisch untersucht. Die Vermessung der Spektren von Goethit, Hämatit und Magnetit erfolgte am Institut für Mineralogie der Universität Stuttgart. Verwendet wurde die $\text{Co K}\alpha$ –Linie bei $\lambda=0,179$ nm. Der 2-line Ferrihydrit wurde am Institut für Geowissenschaften der Universität Kiel mit der $\text{Cu K}\alpha$ –Linie ($\lambda=0,154$ nm) vermessen.

Die ermittelten Spektren zeigen Abbildung 2.3, Abbildung 2.4, Abbildung 2.5 und Abbildung 2.6. Bei den drei kristallinen Eisenoxiden Goethit, Hämatit und Magnetit handelt es sich jeweils um reine, hochkristalline Minerale. Der synthetisierte Ferrihydrit als gering kristalline, amorphe Eisenoxidphase ist ein 2-line Ferrihydrit. Die Maxima im Röntgendiffraktogramm entsprechen Gitterabständen von $d_1=0,25$ nm und $d_2=0,15$ nm.

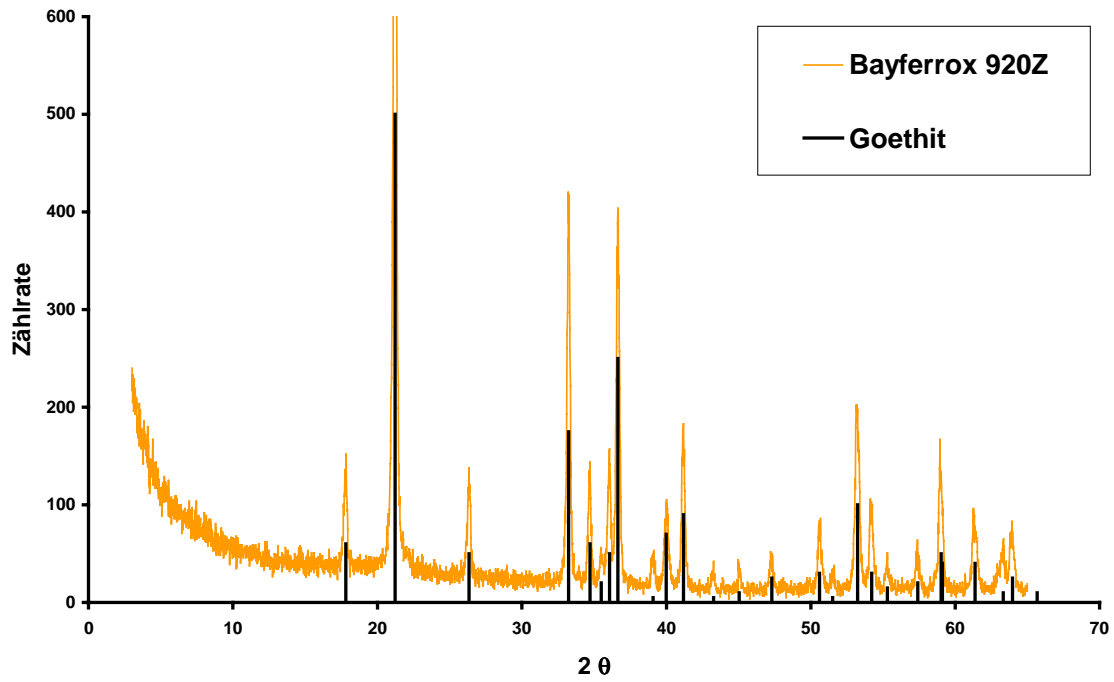


Abbildung 2.3: Röntgenspektrum von BFX 920Z; es handelt sich um reinen Goethit

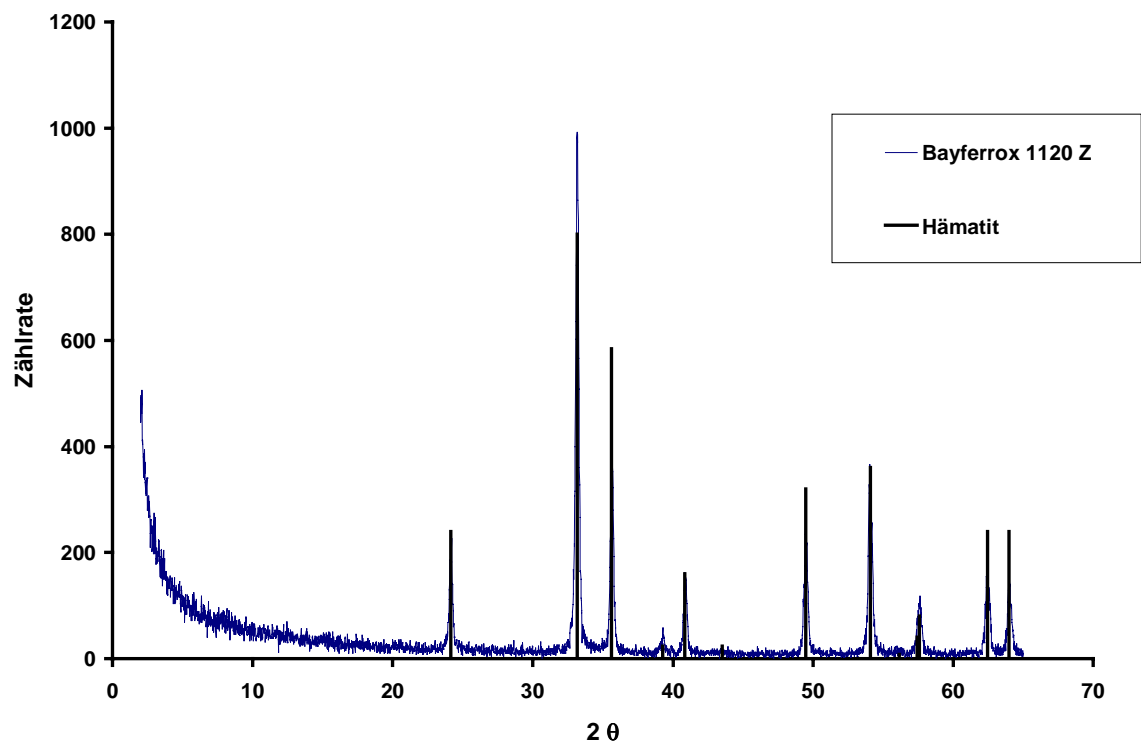


Abbildung 2.4: Röntgenspektrum von BFX 1120Z; es handelt sich um reinen Hämatit

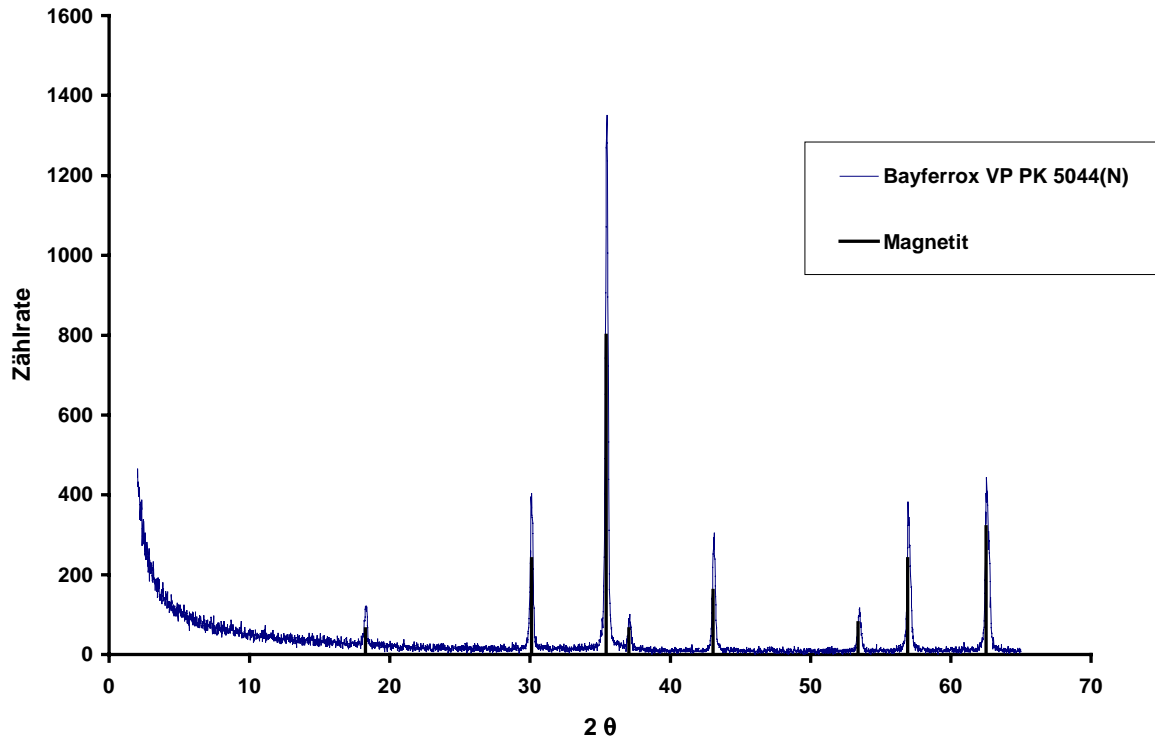


Abbildung 2.5: Röntgenspektrum von BFX VP PKL 5044 (N); es handelt sich um Magnetit

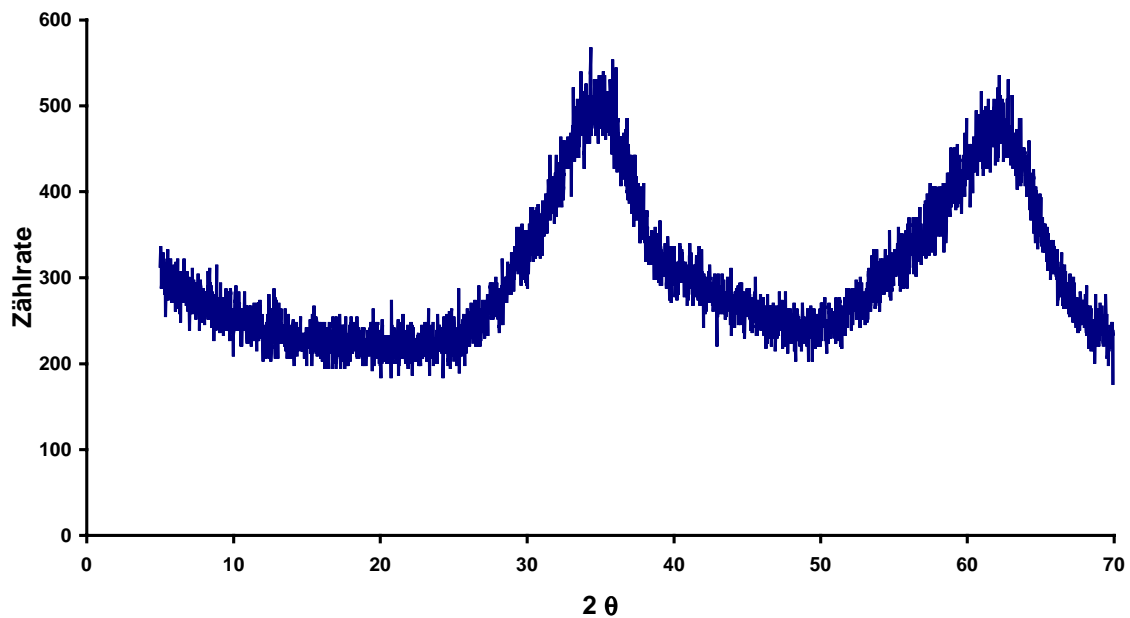


Abbildung 2.6: Röntgenspektrum des Ferrihydrit; es handelt sich um 2-line Ferrihydrit. Die Maxima entsprechen den Gitterabständen $d_1=0,25$ nm und $d_2=0,15$ nm.

2.5 Ermittlung der spezifischen Oberfläche mit N₂-BET

Die spezifische Oberfläche der Eisenoxide wurde mit Single-Point N₂-BET an einem AREAMETER II der Fa. Ströhnlein bestimmt (HAUL & DÜMBGEN, 1963). Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.5 zusammengestellt. Die ermittelten spezifischen Oberflächen liegen für die kristallinen Formen, die über BAYER AG bezogen wurden, im unteren Bereich der Literaturwerte (CORNELL & SCHWERTMANN, 1996). Für den 2-line Ferrihydrit wurde eine Oberfläche ermittelt, die im mittleren Bereich der Literaturwerte liegt und gut mit den Angaben in SCHWERTMANN & CORNELL, 1991 übereinstimmt. (vgl. Tabelle 2.1)

Tabelle 2.5: Übersicht über die spezifischen Oberflächen der verwendeten Eisenoxide

| | A_s [m²/g] |
|--------------------------------|--|
| Goethit (BFX 920Z) | 9,07 ± 0,33 |
| Hämatit (BFX 1120Z) | 9,49 ± 0,02 |
| Magnetit (BFX VP PKL 5044 (N)) | 4,04 ± 0,18 |
| 2-line Ferrihydrit | 256,7 ± 1,5 |

Neben der Messung der spezifischen Oberfläche mittels Gasadsorption lässt sich diese auch aus der Mineralform und -größe abschätzen. Für Goethit und Hämatit berechnet sich aus den Herstellerangaben die spezifische Oberfläche nach Gleichung 2.1.

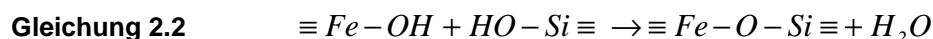
Gleichung 2.1

$$A_s = \frac{A}{\rho \cdot V}$$

Für den Goethit BFX 920Z ergibt sich eine Oberfläche von 10 m²/g, für den Hämatit BFX 1120Z von 8,1 m²/g. Beide errechneten Oberflächen stimmen gut mit den mittels N₂-BET bestimmten Oberflächen überein.

2.6 Sandbeschichtung

Für den Einsatz in Laborsäulen wurde der GEBA Feinkristallquarzsand mittels einer heterogenen Suspensionsreaktion nach SCHEIDEGGER et al., 1993 mit verschiedenen Eisenoxiden beschichtet. Bei dieser Reaktion bildet sich zwischen der Silikat- und Eisenoxidoberfläche eine kovalente Sauerstoffbindung, die ein festes Anhaften der Eisenoxide auf dem Quarzsand ermöglicht.



Da der Beschichtungsgrad der Sande von Ionenstärke und pH-Wert abhängt, wurde in Vorversuchen mit Elektrolytlösungen verschiedener Ionenstärke und mit unterschiedlichem pH experimentiert. In ein 50 ml PE-Gefäß wurden 10 ml NaNO₃ Lösung gegeben, mit 100 mg Goethit versetzt und anschließend 24 h auf einem Horizontalschüttler (200 rpm) homogenisiert. Zu dieser Suspension wurden 2,5 g Quarzsand zugegeben und erneut 24 h geschüttelt. Nach Sedimentation des Sandes

wurde die Goethitsuspension abdekantiert und der Rückstand mehrmals mit NaNO_3 -Lösung derselben Ionenstärke und desselben pH-Werts versetzt, um nur lose anhaftende Goethitpartikel zu entfernen. Der Sand wurde dann auf einem Nylonsieb ($\varnothing = 63 \mu\text{m}$) mit NaNO_3 und destilliertem Wasser gespült und im Trockenschrank bei 105°C getrocknet.

In den Vorversuchen wurde die Ionenstärke der NaNO_3 -Lösung (0,01 M; 0,1 M; 1,0 M) und der pH-Wert ($\text{pH}_{\text{initial}}=2,0-3,0$; $\text{pH}_{\text{initial}}=5,6-6,0$; $\text{pH}_{\text{initial}}=7,5-7,9$) variiert. Die pH-Bereiche wurden mit HNO_3 bzw. NaOH eingestellt. Eine Überprüfung des Beschichtungsgrades mittels nasschemischer Aufschlüsse und REM Untersuchungen zeigte, dass der optimale Beschichtungsgrad mit 0,1 M NaNO_3 bei $\text{pH}_{\text{initial}}=5,6-6,0$ erreicht wurde.

Für die Beschichtung größerer Sandmengen, wie sie für die Säulenversuche benötigt wurden, wurde jeweils 10 g Eisenoxid mit 1 l 0,1 M NaNO_3 versetzt und nach Homogenisierung der Suspension 250 g Quarzsand zugegeben.

Neben Goethit wurde der Quarzsand nach demselben Verfahren auch mit Hämatit und Magnetit beschichtet. Zur qualitativen und quantitativen Untersuchung der Beschichtung wurden von den Sanden REM-Aufnahmen erstellt und der Beschichtungsgrad über 5 M HCl Aufschlüsse ermittelt.

2.7 5 M HCl Aufschlüsse

Die quantitative Bestimmung des Beschichtungsgrades der Sande mit Eisenoxiden und des Eisengehalts der natürlichen Sande erfolgte durch nasschemische Aufschlüsse mit 5 M HCl nach HERON et al., 1994b. In 40 ml Glasvials wurden jeweils 2 g Sediment eingewogen und mit 40 ml 5 M HCl versetzt. Die Versuchsansätze wurden 14 d im Dunkeln bei 170 rpm geschüttelt. Die filtrierte Probe (Membranfilter $0,2 \mu\text{m}$) wurde anschließend mittels ICP/AES oder photometrisch (STOOKEY, 1970; PHILLIPS & LOVLEY, 1987) auf ihren Eisengehalt untersucht. Für jede Beschichtung wurden dreifach Proben aufgeschlossen und analysiert. Die ermittelten Beschichtungsgrade sind in Tabelle 2.6 zusammengestellt.

Tabelle 2.6: Beschichtungsgrad des Quarzsandes mit verschiedenen Eisenoxiden in mg Eisenoxid bezogen auf das Trockengewicht des Sediments bestimmt mittels 5 M HCl-Aufschluss

| Eisenoxid | Beschichtungsgrad [mg/g] |
|-----------|--------------------------|
| Goethit | $2,52 \pm 0,06$ |
| Hämatit | $4,13 \pm 0,05$ |
| Magnetit | $8,89 \pm 0,15$ |

2.8 Reaktive Oberfläche

Als spezifische, reaktive Eisenoxidoberfläche wird der Anteil der Eisenoxidoberfläche, der mit der Porenlösung in Kontakt steht, bezogen auf die Gesamtsedimentmasse bezeichnet. Näherungsweise lässt sich dieser Wert als Produkt von spezifischer Oberfläche A_S des Eisenoxides und des Beschichtungsgrades BG des Sandes berechnen.

Gleichung 2.3

$$A_R = \frac{A_S \cdot BG}{1000}$$

Hierbei wird angenommen, dass die durch Mineralverwachsung abgedeckte Fläche vernachlässigt werden kann. Nach SCHEIDEGGER, 1993 ist bei dem verwendeten Beschichtungsverfahren diese Annahme gültig. In Tabelle 2.7 sind die reaktiven Oberflächen der beschichteten Sande zusammengestellt.

Tabelle 2.7: Reaktive Eisenoxidoberfläche bestimmt als Produkt von spezifischer Eisenoxidoberfläche [N₂-BET] und Beschichtungsgrad [5 M HCl-Aufschluss] des Sandes

| | A_R [m ² /g] |
|-----------------------------|---------------------------------|
| Goethit beschichteter Sand | $(2,28 \pm 0,14) \cdot 10^{-2}$ |
| Hämatit beschichteter Sand | $(3,92 \pm 0,06) \cdot 10^{-2}$ |
| Magnetit beschichteter Sand | $(3,59 \pm 0,22) \cdot 10^{-2}$ |

2.9 Oberflächenuntersuchungen mit REM

Die REM-Aufnahmen wurden an einem CS 44 der Firma CAM SCAN erstellt. Die Proben wurden dazu auf einem Aluobjektträger mit Gold besputtert. Die Aufnahmen selbst erfolgten über den Sekundärelektronendetektor des REM.

Abbildung 2.7 zeigt die Oberfläche eines Quarzkorns nach der Beschichtung mit Goethit. Deutlich sind die nadelförmigen Kristalle zu erkennen, deren Ausdehnung weitestgehend den Herstellerangaben entsprechen (0,1 µm x 0,8 µm). Abbildung 2.8 zeigt eine Quarzoberfläche nach Beschichtung mit Hämatit. Auch hier sind die nadelförmigen Kristalle mit einer ähnlichen Ausdehnung wie beim Goethit zu erkennen. In Abbildung 2.9 ist die Sandoberfläche nach Beschichtung mit Magnetit dargestellt. Der Magnetit bildet hier sphärische Kristalle mit einem Durchmesser von 0,3-0,5 µm.

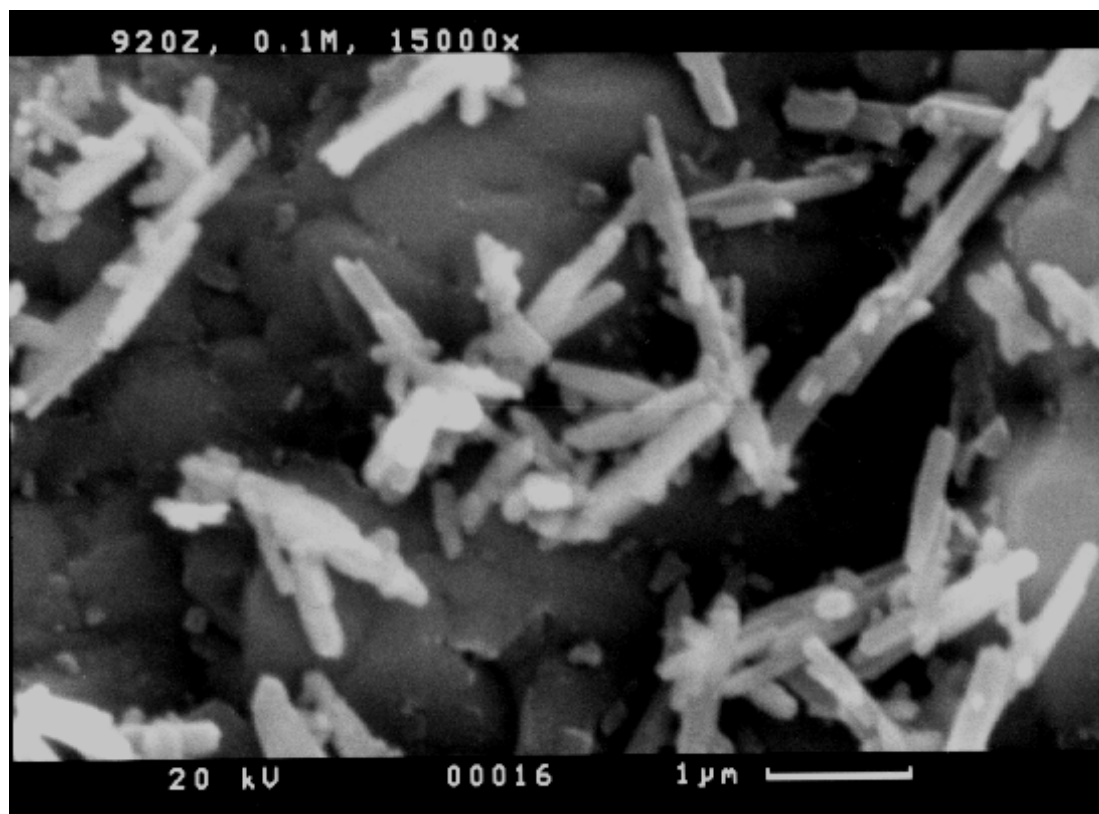


Abbildung 2.7: REM-Aufnahme des goethitbeschichteten Quarzsandes

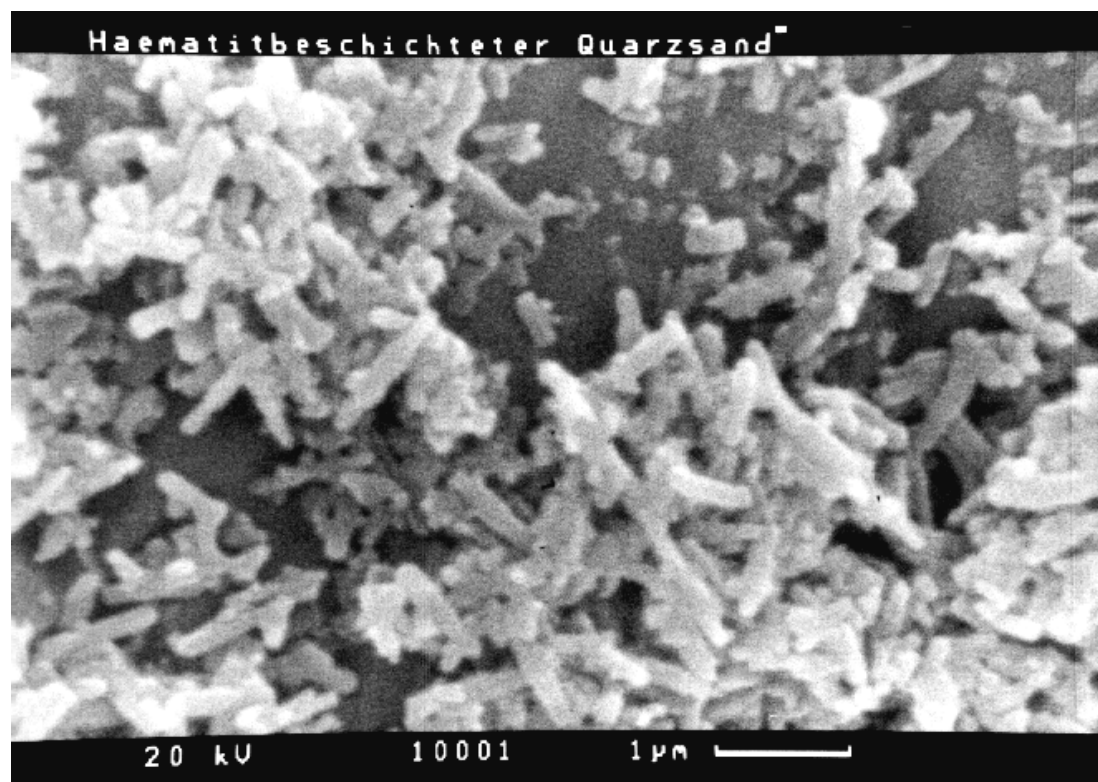


Abbildung 2.8: REM-Aufnahme des hämatitbeschichteten Quarzsandes

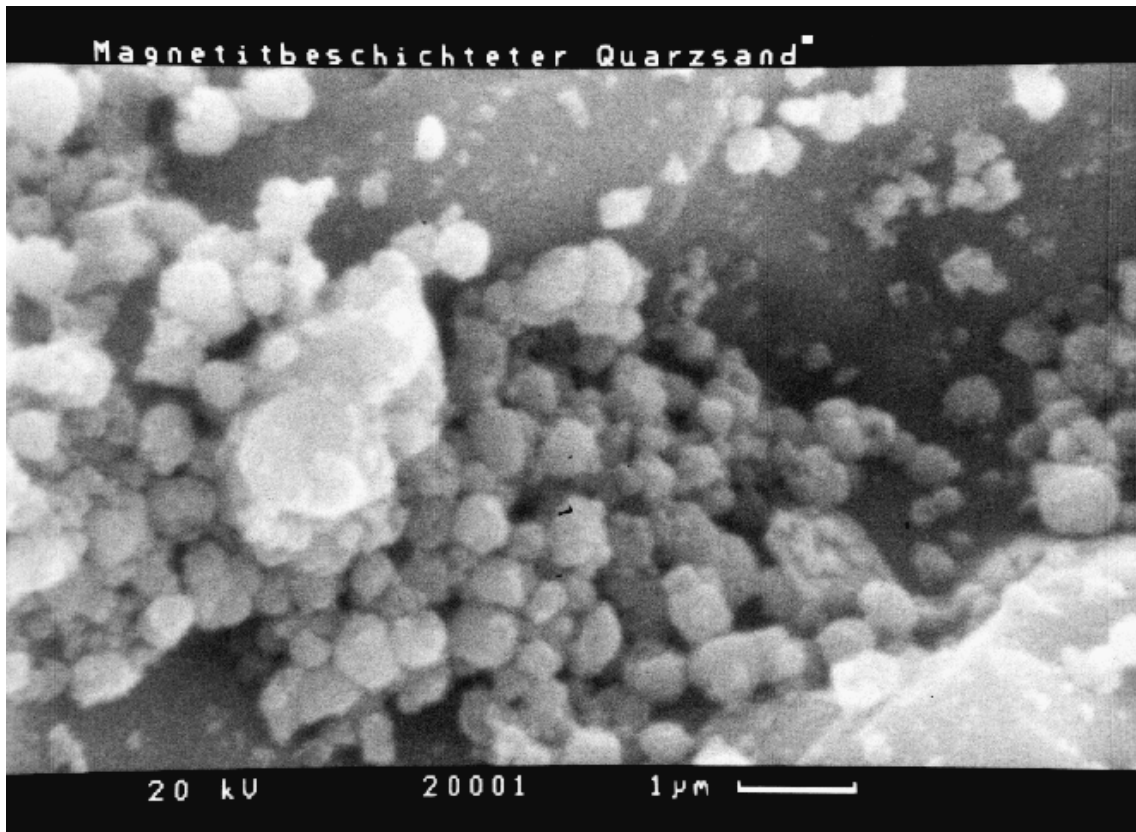


Abbildung 2.9: REM-Aufnahme des magnetitbeschichteten Quarzsandes

2.10 Sorptionsmodelle - Physikochemische Eigenschaften von Oxidoberflächen

In dieser Arbeit werden sorptionsreaktive Tracer zur Charakterisierung von Eisen(hydr)oxid-Oberflächen verwendet. Das folgende Kapitel soll daher eine kurze Zusammenfassung verschiedener Modellvorstellungen zur Sorption, die bei der Auswertung der Tracerdurchbruchkurven Anwendung gefunden haben, und der physikochemischen Eigenschaften von Oxidoberflächen geben.

Eine gute Übersicht zur Sorption findet sich in WEBER et al., 1991 und SCHWEICH & SARDIN, 1981. Grundsätzlich lassen sich phänomenologische Modelle basierend auf Sorptionsisothermen von prozessorientierten Ansätzen unterscheiden. Unter der Annahme von thermodynamischem Gleichgewicht beim Sorptionsprozeß, ermöglichen mechanistische Oberflächenkomplexierungsmodellen (DZOMBAK & MOREL, 1990) die Beschreibung der Sorption anorganischer Ionen auf Eisenoxid-Oberflächen unter verschiedenen geochemischen Randbedingungen.

Abhängig von der Zeitskala, die notwendig ist, bis ein Sorptionsprozess den Gleichgewichtszustand erreicht hat, unterscheidet man zwischen kinetischer Sorption und Gleichgewichtssorption. Ein Maß dafür ist die Damköhlerzahl Da , die sich schreiben lässt als:

$$Da = \frac{\tau_A}{\tau_R}$$

Hierbei ist $\tau_A = L/u$ die typische Zeitskala des advektiven Transports und $\tau_R = c/(\partial c/\partial t)_R$ die typische Reaktionszeit. Für die numerische Modellierung reaktiver Stoffe, deren Sorption mit einer nichtlinearen Isotherme beschrieben wird, stellen JENNINGS & KIRKNER, 1984 fest, dass für $Da > 100$ die Annahme von lokalem thermodynamischem Gleichgewicht zulässig ist.

Unter der Annahme von thermodynamischem Gleichgewicht lässt sich die Sorption mittels einer Isotherme beschreiben. Allgemein ist in diesem Fall, bei konstanter Temperatur, die sorbierte Konzentration eine analytische Funktion der gelösten Konzentration:

Gleichung 2.4
$$c_a = f(c)$$

Für die Isotherme sind eine Reihe von Funktionen in Gebrauch. Die einfachste Isotherme ist die lineare Isotherme:

Gleichung 2.5
$$c_a = K_D \cdot c$$

Sie ergibt sich im Grenzfall kleiner Konzentrationen aus allen anderen Isothermen durch Taylorentwicklung 1.Ordnung. K_D [l/g] wird als Verteilungskoeffizient bezeichnet.

Eine nichtlineare Isotherme ist die Freundlich-Isotherme:

Gleichung 2.6
$$c_a = K_F \cdot c^n$$

Hierbei sind K_F [$\text{mol}^{1-n} \cdot \text{l}^n / \text{g}$] und n [-] Konstanten. Für $0 < n < 1$ ist die Freundlich-Isotherme konvex, für $n=1$ sind Freundlich- und lineare Isotherme identisch, und für $n > 1$ ist die Freundlich-Isotherme konkav.

Geht man von einer maximalen Zahl von Sorptionsplätzen S_{\max} aus, die sich alle gleich verhalten und beschreibt man die Sorption über ein Massenwirkungsgesetz, so lässt sich hieraus die Langmuir-Isotherme ableiten (vgl. STUMM & MORGAN, 1996):

Gleichung 2.7
$$c_a = \frac{S_{\max} \cdot K \cdot c}{1 + K \cdot c} = \frac{S_{\max} \cdot c}{1/K + c}$$

Die Kapazität S_{\max} [mol/g] und die Affinität K [l/mol] sind Konstanten, die die Form der Isotherme bestimmen. Für große Konzentrationen läuft die sorbierte Konzentration gegen einen Grenzwert $\lim_{c \rightarrow \infty} c_a \rightarrow S_{\max}$. Die Affinität ist ein Maß für die Bindungsstärke des Adsorbenten an die Bodenmatrix.

Ihr Kehrwert $1/K$ lässt sich als Halbwertskonzentration interpretieren. Sobald diese Konzentration in Lösung erreicht ist, ist die Hälfte der Oberflächenplätze belegt.

Lässt man die Forderung nach Oberflächenplätzen, die sich identisch verhalten, fallen, gelangt man zu Multiple-Site Langmuir Isothermen. Im einfachsten Fall, mit zwei unterschiedlichen Typen von Oberflächenplätzen, ergibt sich eine Two-Site Langmuir Isotherme:

Gleichung 2.8
$$c_a = S_{\max}^{(1)} \frac{c}{1/K^{(1)} + c} + S_{\max}^{(2)} \frac{c}{1/K^{(2)} + c}$$

In dieser Gleichung stehen (1) und (2) für die beiden Typen von Oberflächenplätzen. SPOSITO, 1982 zeigt, dass für jeden Sorptionsprozess - der durch einen Verteilungskoeffizienten K_D beschrieben werden kann, der eine endliche, abnehmende Funktion der sorbierten Substanzmenge ist und für endliche Werte der sorbierten Substanzmenge gegen 0 läuft - eine Two-Site Langmuir Isotherme gefunden werden kann, die diesen Sorptionsvorgang beschreibt. Die Konsequenz dieser Eigenschaft der Two-Site Langmuir Isotherme ist, dass bei der Interpretation von Sorptionsdaten mit dieser

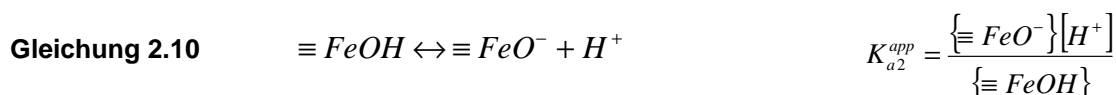
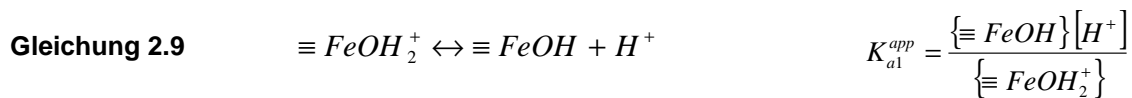
Isotherme die Annahme zweier unterschiedlicher Sorptionsplätze nicht sinnvoll ist, solange diese nicht durch andere Daten belegt ist.

Eine prozessorientierte Beschreibung von Sorptionsvorgängen ist mit Oberflächenkomplexierungsmodellen möglich. Die folgenden Kriterien sind hierfür charakteristisch:

- (1) Sorption findet an spezifischen Oberflächenplätzen statt
- (2) Sorptionsreaktionen können über Massenwirkungsgesetze beschrieben werden
- (3) Oberflächenladungen resultieren aus den Sorptionsreaktionen selbst
- (4) Effekte der Oberflächenladung auf die Sorption können durch Anwendung eines Korrekturfaktors auf die Gleichgewichtskonstante des Sorptionsmassenwirkungsgesetzes berücksichtigt werden. Der Korrekturfaktor ergibt sich direkt aus der Theorie der elektrostatischen Grenzschicht.

Die spezifischen Sorptionsplätze sind bei Eisenoxiden oberflächenständige Hydroxylgruppen, die in Gegenwart von Wasser für gewöhnlich die Oberflächen von Eisenoxiden bedecken. Nach CORNELL & SCHWERTMANN, 1996 unterscheidet man einfach, zweifach und dreifach koordinierte –OH Gruppen, die an ein, zwei oder drei Eisenatomen gebunden sind. Eine vierte Gruppe sind die geminal surface hydroxyl groups, bei denen zwei –OH Gruppen an ein Fe-Atom gebunden sind. Um die formale Behandlung zu vereinfachen, werden für gewöhnlich nur die monodenten Oberflächengruppen bei der Beschreibung der physikochemischen Oberflächeneigenschaften berücksichtigt. Dieses Vorgehen wird durch Daten aus der Infrarotspektroskopie (RUSSELL et al., 1974; LEWIS & FARMER, 1986) gestützt, welche zeigen, dass an Adsorptionsreaktionen vor allem die einfach koordinierten Oberflächengruppen beteiligt sind.

Die Oberflächen –OH Gruppen können amphoter reagieren, d.h. sie können sowohl protoniert als auch deprotoniert werden. Die Sorptions-/Desorptionsreaktionen für die Wasserstoffionen können über Massenwirkungsgesetze beschrieben werden (vgl. Gleichung 2.9 und Gleichung 2.10). Die Gleichgewichtskonstanten, die in den Massenwirkungsgesetzen zur Berechnung der Speziesverteilung benutzt werden, sind hierbei scheinbare Gleichgewichtskonstanten, die mittels eines elektrostatischen Terms korrigiert werden müssen.

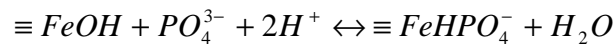


Die Aktivitäten, die in den Massenwirkungsgesetzen auftreten, sind angegeben in {...} [mol/g] bezogen auf die Feststoffmasse, bzw. [...] [mol/l] bezogen auf das Lösungsvolumen. Zur Umrechnung der Oberflächenaktivitäten auf <...> [mol/m²] bzw. [...] [mol/l] wird die spezifische Oberfläche A_S [m²/g] bzw. das Feststoff-Lösungsverhältnis M_V [g/l] benötigt.

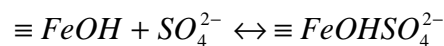
$$\text{Gleichung 2.11} \quad \langle \equiv FeOH \rangle = \frac{\{ \equiv FeOH \}}{A_s} \quad [\text{mol/m}^2]$$

$$\text{Gleichung 2.12} \quad [\equiv FeOH] = M_v \cdot \{ \equiv FeOH \} \quad [\text{mol/l}]$$

Die oberflächenständigen Hydroxylgruppen sind auch die Reaktionsplätze, an denen Ionen aus der Lösung durch Komplexbildung spezifisch sorbieren können. Dabei kann es durch Ligandenaustausch zur Bildung von Inner Sphere Komplexen kommen, z.B. für Phosphat:



Oder es können sich durch unspezifische Sorption Outer Sphere Komplexe bilden, z.B. bei Sulfat:



Sowohl durch die spezifische, als auch durch die unspezifische Sorption von Ionen aus der Lösung, kann sich die Oberflächenladung ändern.

Die Oberflächenladung kann aus der Verteilung der Oberflächenspezies berechnet werden. Für eine Eisenoxidoberfläche in Wasser ohne Fremdionen gilt für die Oberflächenladung Q [mol/g]:

$$\text{Gleichung 2.13} \quad Q = \{ \equiv FeOH_2^+ \} - \{ \equiv FeO^- \}$$

Daraus ergibt sich die spezifische Oberflächenladung σ [C/m²]:

$$\text{Gleichung 2.14} \quad \sigma = \frac{Q \cdot F}{A_s} = \frac{(\{ \equiv FeOH_2^+ \} - \{ \equiv FeO^- \}) \cdot F}{A_s}$$

mit F der Faradaykonstante (96485 C/mol).

Durch die Oberflächenladung bildet sich ein elektrostatisches Potential, das die Annäherung von Ionen an die Oberfläche beeinflusst und damit deren Sorptionsreaktionen vereinfacht oder erschwert. Die Gibbs'sche freie Energie der Oberflächenreaktion $\Delta G_{\text{Surface}}$ setzt sich aus der Gibbs'schen freien Energie der chemischen Reaktion ΔG_{Chem} und einem elektrostatischen Korrekturterm ΔG_{Coul} zusammen.

$$\text{Gleichung 2.15} \quad \Delta G_{\text{Surface}} = \Delta G_{\text{Chem}} + \Delta G_{\text{Coul}}$$

Für die Gibbs'sche freie Energie der chemischen Reaktion gilt:

$$\text{Gleichung 2.16} \quad \Delta G_{\text{Chem}} = -RT \ln(K^{\text{int}})$$

mit R der idealen Gaskonstante (8,314 J/°K·mol), T der Temperatur [°K] und K^{int} der intrinsischen Gleichgewichtskonstante für die reine chemische Reaktion. Für den Coulomb Term gilt:

$$\text{Gleichung 2.17} \quad \Delta G_{\text{Coul}} = -z \cdot F \cdot \Psi$$

mit z der Ladung des Ions und Ψ dem elektrostatischen Potential. Für die scheinbare Gleichgewichtskonstante K^{app} gilt dann mit $pK = -\log(K)$:

Gleichung 2.18
$$pK^{app} = pK^{int} - \frac{z \cdot F \cdot \Psi}{RT \ln(10)}$$

Der pH-Wert, an dem die Oberflächenladung $\sigma=0$ C/m² wird, heißt point of zero charge (pzc). Offensichtlich liegt dieser bei $\{ \equiv FeOH_2^+ \} = \{ \equiv FeO^- \}$ vor. Da am pzc $K^{app} = K^{int}$ gilt, ergibt sich:

Gleichung 2.19
$$pH_{pzc} = \frac{1}{2} (pK_{a1}^{int} + pK_{a2}^{int})$$

In der Literatur wird dieser pH-Wert auch als isoelektrischer Punkt bezeichnet. Bei der Bestimmung des pzc werden alle Ionen, die Einfluss auf die Oberflächenladung haben (pdi = potential determining ions), berücksichtigt. Vom pzc wird der point of zero net proton charge (pznpc) und der point of zero salt effect (pzse) unterschieden. Beim pznpc (Gleichung 2.20) wird zur Ermittlung des Ladungsnullpunktes nur die Sorption von H⁺ und OH⁻ berücksichtigt. Als pzse (Gleichung 2.21) wird der pH-Wert bezeichnet, bei dem die Änderung der Ionenstärke I eines inerten Hintergrundelektrolyten keinen Einfluss auf die Oberflächenladung hat.

Gleichung 2.20
$$\sigma_H = 0$$

Gleichung 2.21
$$\frac{\partial \sigma}{\partial I} = 0$$

Die Schwierigkeit besteht nun darin, aus der spezifischen Oberflächenladung σ das Oberflächenpotential Ψ zu bestimmen. Gesucht wird eine Funktion $\Psi = f(\sigma)$. WESTALL & HOHL, 1980 diskutieren fünf Modelle der elektrostatischen Doppelschicht:

- (i) Constant Capacity Model (CCM)
- (ii) Diffuse Double Layer Model (DDLML)
- (iii) Stern Model interpretiert nach Bowden, Posner und Quirk
- (iv) Triple Layer Model (TLM)
- (v) Stern Model

In dieser Arbeit werden ausschließlich das Constant Capacity Model (CCM) und das Diffuse Double Layer Model (DDLML) verwendet. Der Verlauf des Oberflächenpotentials für diese beiden Modelle ist in Abbildung 2.10 dargestellt. Beim CCM fällt das Potential linear mit dem Abstand von der geladenen Oberfläche ab. Das Potential im DDLML nimmt näherungsweise einen exponentiellen Verlauf:

$$\psi = \psi_0 \exp(-\kappa x)$$

Der hierbei auftretende Debye Parameter κ ist definiert als:

Gleichung 2.22
$$\kappa = \sqrt{\frac{2 F^2 I \cdot 10^3}{\varepsilon \varepsilon_0 R T}}$$

Die Doppelschichtdicke κ^{-1} [m] ist der Kehrwert des Debye Parameters, sie wird auch als Debye-Länge bezeichnet.

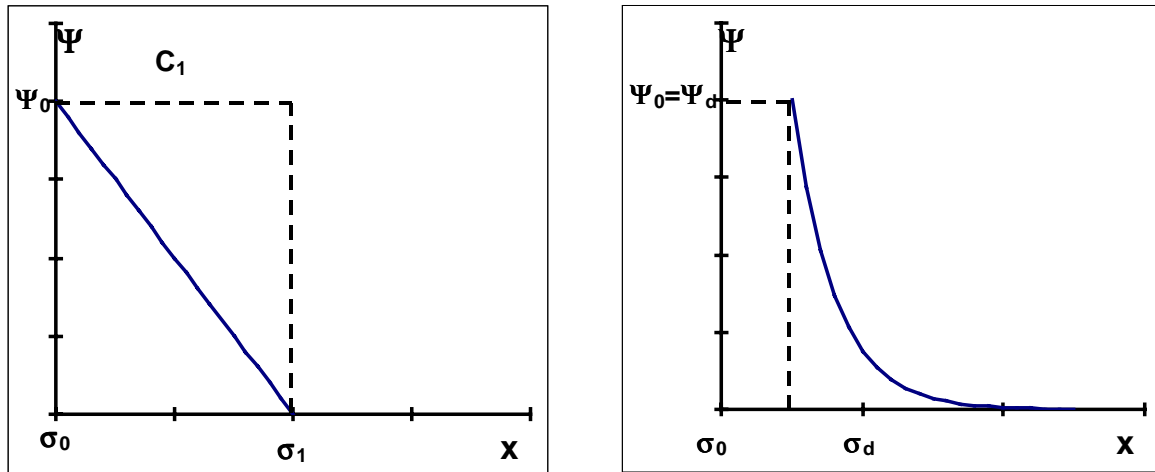


Abbildung 2.10: Verlauf des Oberflächenpotentials für das Constant Capacity Model und das Diffuse Double Layer Model

Beim Constant Capacity Model (CCM) ist der Zusammenhang zwischen Potential Ψ und Oberflächenladung σ linear.

Gleichung 2.23
$$\Psi = \frac{1}{C} \cdot \sigma$$

Als zusätzlicher Parameter tritt die spezifische Kapazität C [F/m^2] auf. Im Grenzfall kleiner Oberflächenladungen σ kann das Constant Capacity Model immer als Näherung aller anderen Modelle dienen. Es entspricht dann genau einer Taylorentwicklung 1. Ordnung der Funktion $f(\sigma)$. Bei der Auswertung von Titrationsdaten werden häufig zwei Kapazitäten C_+ und C_- für die positiv bzw. negativ geladene Oberfläche verwendet. Die bestimmten Kapazitäten sind nur für das Kation bzw. Anion und die Elektrolytkonzentration, bei der die experimentellen Daten gewonnen wurden, gültig. Eine Extrapolation auf andere Versuchsbedingungen ist nicht möglich.

Durch Einsetzen von Gleichung 2.23 in Gleichung 2.18 erhält man die Abhängigkeit der scheinbaren Gleichgewichtskonstanten pK^{app} von der Oberflächenladung σ .

Gleichung 2.24
$$pK^{app} = pK^{int} - \frac{z \cdot F \cdot \sigma}{RT \cdot C \ln(10)}$$

Aus Titrationsdatensätzen lässt sich die Abhängigkeit der Oberflächenladung vom pH-Wert bestimmen σ (pH). Unter Verwendung von Gleichung 2.24 lassen sich aus diesen Daten die intrinsischen Gleichgewichtskonstanten K_{a1}^{int} und K_{a2}^{int} , sowie die spezifische Kapazität der elektrostatischen Grenzschicht, bestimmen. Hierzu macht man die Annahme, dass für $pH > pzc$, d.h.

$\sigma < 0$ $Q \approx \{ \equiv \text{FeO}^- \}$, und für $\text{pH} < \text{pzc}$ $Q \approx \{ \equiv \text{FeOH}_2^+ \}$. Die Gesamtmenge an Oberflächenplätzen ist gegeben durch:

$$\{TOT \equiv \text{FeOH}\} = \{ \equiv \text{FeOH}_2^+ \} + \{ \equiv \text{FeOH} \} + \{ \equiv \text{FeO}^- \}$$

Somit können die scheinbaren Gleichgewichtskonstanten nach Gleichung 2.9 und Gleichung 2.10 berechnet werden:

$$K_{a1}^{app} = \frac{(\{TOT \equiv \text{FeOH}\} - Q) \cdot [H^+]}{Q} \quad \text{für } \text{pH} < \text{pzc}$$

$$K_{a2}^{app} = \frac{|Q| \cdot [H^+]}{(\{TOT \equiv \text{FeOH}\} - |Q|)} \quad \text{für } \text{pH} > \text{pzc}$$

Trägt man die scheinbaren Gleichgewichtskonstanten gegen die spezifische Oberflächenladung σ auf, erhält man Geraden, aus deren Achsenabschnitt die intrinsischen Gleichgewichtskonstanten und aus deren Steigung die spezifische Kapazität ermittelt werden kann.

Die Ladungs-Potential-Funktion des Diffuse Double Layer Model (DDLML) ist mathematisch identisch mit dem Gouy-Chapman Model. Die limitierte Zahl von Oberflächenplätzen in den Oberflächenkomplexierungsmodellen ist aber kein Bestandteil der Gouy-Chapman Theorie. Die Potentialfunktion läßt sich aus der Poisson-Boltzmann Gleichung ableiten (APPELO & POSTMA, 1994; BORKOVEC & WESTALL, 1983). Für eine monovalente Elektrolytlösung gilt:

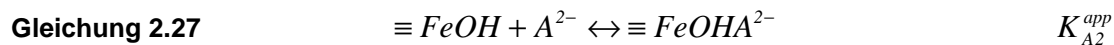
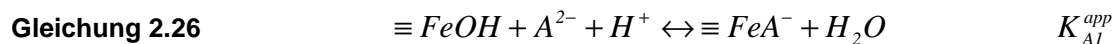
Gleichung 2.25
$$\Psi = \frac{2RT}{F} \operatorname{arcsinh} \left(\frac{\sigma}{\sqrt{8 \epsilon \epsilon_0 RT I}} \right)$$

mit ϵ_0 [F/m] der Dielektrizitätskonstante des Vakuums ($8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m) und ϵ der relativen Dielektrizitätskonstante des Mediums ($\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}=78,5$) und I der Ionenstärke der Elektrolytlösung. Das Diffuse Double Layer Model hat den Vorteil, dass es keine weiteren Fitparameter enthält und die Berechnung der Oberflächenladung bei unterschiedlichen Ionenstärken des Hintergrundelektrolyten ermöglicht. Parametersätzen für das DDLML können mit gewissen Einschränkungen auf andere Versuchsbedingungen übertragen werden.

Sowohl die Zahl der Reaktionsplätze, als auch die intrinsischen Gleichgewichtskonstanten, die zur Beschreibung des Sorptionsprozesses verwendet werden, sind vom verwendeten Sorptionsmodell abhängig. Die komplexeren elektrostatischen Modelle erlauben eine bessere Beschreibung von Messdaten über einen weiten Bereich von Randbedingungen, wie Art und Ionenstärke des Hintergrundelektrolyten oder pH der Lösung. So geben SAHAI & SVERJENSKY, 1997 Parametersätze zur Modellierung des amphoteren Verhaltens von zahlreichen Hydroxidoberflächen mit dem TLM-Modell. Eine umfassende Datensammlung zur Oberflächenkomplexierung auf Eisenoxidoberflächen findet sich in DZOMBAK & MOREL, 1990. Die Autoren verwenden das DDLML. Dieses Modell zeigt zwar bei der Anpassung von Oberflächenladungskurven Schwächen, benötigt aber außer der Zahl der Sorptionsplätze und den Gleichgewichtskonstanten nur die spezifische Oberfläche des Adsorbenten

A_{BET} als Angabe. Es sind daher keine Abschätzungen über die Kapazitäten der Grenzschichten notwendig.

In DZOMBAK & MOREL, 1990 werden zudem Korrelationen zwischen der Änderung der freien Energie und den intrinsischen Gleichgewichtskonstanten für die Sorptionsreaktion abgeleitet (LFER). Die LFER ermöglichen die Abschätzung von Gleichgewichtskonstanten für Oberflächenkomplexbildung. Für die Sorption von Anionen geben die Autoren zwei LFERs an. Sie gehen jeweils von den Sorptionsreaktionen in Gleichung 2.26 und Gleichung 2.27 aus. Gleichung 2.26 beschreibt die Sorption unter Bildung eines inner sphere Komplexes durch Ligandenaustausch, Gleichung 2.27 erfasst die unspezifische Sorption durch Bildung eines outer sphere Komplexes.



Die Gleichgewichtskonstanten $K_{\text{A1}}^{\text{int}}$ und $K_{\text{A2}}^{\text{int}}$ werden in der LFER 1 mit der Dissoziationskonstante pK_a für die 2. Dissoziationsstufe der korrespondierenden Säure korreliert (Gleichung 2.28 und Gleichung 2.29).

$$\text{Gleichung 2.28} \quad \log(K_{\text{A1}}^{\text{int}}) = 0,724 \cdot pK_a + 6,384$$

$$\text{Gleichung 2.29} \quad \log(K_{\text{A2}}^{\text{int}}) = 0,668 \cdot pK_a - 0,485$$

Die LFER 2 korreliert die Gleichgewichtskonstante K^a für die Komplexbildung in Lösung mit der Oberflächenkomplexierungskonstante $K_{\text{A1}}^{\text{int}}$.

$$\text{Gleichung 2.30} \quad \log(K^{\text{int}}) = 1,126 \cdot \log(K^a) + 0,101$$

Anhand dieser Korrelationen wurden Gleichgewichtskonstanten für die Sorption von Fluorid und Molybdat auf Eisen(hydr)oxid-Oberflächen abgeleitet, die dann zur Berechnung von Sorptionsisothermen dienen (vgl. Kapitel 3.3.3).

Betrachtet man Sorptionsprozesse auf Oberflächen, auf denen mehr als eine Art von Sorptionsplätzen vorkommen, so kann es zu Wechselwirkungen zwischen den Oberflächenpotentialen der einzelnen Bereiche kommen. In Abbildung 2.11 ist dies schematisch für eine Oberfläche dargestellt, die aus Quarz und Goethit besteht. In der Natur können solche gemischten Oberflächen z.B. durch Mineralcoatings entstehen.

Prinzipiell gibt es drei mögliche Modellvorstellungen binärer Mineraloberflächen (LÜTZENKIRCHEN & BEHRA, 1997). Das Patch Modell (PM) geht davon aus, dass die beiden Minerale definierte Gebiete einnehmen, die voneinander getrennt sind. Für jedes Mineral kann dann eine Oberflächenladung σ_i

und ein Potential ψ_i definiert werden, mit dem die Gleichgewichtskonstanten korrigiert werden. Im Mixed Modell (MM) wird angenommen, dass die verschiedenen Sorptionsplätze so dicht benachbart sind, dass die einzelnen Potentiale überlappen und ein Mischpotential für die gesamte Oberfläche verwendet werden kann. Das Mixed Patch Modell (MPM) geht davon aus, dass für einen Teil der Oberfläche ein Mischpotential angenommen werden muss, während in anderen Teilen für jede Mineralphase ein eigenes Potential ψ_i verwendet wird. Der Bereich mit Mischpotential ist über die Erstreckung des Potentials und somit über die Debye-Länge κ^{-1} definiert. Die Größe der Überlappungszone ist damit abhängig von der Ionenstärke des Hintergrundelektrolyten.

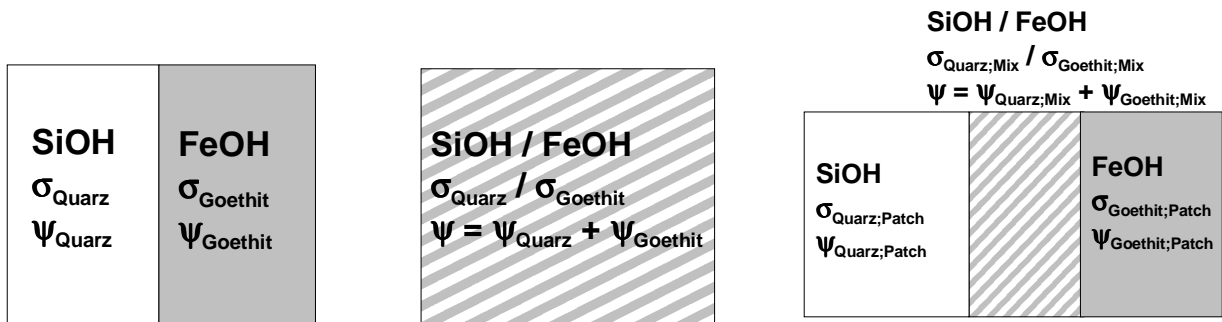


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der drei Modelle für binäre Mineraloberflächen
a) Patch Modell (PM) b) Mixed Modell (MM) c) Mixed Patch Modell (MPM)

2.11 Oberflächentitration

2.11.1 Messung

Die Ermittlung der amphoteren Oberflächeneigenschaften und die Bestimmung der Zahl der Sorptionsplätze auf den Eisenoxid- bzw. Quarzoberflächen erfolgte mittels Oberflächentitrationen. Abbildung 2.12 zeigt die verwendete Titrationsapparatur.

Ca. 50 g Sand bzw. ca. 1 g Eisenoxid wurde in das Titriergefäß eingewogen und mit 100 ml Elektrolytlösung versetzt. Als Elektrolyt wurde NaNO_3 mit den Ionenstärken $I=0,1$ M; $I=0,01$ M und $I=0,001$ M verwendet. Die Titration erfolgte mit 0,01 M HCl bzw. 0,01 M NaOH.

Um eine Beeinflussung der Titrationsergebnisse durch das Kohlensäuregleichgewicht zu vermeiden, wurden alle Lösungen vor Verwendung mit N_2 entgast, um gelöstes CO_2 auszutreiben. Während der Titration wurde die Apparatur beständig mit N_2 begast, um das Eindringen von CO_2 zu verhindern. Die pH-Bestimmung erfolgte mit einer SenTix 50 pH-Elektrode in Kombination mit einem pH-Meter WTW pH 325.

Nach Zugabe von Titierlösung wurde die Sedimentsuspension 5 min. auf einem Magnetrührer durchmischt und anschließend 5 min. sedimentiert, bevor der pH-Wert abgelesen wurde.

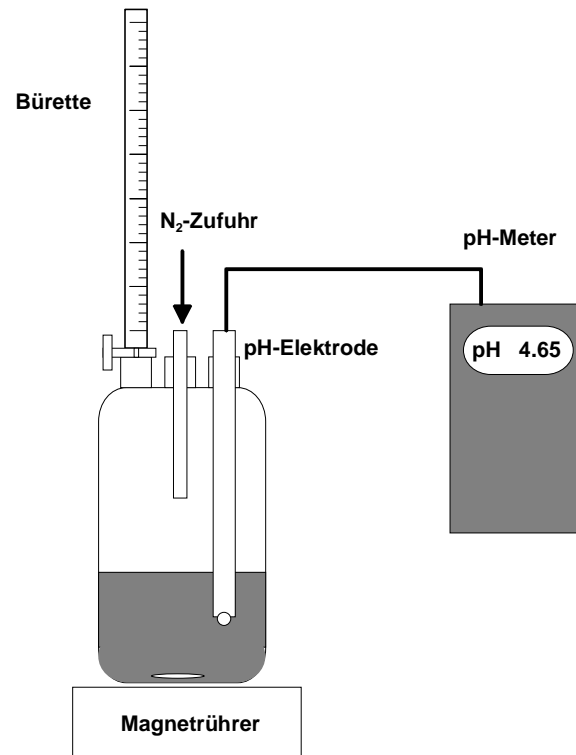


Abbildung 2.12: Titrierstand zur Bestimmung der Oberflächenladungscharakteristik der Eisenoxide und Sande

Aus dem Verbrauch an Titrierlösung und dem gemessenen pH-Wert berechnet sich die Oberflächenladung nach Gleichung 2.31.

Gleichung 2.31

$$\sigma = \frac{F}{A_s \cdot M_v} (T[H^+] - [H^+] + [OH^-])$$

Hierbei ist σ [C/m²] die spezifische Oberflächenladung, F [96485 C/mol] die Faradaykonstante, A_s [m²/g] die spezifische Oberfläche des Feststoffs, M_v [g/l] das Feststoff/Lösungsverhältnis, $[H^+]$ [mol/l] die Wasserstoffionenkonzentration und $[OH^-]$ [mol/l] die Hydroxylionenkonzentration. $T[H^+]$ [mol/l] ist die Gesamtmenge an freien und gebundenen Wasserstoffionen im System, sie bestimmt sich nach Gleichung 2.32.

Gleichung 2.32

$$T[H^+] = \frac{V_0}{V_0 + V_T} \cdot T_0 + \frac{V_T}{V_0 + V_T} \cdot c_S - \frac{V_T}{V_0 + V_T} \cdot c_B$$

Mit V_0 [l] dem vorgelegten Elektrolytvolumen, V_T [l] dem zugegeben Volumen an Titrierlösung, c_S [mol/l] der Säurekonzentration und c_B [mol/l] der Basenkonzentration. T_0 bezeichnet die Menge an Wasserstoffionen, die gebunden an die Feststoffmatrix ins System eingebracht werden. Sie ist so zu wählen, dass die ermittelten Ladungskurven die Bedingung σ (pcz)=0 erfüllen.

Die resultierenden Oberflächenladungskurven sind in Abbildung 2.16, Abbildung 2.18 bzw. Abbildung 2.23 dargestellt.

2.11.2 Modellierung

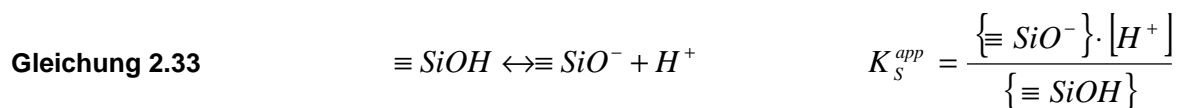
Zur Modellierung der Oberflächenladungskurven der verwendeten Materialien wurde die elektrostatische Grenzschicht mit dem Constant Capacity Model (CCM) und dem Diffuse Double Layer Model (DDLML) beschrieben.

Die Ermittlung von Modellparametern bei Verwendung des DDLML erfolgte mit dem Programm FITEQL 3.1 HERBELIN & WESTALL, 1994. Dieser least-square fitting Algorithmus ermöglicht die Anpassung der Gleichgewichtskonstanten und der Zahl der Oberflächenplätze.

Unter Verwendung der so ermittelten Platzzahldichte erfolgte die Auswertung mit CCM gemäß Gleichung 2.24. Die besten Parametersätze zur Anpassung der Datensätze für die einzelnen Minerale wurde zur Modellierung des binären Systems goethitbeschichteter Quarzsand verwendet. Hierbei wurden die drei Modelansätze Patch Model, Mixed Model und Mixed Patch Model verglichen.

2.11.2.1 Quarzsand

Zur Modellierung, der durch Titration bestimmten Oberflächenladungskurven des GEBA Feinkristallquarzsandes, wurde nur von einer Deprotonierungsreaktion (Gleichung 2.33) ausgegangen.



Dieses Vorgehen ist durch den niedrigen pzc des Quarzsandes von ca. pH 2 gerechtfertigt. Für den untersuchten pH-Bereich zwischen pH 4 und pH 9 dominieren die neutrale und die deprotonierte Oberflächenspezies das System (vgl. Abbildung 2.13).

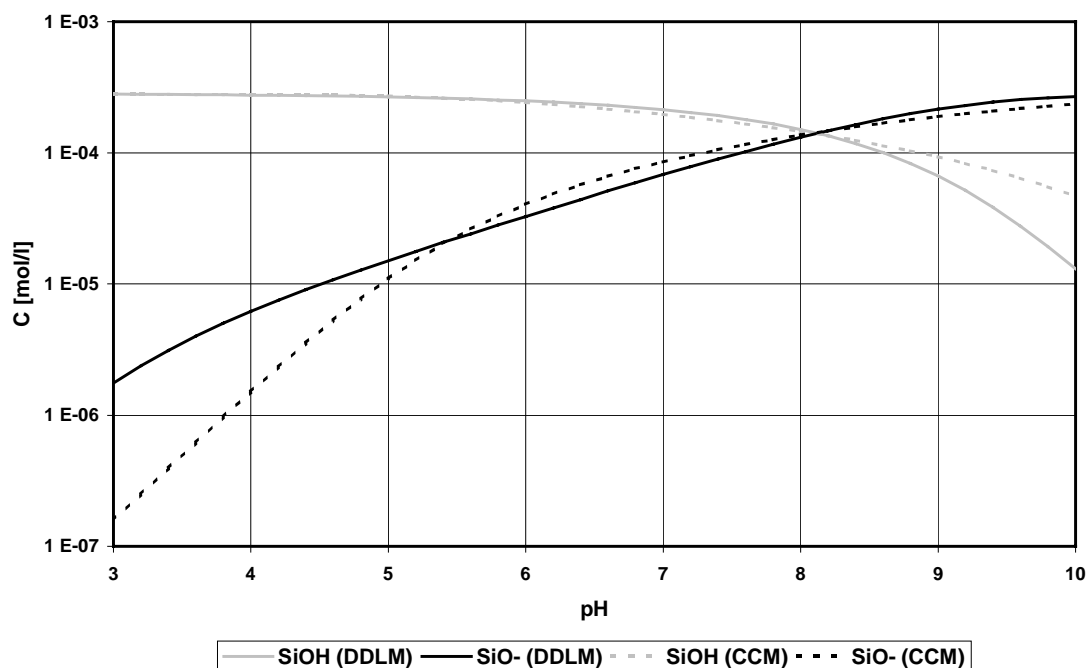


Abbildung 2.13: Verteilung der Oberflächenspezies ermittelt mit DDLML und CCM bei $I=0,1$ M. Im betrachteten pH-Bereich kann das Ladungsverhalten mittels der Oberflächenspezies SiOH und SiO^- erfasst werden

Unter Verwendung des DDLM zur Beschreibung der elektrostatischen Grenzschicht wurden die Gleichgewichtskonstante pK_S^{int} und die Zahl der Oberflächenplätze n_s [$1/nm^2$] mittels FITEQL optimiert. Eine Gleichgewichtskonstante von $pK_S^{int}=5,0$ bei einer Platzzahldichte von $n_s=8,5$ $1/nm^2$ ergab, wie in Abbildung 2.16 dargestellt, die beste Anpassung für die drei Datensätze bei den unterschiedlichen Elektrolytkonzentrationen.

Mit der Platzzahldichte von $n_s=8,5$ $1/nm^2$ wurden nun pK_S^{app} - σ Kurven erstellt und durch lineare Regression die intrinsische Gleichgewichtskonstante, sowie die spezifische Kapazität C , gemäß Gleichung 2.24 ermittelt. Abbildung 2.14 stellt das Ergebnis einer solchen Auswertung exemplarisch dar. Tabelle 2.8 fasst alle auf diese Weise ermittelten Parameter für die Modellierung unter Verwendung des CCM zusammen.

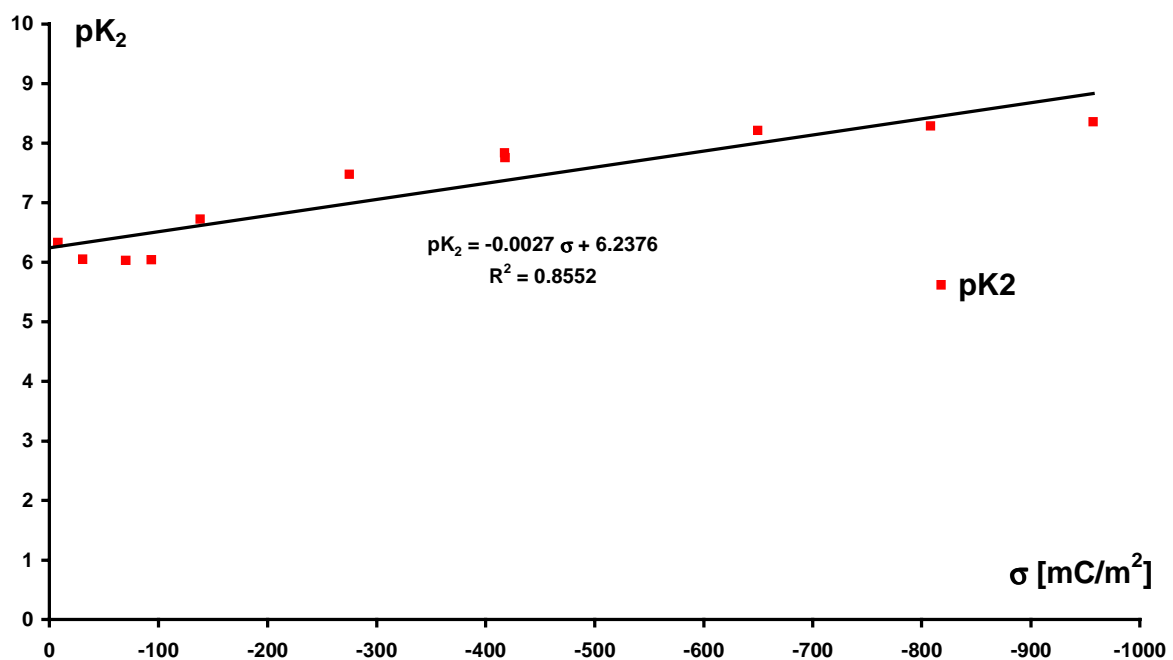


Abbildung 2.14: pK_S^{app} - σ Kurve zur Ermittlung der intrinsischen Gleichgewichtskonstanten und der spezifischen Kapazität für die Quarzsandtitration in 0,1 M $NaNO_3$ Hintergrundelektrolytlösung

Tabelle 2.8: CCM-Parameter zur Modellierung der Quarzsandtitrationskurven.

| Ionenstärke I [mol/l] | pK_S^{int} | C [F/m ²] |
|-------------------------|--------------|-------------------------|
| 0,1 | 6,24 | 6,23 |
| 0,01 | 7,9 | 11,21 |
| 0,001 | 7,9 | 3,17 |

In Abbildung 2.15 werden die mit CCM und DDLM berechneten Oberflächenladungskurven mit den Messwerten verglichen. Beide Modelle ermöglichen eine gute Anpassung des Datensatzes, wobei die Modellierung mit dem DDLM eine bessere Übereinstimmung mit der Messung ergibt als das CCM.

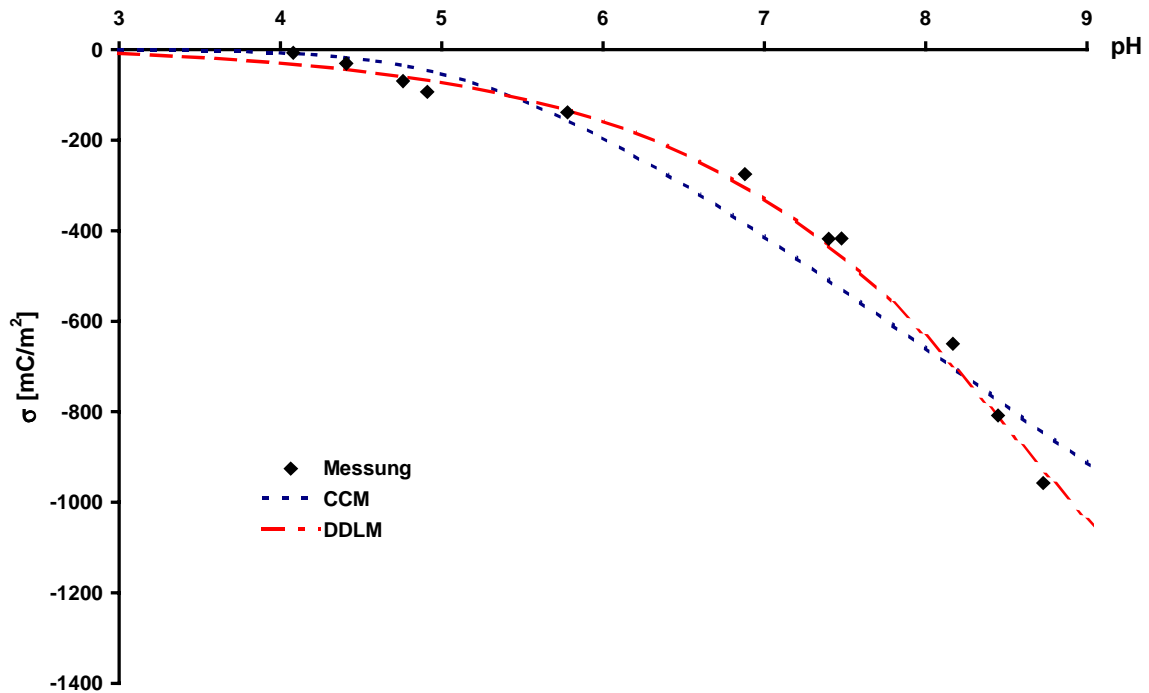


Abbildung 2.15: Vergleich der Anpassung der Oberflächenladungskurve für Quarzsand in 0,1 M NaNO₃-Hintergrundelektrolytlösung bei Verwendung des CCM und des DDLM zur Berechnung des elektrostatischen Korrekturterms

Abbildung 2.16 zeigt, dass ein single-pK Ansatz mit DDLM, zur Beschreibung der oberflächenladungsabhängigen ΔG -Korrektur, eine gute Anpassung aller Datensätze liefert. Die Abhängigkeit der Oberflächenladung von der Ionenstärke des Hintergrundelektrolyten wird vom Modell gut wiedergegeben. Zur Beschreibung des gesamten Datensatzes reicht die Angabe einer Oberflächendeprotonierungskonstante pK_S^{int} und der Platzzahldichte n_S .

Die Verwendung des CCM zur Modellierung der Oberflächenladung liefert für die einzelnen Datensätze bei den verschiedenen Ionenstärken ähnlich gute Ergebnisse wie das DDLM. Die Modellparameter für die einzelnen Datensätze unterscheiden sich jedoch signifikant. Zudem wird bei Verwendung des CCM neben der Oberflächendeprotonierungskonstante pK_S^{int} und der Platzzahldichte n_S die spezifische Kapazität C der Oberfläche benötigt.

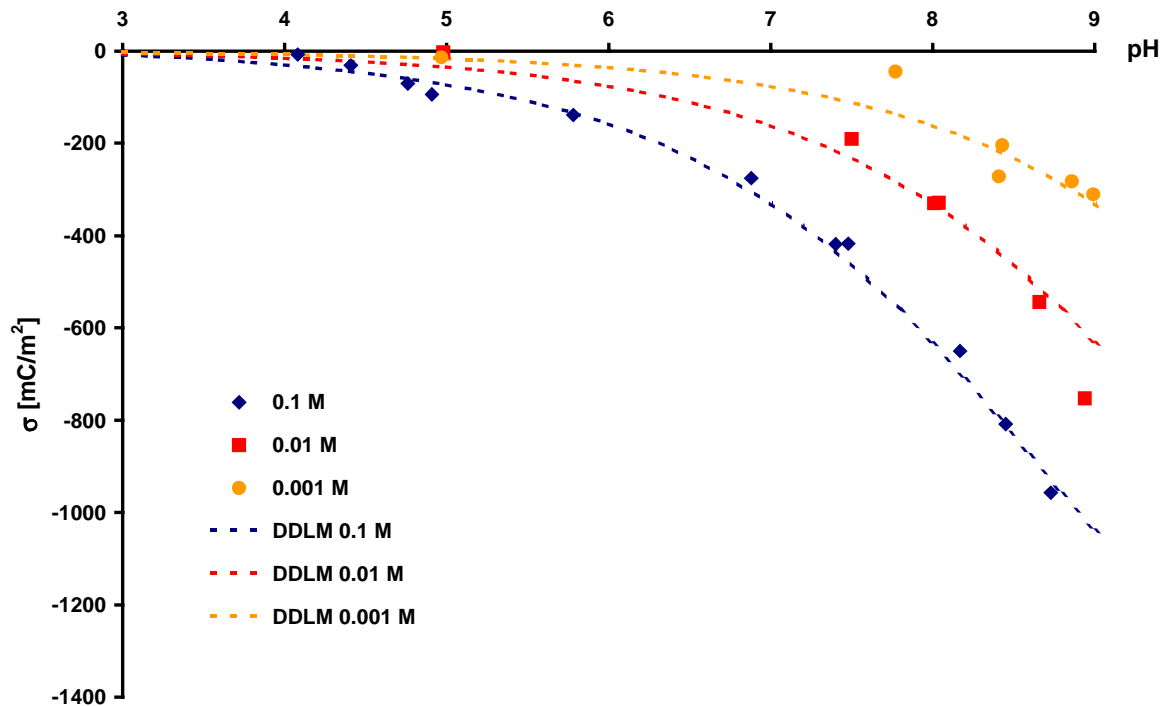
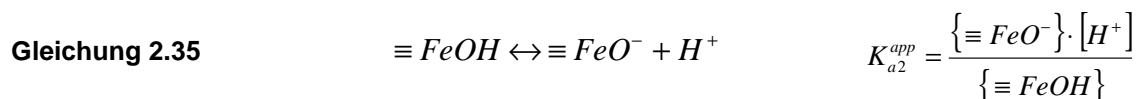
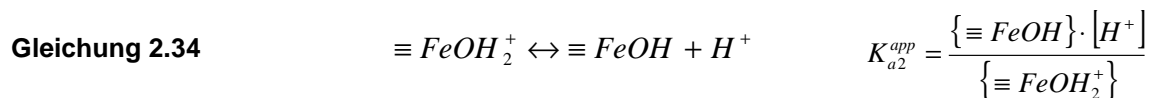


Abbildung 2.16: Oberflächenladungskurven des GEBA Feinkristallquarzsandes bestimmt durch potentiometrische Titration in NaNO_3 -Hintergrundelektrolytlösungen: die Punkte repräsentieren Messwerte; die Kurven sind Modellkurven, berechnet mit dem DDLM unter Annahme einer Deprotonierungsreaktion mit $\text{pK}_s^D=5,0$ und einer Oberflächenplatzzahl von $n_s=8,5 \text{ 1/nm}^2$

2.11.2.2 Goethit

Die Modellierung der Oberflächenladungskurve erfolgt mittels der beiden Reaktionen Gleichung 2.34 und Gleichung 2.35, die die Protonierung und Deprotonierung der Oberfläche beschreiben.



Die Bestimmung der Platzzahldichte n_s erfolgte mittels FITEQL. Damit der Algorithmus eine eindeutige Lösung finden konnte, mussten die Gleichgewichtskonstanten fixiert werden. Verwendet wurden die konstanten Werte $\text{pK}_1^{\text{int}}=7,29$ und $\text{pK}_2^{\text{int}}=8,93$ nach DZOMBAK & MOREL, 1990. Auf diese Weise wurde eine Platzzahldichte von $n_s=3,2 \text{ 1/nm}^2$ bestimmt.

Aus der linearen Regression der $\text{pK}-\sigma$ Daten (Abbildung 2.17) wurden die Parameter für das CCM bestimmt. Neben den beiden intrinsischen Gleichgewichtskonstanten pK_1^{int} und pK_2^{int} lässt sich auch

die spezifische Kapazität ermitteln. Für jeden Zweig der pK - σ Kurve findet sich ein Kapazitätswert. Die auf diese Weise gewonnenen Modellparameter sind in Tabelle 2.9 zusammengefasst.

Zur Berechnung von Modellkurven wurde das arithmetische Mittel der beiden Kapazitätswerte gebildet und verwendet. Wie Abbildung 2.18 zeigt, können auf diese Weise nur die Messwerte bei $I=0,01$ M richtig beschrieben werden. Für $I=0,1$ M und $I=0,001$ M weichen die Ergebnisse der Modellrechnung deutlich von den Messdaten ab.

Basierend auf den Ergebnissen der Modellrechnung lässt sich eine verbesserte Anpassung der Messdaten finden. Bei Verwendung von $C=2,5$ F/m² und $pK_1^{int}=6,62$; $pK_2^{int}=9,21$ ergibt sich die in Abbildung 2.18 als FIT bezeichnete Kurve, die die Titrationsdatensätze bei allen Ionenstärken gut wiedergibt.

Die Verwendung des DDLM mit den Gleichgewichtskonstanten nach DZOMBAK & MOREL, 1990 liefert in keinem Fall eine gute Anpassung der Oberflächenladungskurve. In Abbildung 2.19 werden die Ergebnisse dieser Rechnung mit den Resultaten einer Anpassung mit CCM und den Messwerten verglichen. Die gefundenen Abweichungen bei Verwendung des DDLM sind bei Verringerung der Elektrolyt-Ionenstärke noch deutlicher.

Die Verteilung der Oberflächenspezies, die sich mittels dieser Modelle ergibt, ist in Abbildung 2.20 dargestellt.

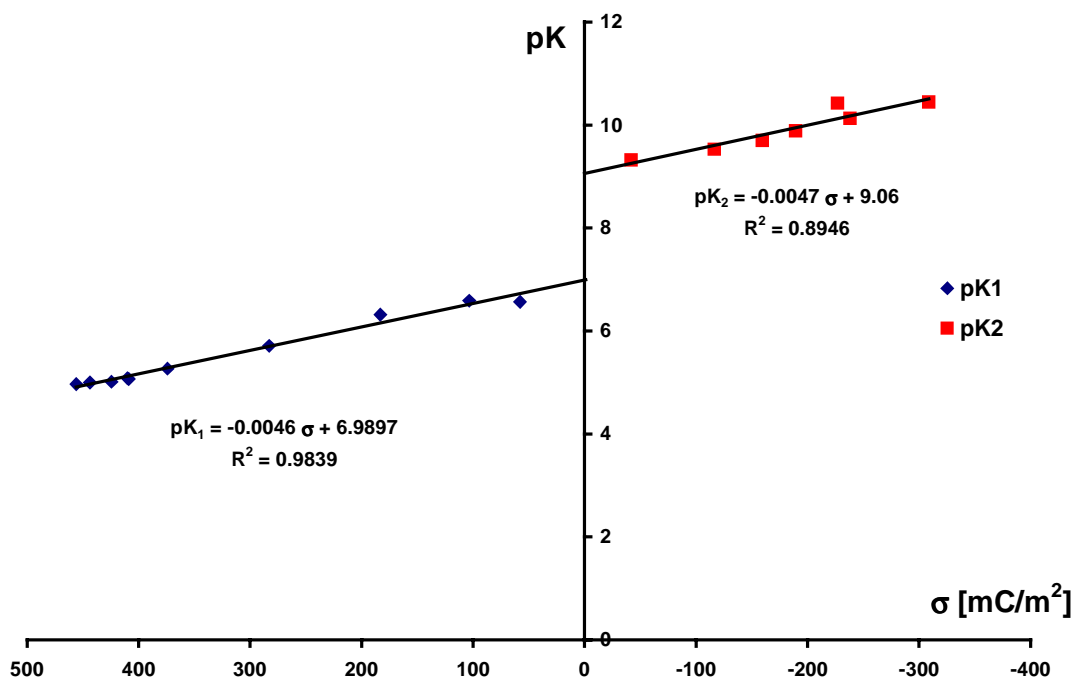


Abbildung 2.17: pK^{app} - σ zur Ermittlung der intrinsischen Gleichgewichtskonstanten und der spezifischen Kapazität für Goethit in 0,1 M NaNO₃ Hintergrundelektrolytlösung

Tabelle 2.9: CCM-Modellparameter ermittelt aus den pK^{app} - σ Kurven; die spezifischen Kapazitäten wurden aus den jeweiligen Kurvenästen bestimmt (C_1 für $\sigma > 0$; C_2 für $\sigma < 0$)

| Ionenstärke I [mol/l] | pK_1^{int} | C_1 [F/m ²] | pK_2^{int} | C_2 [F/m ²] |
|-----------------------|--------------|---------------------------|--------------|---------------------------|
| 0,1 | 6,99 | 3,66 | 9,06 | 3,58 |
| 0,01 | 6,66 | 3,17 | 9,11 | 2,21 |
| 0,001 | 6,78 | 6,23 | 9,21 | 2,71 |

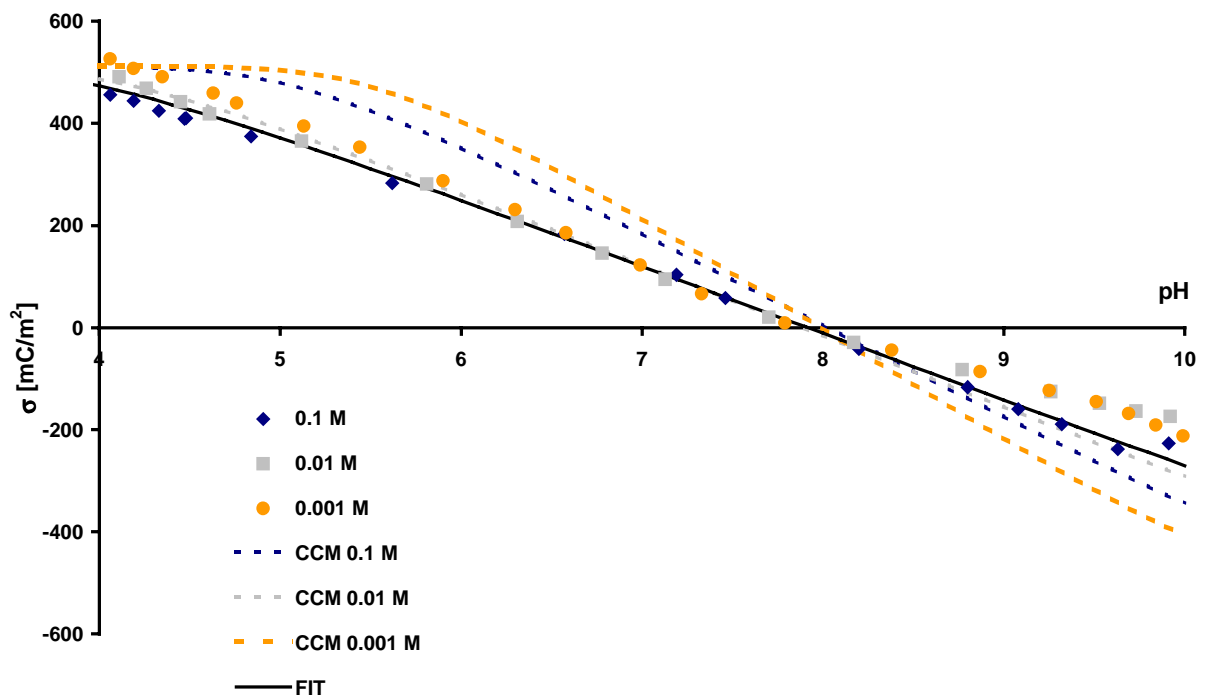


Abbildung 2.18: Oberflächenladungskurve für Goethit BFX 920Z; die Modellkurven wurden mit dem CCM berechnet; FIT bezeichnet die beste Anpassung der Messwerte ($n_s=3,2$ 1/nm²; $C=2,5$ F/m²; $pK_1^{int}=6,62$; $pK_2^{int}=9,21$)

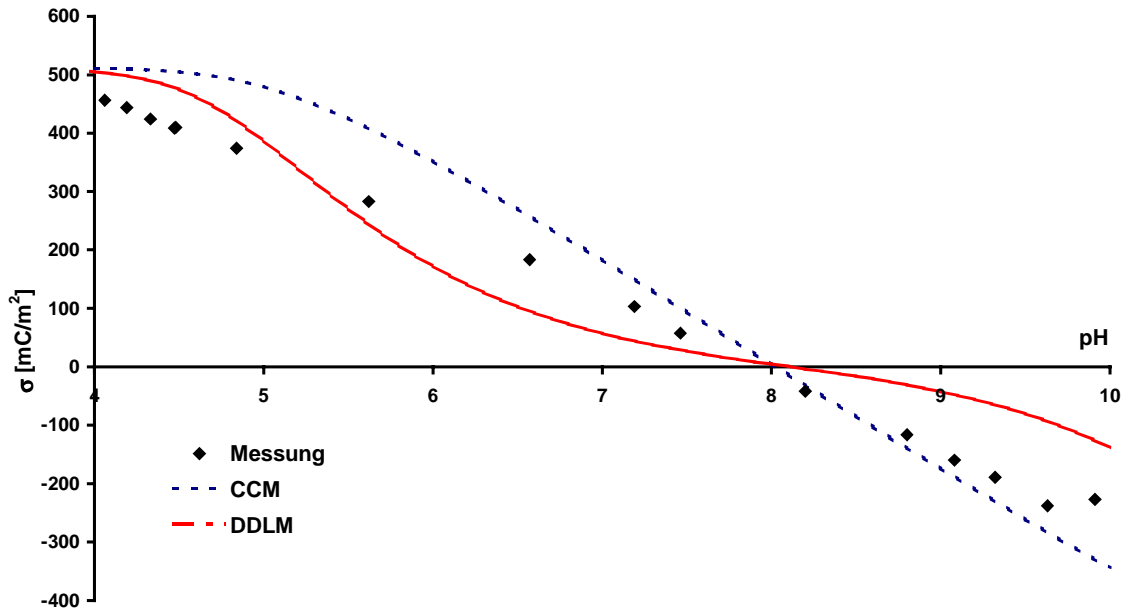


Abbildung 2.19: Vergleich der berechneten Oberflächenladung mittels CCM und DDLM für Goethit BFX 920Z in 0,1 M NaNO₃

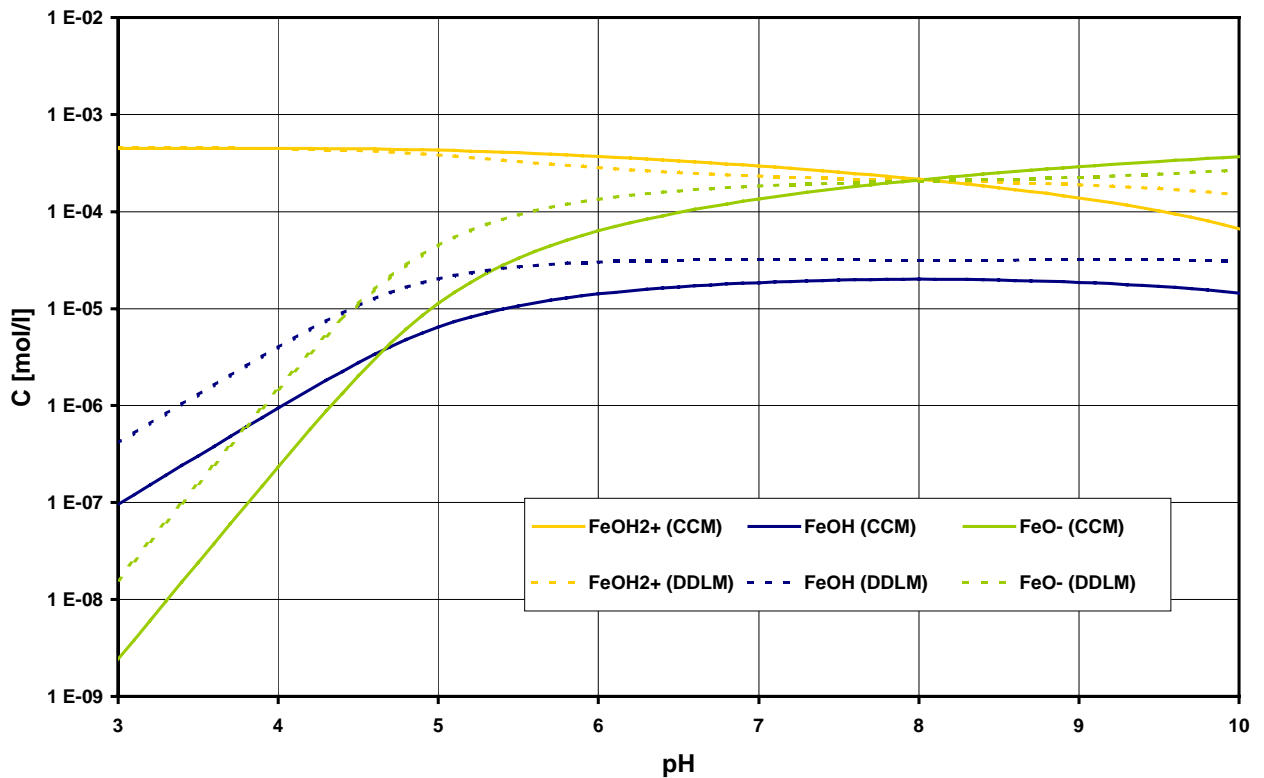


Abbildung 2.20: Berechnete Speziesverteilung auf der Goethitoberfläche mit CCM und DDLM für I=0,1 M Hintergrundelektrolytlösung

2.11.2.3 Goethitbeschichteter Quarzsand

Zur Modellierung des binären Systems goethitbeschichteter Quarzsand wurden die für die einzelnen Mineraloberflächen ermittelten elektrostatischen Oberflächenmodelle und die hierfür bestimmten Modelparameter verwendet. Zur Berechnung der Gesamtoberflächenladung wurden die drei Modelansätze Patch Model (PM), Mixed Model (MM) und Mixed Patch Model (MPM) verglichen.

Für das Mixed Patch Model wurden die Anteile der Oberfläche, in denen für beide Oxide ein gemeinsames elektrostatisches Potential existiert, aus geometrischen Überlegungen ermittelt. Abbildung 2.21 zeigt schematisch eine Goethitnadel. Der Bereich, für den ein gemeinsames elektrostatisches Potential angenommen wird, besteht aus der unteren Fläche in der x-y Ebene und dem grau schraffierten Bereich. Die Erstreckung in z-Richtung ist durch die Debye-Länge κ^{-1} gegeben und somit von der Ionenstärke des Hintergrundelektrolyten abhängig. Der Anteil der Goethitoberfläche, für den ein Mischpotential existiert, ergibt sich direkt als Quotient der Fläche mit Mischpotential und der Gesamtoberfläche der Nadel.

Tabelle 2.10: Anteil der Mineraloberflächen, für die bei Verwendung des Mixed Patch Modells die Existenz eines gemeinsamen elektrostatischen Potentials angenommen wird

| Ionenstärke I [mol/l] | κ^{-1} [nm] | $A_{\text{misch}} \text{ Quarz}$ [%] | $A_{\text{misch}} \text{ Goethit}$ [%] |
|-----------------------|--------------------|--------------------------------------|--|
| 0,1 M | 0,98 | 14,8 | 23,6 |
| 0,01 M | 3,10 | 15,6 | 25,2 |
| 0,001 M | 9,80 | 18,0 | 28,7 |

Zur Berechnung des Anteils der Quarzoberfläche, für den ein Mischpotential angenommen wird, ist die Kenntnis der mittleren Nadeldichte auf der Quarzoberfläche notwendig. Aus dem Beschichtungsgrad BG, der Dichte ρ_{Goethit} von Goethit, dem Volumen V einer Nadel und der spezifischen Oberfläche $A_{S,\text{Quarz}}$ des Quarzsandes, ergibt sich die mittlere Nadeldichte n_{Nadel} .

Gleichung 2.36

$$n_{\text{Nadel}} = \frac{BG}{\rho_{\text{Goethit}} \cdot V \cdot A_{S,\text{Quarz}}}$$

Für den hier verwendeten goethitbeschichteten Quarzsand ist $n_{\text{Nadel}} = 1,84 \cdot 10^{12} \text{ 1/m}^2$. Aus der Fläche, für die ein Mischpotential verwendet wird - berechnet für eine Nadel - und der Nadeldichte n_{Nadel} ergibt sich dann der Anteil der Quarzoberfläche, für die ein Mischpotential verwendet wird.

Die Daten in Tabelle 2.10 zeigen, dass es sich bei den Flächenanteilen, die unter dem Einfluss des Mischpotentials stehen, um relevante Anteile der Gesamtoberfläche handelt.

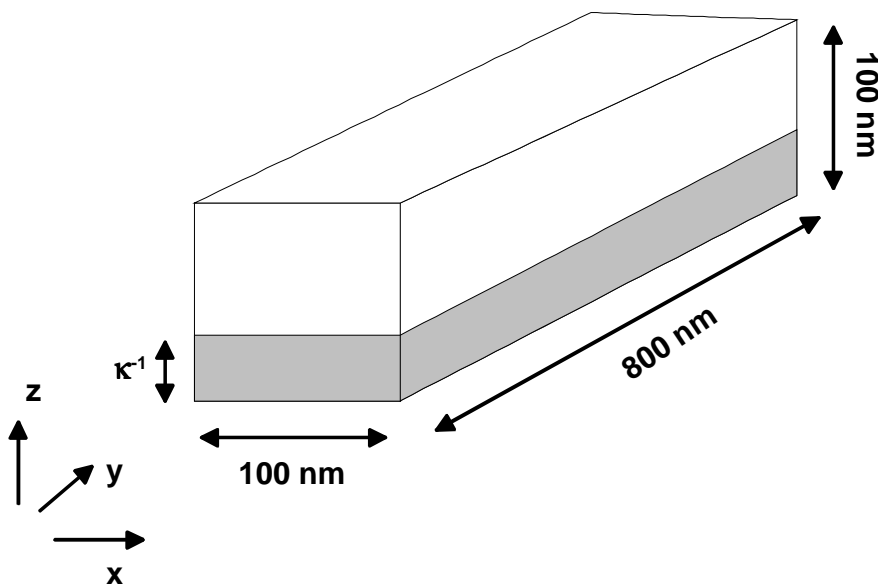


Abbildung 2.21: Schematische Darstellung einer Goethitnadel; der Bereich, in dem ein gemeinsames elektrostatisches Potential für Quarz und Goethit existiert, besteht aus der unteren Fläche in der x-y Ebene und den grau dargestellten Flächen. Die Ausdehnung des Bereichs in z-Richtung ist durch die Debye-Länge κ^{-1} gegeben.

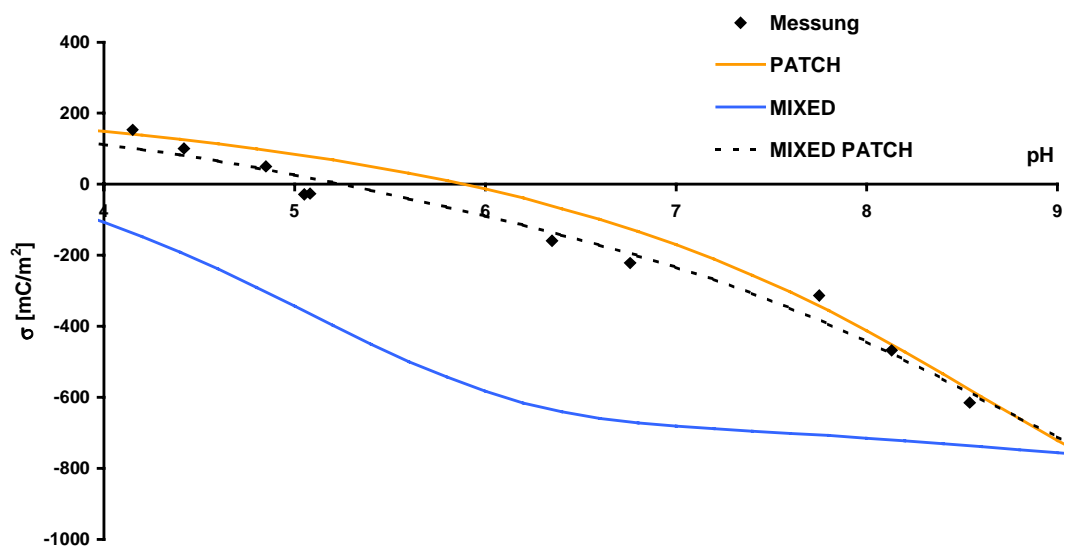


Abbildung 2.22: Vergleich der drei verwendeten Modelle zur Anpassung der Oberflächenladungskurve von goethitbeschichtetem Quarzsand in 0,1 M NaNO₃ Hintergrundelektrolytlösung.

In Abbildung 2.22 werden die Ergebnisse der Modellberechnungen für die Ladungskurve in 0,1 M NaNO₃-Hintergrundelektrolytlösung mit den Messdaten verglichen.

Die Abweichung des Mixed Modells von der Messung ist sehr deutlich. Insbesondere prognostiziert das Modell für pH-Werte zwischen 4 und 6 einem schnelleren Abfall der Ladungskurve als die

Messung. Die Anpassung der experimentellen Daten mit dem Patch Model ist besser. Im mittleren pH-Bereich zwischen 5 und 7 wird jedoch die Oberflächenladung von diesem Modell überschätzt. Das Mixed Patch Model liefert die beste Anpassung der Messdaten. Über den gesamten beobachteten pH-Bereich wird die Oberflächenladung richtig wiedergegeben.

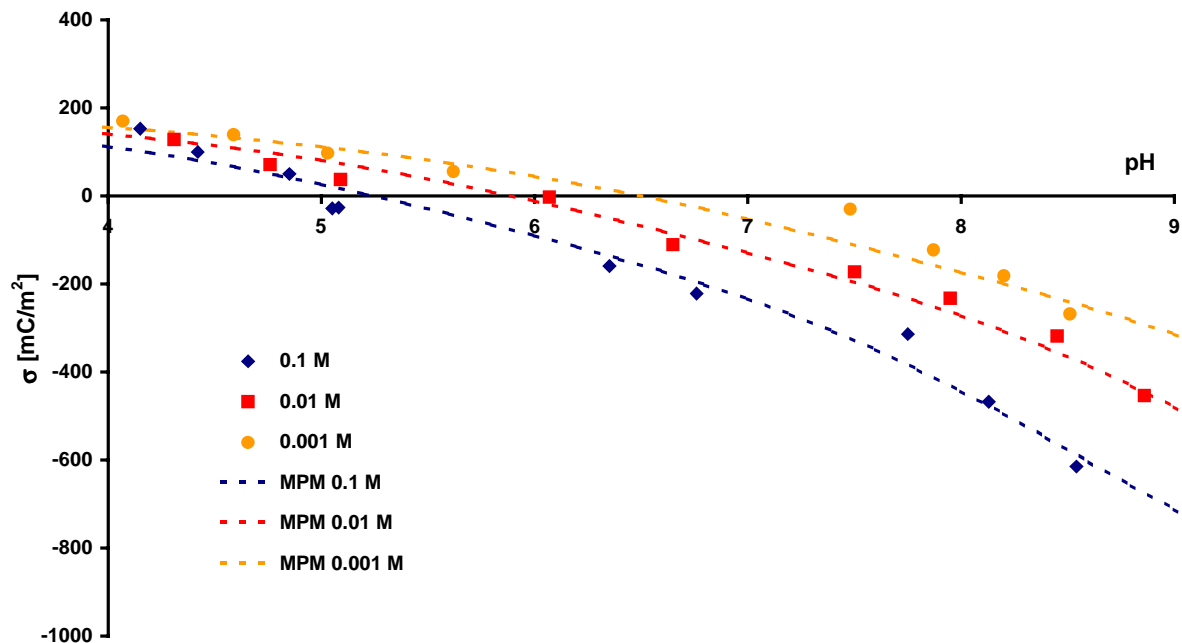


Abbildung 2.23: Oberflächenladung des goethitbeschichteten Quarzsandes in 0,1 M; 0,01 M und 0,001 M NaNO₃ Hintergrundelektrolytlösung; die eingezeichneten Kurven sind die Ergebnisse der Modellrechnung mit dem Mixed Patch Model

Mit dem Mixed Patch Model lässt sich der Verlauf der Oberflächenladungskurven auch bei anderen Ionenstärken des Hintergrundelektrolyten sehr gut nachbilden (Abbildung 2.23). Auffällig ist, dass der point of zero net proton charge (pznpc) (vgl. Gleichung 2.20) in diesem Fall nicht mehr mit dem point of zero salt effect (pzse) (vgl. Gleichung 2.21) identisch ist. Dies gilt im Allgemeinen für alle binären Mineraloberflächen.

In Abbildung 2.24 ist der Verlauf der Oberflächenladung in den einzelnen Bereichen des Mixed Patch Modells dargestellt. In den Bereichen, in denen das Oberflächenpotential nur von einer Mineraloberfläche bestimmt wird (Patch), verlaufen die Ladungskurven wie bei den einzelnen Mineralen. Für Quarz ist der pzc weiterhin bei $\text{pH} \approx 2$, für Goethit bei $\text{pH} \approx 8$. Die Ladungskurve für den Bereich, in dem sich die Potentiale überlagern, gleicht dem Verlauf der Kurve für das Mixed Model (Abbildung 2.22). Der pzc liegt in diesem Bereich bei $\text{pH} \approx 4$. Der Einfluss der negativen Oberflächenladung oberhalb von $\text{pH}=4$ führt zur Abnahme der Gesamtladung in diesem pH-Bereich im Vergleich zum Patch Model (Abbildung 2.22).

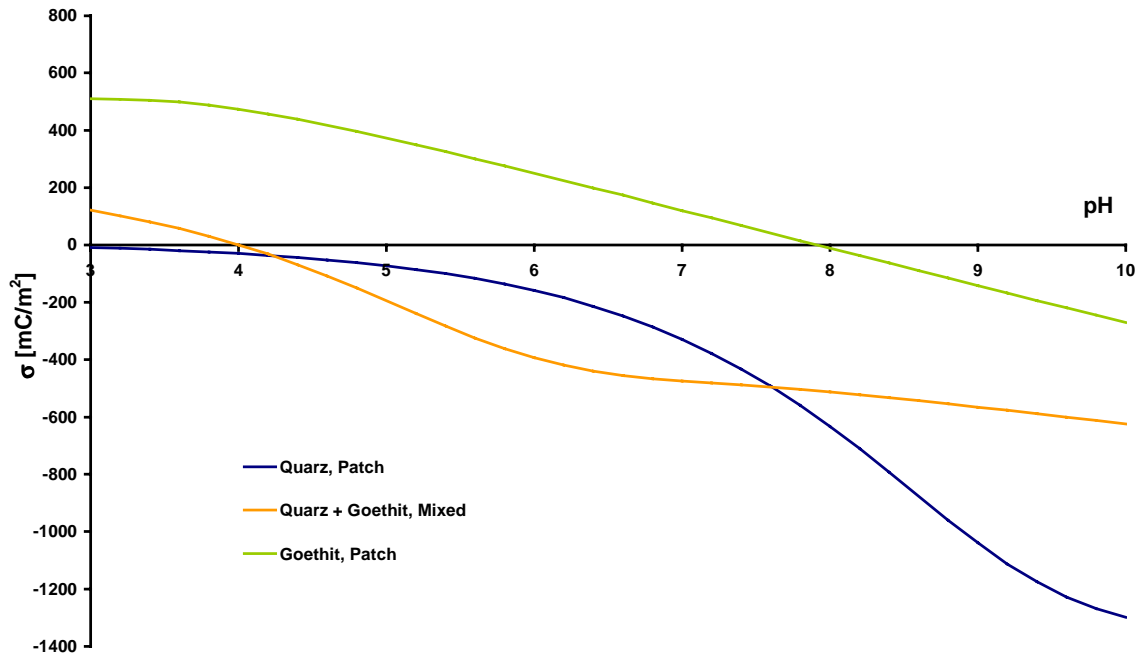


Abbildung 2.24: Verlauf der Oberflächenladung in den einzelnen Bereichen des MPM in 0,1 M Elektrolytlösung

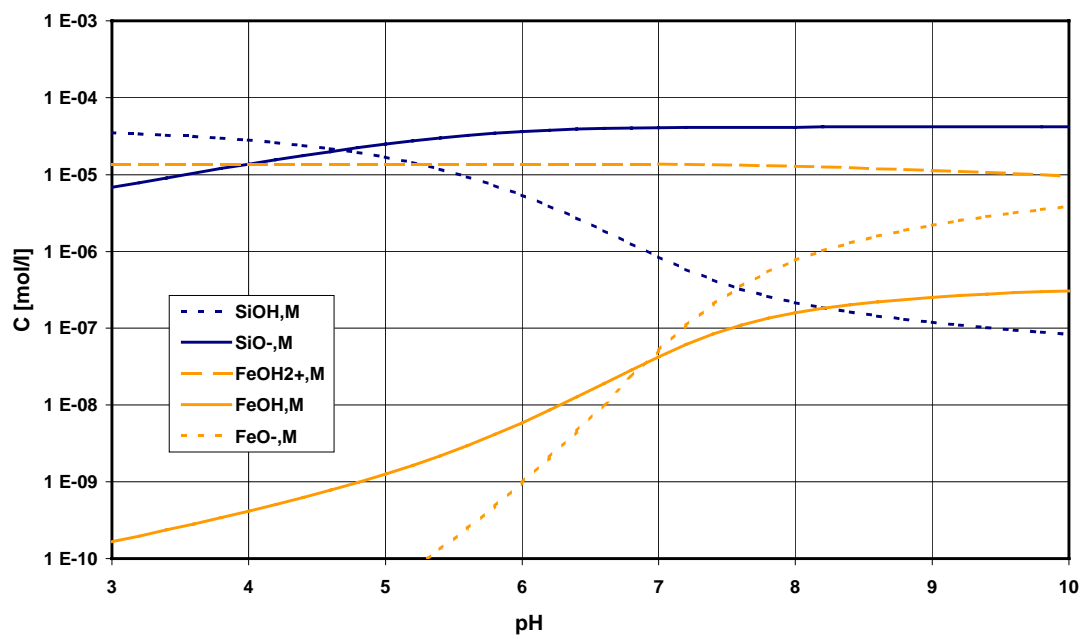


Abbildung 2.25: Speziesverteilung im Oberflächenbereich mit Mischpotential

Abbildung 2.25 zeigt die Verteilung der Oberflächenspezies im Bereich des Mischpotentials. Die negative Oberflächenladung wird durch die deprotonierte Quarzhydroxygruppe verursacht. Für $\text{pH} < 4$ dominiert die protonierte Goethithydroxygruppe das System und die Gesamtladung ist positiv. Die neutrale und deprotonierte Goethithydroxygruppe haben praktisch keinen Einfluss auf das Ladungsverhalten.

Im Oberflächenbereich, in dem für jedes Mineral ein Einzelpotential existiert, sind die Oberflächenspezies entsprechend Abbildung 2.26 verteilt. Für Quarz und Goethit gleichen die Verteilungen jeweils den Speziesverteilungen der Einzelminerale. Der pzc für Goethit liegt weiterhin bei $\text{pH} = 8$. Hier gilt $[\text{FeOH}_2^+] = [\text{FeO}^-]$.

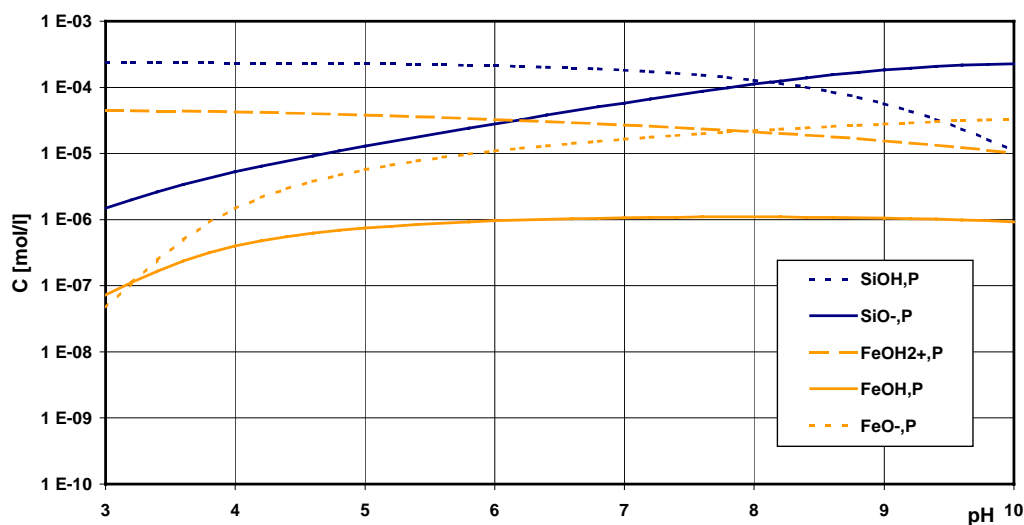


Abbildung 2.26: Speziesverteilung im Oberflächenbereich mit Einzelpotentialen für jedes Mineral

Zusammenfassend zeigt sich, dass für das hier untersuchte binäre System goethitbeschichteter Quarzsand nur geringfügige Unterschiede zwischen dem Mixed Patch Model (MPM) und dem Patch Model (PM) existieren. Für die Modellierung der spezifischen und unspezifischen Sorption der als reaktive Tracer verwendeten Anionen wurde daher das Patch Model verwendet. Die Sorptionsberechnung erfolgt dann nur unter Berücksichtigung der Goethitoberfläche während die Quarzsandoberfläche vollständig vernachlässigt werden kann. Für natürliche Sedimente, in denen die auftretenden Eisenoxidminerale kleiner als die hier verwendeten synthetischen sind, kann eine solche Vereinfachung jedoch unter Umständen zu einer Fehlkalkulation der Sorptionsisothermen führen (vgl. LÜTZENKIRCHEN & BEHRA, 1997).

3. Sorptionstracerversuche zur Ermittlung der reaktiven Eisenoxid-Oberfläche

3.1 Auswertung von Durchbruchkurven reaktiver Tracer

Wie in Kapitel 1.2 ausgeführt kann mit reaktiven Tracern, die in definierter Weise mit dem durchströmten Medium wechselwirken, auf andere als hydraulische Aquiferparameter zurückgeschlossen werden. Hierzu werden Tracerdurchbruchkurven von konservativen Substanzen mit reaktiven Tracerdurchbruchkurven verglichen. Aus der Kenntnis des Wechselwirkungsmechanismus und der Diskriminierung der Durchgangskurven kann dann auf die Aquifereigenschaft zurückgeschlossen werden.

Für die Ermittlung der reaktiven Eisenoxid-Oberfläche werden Ionen, die spezifisch auf diesen Oberflächen sorbieren, verwendet. Zur Auswertung wird die Retardierung R der Tracerkurve verwendet. Mittels Momentenanalyse (Kapitel 3.1.1) kann R objektiv ermittelt werden. Zur Berechnung der reaktiven Eisenoxid-Oberfläche (Kapitel 3.1.2) wird zudem die Sorptionskapazität c_a , die aus Isothermen-Modellen gewonnen werden kann, benötigt.

3.1.1 Bestimmung der Retardierung R – Verfahren der Momentenanalyse

Die Berechnung der reaktiven Eisen(hydr)oxid-Oberfläche erfolgt nur unter Verwendung der Retardierung R . Eine Möglichkeit den Retardierungsfaktor R einer Durchbruchkurve objektiv zu ermitteln, stellt die Momentenanalyse nach VALOCCHI, 1985 dar.

Das n -te Moment einer Verteilung m_n ist definiert nach:

Gleichung 3.1
$$m_n = \int_0^{\infty} t^n \cdot c(x,t) dt$$

Das n -te normalisierte Moment μ_n ist gegeben durch:

Gleichung 3.2
$$\mu_n = \frac{m_n}{m_0} = \frac{\int_0^{\infty} t^n \cdot c(x,t) dt}{\int_0^{\infty} c(x,t) dt}$$

Verwendet man für die Ortskoordinate x und die Zeitkoordinate t die dimensionslosen Größen T und X erhält man die dimensionslosen Momente m_n' und μ_n' :

$$T = \frac{u}{L} \cdot t \qquad X = x/L$$

Hierbei ist L die Länge der Säule / der Abstand der Pegel und u die Abstandsgeschwindigkeit. Sie ergibt sich aus der Filtergeschwindigkeit v_f und der Porosität n_{eff} . Mit Q dem Volumenfluss und A der Säulenquerschnittsfläche lässt sie sich im Säulenversuch direkt bestimmen.

Gleichung 3.3

$$u = \frac{v_f}{n_{eff}} = \frac{Q}{n_{eff} \cdot A}$$

VALOCCHI, 1985 zeigt in seiner Arbeit, dass unabhängig, ob die Sorption durch Gleichgewichtsprozesse oder kinetische Sorption erfolgt, bei Dirac'scher Tracerzugabe (δ -Puls) für μ_1' Gleichung 3.4 gilt.

Gleichung 3.4

$$\mu_1' = \frac{\int_0^{\infty} T \cdot c(X, T) dT}{\int_0^{\infty} c(X, T) dT} = X \cdot R$$

Bei der Aufzeichnung von Tracerdurchbruchskurven am Säuelenauslauf ist $X=1$ und damit ist durch μ_1' direkt die Retardierung der Durchbruchskurve gegeben. Für nicht δ -förmige Zugabefunktionen ergeben sich durch die Korrekturfunktion v_n modifizierte Momente $\mu_n'^f$.

Gleichung 3.5

$$\mu_n'^f = \mu_n' + v_n'$$

Die Korrekturfunktion v_n ergibt sich als Moment der Formfunktion $f(t)$ bzw. $f(T)$, z.B. für v_1 gemäß Gleichung 3.6.

Gleichung 3.6

$$v_1' = \int_0^{\infty} T \cdot f(T) dT$$

Die Formfunktion $f(T)$ charakterisiert den normierten Verlauf (Gleichung 3.7) des Tracerzugabepulses.

Gleichung 3.7

$$\int_0^{\infty} f(T) dT = 1$$

Für eine rechteckförmige Tracerzugabe zeigt Abbildung 3.1 den Verlauf der Formfunktion. Die Integration nach Gleichung 3.8 liefert die Korrekturfunktion v_1' .

Gleichung 3.8

$$v_1' = \int_0^{T_{Zu}} T \cdot \frac{1}{T_{Zu}} dT = \frac{1}{2} \cdot T_{Zu}$$

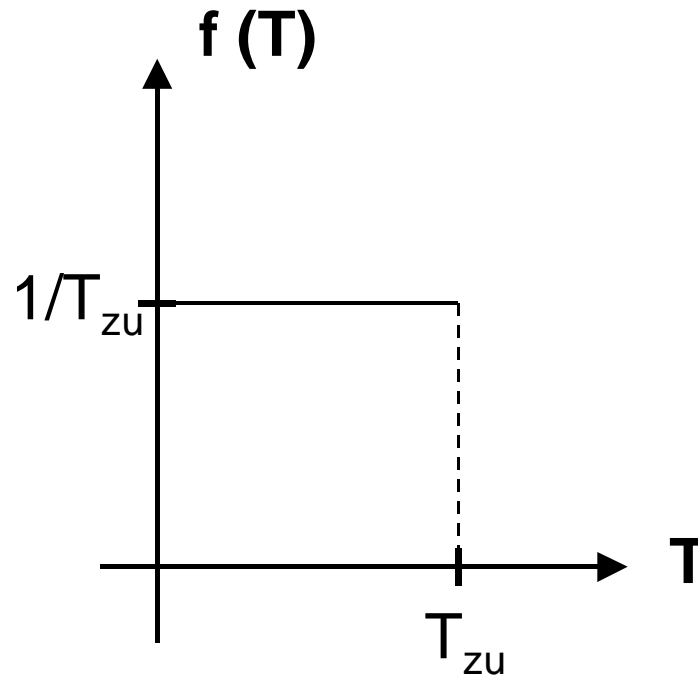


Abbildung 3.1: Verlauf der Formfunktion bei rechteckförmiger Zugabe

Für $X=1$ und rechteckförmige Tracerzugabe ergibt sich somit die Retardierung aus dem ersten normierten Moment:

Gleichung 3.9

$$R = \mu_l' - \frac{T_{Zu}}{2} = \frac{\int_0^{\infty} T \cdot c(l, T) dT}{\int_0^{\infty} c(l, T) dT} - \frac{T_{Zu}}{2}$$

Für die Berechnung der reaktiven Oberfläche und zur Bestimmung der Abstandsgeschwindigkeit u wird die Porosität n des Sediments benötigt. Sie lässt sich aus der Durchbruchkurve eines konservativen Tracers ermitteln. Eine objektive Bestimmung der Porosität ohne die Verwendung von Transportmodellen ist ebenfalls über die Momentenanalyse möglich. Für konservative Tracer gilt $R=1$. Ersetzt man in Gleichung 3.9 die normierte Zeit T durch die unnormierte Zeit t , so ergibt sich:

Gleichung 3.10

$$n = \frac{v_f}{L} \cdot \frac{\int_0^{\infty} t \cdot c(l, t) dt}{\int_0^{\infty} c(l, t) dt} - \frac{v_f \cdot t_{Zu}}{2 \cdot L}$$

Mittels Gleichung 3.10 konnte aus den Durchbruchkurven des konservativen Tracers Br^- die Porosität der Säulen bestimmt werden.

3.1.2 Ermittlung der reaktiven Eisenoberfläche

Aus den Durchbruchkurven der reaktiven Tracer kann die reaktive Eisen(hydr)oxid-Oberfläche ermittelt werden. Die Oberflächenberechnung erfolgt über die Retardierung R , die mittels Momentenanalyse aus den Durchbruchkurven bestimmbar ist. Im Prinzip liesse sich auch die Deformation der Durchbruchkurve, ein gutes Verständnis des Sorptionsprozesses vorausgesetzt, zur Auswertung verwenden (BÜRGISSER et al., 1993).

Ausser der Retardierung R ist die Kenntnis der Sorptionskapazität c_a [$\mu\text{mol}/\text{m}^2$] der Tracerionen auf der Eisen(hydr)oxid-Oberfläche aus Batchversuchen oder berechnet mittels Oberflächenkomplexierungsmodellen für die Berechnung der reaktiven Eisen(hydr)oxid-Oberfläche notwendig.

Die reaktive Oberfläche A_R ist der Quotient aus Verteilungskoeffizient K_D [l/g], bezogen auf die Feststoffmasse und K_D^* [l/m^2], bezogen auf die Oberfläche (Gleichung 3.11).

Gleichung 3.11

$$A_R = \frac{K_D}{K_D^*}$$

Der Verteilungskoeffizient, bezogen auf die Feststoffmasse, ergibt sich aus der Retardierung R der Tracerdurchbruchkurve, der Porosität n und der Feststoffdichte ρ [g/cm^3] nach Gleichung 3.12.

Gleichung 3.12

$$K_D = \frac{n \cdot (R - 1)}{(1 - n) \cdot \rho \cdot 1000}$$

Der Quotient aus Sorptionskapazität c_a [$\mu\text{mol}/\text{m}^2$] und Lösungskonzentration c_l [$\mu\text{mol}/\text{l}$] ergibt den Verteilungskoeffizienten K_D^* , bezogen auf die Feststoffoberfläche (Gleichung 3.13).

Gleichung 3.13

$$K_D^* = \frac{c_a}{c_l}$$

Bei der Auswertung von Tracerdurchbruchkurven kann als Lösungskonzentration die Zugabekonzentration c_{zu} [$\mu\text{mol}/\text{l}$] verwendet werden. Die reaktive Oberfläche berechnet sich dann gemäß Gleichung 3.14.

Gleichung 3.14

$$A_R = \frac{c_{zu} \cdot (R - 1) \cdot n}{(1 - n) \cdot \rho \cdot c_a \cdot 1000}$$

Die Grössen in Gleichung 3.14, die zur Bestimmung der reaktiven Eisen(hydr)oxid-Oberfläche notwendig sind, lassen sich aus den Durchbruchkurven ermitteln, sind der direkten Messung zugänglich oder können abgeschätzt werden. Das vorgestellte Auswertungsverfahren ermöglicht eine objektive, inverse Interpretation von Tracerdurchbruchkurven.

3.2 Verwendung von Phosphat als Sorptionstracer zur Ermittlung der reaktiven Eisen(hydr)oxid-Oberfläche von Sanden

MALTE KRISTIAN VEEHMAYER, WINFRID SCHULZ-GADE & ANDREAS DAHMKE

(Publiziert in: Meyniana)

VEEHMAYER, MALTE-KRISTIAN; SCHULZ-GADE, WINFRID & DAHMKE, ANDREAS : Verwendung von Phosphat als Sorptionstracer zur Ermittlung der reaktiven Eisen(hydr)oxid-Oberfläche von Sanden. (Determination of the reactive iron(hydr)oxid surface of sands with phosphate as sorption tracer).- Meyniana, 52, 69-83, 5 figs., 1pl., 3 tabs., Kiel.

The reactive surface area of iron(hydr)oxides is an important geochemical parameter which controls the reactivity of this material. A new direct method to determine this parameter in aquifers is the inverse interpretation of breakthrough curves of the sorption reactive tracer phosphate compared to those of the conservative tracer bromide. The method was in a first step tested with a synthetic laboratory reference system consisting of goethite coated quartz sand, and then applied to a noncalcitic natural sand from a sand pit in Depenau, Schleswig-Holstein. The reactive iron(hydr)oxid surface area of the synthetic reference determined with classical techniques (N_2 -BET / 5 M HCl extraction) showed good agreement with the value measured with the sorption reactive tracer phosphat. The iron(hydr)oxid surface area for the Depenau sand ($0.30 \pm 0.04 \text{ m}^2/\text{g}$) was found to be much smaller than the total surface area ($2.76 \pm 0.14 \text{ m}^2/\text{g}$) determined with N_2 -BET.

Dipl.-Phys. M.-K. VEEHMAYER, Dipl.-Geol. W. SCHULZ-GADE, Prof. Dr. A. DAHMKE, Institut für Geowissenschaften, Christian-Albrechts Universität zu Kiel, Olshausenstr. 40, 24098 Kiel.

3.2.1 Kurzfassung

Die reaktive Oberfläche von Eisen(hydr)oxiden ist ein wichtiger geochemischer Parameter, der die Reaktivität dieser Stoffe kontrolliert. Die inverse Interpretation von Durchbruchkurven des sorptionsreaktiven Tracers Phosphat im Vergleich zu Durchbruchkurven des konservativen Tracers Bromid ermöglicht die direkte Ermittlung dieses Parameters in Aquiferen. Die vorgestellte Methode wurde zunächst an synthetischen Laborreferenzsystemen bestehend aus Goethit-beschichteten Quarzsanden getestet und dann auf einen natürlichen Sand aus einem calcitfreien Horizont einer Sandgrube in Depenau, Schleswig-Holstein, angewandt. Die mit dem klassischen Verfahren (N_2 -BET / 5 M HCl Aufschluss) ermittelte Größe der reaktiven Eisen(hydr)oxid-Oberfläche stimmte für das Laborsystem im Rahmen der Fehlergrenze mit dem durch den sorptionsreaktiven Tracer Phosphat ermittelten Wert überein. Die Eisen(hydr)oxid-Oberfläche des Sandes aus Depenau war mit $0,30 \pm 0,04 \text{ m}^2/\text{g}$ deutlich kleiner als die Gesamtoberfläche von $2,76 \pm 0,14 \text{ m}^2/\text{g}$ bestimmt mit N_2 -BET.

3.2.2 Einleitung

Eisen(hydr)oxide stellen eine wichtige Gruppe von Mineralstoffen in Böden und Sedimenten (CORNELL & SCHWERTMANN, 1996; SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL, 1998), die sich durch eine hohe geochemische Reaktivität auszeichnen. Bedingt durch die grossen spezifischen Oberflächen der

Eisen(hydr)oxide ($50 - 600 \text{ m}^2/\text{g}$; CORNELL & SCHWERTMANN, 1996) sind sie wichtige Adsorbentien für Grundwasserinhaltsstoffe, wie z.B. Schwermetalle, und beeinflussen deren Mobilität signifikant. Auch die Oxidationskapazität des Sediments wird im Wesentlichen durch Eisen(hydr)oxide bestimmt (DAHMKKE et al., 1996; HERON et al., 1994a; HERON & CHRISTENSEN, 1995). In aneroben Milieus können natürliche und anthropogene organische Substanzen durch mikrobiell katalysierte Redoxreaktionen unter Fe(III)-Reduktion oxidiert werden. LOVLEY et al., 1989 berichten z.B. von der Oxidation aromatischer Kohlenwasserstoffe durch *Geobacter Metallireducens* unter Fe-reduzierenden Bedingungen. Durch die grosse Bedeutung der Eisen(hydr)oxide für die Oxidationskapazität des Sediments kommt ihnen im Zusammenhang mit dem natürlichen Rückhalte- und Abbauvermögen von Schadstoffen im Untergrund (CHAPELLE, 1996; ROHNS, 1997; KLENS et al., 1999), eine erhebliche Bedeutung zu.

Bei allen abiotischen geochemischen Reaktionen, an denen Eisen(hydr)oxide beteiligt sind, handelt es sich um Mineralreaktionen, bei denen die Umsatzrate und der gesamte Stoffumsatz durch die spezifische Mineraloberfläche kontrolliert werden. Für Sorptionsreaktionen ist dies sofort einsichtig, aber auch bei Minerallösungs- und Fällungsreaktionen kann die Rate durch die Mineraloberfläche limitiert werden. Für biotische Reaktionen, an denen Eisen(hydr)oxide beteiligt sind, zeigen RODEN & ZACHARA, 1996, dass sowohl die Rate als auch die gesamte Fe(III)-Umsetzung durch die Mineraloberfläche kontrolliert werden.

Eine direkte Ermittlung reaktiver Eisen(hydr)oxid-Oberflächen in Sedimenten ist nach unserem Wissen bisher in Grundwasserfließsystemen noch nicht möglich. Seither wurde der Eisengehalt in Sedimenten über nasschemische Aufschlüsse ermittelt (HERON et al., 1994b) und durch geeignete Methoden zwischen verschiedenen Eisen(hydr)oxidspezifikationen, wie z.B. amorphen und gering kristallinen Mineralen, unterschieden. Eine Aussage über die wichtige reaktive Oberfläche lässt sich hieraus aber nicht ableiten. Mittels Gasadsorption (N_2 -BET) kann zwar die gesamte spezifische Oberfläche einer Sedimentprobe ermittelt werden, der Anteil von Eisen(hydr)oxiden an dieser Oberfläche bleibt aber offen.

Bei der Ermittlung des Eisen(hydr)oxidgehalts und der reaktiven Oberfläche von Eisen(hydr)oxiden verursacht die Heterogenität des Untergrunds ein weiteres Problem. Aufgrund der Pedogenese sind die Eisen(hydr)oxidminerale im Untergrund häufig stark heterogen verteilt, sodass mit herkömmlichen Verfahren, die auf der Entnahme von Sedimentproben basieren und nur Punktanalysen ermöglichen, kaum ein eindeutiges Bild des Eisen(hydr)oxidgehalts gewonnen werden kann. Eine weitere Schwierigkeit ergibt sich durch die hydraulische Heterogenität des Untergrunds. Gut durchlässige Bereiche werden vom Grundwasser stärker durchströmt als gering durchlässige Zonen und sind damit auch einer höheren Schadstofffracht ausgesetzt. Aus diesem Grund ist die geochemische Reaktivität der gut durchlässigen Aquiferbereiche höher zu wichten als die der schlecht durchlässigen Bereiche.

Eine Modellrechnung mit TBC (SCHÄFER et al., 1998a; SCHÄFER et al., 1998c), einem numerischen Reaktions- und Transportmodell, verdeutlicht die Problematik (Abbildung 3.2). Ausgehend von einem lognormal verteilten k_f -Feld ($\log m = -1,77$; $\log \sigma^2 = 0,8$; Korrelationslänge 10m) wurde der Transport der Schadstoffe BTEX unter Fe(III)-reduzierenden Bedingungen simuliert. Die Modellergebnisse zeigen, dass in den Bereichen mit hohen Schadstofffrachten im Grundwasser auch die Umsetzung von Fe(III) am höchsten ist. Für die Schadstofffrachten, und damit die Wichtung des Fe(III)-Gehalts im

Sediment, ist dabei das gesamte Strömungsmuster ausschlaggebend und nicht einzelne lokale k_f -Werte, die sich z.B. mittels Siebanalysen aus den Sedimentproben ermitteln ließen.

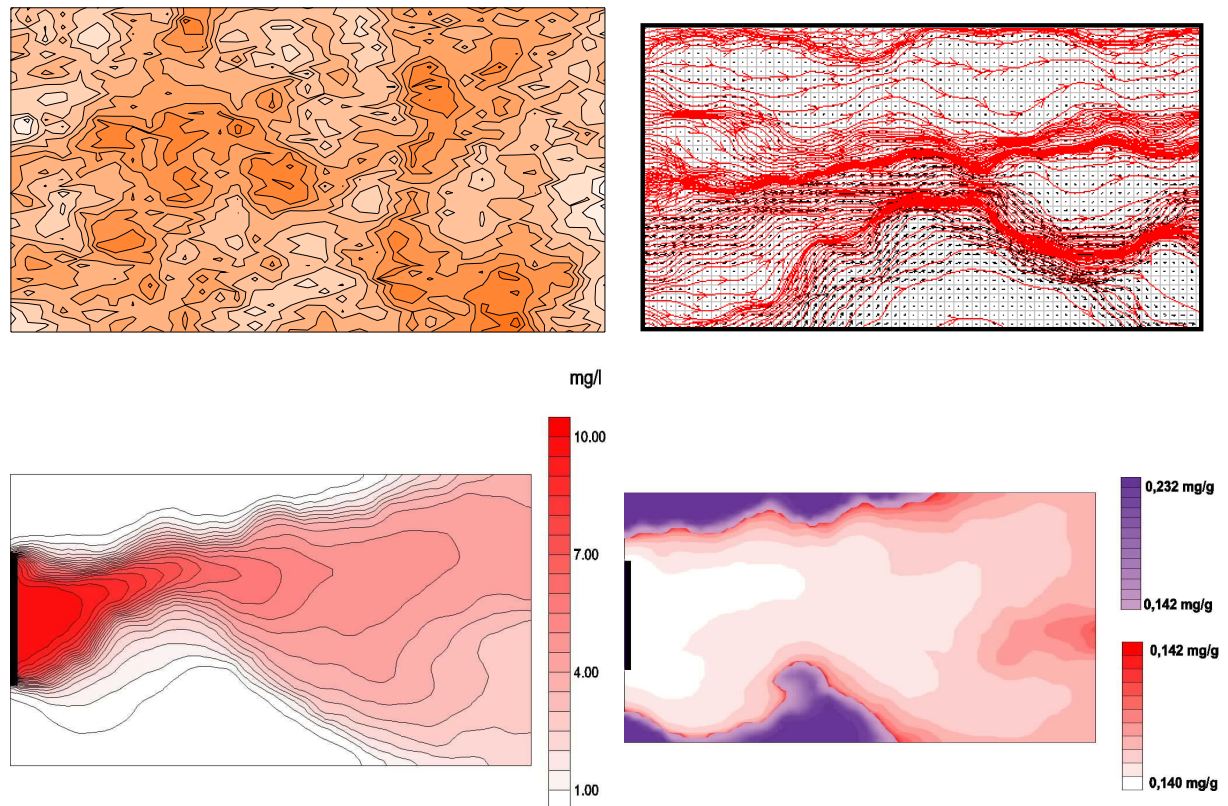


Abbildung 3.2: Modellrechnung zur mikrobiellen Fe(III)-Reduktion in einem heterogenen Aquifer mit TBC. Oben links: lognormale k_f -Verteilung ($\log m = -1,70$; $\log \sigma^2 = 0,8$; Korrelationslänge 10 m) im Modellgebiet. Oben rechts: Stromlinien und Transport eines konservativen Tracers. Unten links: Verteilung der Schadstoffe (BTEX) nach 14 Jahren. Unten rechts: Verteilung des Fe(III)-Gehalts im Sediment nach 14 Jahren. Der ursprünglich homogene Fe(III)-Gehalt des Sediments wird in den Bereichen, in denen Schadstoff als Reduktionsmittel mit dem Grundwasser transportiert wird, reduziert. Der Gehalt an Fe(III) in den gut durchlässigen Aquiferbereichen mit hoher Schadstofffracht ist daher höher zu wichten als in gering durchlässigen Bereichen.

Der Einsatz reaktiver Tracer ist ein räumlich integrierendes Verfahren, das die genannten Probleme vermeidet. In der Hydrogeologie gehören Tracerverfahren seit langem zu den Standardmethoden (KÄSS, 1992). Ein Markierungsmittel wird dem Grundwasser zugegeben und aus der Durchbruchkurve dieser Substanz an einem abstromig gelegenen Beobachtungspegel werden die Aquifereigenschaften Porosität und Dispersivität ermittelt. Die zu diesem Zweck verwendeten Markierungsmittel, z.B. Farbstoffe oder Salze, sollten möglichst keinerlei Wechselwirkung mit der Aquifermatrix zeigen und sich konservativ mit der Grundwasserströmung durch den Aquifer bewegen.

In jüngster Zeit werden zunehmend reaktive Tracer gezielt eingesetzt (JIN et al., 1995; MEYERS et al., 1997; HAYDEN & LINNEMEYER, 1997; KIM et al., 1999). Diese Markierungsmittel sollen in möglichst definierter Weise mit bestimmten Komponenten des Aquifersystems in Wechselwirkung treten. Der Durchbruch eines solchen reaktiven Tracers wird dann mit einem konservativen Tracer verglichen (Abbildung 3.3) und hieraus invers der räumlich gemittelte Gehalt der reagierenden Komponente im

Aquifer ermittelt. Im Zusammenhang mit Altlasten werden zur Charakterisierung organischer Schadstoffherde Alkohole als absorbierende Tracer (Partitioning Tracer) und Tenside als adsorbierende Tracer (Interfacial Tracer) verwendet. Mit diesen Verfahren lässt sich der Erfolg von Sanierungsmaßnahmen in situ beurteilen.

Das hier vorgestellte Verfahren ermöglicht anhand der Sorption von Phosphat auf Eisen(hydr)oxiden die Ermittlung der reaktiven Eisen(hydr)oxid-Oberfläche. In Laborversuchen mit einem Referenzsystem bestehend aus Goethit-beschichteten Quarzsand wurde die Vergleichbarkeit und Zuverlässigkeit der Methode gezeigt. An einem natürlichen glazialen Sediment aus Depenau, Schleswig-Holstein, wird die Anwendbarkeit auf reale Systeme dokumentiert.

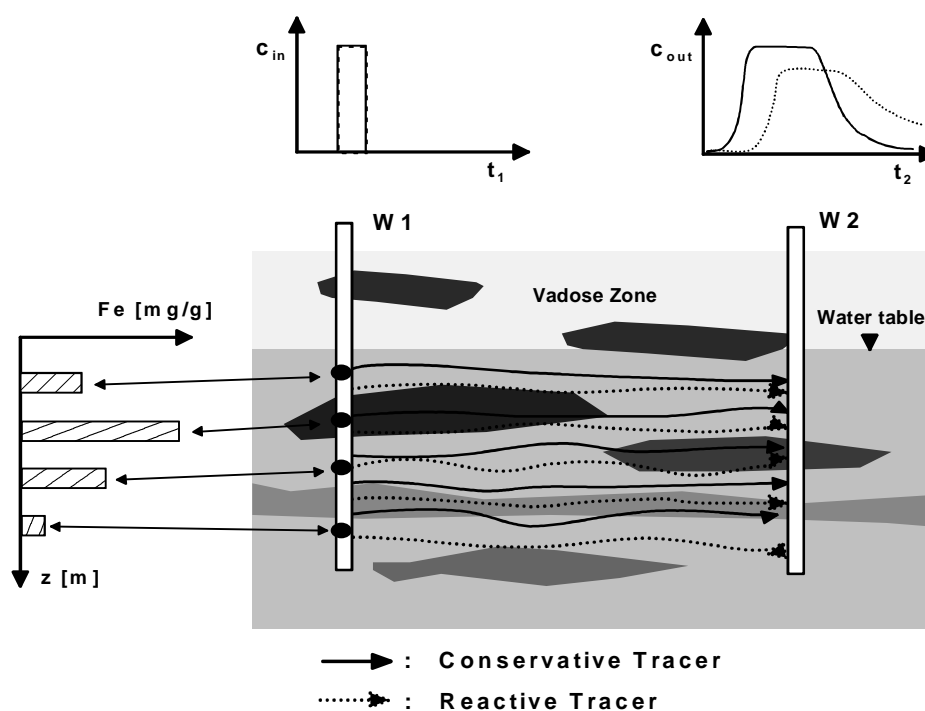


Abbildung 3.3: Prinzip der Reaktiven Tracer. Zwei Markierungsstoffe, ein konservativer, der sich mit der Grundwasserströmung ohne Wechselwirkung mit anderen Aquiferkomponenten bewegt, und ein reaktiver, der in definierter Art mit Aquiferkomponenten, wie z.B. Eisen(hydr)oxiden reagiert, wird im Zugabepegel W1 dem Grundwasser zugegeben und die Durchbruchkurve der Substanzen im Beobachtungspegel W2 aufgezeichnet. Aus der Retardierung und der Deformation der Durchbruchkurve des reaktiven Tracers im Vergleich zum konservativen Tracer kann invers der räumlich gemittelte Gehalt der Komponente, mit der der reaktive Tracer reagiert, ermittelt werden. Im Gegensatz zur Entnahme von Bohrkernen, die nur Punktanalysen der interessierenden Komponenten gestatten, mittelt der Tracer die Gehalte entlang der Fließwege des Grundwassers.

Die Untersuchungen zu dieser Veröffentlichung wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Schwerpunktprogramms 546 "Geochemische Prozesse mit Langzeitfolgen im anthropogen beeinflussten Sickerwasser und Grundwasser" gefördert (Publikations-Nr. 127)

Für die Unterstützung bei der Erstellung der REM-Aufnahmen gilt unser Dank Dr. Alexander Fels, Institut für Geologie/Paläontologie, Universität Stuttgart. Für die Unterstützung bei den numerischen Modellrechnungen mit TBC danken wir Dr. Wolfgang Schäfer, Institut für Wissenschaftliches Rechnen, Universität Heidelberg.

Für die kritische Durchsicht des Manuskripts danken wir Prof. Dr. Georg Mattheß und Dr. Dirk Schäfer, Institut für Geowissenschaften, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.

3.2.3 Materialien und Methoden

3.2.3.1 Eisenoxide und Sande

In den Laborsäulenexperimenten wurde ein Goethit-beschichteter Quarzsand als synthetisches Referenzsystem verwendet. GEBA[®], Feinkristallquarzsand Fa. Asmanit Dorfner GmbH & Co wurde gesiebt (125 µm – 250 µm), in 0,5 M HCl gewaschen und mehrfach mit demineralisiertem Wasser gespült. Anschließend erfolgte die Beschichtung des Sandes mit Bfx 920Z, einem synthetischen Eisenfarbpigment der Firma Bayer, bei dem es sich, wie Röntgenbeugungsspektren belegen, um reinen Goethit handelt (nach SCHEIDEGGER et al., 1993; Abbildung 2.7). Die spezifische Oberfläche A_S des Goethit wurde mit single point N₂-BET (HAUL & DÜMBGEN, 1963) bestimmt. Der Beschichtungsgrad $Fe\%$ der Sande wurde mit 5 M HCl Aufschlüssen (HERON et al., 1994b) ermittelt. Die reaktive Eisenoberfläche A_R [m²/g] dieser Materialien lässt sich dann mit den Molmassen von Eisen $\mu(Fe)$ und Goethit $\mu(FeOOH)$ gemäss Gleichung 3.15 berechnen.

Gleichung 3.15

$$A_R = \frac{Fe\% \cdot A_S}{1000} \cdot \frac{\mu(FeOOH)}{\mu(Fe)}$$

Tabelle 3.1: Eigenschaften des Goethit Bfx920Z, des beschichteten Quarzsandes und des Sandes aus der Sandgrube Depenau. A_S ist die spezifische Oberfläche des Goethits / Depenau Sands. $Fe\%$ ist der Eisengehalt bezogen auf das Trockengewicht des Sandes. A_R ist die reaktive Eisen(hydr)oxid-Oberfläche bezogen auf das Trockengewicht des Sandes.

| | Goethit / Beschichteter Sand | Depenau Sand |
|---------------------------|----------------------------------|--------------|
| A_S [m ² /g] | 9,07 ± 0,33 | 2,76 ± 0,14 |
| $Fe\%$ [mg/g] | 1,58 ± 0,04 | 4,66 ± 0,05 |
| A_R [m ² /g] | (2,28 ± 0,14) · 10 ⁻² | |

Neben dem synthetischen Laborreferenzsystem wurde zudem ein eisen(hydr)oxidhaltiger Sand aus einem kalkarmen Horizont der Sandgrube Depenau, Schleswig-Holstein, verwendet. Die Charakterisierung dieses Sandes erfolgte ebenfalls mit single point N₂-BET und 5 M HCl Aufschlüssen.

Ammonium-Molybdat-Methode an einem Spektralphotometer PM2 DL, Zeiss bei $\lambda = 720$ nm bestimmt.

3.2.3.3 Interpretation der Tracerdurchbruchkurven

Die Tracerdurchbruchkurven wurden mittels Momentenanalyse nach VALOCCHI, 1985 ausgewertet. Aus der Bromid-Durchbruchkurve ergibt sich die effektive Porosität n_e gemäss Gleichung 3.16 mit der Filtergeschwindigkeit v_f , der Säulenlänge L ; der Zugabedauer t^* und der Konzentration des Traceranions im Säuleneluat $c(L,t)$.

Gleichung 3.16

$$n_e = \frac{v_f}{L} \cdot \frac{\int_0^{\infty} t \cdot c(L,t) dt}{\int_0^{\infty} c(L,t) dt} - \frac{v_f \cdot t^*}{2 \cdot L}$$

Mit der Porosität n_e ist es möglich, die Durchbruchkurven zeitlich auf ausgetauschte Porenvolumen zu normieren. Die dimensionslose Zeit T ergibt sich zu Gleichung 3.17:

Gleichung 3.17

$$T = \frac{v_f}{n_e \cdot L} \cdot t$$

Aus den normierten Durchbruchkurven des reaktiven Tracers Phosphat lässt sich mittels Gleichung 3.18 die Retention errechnen.

Gleichung 3.18

$$R = \frac{\int_0^{\infty} T \cdot c(L,T) dT}{\int_0^{\infty} c(L,T) dT} - \frac{T^*}{2}$$

Mittels der Retention R des reaktiven Traceranions kann die reaktive Eisen(hydr)oxid-Oberfläche berechnet werden (Gleichung 3.19).

Gleichung 3.19

$$A_R = \frac{c_{in} \cdot (R-1) \cdot n_e}{(1-n_e) \cdot \rho \cdot c_a \cdot 1000}$$

mit der reaktiven Eisen(hydr)oxid-Oberfläche A_R [m²/g]; der Zugabekonzentration c_{in} [μmol/l]; der Retention R [-]; der effektiven Porosität n_e [-]; der Dichte des Bodenmaterials ρ [g/cm³] (für Quarz 2,65 g/cm³) und der Sorptionskapazität des Anions auf der Eisen(hydr)oxid-Oberfläche c_a [μmol/m²].

Die Grössen in Gleichung 3.19, die zur Bestimmung der reaktiven Eisen(hydr)oxid-Oberfläche notwendig sind, lassen sich direkt aus den Durchbruchkurven ermitteln (n_e mit Gleichung 3.16 und R mit Gleichung 3.18), sind der direkten Messung zugänglich (c_{in}) oder können abgeschätzt werden (ρ). Am schwierigsten zu ermitteln ist die Sorptionskapazität c_a der Tracerionen auf der Eisen(hydr)oxidoberfläche. Für Phosphat auf Goethit ist sie durch zahlreiche Versuche aus der Literatur sehr gut bekannt. So geben TORRENT et al., 1990 nach Experimenten an 31 synthetischen Goethiten diesen Wert mit $c_a = (2,51 \pm 0,17)$ μmol/m² an.

Der Fehler bei der Ermittlung der reaktiven Eisen(hydr)oxid-Oberfläche ergibt sich aus Gleichung 3.19 mit Gaus'scher Fehlerfortpflanzung, wobei die in Tabelle 3.2 angegebenen Unsicherheiten verwendet werden.

Tabelle 3.2: Abgeschätzte Unsicherheit der Einzelgrößen in Gleichung 3.19 zur Berechnung der reaktiven Eisen(hydr)oxid-Oberfläche

| | |
|---|------|
| $\Delta c_{in} [\mu\text{M}]$ | 1 |
| $\Delta R [-]$ | 0,1 |
| $\Delta \rho [\text{g}/\text{cm}^3]$ | 0 |
| $\Delta c_a [\mu\text{mol}/\text{m}^2]$ | 0,17 |
| $\Delta n [-]$ | 1,0% |

3.2.4 Ergebnisse

In allen vier Laborsäulen wurden Tracerversuche mit Bromid und Phosphat durchgeführt (Abbildung 3.5; Abbildung 3.6). Der Vergleich der Phosphat- mit den Bromiddurchbruchkurven zeigt, dass Phosphat in allen Säulen deutlich retardiert wird. Die Retardierung ist in der Quarzsandsäule am geringsten, in der Quarz/Goethitsandsäule deutlich größer und in der Goethitsandsäule am größten (Tabelle 3.3). Die Depenausandsäule kann nicht direkt mit den anderen Säulen verglichen werden, da die Zugabekonzentration mit 1000 μM um den Faktor 20 höher lag als in den anderen Säulen.

Für die Quarz/Goethitsand- und die Goethitsandsäule stimmen die ermittelten reaktiven Oberflächen im Rahmen der Fehler mit den Werten, die sich aus N_2 -BET und 5 M HCl ergeben, überein (Abbildung 3.7). Das Verhältnis der reaktiven Eisen(hydr)oxid-Oberflächen in der Goethitsand- und der Quarz-Goethitsandsäule ergibt sich, wie zu erwarten war, zu 2:1. Dieses Ergebnis zeigt, dass die reaktive Eisen(hydr)oxid-Oberfläche im Prinzip durch die Auswertung von Tracerdurchbruchkurven ermittelt werden kann. Der direkte Methodenvergleich ist in diesem Fall möglich, da die spezifische Oberfläche der Eisen(hydr)oxide vor der Beschichtung des Quarzsandes im Areameter bestimmt werden konnte und sich aus dem Eisengehalt des Sandes direkt die Menge an Goethit auf der Quarzsandoberfläche ermitteln ließ. An natürlichen Proben wäre ein solcher Vergleich nicht möglich gewesen, da sich nur die gesamte spezifische Oberfläche ermitteln lässt, die sich aus den Beiträgen verschiedener Mineralkomponenten ergibt.

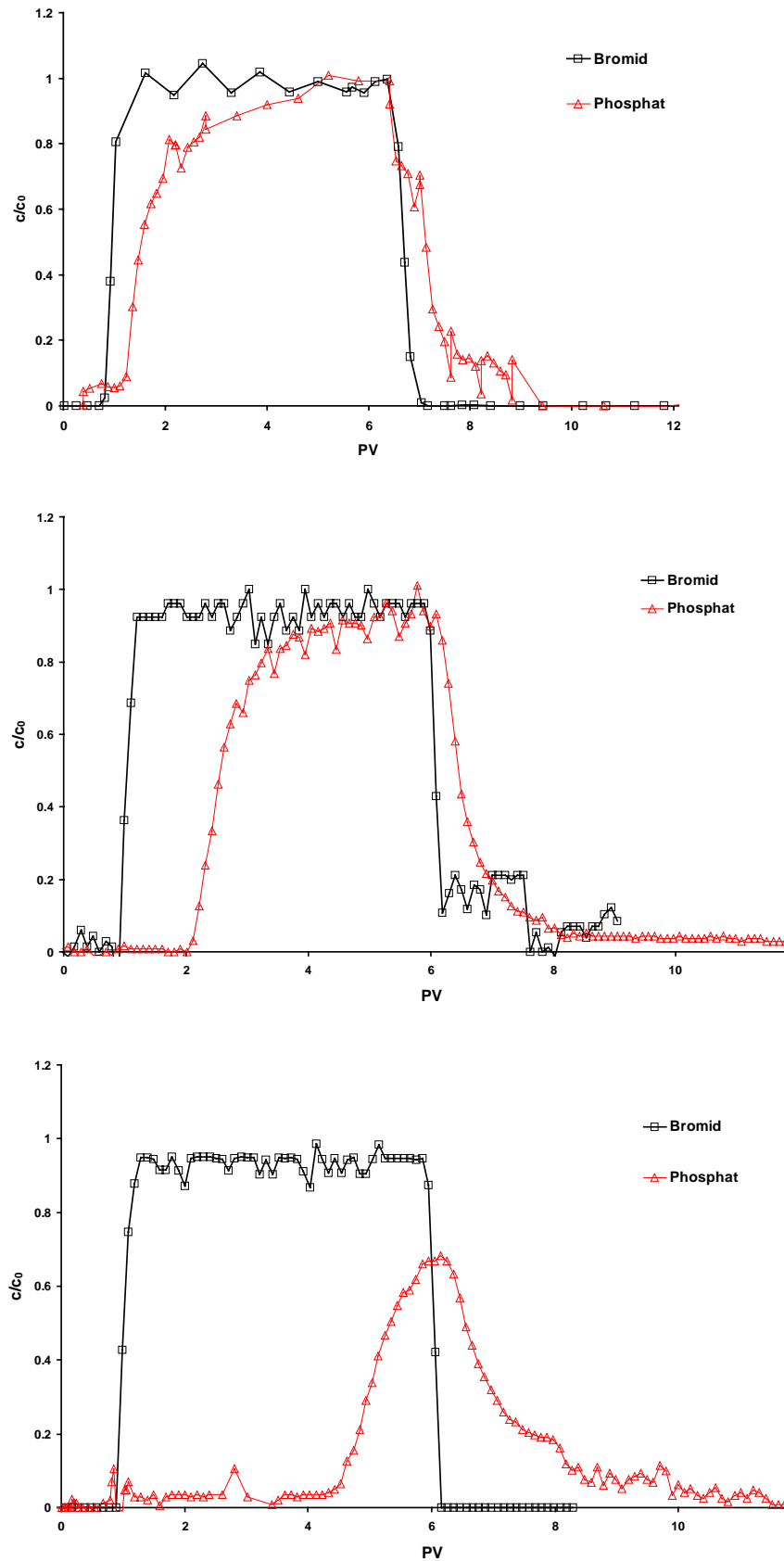


Abbildung 3.5 Normierte Tracerdurchbruchkurven in den verschiedenen Säulen. Zeitangabe als ausgetauschte Porenvolumen (PV); Konzentration normiert auf die Zugabekonzentration c_0 . Oben: Säule mit Quarzsand; mitte: Säule mit Quarzsand + Goethit-beschichtetem Quarzsand; unten: Säule mit Goethit-beschichtetem Quarzsand

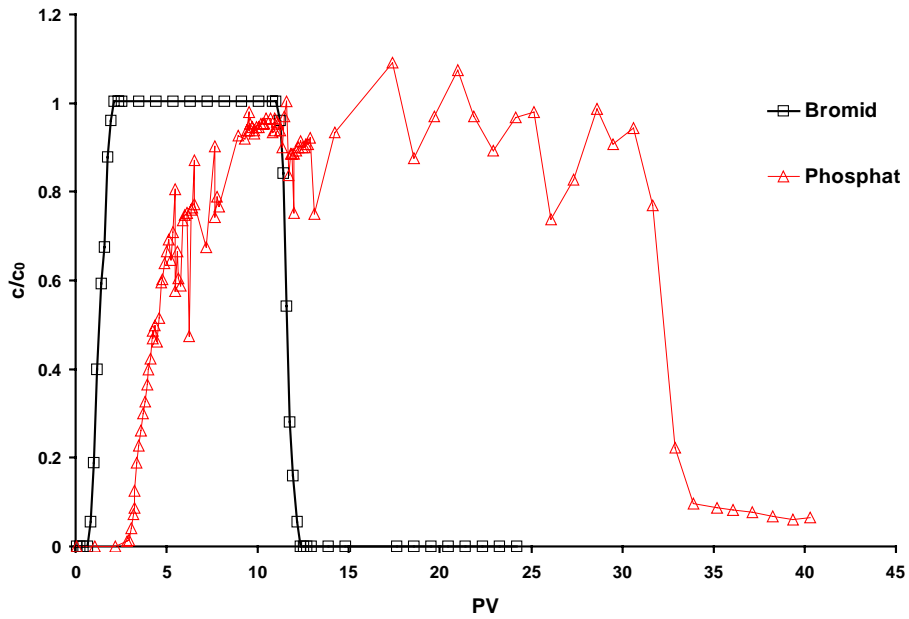


Abbildung 3.6: Normierte Tracerdurchbruchkurven in der Säule mit Depenau-Sand

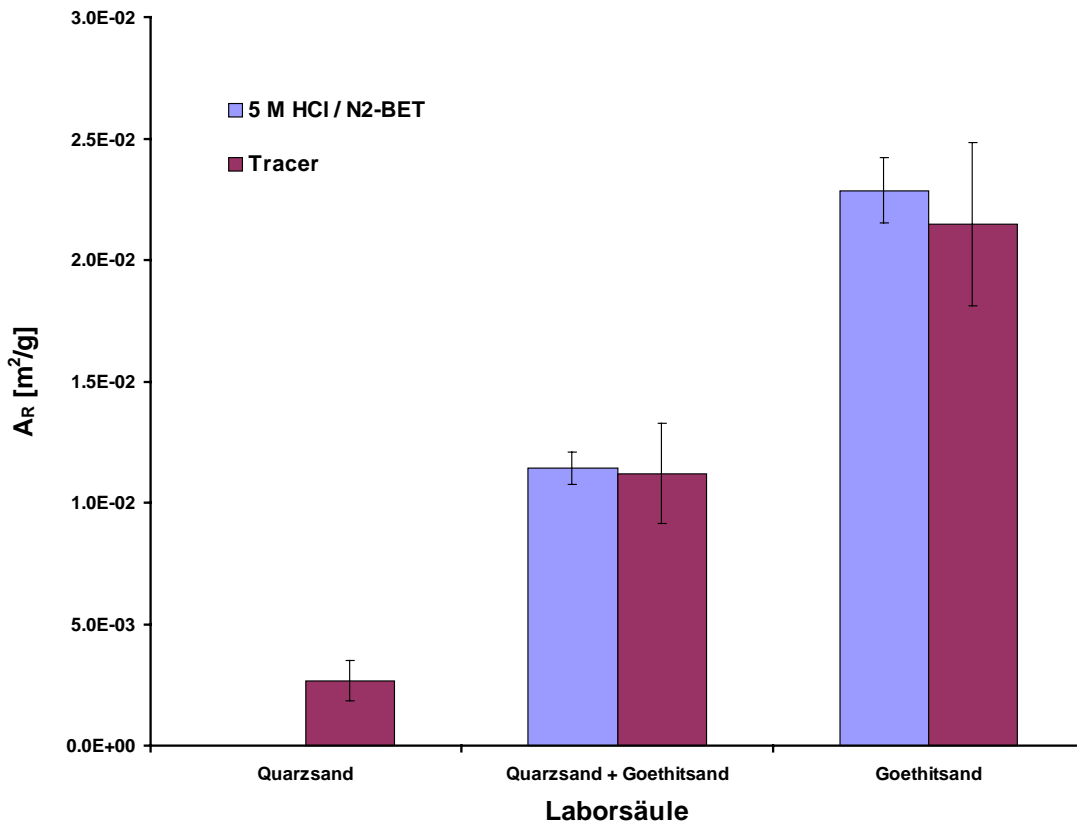


Abbildung 3.7: Vergleich der mit klassischen Techniken (5 M HCl / N₂-BET) ermittelten reaktiven Oberfläche mit den mittels Phosphat als sorptionsreaktivem Tracer bestimmten Oberflächen. Dieser Vergleich ist nur durch die Beschichtung der Quarzsande möglich, da nur so die spezifische Oberfläche der Eisen(hydr)oxide einzeln ermittelt werden kann

Auch auf der Quarzsandsäule, die kein Eisen(hydr)oxid enthält, verhält sich Phosphat nicht konservativ, sondern zeigt eine geringe Retardierung verglichen mit Bromid, die auf den Einfluss anderer Adsorberoberflächen zurückgeführt werden kann. Die ermittelte Eisen(hydr)oxid-Oberfläche ist mit $(0,27 \pm 0,08) 10^{-2} \text{ m}^2/\text{g}$ sehr klein und wird als Nachweisgrenze des Verfahrens betrachtet.

Die im Laborreferenzsystem ermittelten reaktiven Eisen(hydr)oxid-Oberflächen liegen mit $\approx 10^{-2} \text{ m}^2/\text{g}$ deutlich unter der Meßgrenze der Gasadsorption-Methode mit N_2 -BET ($0,1\text{-}1,0 \text{ m}^2/\text{g}$). Das neue Verfahren erlaubt somit die Bestimmung von reaktiven Eisen(hydr)oxid-Oberflächen, die mit herkömmlichen Verfahren bisher nicht zu erfassen waren. In natürlichen Proben ist tendenziell jedoch mit größeren Eisen(hydr)oxid-Oberflächen als in diesem synthetischen Laborreferenzsystem zu rechnen, da die spezifische Oberfläche des synthetischen Goethits Bfx920Z mit $9,07 \text{ m}^2/\text{g}$ sehr klein ist und zudem der Beschichtungsgrad nicht sonderlich hoch ist.

Für den Sand aus der Sandgrube Depenau ergab die N_2 -BET-Messung eine spezifische Oberfläche von $2,76 \text{ m}^2/\text{g}$. Um die Versuchsdauer bei den Tracerdurchbrüchen mit dem reaktiven Tracer Phosphat nicht unnötig auszudehnen, sollte die Retardierung des Tracers bei $1,5 < R < 5$ liegen. Durch die richtige Wahl der Tracerzugabekonzentration c_{in} lässt sich die Retardierung während eines Tracerversuchs in weiten Bereichen variieren. Für den Sand aus Depenau wurde aufgrund der N_2 -BET-Oberfläche eine Zugabekonzentration von $c_{in}=1000 \text{ }\mu\text{M}$ und eine verlängerte Zugabezeit von $t^*=138,5 \text{ h}$ gewählt. Aus dem Phosphatdurchbruch errechnet sich eine reaktive Eisen(hydr)oxid-Oberfläche von $0,30 \pm 0,04 \text{ m}^2/\text{g}$, die ungefähr ein Zehntel der gesamten spezifische Oberfläche des Sandes beträgt. Der verbleibende Rest der Oberfläche des Depenausandes muss durch andere Mineralien als Eisen(hydr)oxide gebildet werden, auf denen Phosphat nicht oder nur in geringem Maße sorbiert wird.

Tabelle 3.3: Ergebnisse der Tracerexperimente in den Laborsäulen. Die effektive Porosität n_e wurde aus der Bromiddurchbruchkurve bestimmt. Die Zugabekonzentration c_{in} und die Retardierung R beziehen sich auf die Phosphatdurchbruchkurve.

| | n_e [%] | c_{in} [$\mu\text{mol/l}$] | R [-] | A_R [m^2/g] |
|-------------------------|-----------|--------------------------------|---------|---------------------------------|
| Quarzsand | 46,8 | 36 | 1,56 | $(0,27 \pm 0,08) 10^{-2}$ |
| Quarzsand + Goethitsand | 44,1 | 54 | 2,75 | $(1,12 \pm 0,21) 10^{-2}$ |
| Goethitsand | 44,8 | 50 | 4,52 | $(2,15 \pm 0,34) 10^{-2}$ |
| Depenausand | 41,7 | 1000 | 3,77 | $0,30 \pm 0,04$ |

3.2.5 Interpretation und Diskussion

Die Verwendung von Phosphat als sorptionsreaktivem Tracer ermöglicht zum erstenmal aus einem Vergleich mit der Tracerdurchbruchkurve eines konservativen Tracers die direkte Messung der reaktiven Eisen(hydr)oxid-Oberfläche in Sedimenten. In Versuchen mit einem synthetischen Laborreferenzsystem bestehend aus Goethit-beschichtetem Quarzsand wurde eine gute

Übereinstimmung der durch Tracerverfahren ermittelten reaktiven Oberfläche mit den anhand der klassischen Verfahren, N₂-BET und 5 M HCl-Auflösung, bestimmten Werten festgestellt. Die Anwendung des Verfahrens an einem natürlichen Sand aus der Sandgrube Depenau, Schleswig-Holstein belegt die Übertragbarkeit des Verfahrens auf natürliche Systeme.

Bei der In-Situ Anwendung des Verfahrens im Gelände sind eine Reihe von störenden Einflüssen zu berücksichtigen. Zum einen kann der Einfluss von anderen Adsorbentien (z.B. Al-oxide, Tonminerale, org. Substanzen) zu einer Überschätzung der reaktiven Eisen(hydr)oxid-Oberfläche führen. Weiterhin steht eine Überprüfung der Übertragbarkeit der Momentenanalyse zur Interpretation von Tracerdurchbruchkurven in hydraulisch und geochemisch heterogenen Aquiferen noch aus. Zwar existieren in der Literatur zahlreiche Veröffentlichungen, die sich mit der Momentenanalyse in hydraulisch heterogenen und geochemisch homogenen Systemen befassen (SHAPIRO & CVETKOVIC, 1988; DAGAN et al., 1992; CVETKOVIC et al., 1992; SELROOS & CVETKOVIC, 1992; BERGLUND & FIORI, 1997; CUNNINGHAM & ROBERTS, 1998; RUBIN et al., 1997; CIRPKA & KITANIDIS, 2000), und auch einige wenige Veröffentlichungen über hydraulisch homogene und geochemisch heterogene Systeme (ESPINOZA & VALOCCHI, 1997). Die Anwendbarkeit des Verfahrens in sowohl hydraulisch als auch geochemisch heterogenen Milieus wurde aber bisher noch nicht gezeigt.

3.3 Determination of reactive iron oxide surface areas with F^- , MoO_4^{2-} and PO_4^{3-} as sorption tracers in column experiments

MALTE K. VEEHMAYER^{*,†}, ANDREAS DAHMKE[†]

[†]: Institut of Geoscience, Applied Geology, Christian-Albrechts University Kiel, Olshausenstr. 40, 24098 Kiel, Germany

^{*}: Corresponding author phone: +49-431-8802853; fax: +49-431-8807606 e-mail address: MM@GPI.UNI-KIEL.DE

(Submitted to: Journal of Contaminant Hydrology)

3.3.1 Abstract

Iron oxides can act as a geochemical barrier against the spread of groundwater contaminants through sorption reactions or carbon oxidation under ferric iron reducing conditions. Knowledge about their reactivity is necessary to predict future developments on contaminated sites where these mechanisms are active. The use of fluoride, molybdate and phosphate as sorption reactive tracers for the determination of reactive surface areas of iron oxides was tested in laboratory column experiments. Pure quartz sand was coated with goethite to produce a well defined reference system. The reactive iron oxide surface area of the coated sand ($A_R = (2.28 \pm 0.14) \cdot 10^{-2} \text{ m}^2/\text{g}$) was calculated from the specific surface area of the goethite determined with N_2 -BET ($A_S = 9.07 \pm 0.33 \text{ m}^2/\text{g}$) and the iron content of the sand determined with 5 M HCl extraction ($Fe\% = 1.58 \pm 0.04 \text{ mg/g}$) after the coating procedure. Sorption isotherms for the three reactive anions were determined in batch experiments which were evaluated with phenomenological (Freundlich isotherm) and mechanistic (surface complexation model) approaches. Tracer tests in columns filled with pure quartz sand, the goethite coated quartz sand and a 1:1 (wt:wt) mixture of both sands were performed with bromide as conservative and fluoride, molybdate and phosphate as reactive tracers. The retention of the substances in the columns ascertained from the breakthrough curves and the sorption capacity obtained from the isotherms was used to calculate the reactive iron oxide surface area. The tracer tests reproduced the expected ratio of the surface areas (2:1) between the column filled with the goethite coated quartz sand and the column filled with the sand mixture. A comparison of the absolute values showed that the best agreement with the classical techniques was achieved with phosphate as tracer ($A_R = (2.25 \pm 0.29) \cdot 10^{-2} \text{ m}^2/\text{g}$). The method was then applied to two natural sands from sand pits in Depenau and Aukrug, Schleswig-Holstein Germany. For the Aukrug sand the specific surface area measured with N_2 -BET ($A_S = (0.63 \pm 0.29) \text{ m}^2/\text{g}$) matches closely the reactive surface area determined with phosphate as reactive tracer ($A_R = (0.44 \pm 0.06) \text{ m}^2/\text{g}$) while for the Depenau sand the reactive surface area ($A_R = (0.31 \pm 0.04) \text{ m}^2/\text{g}$) is much smaller than the specific surface area ($A_S = (3.12 \pm 0.31) \text{ m}^2/\text{g}$).

3.3.2 Introduction

Iron oxides are important constituents of soils and sediments with a high geochemical reactivity (CORNELL & SCHWERTMANN, 1996; SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL, 1998). Their huge specific surface area A_s (50-600 m²/g; CORNELL & SCHWERTMANN, 1996) is the reason for their importance in the subsurface. As adsorbents they affect the mobility of solutes such as heavy metals in groundwater. The oxidation capacity of the sediment is also mainly controlled by iron oxides (HERON et al., 1994a; HERON & CHRISTENSEN, 1995). Under anaerobic conditions natural and anthropogenic organic substances could be oxidised by microbiological catalysed redox reactions under Fe(III) reducing conditions (LOVLEY & PHILLIPS, 1988). For the intrinsic bioremediation of organic pollutants on contaminated sites the iron oxide content of the aquifer matrix can control the longterm evolution of the plume expansion. Iron oxides therefore act as a natural geochemical barrier against the spreading of contaminants in the environment. Knowledge of the iron oxide content and distribution in the subsurface is needed to judge whether an environmental protection goal could be achieved by natural attenuation and to predict the future trend of the pollution distribution on contaminated sites.

The classical approach for the determination of Fe(III) in aquifer sediments is the use of wet chemical extraction techniques. HERON et al., 1994b report a number of single-step extractions including 1 M CaCl₂, NaAc, oxalate, dithionite, Ti(III)-EDTA, 0.5 M HCl, 5 M HCl, hot 6 M HCl and a sequential extraction by HI and Cr^{II}HCl. These extractions allow a discrimination of different iron specifications e.g. low crystalline from crystalline forms. Problems of this approach arise from the geochemical and hydraulic heterogeneity of the subsurface which lead to impractical high sample numbers. Also the main pollution streams which are controlled by the permeability distribution in the aquifer in general do not follow the pattern of iron oxides in the subsurface. Iron oxide contents in the main flowpath are more important than those in zones with low contamination freights. In addition it is not the total amount of iron oxides which controls the geochemical reactivity of these materials but the reactive surface area which is in contact with the aqueous solution. For sorption reactions this is obvious but also for microbial Fe(III) reduction RODEN & ZACHARA, 1996 show that both the rate and the total amount of ferric iron transformed are controlled by the mineral surface area. A direct determination of the reactive iron oxide surface area in aquifers has to our knowledge not been possible so far. The total specific surface area of a sample could be determined by gas adsorption (N₂-BET), but it remains unclear which fraction of it is formed by iron oxides.

The application of tracers for the determination of the aquifer parameters porosity and dispersivity is a standard method in hydrogeology (KÄSS, 1992). The substances used should be transported conservatively with the groundwater flow without any interaction with the aquifer matrix. Determination of other subsurface parameters by application of reactive tracers has been intensively discussed in recent times (Fig. 3.8). Partitioning tracer tests (JIN et al., 1995; MEYERS et al., 1997; HAYDEN & LINNEMEYER, 1997) and interfacial tracer tests (KIM et al., 1999) are important applications of this technique in connection with organic contamination for the determination of NAPL (non aqueous phase liquid) distribution and saturation. The use of specific adsorbing anions like fluoride, molybdate or phosphate as reactive tracers offers an alternative approach for the determination of the reactive iron oxide surface area in flow systems.

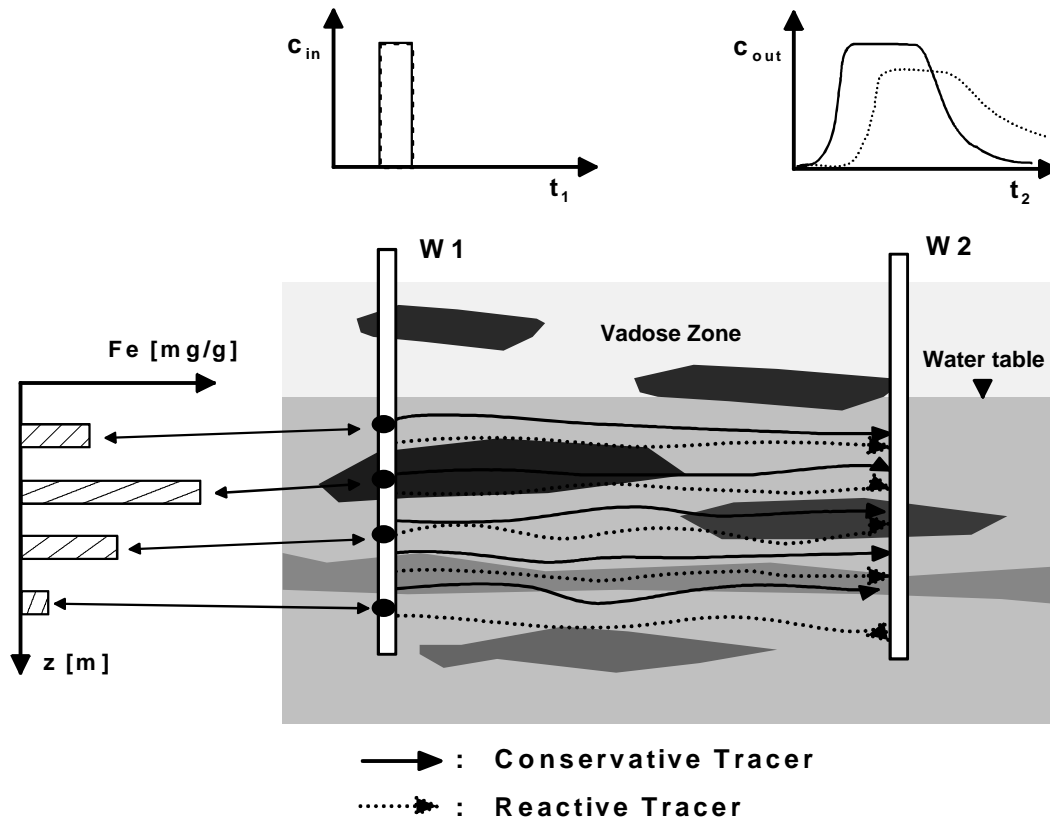


Fig. 3.8: Schematic of the reactive tracer approach: While the chemical analysis of soil samples delivers point values (left diagram) the tracer explores a huge aquifer volume. The retardation of the BTC can be evaluated to calculate the reactive iron oxide surface area.

In this paper a first attempt to use these reactive tracers for the determination of reactive iron oxide surface areas is described. It compares the values determined with the tracer technique with results of classical techniques in a synthetic laboratory reference system. The importance of the necessary input parameters for the reactive surface area determination especially the adsorption capacity of the tracer ions on the iron oxide surface is further investigated. The application of this technique for the area determination of two sands from sand pits in Depenau and Aukrug, Schleswig-Holstein Germany, demonstrated the transferability to natural sediments.

3.3.3 Material and Methods

3.3.3.1 Properties of the iron oxide and sand used

The Fe(III)-oxide used in the experiments was the synthetic colour pigment Bfx 920Z from Bayer, Leverkusen. X-ray diffraction showed that the material consists of pure goethite. The specific surface area A_S [m^2/g] was determined with single point N_2 -BET adsorption (HAUL & DÜMBGEN, 1963). The amphoteric characteristics of the oxide surface were determined by titration with 0.01 M HCl / NaOH in inert NaNO_3 (0.1 M, 0.01 M, 0.001M) electrolyte solutions under an N_2 atmosphere and gave the point of zero charge ($PZC = 7.9$) and the number of reactive surface sites ($N_S = 3.2 \text{ 1/nm}^2$).

For the column experiments the pure quartz sand GEBA[®], Feinkristallquarzsand from Asmanit Dorfner GmbH & Co., Hirschau was coated with the Bfx 920Z according to SCHEIDEGGER et al., 1993. Prior to the coating reaction the sand was sieved (grain size 125 µm – 250 µm), washed with 0.5 M HCl and rinsed several times with demineralised water. To produce a reasonable amount of material for the experiments 10 g of goethite were mixed with 1 l of 0.1 M NaNO₃ solution and shaken at 25°C for 24 h to obtain a homogeneous suspension. 250 g of quartz sand were added and the mixture was shaken for another 24 h. The sand was washed several times in a 0.01 M NaNO₃ solution and finally with pure water to remove weakly attached goethite particles. The coated sand was oven dried at 105°C for 12 h.

The degree of coating was determined by extraction with 5 M HCl. 2 g of dry sand were mixed with 40 ml of 5 M HCl and shaken for 14 d. The solution was filtered (0.45 µm) and the iron concentration determined with ICP/AES. The iron content *Fe%* [mg/g] of the sand grains was then calculated. A visual check of the coating was obtained with scanning electron micrographs (VEEHMAYER et al., 2000).

The reactive iron surface A_R [m²/g] of the sand material was calculated according to Eqn. 3.20 with the molar mass of iron $\mu(Fe)$ and goethite $\mu(FeOOH)$.

Eqn. 3.20

$$A_R = Fe\% \cdot A_S \cdot \frac{\mu(FeOOH)}{\mu(Fe)}$$

Two noncalclitic iron oxide containing natural sands were collected in sand pits in Schleswig-Holstein, Germany near Depenau and Bucken / Aukrug . The specific surface area was determined with N₂-BET and the iron content with 5 M HCl extraction.

Table 3.4: Properties of the goethite Bfx 920Z, the coated quartz sand and the natural sands. A_S is the specific surface area of goethite, Depenau or Aukrug-Sand. *Fe%* is the iron content based on the dry weight of the sand. A_R is the reactive iron oxide surface area based on the dry weight of the sand.

| | Goethite coated quartz sand | Depenau-Sand | Aukrug-Sand |
|---------------------------|----------------------------------|--------------|-------------|
| A_S [m ² /g] | 9.07 ± 0.33 | 3.12 ± 0.31 | 0.63 ± 0.29 |
| <i>Fe%</i> [mg/g] | 1.58 ± 0.04 | 4.66 ± 0.05 | 3.09 ± 0.04 |
| A_R [m ² /g] | (2.28 ± 0.14) · 10 ⁻² | | |

3.3.3.2 Sorption Isotherms

The adsorption properties of the reactive anions fluoride (F⁻), phosphate (PO₄³⁻) and molybdate (MoO₄²⁻) on the goethite surface were determined in batch experiments with an eluent consisting of 0.01 M NaNO₃ as electrolyte to buffer ionic strength and 0.01 M Imidazol to buffer pH at 6.6 (adjusted with 1 M HNO₃). 10 different initial concentrations c_0 of the anions were added to the eluent as NaF, Na₂MoO₄·2H₂O or Na₂HPO₄·2H₂O. 0.4 g goethite (m_S) were mixed with 40 ml tracer solution (V_L) in a

vial and the suspension was shaken on a linear shaker for 7d. The concentration of the anion of interest c_i in the supernatant was determined after centrifugation, decantation and filtration (0.45 μm) and the adsorption capacity calculated with Eqn. 3.21:

$$\text{Eqn. 3.21} \quad c_a = \frac{(c_i - c_0) \cdot V_L}{m_s \cdot A_s}$$

For each concentration step a triple determination of adsorption capacity was performed as well as the measurement of a blank control sample. The experimental data were fitted with a Freundlich-Isotherm (Eqn. 3.22).

$$\text{Eqn. 3.22} \quad c_a = K_F \cdot c^n$$

As transfer of the sorption properties with this phenomenological model to geochemical conditions other than the ones used in the batch experiment is not possible, a mechanistic surface complexation model (DZOMBAK & MOREL, 1990) was also used to describe the adsorption properties. The isotherms were calculated with the geochemical model code HYDRAQL (PAPELIS et al., 1988) assuming a diffuse double layer in all cases to correct for electrostatic effects at the mineral surface. Table 2 shows the surface complexation reactions which were used in the model. Two sets of equilibrium constants have been used to calculate the isotherms (Table 3.7). The first data set was taken from DZOMBAK & MOREL, 1990, the second was determined by fitting the measured data with FITEQL (HERBELIN & WESTALL, 1994).

Table 3.5: Surface Complexation Reactions which were used to model the adsorption properties of the tracer anions PO_4^{3-} , MoO_4^{2-} and F^- .

| | | |
|---|---|---------------------|
| <i>Amphoteric Surface Characteristics</i> | $\equiv \text{FeOH} \leftrightarrow \equiv \text{FeO}^- + \text{H}^+$ | $\log K_1^{int}$ |
| | $\equiv \text{FeOH} + \text{H}^+ \leftrightarrow \equiv \text{FeOH}_2^+$ | $\log K_2^{int}$ |
| <i>Fluoride Adsorption</i> | $\equiv \text{FeOH} + \text{F}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \equiv \text{FeF} + \text{H}_2\text{O}$ | $\log K_{F1}^{int}$ |
| | $\equiv \text{FeOH} + \text{F}^- \leftrightarrow \equiv \text{FeOHF}^-$ | $\log K_{F2}^{int}$ |
| <i>Molybdate Adsorption</i> | $\equiv \text{FeOH} + \text{MoO}_4^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \equiv \text{FeMoO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$ | $\log K_{M1}^{int}$ |
| | $\equiv \text{FeOH} + \text{MoO}_4^{2-} \leftrightarrow \equiv \text{FeOHMoO}_4^{2-}$ | $\log K_{M2}^{int}$ |
| <i>Phosphate Adsorption</i> | $\equiv \text{FeOH} + \text{PO}_4^{3-} + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \equiv \text{FeH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ | $\log K_{P1}^{int}$ |
| | $\equiv \text{FeOH} + \text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \equiv \text{FeHPO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$ | $\log K_{P2}^{int}$ |
| | $\equiv \text{FeOH} + \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \equiv \text{FePO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ | $\log K_{P3}^{int}$ |

3.3.3.3 Column Experiments

Five laboratory plexiglas columns ($l = 28.3$ cm; $\varnothing = 3.4$ cm) were packed one with washed pure quartz sand as a reference system, one with goethite coated sand, one with a 1:1 (wt:wt) mixture of both sands, one with the Aukrug sand and the last with the Depenau sand (Fig. 3.9). The columns were percolated with a background solution consisting of 0.01 M NaNO_3 as electrolyte to buffer ionic strength and 0.01 M Imidazol to buffer pH. 1 M HNO_3 was used to adjust the pH to 6.6.

Tracer experiments were performed with Br^- as conservative tracer to determine the porosity n_e of the columns and F^- , PO_4^{3-} and MoO_4^{2-} as reactive tracers. 50 μM of sodium salt were added to the background solution and tracer pulses were injected in the columns. For the reactive area determination of the natural sands 1 mM PO_4^{3-} was used as reactive tracer. The tracer concentration was far below mineral saturation to avoid precepitation e.g. as vivianite. The column leachate was collected (Fraktionssammler RF-1) and the concentration of the anion of interest was analyzed. A single experiment was performed for each tracer.

Br^- and F^- were determined with ion selective electrodes. Br^- was measured with the type Br 500 from WTW and F^- with the type 15 215 3000 from Ingold. In both cases a Ag/AgCl electrode (R 502, WTW) acted as reference. PO_4^{3-} was measured photometrically by the ammonium-molybdate method. The extinction coefficient was determined with the spectral-photometer PM2 DL, Zeiss at $\lambda = 720$ nm. MoO_4^{2-} was measured as Mo with ICP/AES ($\lambda = 202$ nm).

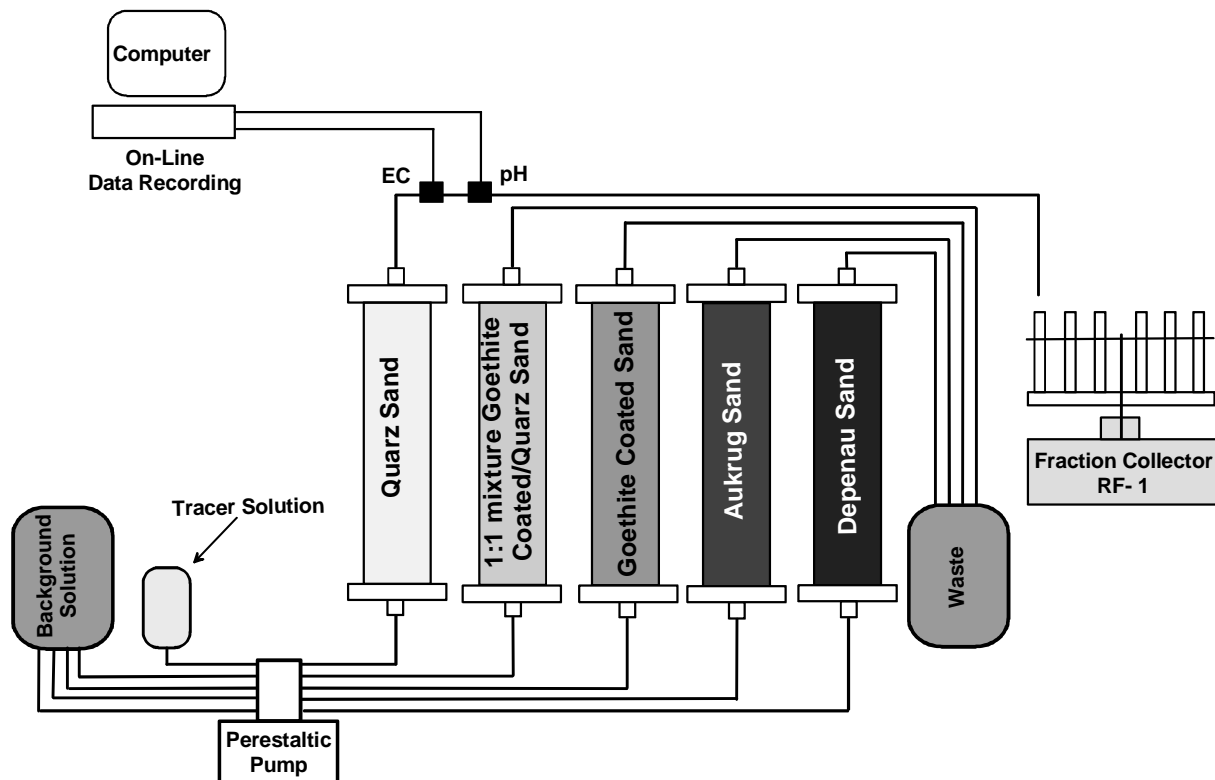


Fig. 3.9: Experimental Setup. The columns were percolated using a peristaltic pump. A background solution (0.01 M NaNO_3 ; 0.01 M Imidazol; pH=6.6) was used before and after the tracer injection. Electric conductivity (EC) and pH were monitored on-line while the column effluent was collected and analyzed.

3.3.3.4 Interpretation of breakthrough curves

The momentum analysis according to VALOCCHI, 1985 was used to interpret the measured breakthrough curves (BTCs). The n^{th} momentum of a distribution m_n is defined according to Eqn. 3.23:

$$\text{Eqn. 3.23} \quad m_n = \int_0^{\infty} t^n \cdot c(x, t) dt$$

With knowledge of the column porosity n_e it is possible to obtain the dimensionless variable T .

$$\text{Eqn. 3.24} \quad T = \frac{v_f}{n_e \cdot L} \cdot t$$

where the filter velocity is v_f and the column length L . According to VALOCCHI, 1985 the retardation of a tracer breakthrough resulting from a tracer-pulse of dimensionless duration T^* could be calculated from the 1th normalised dimensionless momentum of the BTC (Eqn. 3.25).

$$\text{Eqn. 3.25} \quad R = \frac{\int_0^{\infty} T \cdot c(L, T) dT}{\int_0^{\infty} c(L, T) dT} - \frac{T^*}{2}$$

The BTCs of the conservative tracer Br^- with a retardation $R=1$ enables a direct calculation of the porosity n_e from the first normalised momentum according to Eqn. 3.26 where the pulse duration is t^* :

$$\text{Eqn. 3.26} \quad n_e = \frac{v_f}{L} \cdot \frac{\int_0^{\infty} t \cdot c(L, t) dt}{\int_0^{\infty} c(L, t) dt} - \frac{v_f \cdot t^*}{2 \cdot L}$$

3.3.3.5 Calculation of reactive iron surface area

The calculation of the reactive iron oxide surface area is possible with knowledge of the retardation R of the BTC and the adsorption capacity c_a [$\mu\text{mol}/\text{m}^2$] of the tracer anion, which has been determined from batch experiments or calculated with surface complexation models. The area is given as the ration between the distribution coefficient K_d [l/g] per unit weight of solid and the distribution coefficient K_d^* [l/m^2] per unit surface of solid (Eqn. 3.27).

$$\text{Eqn. 3.27} \quad A_R = \frac{K_d}{K_d^*}$$

K_d can be derived from the retardation R of the BTC according to Eqn. 3.28.

$$\text{Eqn. 3.28} \quad R = 1 + \frac{1 - n_e}{n_e} \cdot \rho \cdot K_d$$

The value for K_d^* (Eqn. 3.29) is taken from the sorption isotherm with the adsorption capacity c_a [$\mu\text{mol}/\text{m}^2$] and the liquid concentration c_l [$\mu\text{mol}/\text{l}$].

Eqn. 3.29
$$K_d^* = \frac{c_a}{c_l}$$

In the column experiments the liquid concentration c_l is equal to the input concentration c_{in} resulting in Eqn. 3.30 for the reactive surface area.

Eqn. 3.30
$$A_R = \frac{c_{in} \cdot (R - I) \cdot n_e}{(I - n_e) \cdot \rho \cdot c_a}$$

3.3.4 Results

3.3.4.1 Isotherms

Data from the results of the batch experiments (Fig. 3.10 - Fig. 3.12; Table 3.6) could be well represented by the Freundlich Isotherm equation (Eqn. 3.22). While the isotherm for fluoride has a flat near linear shape the isotherm for phosphate is of the high-affinity type and levels out at liquid concentrations above 10 μ M. The sorption behaviour of molybdate lies between these two extremes showing clearly a non-linear shape without reaching a plateau.

Table 3.6: Parameters for the Adsorption Isotherms determined from the batch experiments. The values correspond to the Freundlich Isotherm (Eqn. 3.22).

| Tracer | K_F | n |
|-----------|--------|-------|
| Fluoride | 0.0165 | 0.708 |
| Molybdate | 0.747 | 0.152 |
| Phosphate | 1.86 | 0.065 |

Results of batch experiments for the sorption properties of natural iron oxides are normally not available and so a Diffuse Double Layer surface complexation model with the reactions shown in Table 3.5 was used to calculate sorption isotherms. The necessary equilibrium constants were taken from the literature (DZOMBAK & MOREL, 1990) or were adjusted to the experimental data with FITEQL (HERBELIN & WESTALL, 1994) (Table 3.7).

The isotherms calculated with the equilibrium constants from DZOMBAK & MOREL, 1990 (Fig. 3.13-Fig. 3.15) all reproduce the general shape of the measured adsorption data. For fluoride a linear free energy relationship was used to determine the mass action law constants. The batch data are reasonably reproduced and only slight adjustments of the thermodynamic constants were necessary to get an optimized fit of the data. The fitted constant $\log K_{F1}=8.55$ for the inner sphere complex is smaller and the optimized $\log K_{F2}=1.72$ for the outer sphere complex is larger than the literature values $\log K_{F1}=8.7$ and $\log K_{F2}=1.6$ (DZOMBAK & MOREL, 1990).

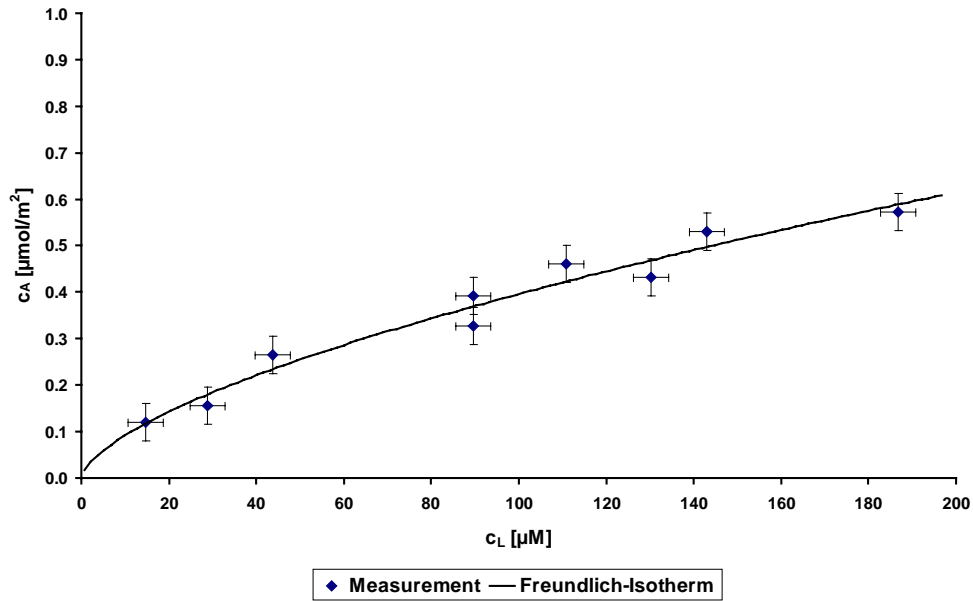


Fig. 3.10: Sorption isotherm for Fluoride on Goethite Surface

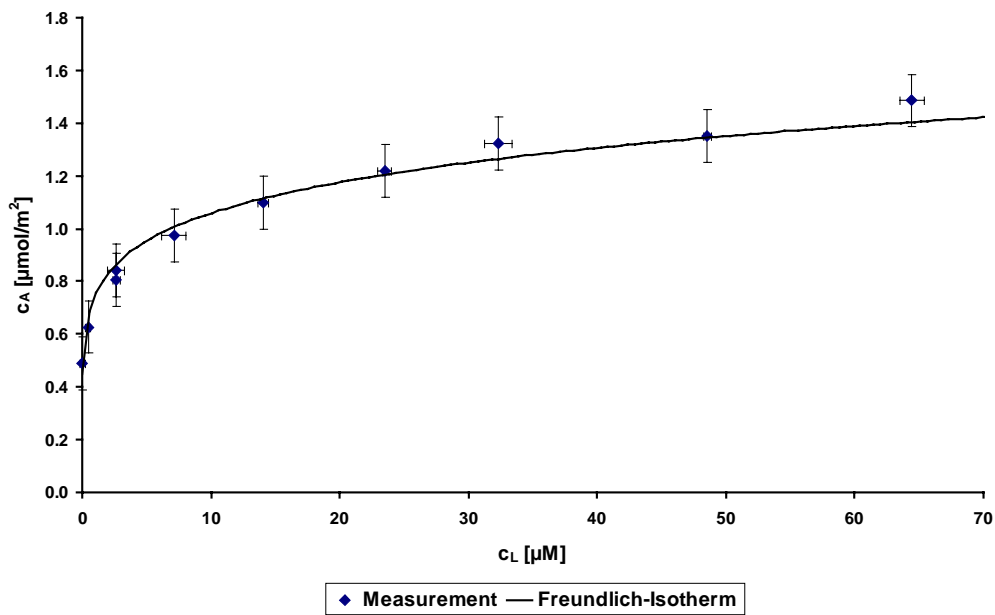


Fig. 3.11: Sorption isotherm for Molybdate on Goethite Surface

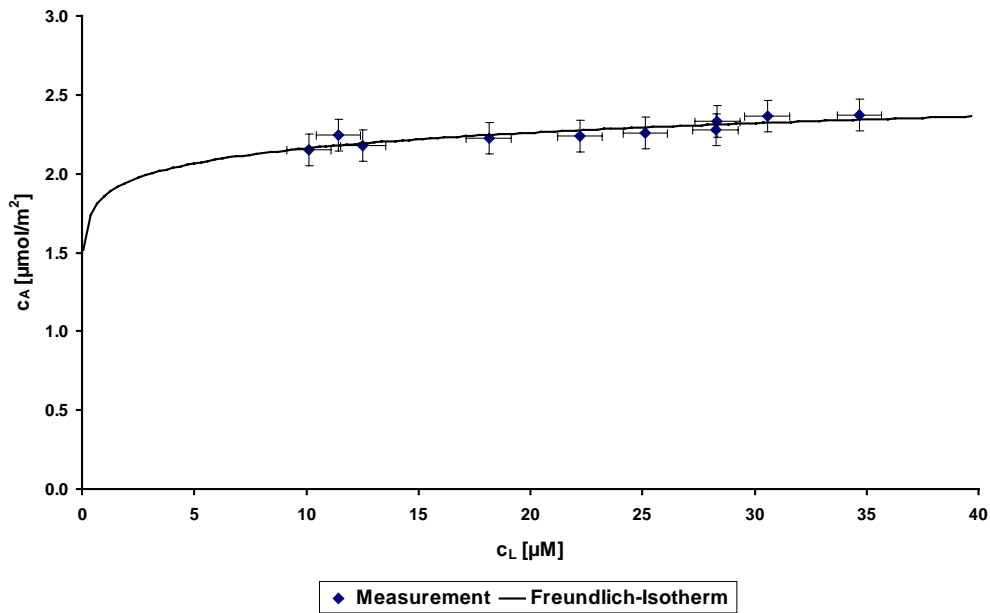


Fig. 3.12: Sorption isotherm for Phosphate on Goethite Surface

The same linear free energy relationship as for fluoride was used for the molybdate mass action law constants. Here the isotherm calculated with the equilibrium constants from DZOMBAK & MOREL, 1990 underestimates the adsorbed concentration over the analysed range of liquid concentrations in the batch experiments. The difference between modelled and measured isotherm is greater for molybdate than for fluoride. After the adjustment of the thermodynamic constants with FITEQL the measured adsorption values are reasonably represented by the modelled isotherm.

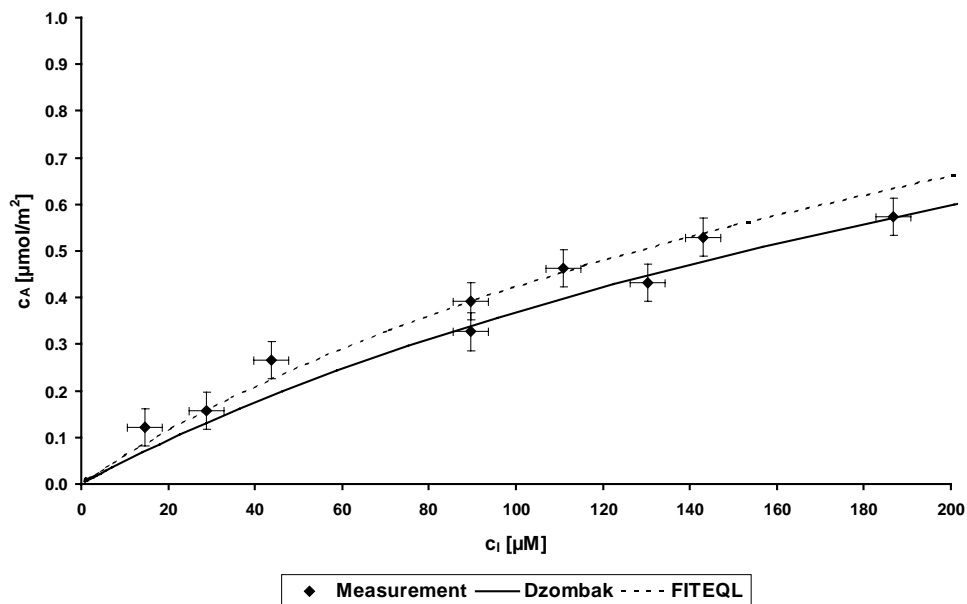


Fig. 3.13: Sorption isotherm for Fluoride on Goethite Surface calculated with a Surface Complexation Model

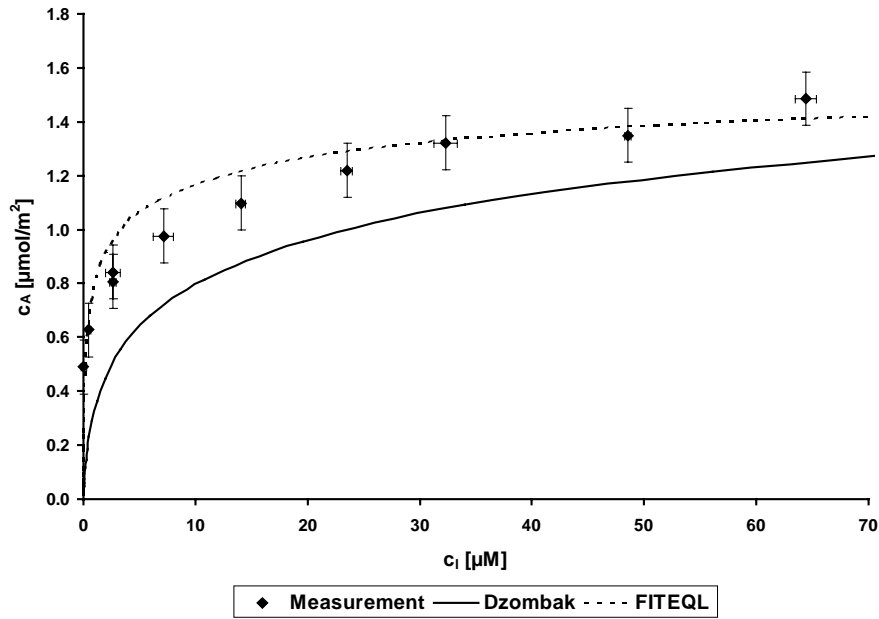


Fig. 3.14: Sorption isotherm for Molybdate on Goethite Surface calculated with a Surface Complexation Model

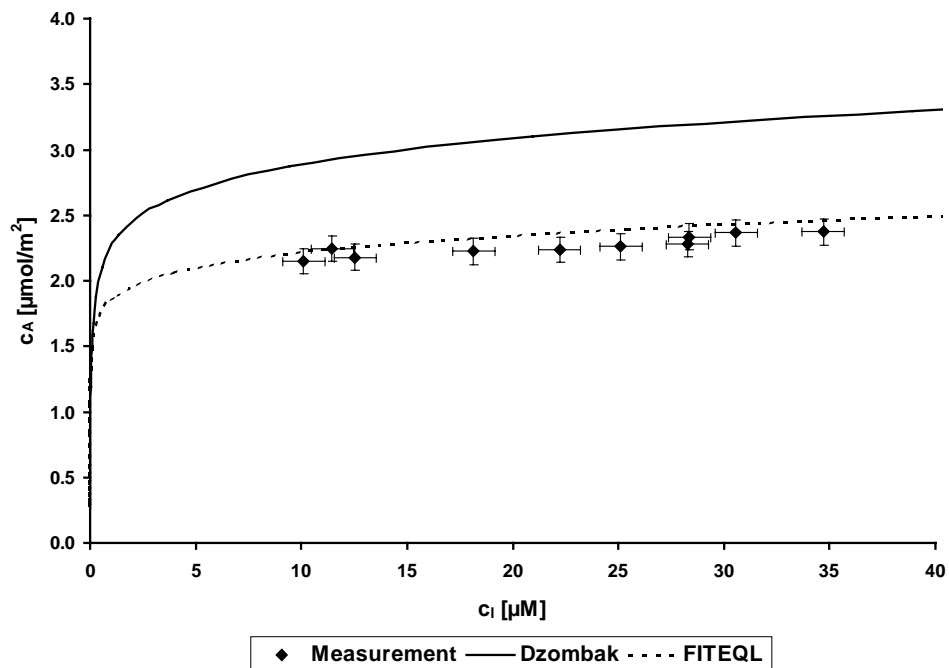


Fig. 3.15: Sorption isotherm for Phosphate on Goethite Surface calculated with a Surface Complexation Model

For phosphate three inner sphere complexes were used by DZOMBAK & MOREL, 1990 to describe the adsorption data. The published equilibrium constants overestimate the measured adsorption data. For the purpose of fitting the constant K_{P_2} was kept constant, as DZOMBAK & MOREL, 1990 report this value

to have the smallest uncertainty and FITEQL only converged when two constants were fitted simultaneously. While the constant $\log K_{P1}=30.64$ had to be chosen smaller $\log K_{P3}=19.10$ was chosen larger than in the original data set ($\log K_{P1}=31.29$; $\log K_{P3}=17.72$) to get an optimized representation of the measured adsorption data.

Table 3.7: Equilibrium Constants used in the Surface Complexation Model to calculate the adsorption isotherms with a Diffuse Double Layer. The data were taken from DZOMBAK & MOREL, 1990 or were adjusted with FITEQL (HERBELIN & WESTALL, 1994).

| Equilibrium Constant | DZOMBAK | FITEQL |
|----------------------|---------|--------|
| $\log K_1^{int}$ | 7.29 | 7.29 |
| $\log K_2^{int}$ | 8.93 | 8.93 |
| $\log K_{F1}^{int}$ | 8.7 | 8.55 |
| $\log K_{F2}^{int}$ | 1.6 | 1.72 |
| $\log K_{M1}^{int}$ | 9.5 | 9.13 |
| $\log K_{M2}^{int}$ | 2.4 | 3.68 |
| $\log K_{P1}^{int}$ | 31.29 | 30.64 |
| $\log K_{P2}^{int}$ | 25.39 | 25.39 |
| $\log K_{P3}^{int}$ | 17.72 | 19.10 |

3.3.4.2 Breakthrough Curves

Only small differences between the BTCs of the four tracers could be observed in the pure quartz sand column (Fig. 3.16). The porosity of that column was found to be $n_e=46.8\%$ from the bromide BTC using Eqn. 3.26.

A characteristic sequence of tracer arrival times could be observed in the columns filled with the goethite coated quartz sand (Fig. 3.17, Fig. 3.18). While bromide acted as a conservative tracer in all cases, phosphate, molybdate and fluoride were clearly retarded. Phosphate always showed the longest travel time, because from all used tracers it has the highest sorption capacity on the goethite surface (Fig. 3.12). In the column with the goethite coated quartz sand (Fig. 3.18) molybdate is more strongly retarded than fluoride. This is in agreement with measured isotherms, which predict a stronger sorption of molybdate on the goethite surface. On the other hand in the column filled with the sand mixture (Fig. 3.17) the breakthrough of molybdate is observed to be faster than that of fluoride. In fact in this column the difference between the retention times of molybdate and fluoride is so small that if the error of the retardation determination is taken into account their arrival times cannot be distinguished statistically.

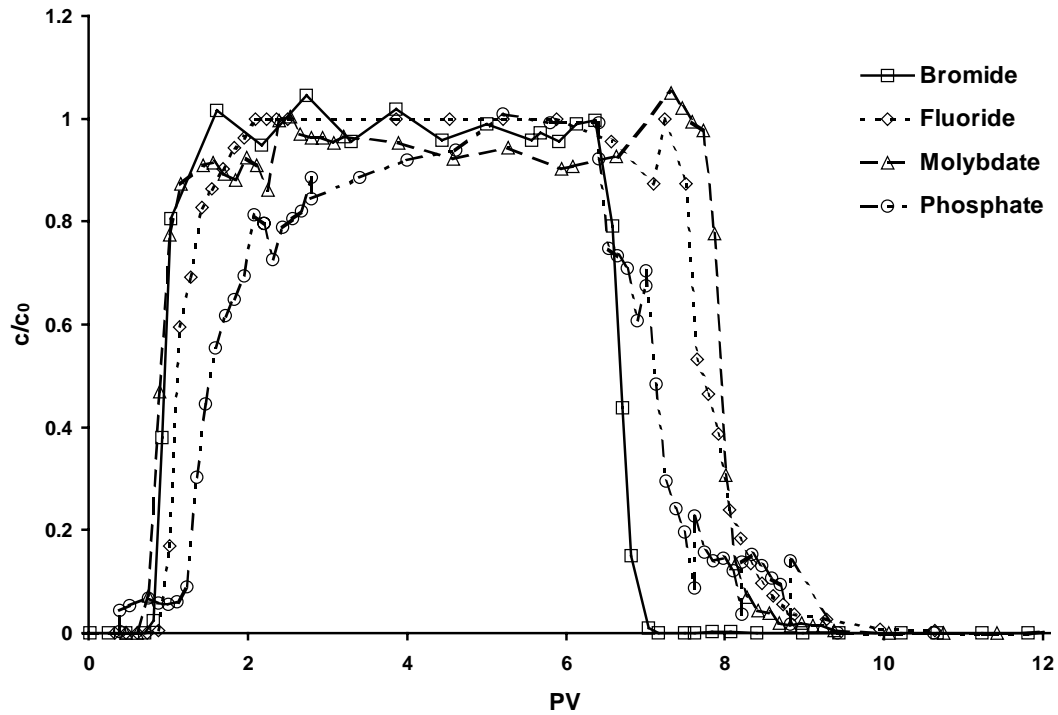


Fig. 3.16: BTC for the conservative tracer Br^- and the reactive tracers F^- , MoO_4^{2-} and PO_4^{3-} in the column filled with quartz sand

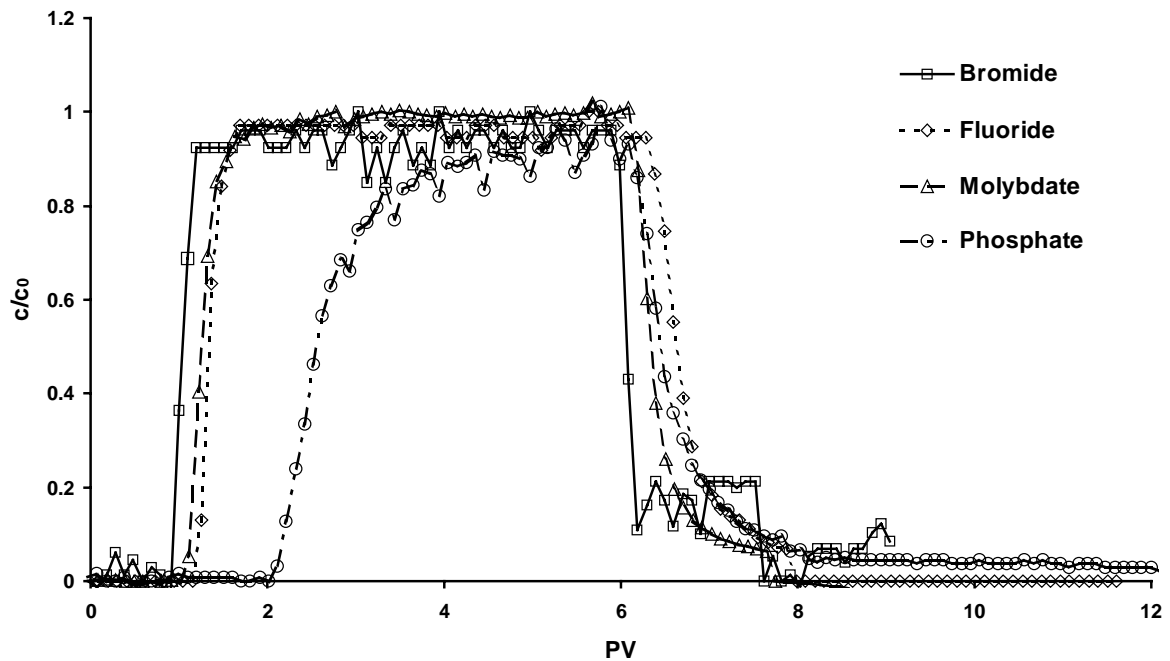


Fig. 3.17: BTC for the conservative tracer Br^- and the reactive tracers F^- , MoO_4^{2-} and PO_4^{3-} in the column filled with the 1:1 mixture of goethite coated quartz sand with quartz sand

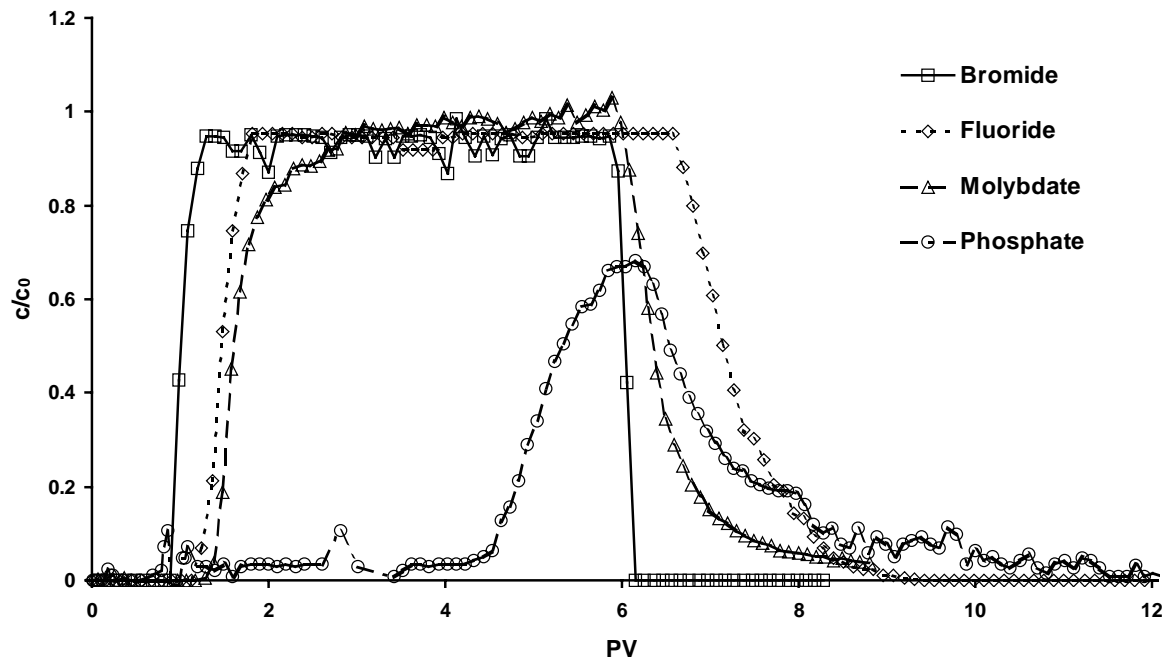


Fig. 3.18: BTC for the conservative tracer Br^- and the reactive tracers F^- , MoO_4^{2-} and PO_4^{3-} in the column filled with goethite coated quartz sand

According to the string rule (SCHWEICH & SARDIN, 1981) the BTC of a substance which adsorbes with a convex isotherm should show a steep adsorption and a diffuse desorption front, as could be seen for the fluoride BTCs. Therefore for fluoride the assumption of local thermodynamic equilibrium is fulfilled. The phosphate and molybdate BTCs show a diffuse adsorption as well as a diffuse desorption flank, which could be explained by a kinetically limited adsorption process. However the retardation R determined with momentum analysis is independent of kinetic effects VALOCCHI, 1985.

Table 3.8: Retardation Coefficients for the tracer BTCs in the column filled with a mixture of goethite coated quartz sand and quartz sand. The porosity was determined from the bromide BTC ($n_e=44.1\%$)

| Tracer | c_{in} [μmol] | T^* [-] | R [-] |
|-----------|------------------------------|-----------|---------|
| Fluoride | 52.7 | 5.335 | 1.41 |
| Molybdate | 52.0 | 5.18 | 1.32 |
| Phosphate | 53.6 | 5.093 | 2.75 |

Table 3.9: Retardation Coefficients for the Tracer BTCs in the column filled with goethite coated quartz sand. The porosity was determined from the bromide BTC ($n_e=44.8\%$)

| Tracer | c_{in} [μmol] | T^* [-] | R [-] |
|-----------|------------------------------|-----------|-------|
| Fluoride | 52.7 | 5.674 | 1.59 |
| Molybdate | 50.0 | 5.014 | 1.68 |
| Phosphate | 50.0 | 5.061 | 4.52 |

The BTCs in the columns filled with the natural sands were evaluated in the same way (Table 3.10). For both sands (Fig. 3.19, Fig. 3.20) phosphate shows a significant retardation, which despite the higher reactive surface area of the natural sand is smaller than the retention factor observed in the column filled with goethite coated quartz sand. The reason for that is found in the convex shape of the phosphate sorption isotherm, which leads to a smaller distribution coefficient for higher liquid concentrations.

The porosity $n_e=56.3\%$ determined from the $50\ \mu\text{M Br}^-$ BTC for the column filled with Aukrug sand is higher than expected for this type of sand material. It is a signal for the non conservative behaviour of bromide on this material.

Table 3.10: Retardation Coefficients for the Tracer BTCs in the column filled with the natural sands. Porosity n_e was determined from the $50\ \mu\text{M Br}^-$ BTC; c_{in} is the input concentration of the reactive tracer phosphate.

| Column | n_e [-] | c_{in} [μmol] | T^* [-] | R [-] |
|--------------|-----------|------------------------------|-----------|-------|
| Depenau sand | 41.7 | 1000 | 30.29 | 3.77 |
| Aukrug sand | 56.3 | 1000 | 19.52 | 3.18 |

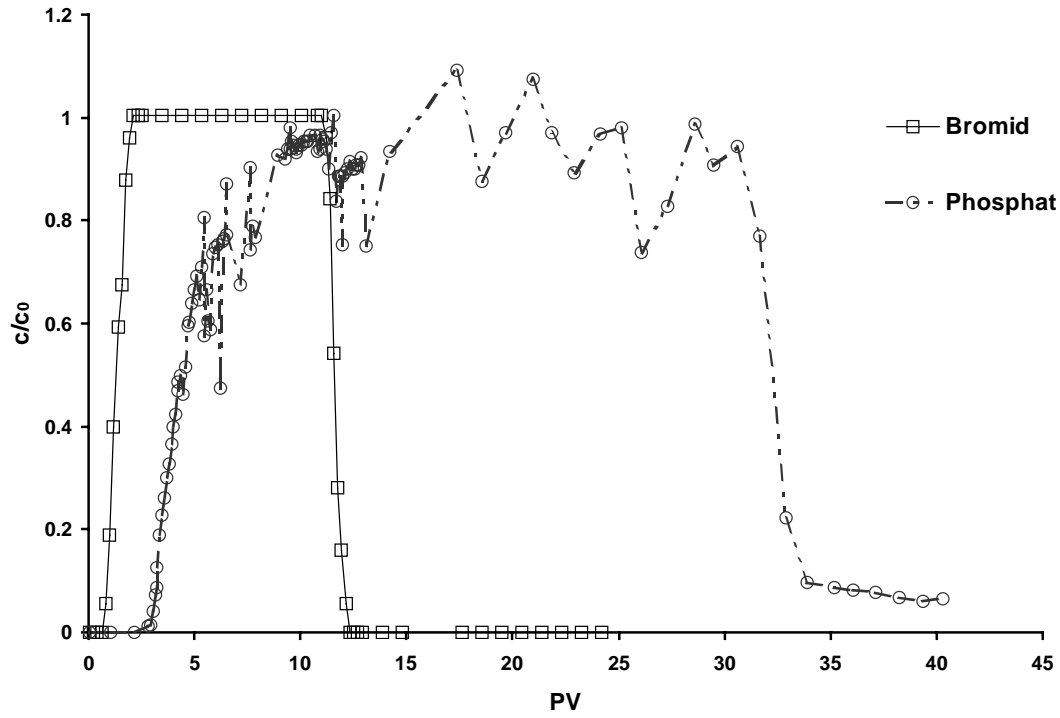


Fig. 3.19: BTC for the conservative tracer Br^- and the reactive tracer PO_4^{3-} in the column filled with Depenau-Sand

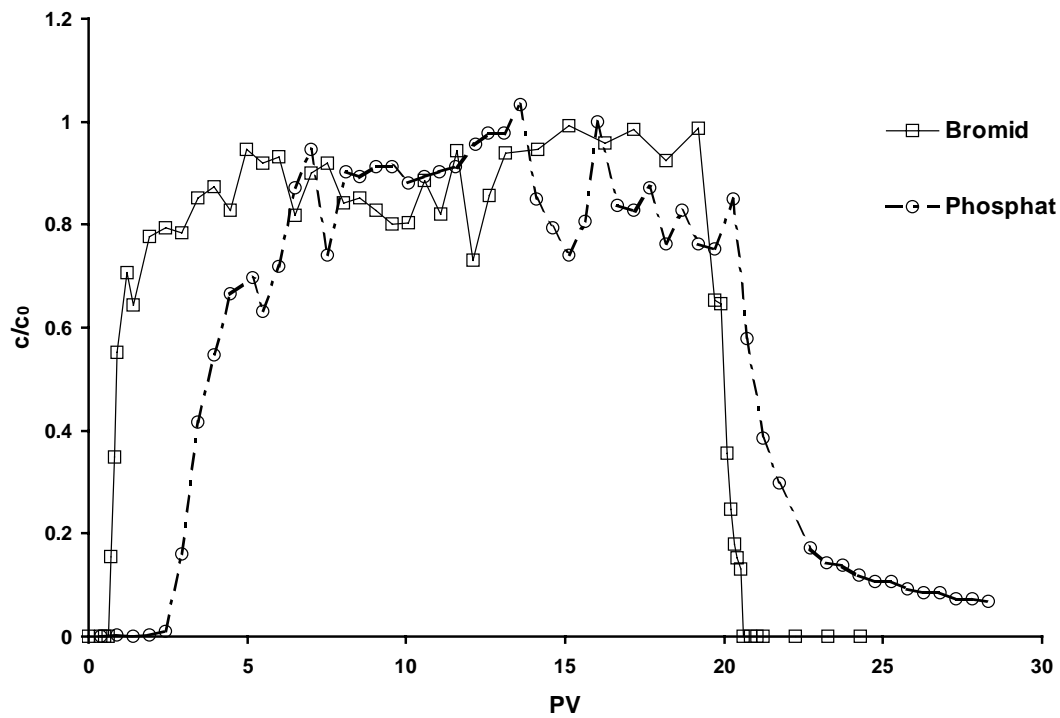


Fig. 3.20: BTC for the conservative tracer Br^- and the reactive tracer PO_4^{3-} in the column filled with Aukrug-Sand

3.3.4.3 Determination of reactive iron oxide surface area

The retardation coefficients R , the input concentrations c_{in} and the adsorption capacities obtained from the isotherm measurements and models for the columns with goethite coated sand (Table 3.8, Table 3.9) and the natural sands (Table 3.10) were used to calculate the reactive iron oxide surface area (Eqn. 3.30). For estimating the uncertainty in the area determination the law of propagation of errors was used with the values listed in Table 3.11.

Table 3.11: Estimated uncertainties to calculate the error of the reactive area determination.

| | |
|---|------|
| Δc_{in} [μM] | 1 |
| ΔR [-] | 0.1 |
| $\Delta \rho$ [g/cm^3] | 0 |
| Δc_a [$\mu\text{mol}/\text{m}^2$] | 0.1 |
| Δn [-] | 1.0% |

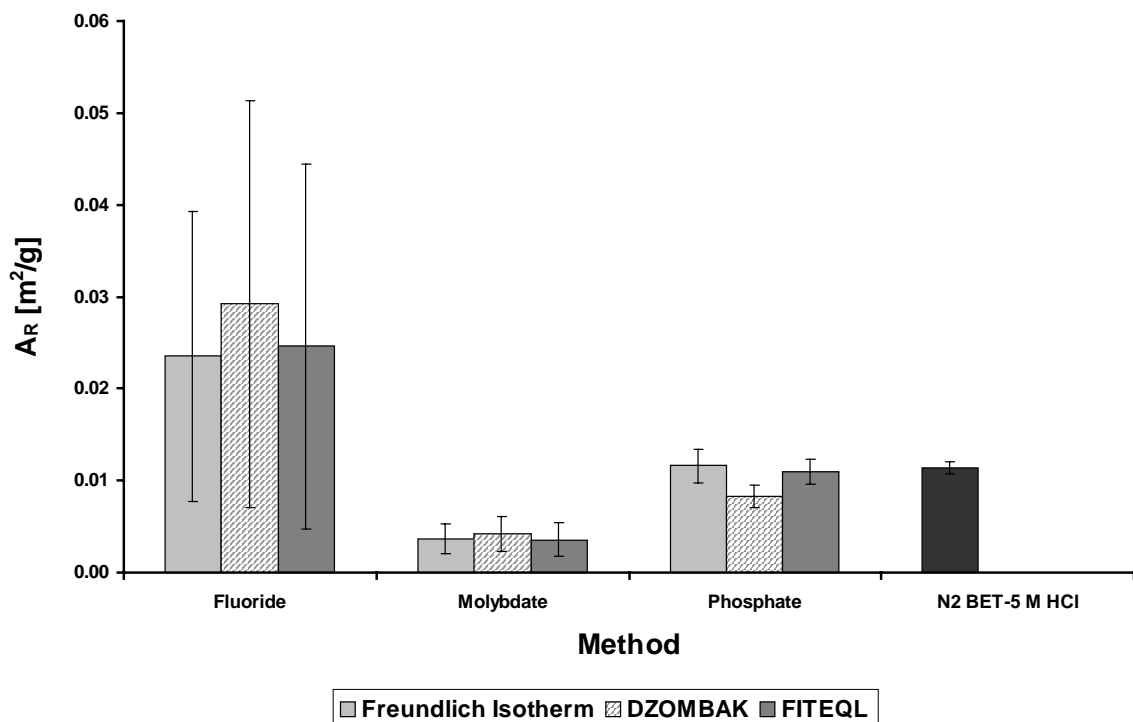


Fig. 3.21: Reactive iron oxide surface area determined with reactive tracer tests and classical methods in the column filled with the 1:1 mixture of goethite coated quartz sand with quartz sand

Comparison of the reactive surface areas determined with the different techniques (Fig. 3.21, Fig. 3.22; Table 3.12, Table 3.13) in the synthetic laboratory reference system shows that they all are of the same magnitude. For the column filled with goethite coated quartz sand and the column filled with the 1:1 sand mixture the areas determined with fluoride and phosphate as reactive tracers agree with

the value measured with N₂-BET and 5 M HCl extraction while the area measured with molybdate is always too small. The ratio between the surface areas in the column filled with goethite coated sand and the column filled with the 1:1 mixture of quartz and goethite coated sand is correctly reproduced (2:1).

Table 3.12: Reactive iron oxide surface area for the column filled with the 1:1 (wt) mixture of quartz sand and goethite coated quartz sand. Classical techniques (N₂-BET / 5 M HCl) predict $A_R=(1.14 \pm 0.07) \cdot 10^{-2} \text{ m}^2/\text{g}$.

| Tracer | Freundlich $A_R \text{ [m}^2/\text{g]}$ | DZOMBAK $A_R \text{ [m}^2/\text{g]}$ | FITEQL $A_R \text{ [m}^2/\text{g]}$ |
|-----------|--|---|--|
| Fluoride | $(2.35 \pm 1.58) \cdot 10^{-2}$ | $(2.92 \pm 2.21) \cdot 10^{-2}$ | $(2.46 \pm 1.99) \cdot 10^{-2}$ |
| Molybdate | $(0.36 \pm 0.16) \cdot 10^{-2}$ | $(0.42 \pm 0.19) \cdot 10^{-2}$ | $(0.36 \pm 0.18) \cdot 10^{-2}$ |
| Phosphate | $(1.16 \pm 0.18) \cdot 10^{-2}$ | $(8.24 \pm 1.20) \cdot 10^{-2}$ | $(1.10 \pm 0.14) \cdot 10^{-2}$ |

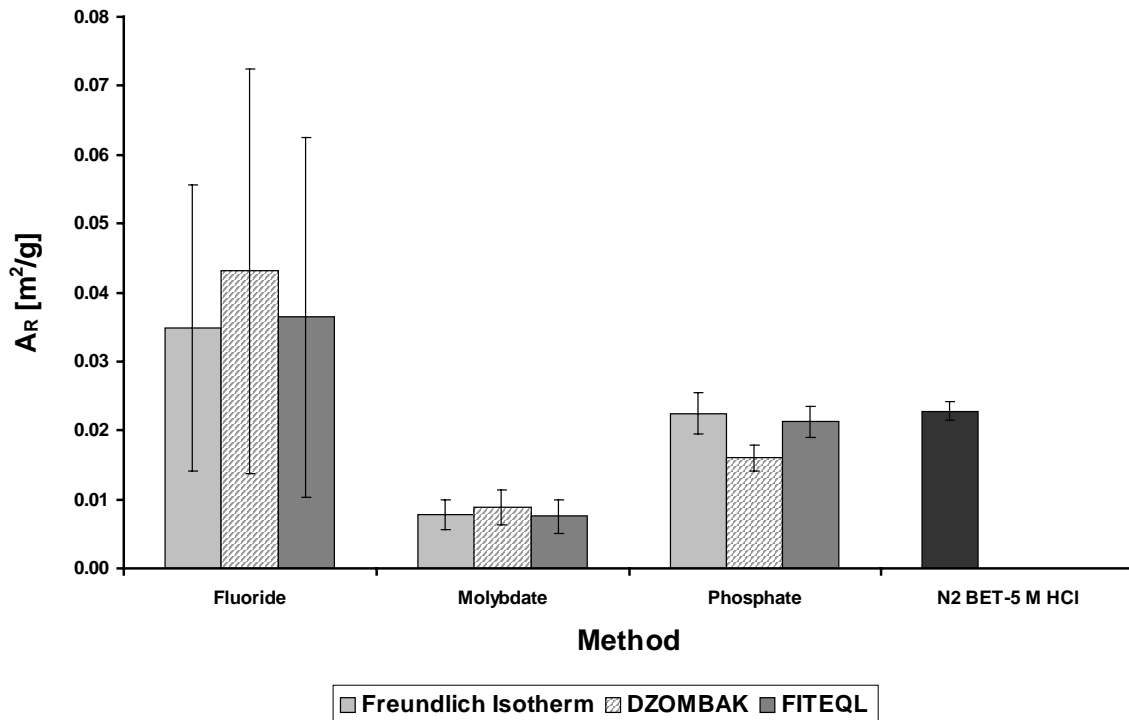


Fig. 3.22: Reactive iron oxide surface area determined with reactive tracer tests and classical methods for the column filled with goethite coated quartz sand

Table 3.13: Reactive iron oxide surface area for the column filled with the goethite coated quartz sand. Classical techniques (N₂-BET / 5 M HCl) predict $A_R=(2.28 \pm 0.14) \cdot 10^{-2} \text{ m}^2/\text{g}$.

| Tracer | Freundlich $A_R \text{ [m}^2/\text{g]}$ | DZOMBAK $A_R \text{ [m}^2/\text{g]}$ | FITEQL $A_R \text{ [m}^2/\text{g]}$ |
|-----------|--|---|--|
| Fluoride | $(3.49 \pm 2.07) \cdot 10^{-2}$ | $(4.31 \pm 2.94) \cdot 10^{-2}$ | $(3.64 \pm 2.61) \cdot 10^{-2}$ |
| Molybdate | $(0.77 \pm 0.22) \cdot 10^{-2}$ | $(0.88 \pm 0.26) \cdot 10^{-2}$ | $(0.76 \pm 0.24) \cdot 10^{-2}$ |
| Phosphate | $(2.25 \pm 0.29) \cdot 10^{-2}$ | $(1.60 \pm 0.19) \cdot 10^{-2}$ | $(2.13 \pm 0.23) \cdot 10^{-2}$ |

The use of different isotherm models has only a small effect on the determined surface area. The difference between the Freundlich model and the surface complexation model with the equilibrium constants from FITEQL is small as both models were adjusted to sorption isotherms measured in batch experiments. Larger discrepancies occur especially for phosphate as tracer when the equilibrium constants from the literature are used.

Phosphate shows the best agreement with the area determined by classical techniques. As the error of the area determination is also very small phosphate seems to be a promising substance for the purpose of reactive iron oxide surface area determination.

Use of fluoride as reactive tracer for the area calculation always produces a value higher than with the classical techniques (N₂-BET / 5 M HCl). In addition the small sorption capacity c_a and the small retardation R result in a large error for the determined area.

On the other hand the evaluation of the molybdate BTCs always results in a smaller surface area than expected. The difference must be caused by a very slow adsorption process on some of the sorption sites on the goethite surface which are only occupied in the batch experiments and not in the column experiments. Therefore molybdate appears to be of little value as a reactive tracer for reactive surface area determinations.

Therefore, only phosphate was used as reactive tracer for the reactive surface area determination of the natural sands. The calculation of the surface area was made with the sorption capacity taken from the three isotherm models which were also applied in the laboratory reference system. As the sorption capacity is the most critical parameter for the area determination the maximum sorption capacity obtained from a fit of the batch data set with a Langmuir isotherm was also used for the area determination. The Langmuir adsorption capacity $S_{max}=2.4 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ found in this study is in good agreement with results from TORRENT et al., 1990 who report a sorption capacity of $c_a=(2.51 \pm 0.17) \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ for the sorption of phosphate on goethite.

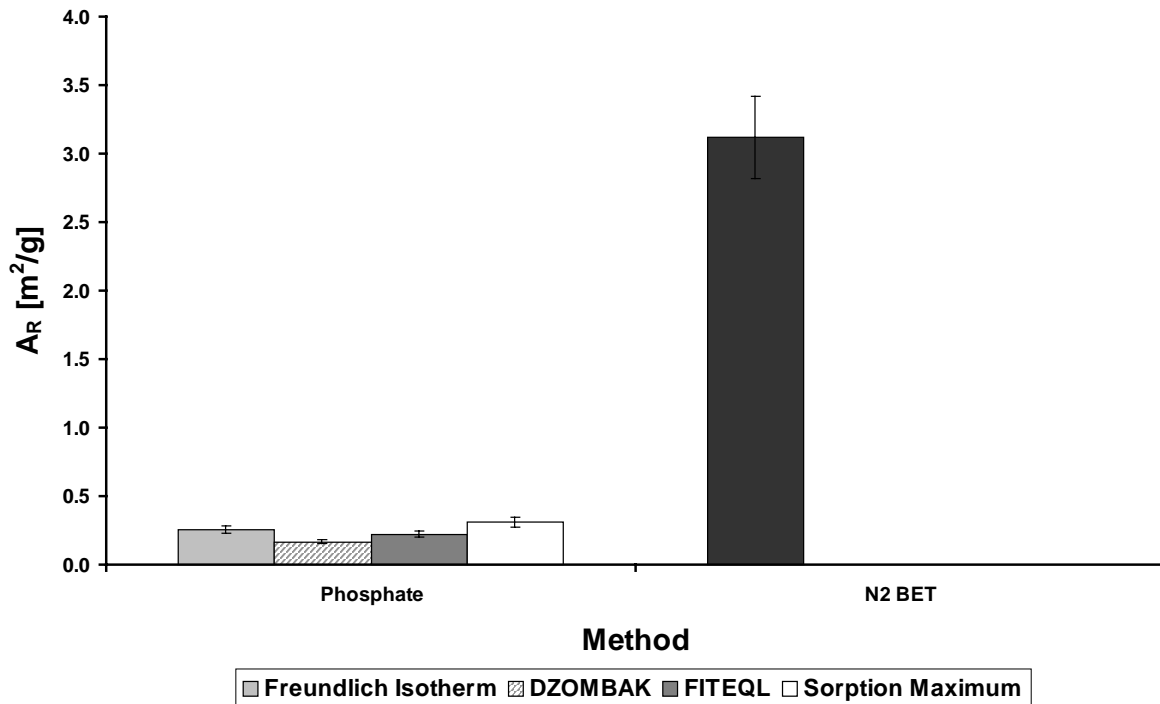


Fig. 3.23 Reactive iron oxide surface area determined with reactive tracer tests compared with specific surface area determined with N₂-BET for the column filled with Depenau sand

The results of the reactive surface area determination were compared with the specific surface areas of the sands obtained with N₂-BET (Fig. 3.23, Fig. 3.24; Table 3.14). For the Depenau sand the reactive iron oxide surface area determined using PO₄³⁻ is approximately a tenth of the total specific surface area. The surface area of that sand after washing in 5 M HCl $A_S = (2.2 \pm 0.2) \text{ m}^2/\text{g}$ proves that not the total surface of sand consists of iron oxides. Other minerals which are inert toward sorption of phosphate must form the rest of the surface area. The area determination after separating the fine-granular material with elutriation ($A_S = (1.3 \pm 0.3) \text{ m}^2/\text{g}$) indicates that clay minerals in that fraction make up the rest of the surface area. In contrast the reactive iron oxide surface area of the Aukrug sand matches closely the total specific surface area. The surface area of this sand mainly consists of iron oxides.

Table 3.14: Reactive iron oxide surface area for the columns filled with the natural sands evaluated with different isotherm models for the determination of the sorption capacity. The specific surface area of the Depenau sand $A_S = 3.12 \pm 0.31 \text{ m}^2/\text{g}$ and the Aukrug sand $A_S = 0.63 \pm 0.29 \text{ m}^2/\text{g}$ are the benchmarks.

| Column | Freundlich $A_R \text{ [m}^2/\text{g]}$ | DZOMBAK $A_R \text{ [m}^2/\text{g]}$ | FITEQL $A_R \text{ [m}^2/\text{g]}$ | Sorption Max. $A_R \text{ [m}^2/\text{g]}$ |
|--------------|--|---|--|---|
| Depenau sand | 0.26 ± 0.03 | 0.17 ± 0.02 | 0.22 ± 0.02 | 0.31 ± 0.04 |
| Aukrug sand | 0.36 ± 0.04 | 0.24 ± 0.03 | 0.31 ± 0.04 | 0.44 ± 0.06 |

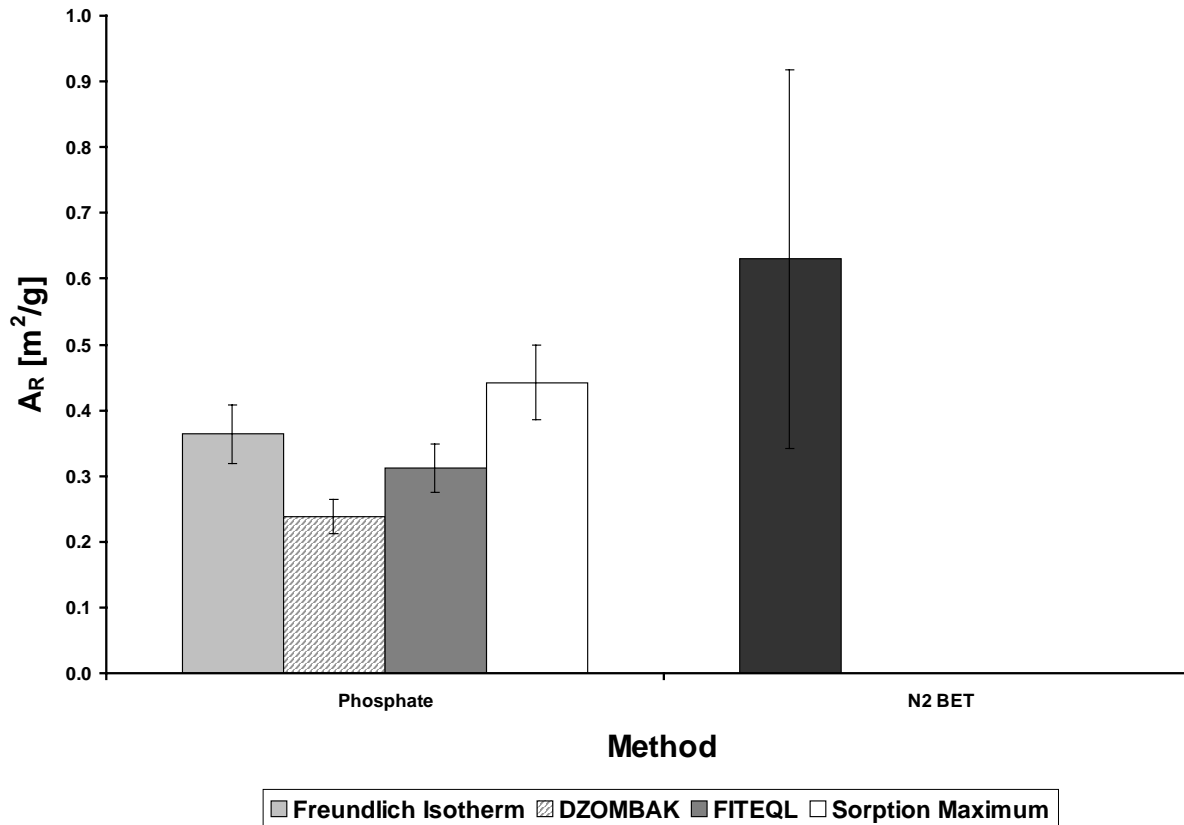


Fig. 3.24: Reactive iron oxide surface area determined with reactive tracer tests compared with specific surface area determined with N₂-BET for the column filled with Aukrug sand

3.3.5 Discussion

Iron oxides can act as geochemical barrier against the spread of contaminants in aquifers. Knowledge about the iron oxide content and distribution in the subsurface is necessary to predict future trends on contaminated sites. The use of wet chemical extractions enables the determination of iron oxide contents in soil samples but neglects the effect of hydraulic heterogeneities. Iron oxides in regions with high contamination loads are more important than those in areas with low loads. In addition it is not the total content of iron oxides but the reactive surface area which could interact with the solution which controls the geochemical reactivity of iron oxides. A reactive tracer that follows the flow patterns of the groundwater explores the aquifer in a way similar to the contamination transport and therefore will result in reactive surface areas of iron oxides which are more suitable to judging the efficiency of iron oxides as geochemical barrier.

In laboratory experiments with a synthetic system consisting of goethite coated quartz sand the reactive surface area measured with classical techniques (N₂-BET / 5 M HCl) was compared to values determined with reactive tracer tests. Good agreement was found between the values obtained from the different methods proving that the reactive iron oxide surface area could in principle be determined through the inverse interpretation of reactive tracer BTCs.

The comparison between the different methods was only possible through the coating of the quartz sand with goethite which enabled a separate determination of the specific surface area of the iron oxide. For natural samples such a comparison is unfortunately not possible.

According to our results, of the anions used as reactive tracers phosphate appears to be most promising. The area determination from the phosphate BTC has the smallest error due to the small relative error of the retardation and the adsorption capacity. Also the adsorption capacity of phosphate is nearly constant over a broad range of liquid concentrations which allows the use of a constant maximum sorption capacity instead of evaluating sorption isotherms which is necessary for the other tracer substances.

Sorption studies for fluoride adsorption on goethite surfaces were also performed by SCHEIDEGGER, 1993 with goethite coated sand in column experiments. The evaluation of this data with Eqn. 3.30 and a sorption isotherm for fluoride adjusted to the geochemical conditions of these experiments proved the applicability of the technique. As was expected the resulting reactive iron oxide surface areas (Fig. 3.25; Table 3.15) were not dependent on the used tracer concentrations or on the flank of the BTC which was used to determine the retention factor R . A comparison with the value found with the classical techniques shows that the reactive surface area determined with fluoride as reactive tracer is too small by a factor of three in this case. The discrepancy could be caused by a wrong specific surface area determination of the goethite, a higher pH in the experiments than reported by the author or a different number of sorption sites for that specific goethite.

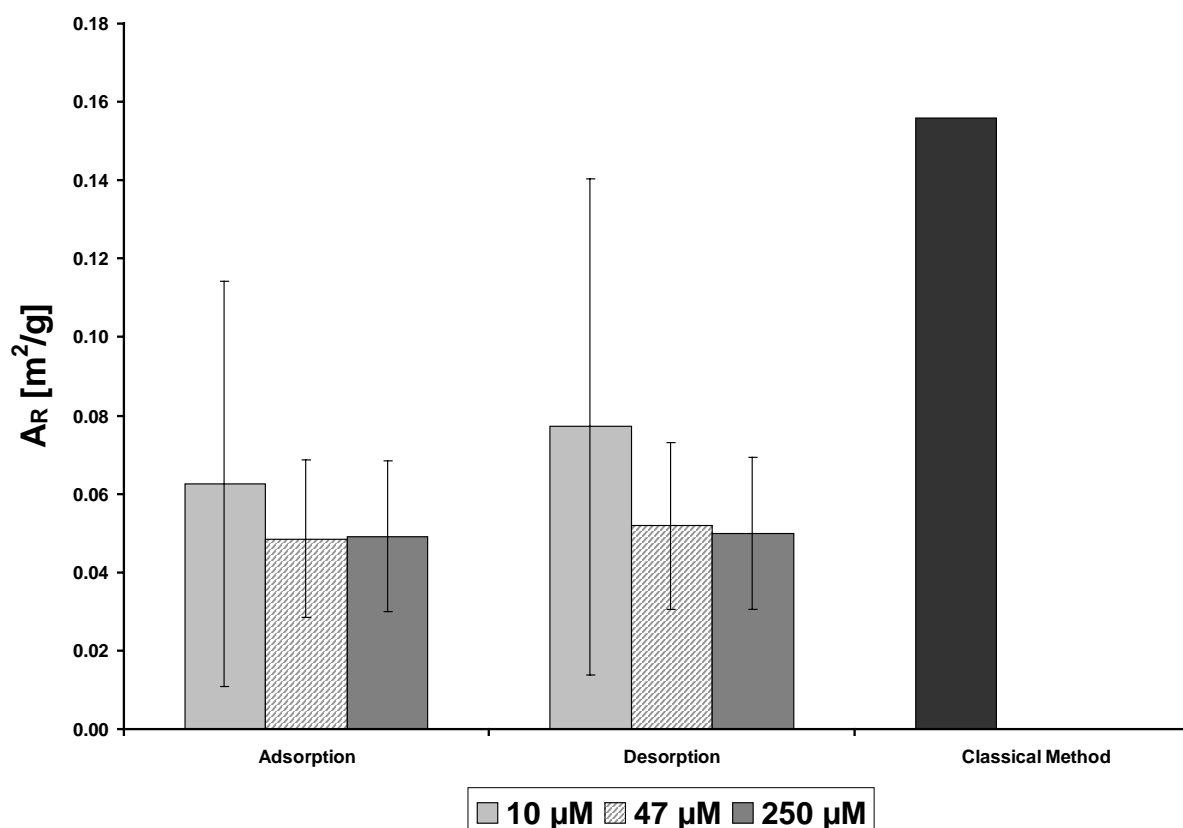


Fig. 3.25: Reactive iron oxide surface area determined with fluoride as reactive tracer with different input concentrations (data taken from SCHEIDEGGER, 1993)

Table 3.15: Results of sorption experiments for fluoride on goethite coated quartz sand from SCHEIDEGGER, 1993 were evaluated to calculate the reactive iron oxide surface area of the material used. Properties of the materials used: sand density $\rho = 2.33 \text{ g/cm}^3$, degree of coating $\text{Fe}\% = 4.1 \text{ mg/g}$, specific surface area of goethite $A_S = 24 \text{ m}^2/\text{g}$, resulting reactive surface area from classical techniques $A_R = 0.16 \text{ m}^2/\text{g}$. The retardation of fluoride was evaluated by the author separately for the adsorption (R_{ad}) and desorption (R_{des}) flank of the BTC.

| $c_{in} [\mu\text{M}]$ | $c_a [\mu\text{mol/m}^2]$ | R_{ad} | R_{des} | $A_{R,ad}$ | $A_{R,des}$ |
|------------------------|---------------------------|----------|-----------|-----------------|-----------------|
| 10 | 0.19 | 4 | 4.7 | 0.06 ± 0.05 | 0.08 ± 0.06 |
| 47 | 0.61 | 2.59 | 2.7 | 0.05 ± 0.02 | 0.05 ± 0.02 |
| 250 | 1.37 | 1.68 | 1.69 | 0.05 ± 0.02 | 0.05 ± 0.02 |

The ions bromide, fluoride and molybdate were already applied in a natural-gradient tracer test in an aquifer on Cape Cod, Massachusetts (STOLLENWERK, 1998). In that test fluoride was rapidly sorbed near the injection wells while the transport of molybdate was monitored over 755 days. The velocity of molybdate changed from 0.3 m/d at the beginning to 0.15 m/d after day 203, therefore two retention factors could be distinguished ($R_1=1.38$; $R_2=2.77$). Neglecting the differences in the groundwater composition on the test site a simplified evaluation of the data results in $A_{R,1}=0.05 \pm 0.02 \text{ m}^2/\text{g}$ and $A_{R,2}=0.21 \pm 0.06 \text{ m}^2/\text{g}$. Especially the second value is very close to the specific surface area $A_S=0.33 \text{ m}^2/\text{g}$ found for the aquifer material in Cape Cod. This shows that the in situ application of reactive tracers for the determination of reactive iron oxide surface areas is in principle possible.

In heterogenous, natural systems reactive tracers enable an integral determination of the reactive iron oxide surface area in the subsurface without the problem of interpreting single point values. Several difficulties have to be taken into account for the in situ application of the method. Uncertainty of the determined surface area results from possible adsorption of the anions on other adsorbates in the soil matrix. Clay, organic matter and other metal oxides (Al-, Mn-Oxides) are possible substances which may affect the area determination. The use of tracer mixtures which allow the consideration of different adsorbates is a possible solution for this problem.

Subsurface heterogeneities may also cause problems for the interpretation of tracer BTCs. The application of momentum analysis for the interpretation of BTCs in hydraulically heterogenous and geochemically homogenous porous media has been extensively discussed in the literature (SHAPIRO & CVETKOVIC, 1988; DAGAN et al., 1992; CUNNINGHAM & ROBERTS, 1998; RUBIN et al., 1997). Some studies also deal with hydraulically homogenous and geochemically heterogenous porous media ESPINOZA & VALOCCHI, 1997 but the transferability of the momentum analysis for the interpretation of BTCs in hydraulic and geochemical heterogenous aquifers still has to be shown.

Acknowledgements

This paper represents publication no. 135 of the Deutsche Forschungsgemeinschaft priority program 546 "Geochemical processes with long-term effects in anthropogenically-affected seepage- and groundwater". Financial support was provided by grants of Da 222/2-3.

3.4 Säulenversuche in ungepufferten Medien

Bei den ersten Versuchen wurde ohne pH-Puffer oder Ionenstärke-Hintergrund mit demineralisiertem Wasser als Eluent gearbeitet. Die Aufzeichnung der Tracerdurchbruchkurven erfolgte über die Leitfähigkeit des Säuleneluats. Dadurch war es möglich, Kurven mit sehr hoher Datendichte aufzuzeichnen.

Zunächst wurde in der Säule gefüllt mit reinem Quarzsand das Verhalten der Tracer untersucht. Auf diese Weise sollte sichergestellt werden, dass keine Sorption auf der Quarzoberfläche stattfindet. In Abbildung 3.26 sind die Durchbruchkurven der Tracer bei einer Zugabekonzentration von $c_{in}=3000 \mu\text{M}$ dargestellt. Die Porosität der Säule wurde aus der Bromiddurchbruchskurve zu $n_e=42,3\%$ ermittelt. Die Momentenanalyse ergibt, wie in Tabelle 3.16 zusammengefasst, dass sich bei dieser Zugabekonzentration alle Tracer praktisch identisch verhalten.

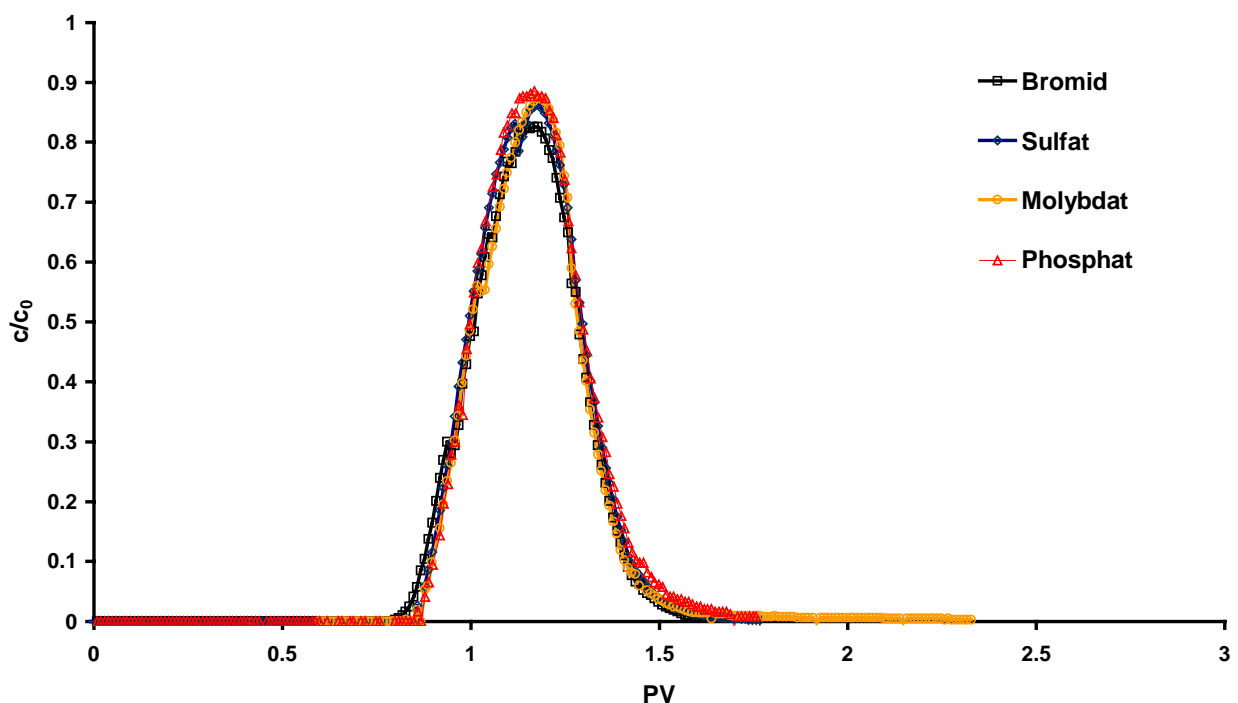


Abbildung 3.26: Tracerdurchbruchkurven auf der Quarzsandsäule mit $c_{in}=3000 \mu\text{M}$

Tabelle 3.16: Resultate der Momentenanalyse für die Durchbruchkurven in der Quarzsandsäule bei $c_{in}=3000 \mu\text{M}$

| | $c_{in} [\mu\text{M}]$ | $T_{zu} [-]$ | $\mu_1' [-]$ | $R [-]$ |
|----------|------------------------|--------------|--------------|---------|
| Phosphat | 3205 | 0,3 | 1,153 | 1,003 |
| Molybdat | 3220 | 0,3 | 1,175 | 1,03 |
| Sulfat | 3237 | 0,3 | 1,161 | 1,01 |

Wird die Zugabekonzentration der Tracer auf $c_{in}=300 \mu\text{M}$ reduziert, zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen den Durchbruchkurven der einzelnen Tracer. In Abbildung 3.27 erkennt man, dass Sulfat, Molybdat und Phosphat gegenüber Bromid retardiert werden. Zudem ist die Porosität, die sich aus der Bromidkurve ergibt, mit $n_e=40,9\%$ etwas geringer, als für die Durchbruchkurven mit $c_{in}=3000 \mu\text{M}$.

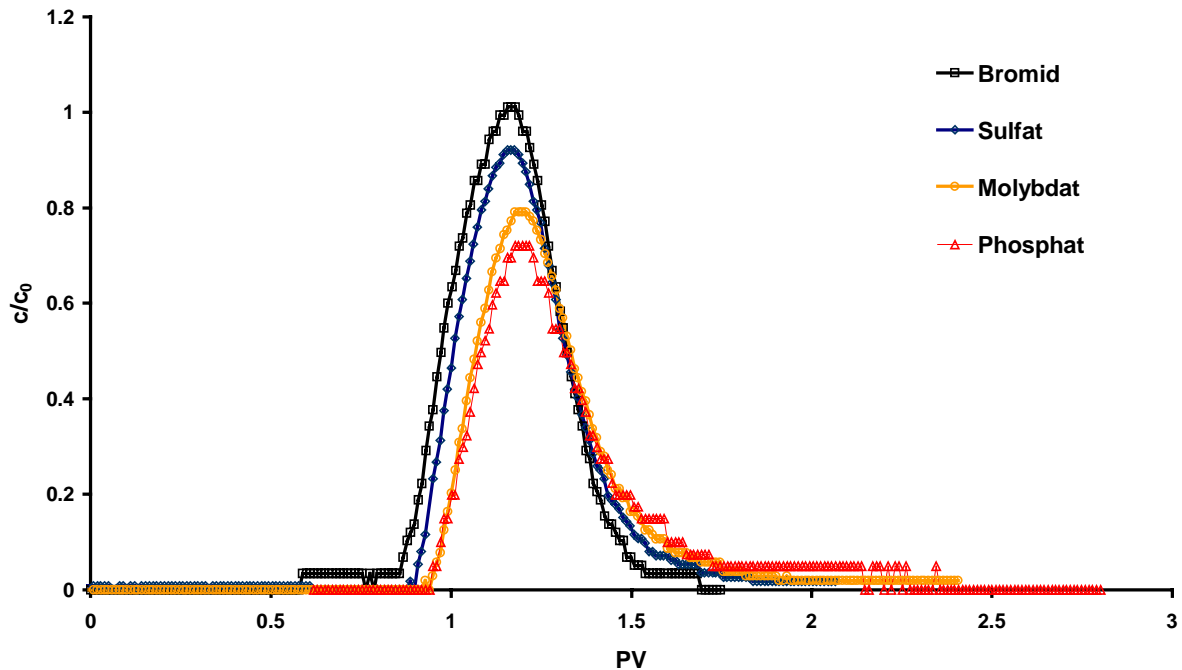


Abbildung 3.27: Tracerdurchbruchskurven auf der Quarzsandsäule mit $c_{in}=300 \mu\text{M}$

Eine mögliche Ursache für die geringere Porosität ist die Änderung der Debye-Länge aufgrund der geringeren Ionenstärke. Bei $c_{in}=300 \mu\text{M}$ sollte die Debye-Länge um ca. Faktor 3 größer sein als bei $c_{in}=3000 \mu\text{M}$. Somit wird der für Bromid durchströmbare Porenraum reduziert. Die Ergebnisse der Berechnung der Retardierung für die anderen Tracer zeigt Tabelle 3.17.

Die Ursache der Retardierung liegt vermutlich in der unspezifischen Sorption der Tracerionen in der elektrostatischen Grenzschicht nahe der Kornoberfläche begründet. Da die Ionenstärke des Eluenten sehr gering ist, hat die Änderung der Ionenstärke durch die Tracerzugabe einen starken Einfluss auf die elektrostatische Grenzschicht. Bei Verwendung von Eluenten mit Hintergrundelektrolyt, sollten sich alle Tracer in der Quarzsandsäule konservativ verhalten.

Tabelle 3.17: Retardierung der Tracer in der Quarzsandsäule, ermittelt mit Momentenanalyse

| | $c_{in} [\mu\text{M}]$ | $T_{zu} [-]$ | $\mu_1' [-]$ | $R [-]$ |
|----------|------------------------|--------------|--------------|---------|
| Phosphat | 320,5 | 0,31 | 1,296 | 1,17 |
| Molybdat | 322,0 | 0,31 | 1,321 | 1,14 |
| Sulfat | 323,7 | 0,31 | 1,198 | 1,04 |

In der Säule, gefüllt mit goethitbeschichtetem Sand, wurden drei Versuchsserien mit demineralisiertem Wasser als Eluent durchgeführt. In der ersten Serie wurde mit $c_{in}=3000 \mu\text{M}$ gearbeitet. Die Durchbruchkurven sind in Abbildung 3.28 dargestellt. Da die Retardierung der Tracer gering war (Tabelle 3.18), wurde in der zweiten Versuchsserie die Zugabekonzentration auf $c_{in}=300 \mu\text{M}$ reduziert. Für nichtlineare, konvexe Isothermen sollte daraus eine Vergrößerung der Retardierung resultieren. Dies wurde auch in den Experimenten festgestellt (Abbildung 3.29 und Abbildung 3.30). Da bei der kurzen Zugabezeit von $t_{in}=10 \text{ min}$ die retardierten Tracer nicht mehr ihre Zugabekonzentration erreichten, wurde in der dritten Versuchsreihe die Zugabezeit auf $t_{in}=50 \text{ min}$ verlängert. Die resultierenden Durchbruchkurven zeigt Abbildung 3.30.

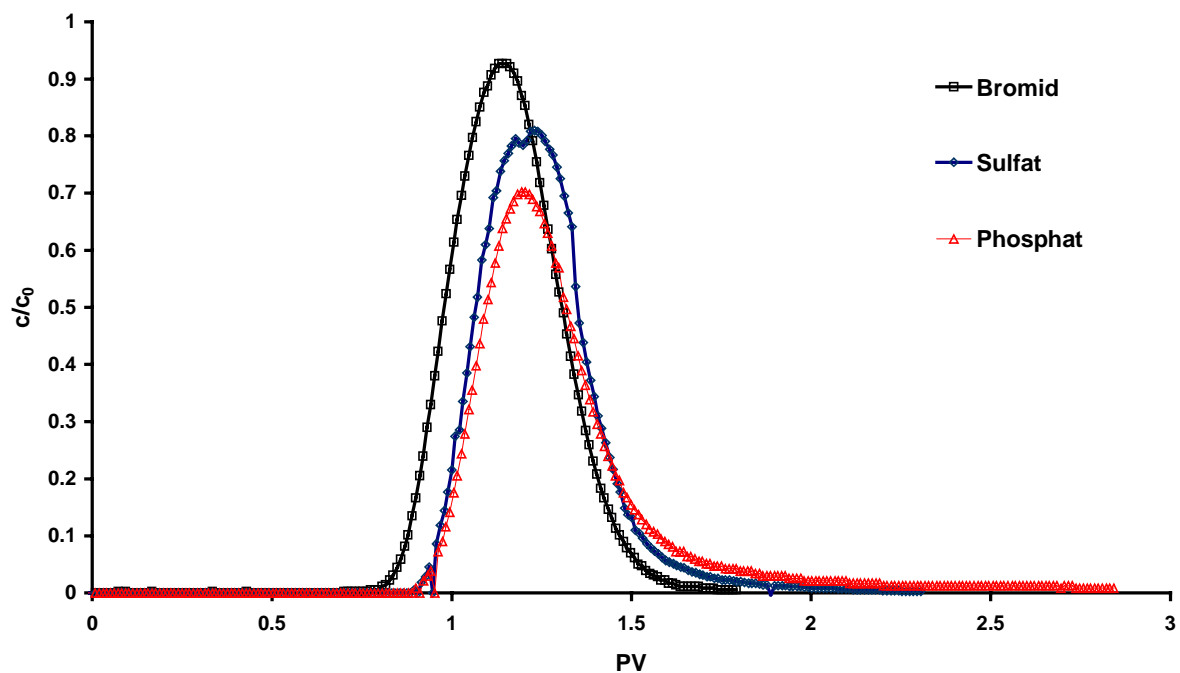


Abbildung 3.28: Durchbruchkurven in der Säule mit goethitbeschichtetem Quarzsand bei $c_{in}=3000 \mu\text{M}$

Tabelle 3.18: Retardierung der Tracer in der Säule mit goethitbeschichtetem Quarzsand für $c_{in}=3000 \mu\text{M}$

| | $c_{in} [\mu\text{M}]$ | $T_{zu} [-]$ | $\mu_1' [-]$ | $R [-]$ |
|----------|------------------------|--------------|--------------|---------|
| Phosphat | 3205 | 0,315 | 1,345 | 1,19 |
| Sulfat | 3237 | 0,313 | 1,25 | 1,09 |

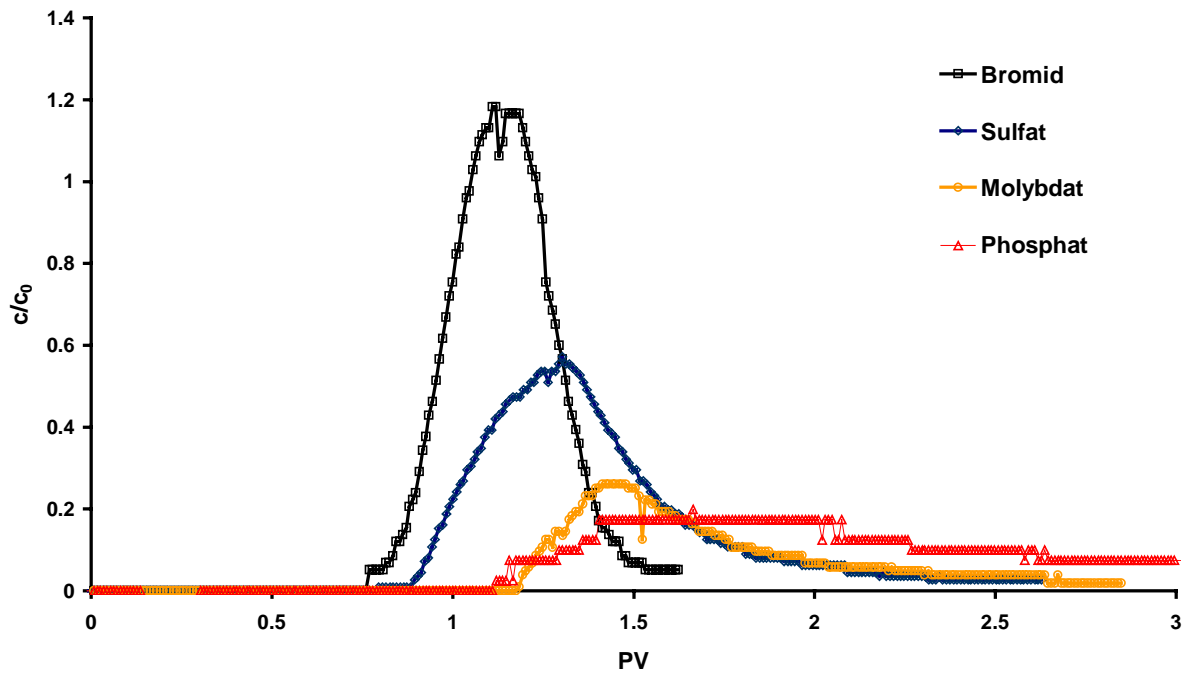


Abbildung 3.29: Durchbruchkurven der Tracer in Säule mit goethitbeschichtetem Quarzsand bei $c_{in}=300 \mu\text{M}$, $t_{zu}=10 \text{ min}$

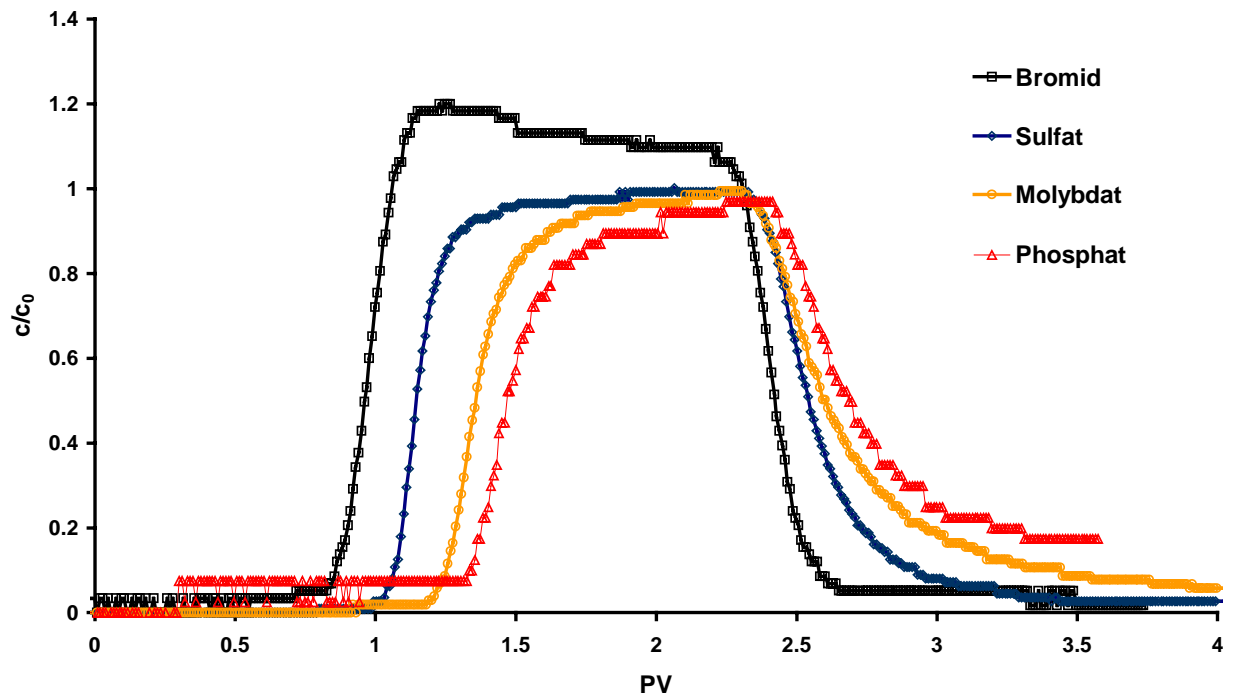


Abbildung 3.30: Durchbruchkurven der Tracer in Säule mit goethitbeschichtetem Quarzsand bei $c_{in}=300 \mu\text{M}$, $t_{zu}=50 \text{ min}$

Die Ergebnisse der Momentenanalyse für die Durchbruchkurven in der mit goethitbeschichtetem Sand gefüllten Säule bei $c_{in}=300 \mu\text{M}$ sind in Tabelle 3.19 und Tabelle 3.20 zusammengestellt. Die Retardierung ist von der Zugabezeit unabhängig. Für Phosphat wird bei $t_{zu}=10 \text{ min}$ eine Retardierung von $R=2,0$ gefunden. Dieser Wert ist, wie Abbildung 3.29 zeigt, zu hoch. Ein Wert zwischen 1,3 und 1,8 erscheint aus dem Verlauf der Durchbruchkurve realistischer. Die Ursache für die zu große Retardierung aus der Momentenanalyse ist der flache Verlauf der Durchbruchkurve, die nicht bis zum Plateau ansteigt. Dadurch wird der Einfluss des Tailings bei der Berechnung übergewichtet, und R wird zu gross.

Tabelle 3.19: Retardierung der Tracer in Säule mit goethitbeschichtetem Quarzsand bei $c_{in}=300 \mu\text{M}$, $t_{zu}=10 \text{ min}$

| | $c_{in} [\mu\text{M}]$ | $T_{zu} [-]$ | $\mu_1' [-]$ | $R [-]$ |
|----------|------------------------|--------------|--------------|---------|
| Phosphat | 320,5 | 0,276 | 2,136 | 2,00 |
| Molybdat | 322,0 | 0,276 | 1,725 | 1,59 |
| Sulfat | 323,7 | 0,276 | 1,435 | 1,29 |

Tabelle 3.20: Retardierung der Tracer in Säule mit goethitbeschichtetem Quarzsand bei $c_{in}=300 \mu\text{M}$, $t_{zu}=50 \text{ min}$

| | $c_{zu} [\mu\text{M}]$ | $T_{zu} [-]$ | $\mu_1' [-]$ | $R [-]$ |
|----------|------------------------|--------------|--------------|---------|
| Phosphat | 320,5 | 1,442 | 2,294 | 1,56 |
| Molybdat | 322,0 | 1,462 | 2,250 | 1,53 |
| Sulfat | 323,7 | 1,462 | 1,930 | 1,20 |

In der Säule, gefüllt mit dem Gemisch aus goethitbeschichtetem Sand und Quarzsand, wurde eine Versuchsreihe mit $c_{in}=300 \mu\text{M}$ und $t_{zu}=10 \text{ min}$ durchgeführt. Die Resultate zeigt Abbildung 3.31 und Tabelle 3.21.

Tabelle 3.21: Ergebnisse der Momentenanalyse für die Tracerdurchbruchkurven in der Säule gefüllt mit einem Gemisch aus goethitbeschichtetem Sand und Quarzsand

| | $c_{zu} [\mu\text{M}]$ | $T_{zu} [-]$ | $\mu_1' [-]$ | $R [-]$ |
|----------|------------------------|--------------|--------------|---------|
| Phosphat | 320,5 | 0,286 | 1,505 | 1,36 |
| Molybdat | 322,0 | 0,286 | 1,457 | 1,31 |
| Sulfat | 323,7 | 0,286 | 1,294 | 1,15 |

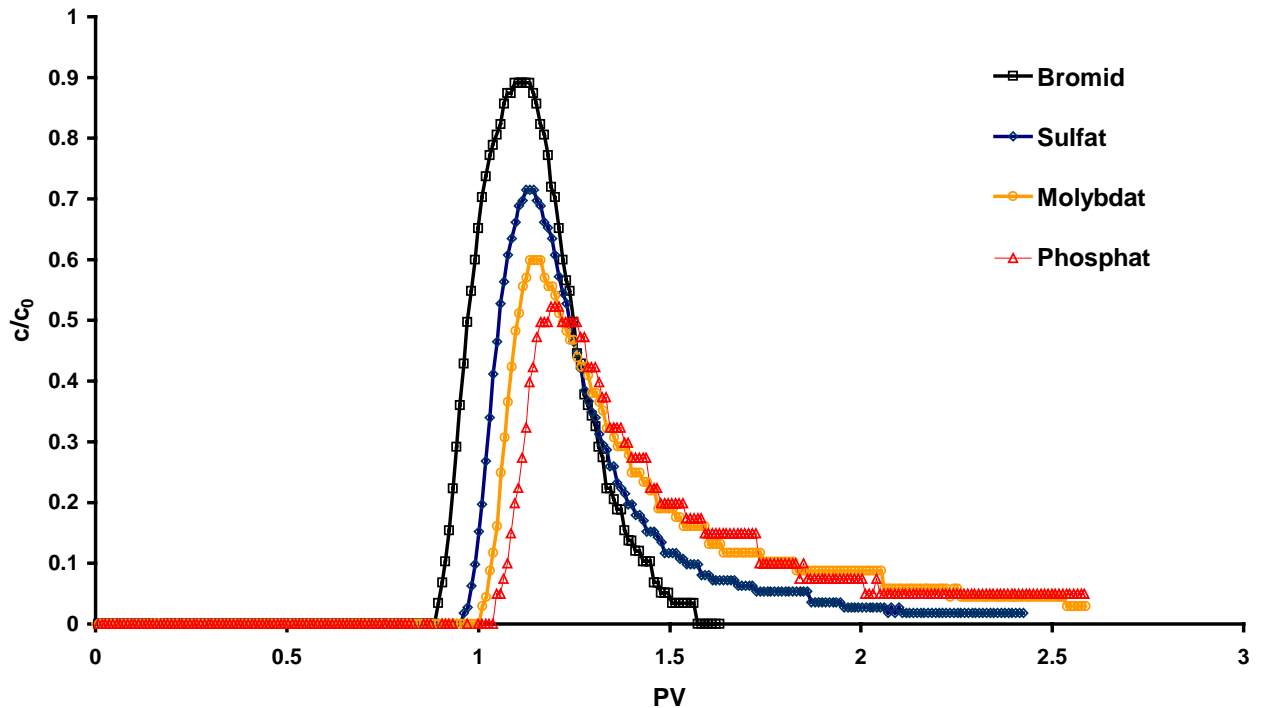


Abbildung 3.31: Tracerdurchbruchkurven in der Säule gefüllt mit einem Gemisch aus goethitbeschichtetem Sand und Quarzsand

Die Durchbruchkurven in demineralisiertem Wasser als Eluent sind zur Berechnung der reaktiven Eisenoxid-Oberfläche ungeeignet, da sich der pH-Wert während des Versuchsverlaufs ändert. Bei der Tracerzugabe kommt es zu einer schlagartigen Änderung der Ionenstärke, die zu drastischen pH-Sprüngen führt. Diese pH-Sprünge werden nicht nur durch Sorptionsprozesse verursacht, sondern resultieren vor allem aus der Veränderung der elektrostatischen Doppelschicht bei Ionenstärkeänderung.

In Abbildung 3.32 ist die Durchbruchkurve für Bromid und der Verlauf des pH-Werts während des Durchbruchs in der mit goethitbeschichtetem Sand gefüllten Säule dargestellt. Mit dem Tracerdurchbruch fällt der pH-Wert um ca. 0,5 Einheiten. Nachdem die Tracerkonzentration ihr Plateau erreicht hat, steigt der pH langsam wieder an. Noch bevor sich wieder der Ausgangswert pH_{ini} eingestellt hat, wurde die Tracerzugabe unterbrochen. Mit abnehmender Tracerkonzentration steigt der pH-Wert und stabilisiert sich um ca. 0,7 Einheiten alkalischer als pH_{ini} . Erst nach ca. 60 min fällt der pH-Wert und erreicht schließlich wieder den Anfangswert.

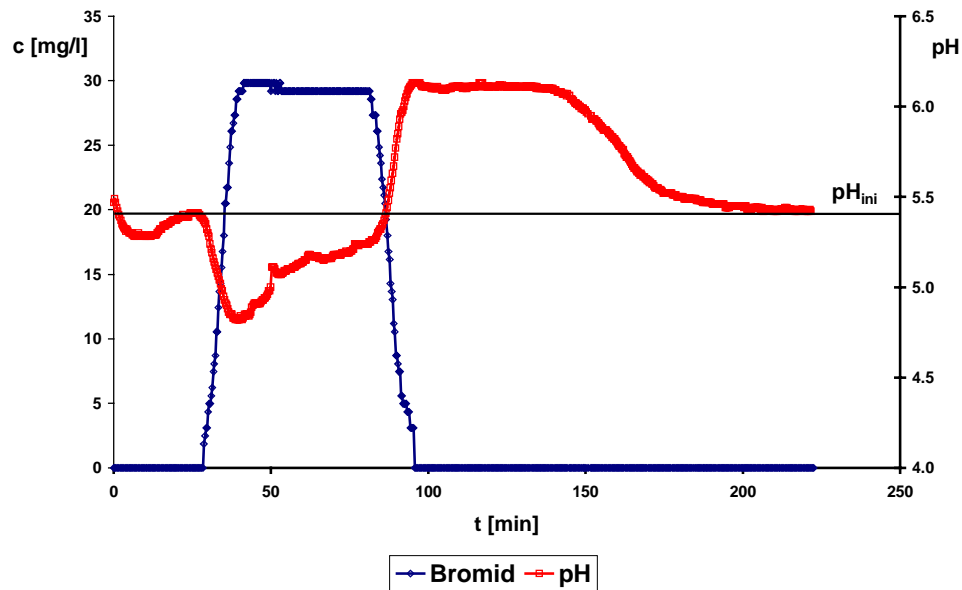


Abbildung 3.32: Durchbruchskurve von Bromid in der Säule mit goethitbeschichtetem Quarzsand und Verlauf des pH-Werts

Die Ursache für den beobachteten pH-Verlauf kann schematisch an Abbildung 3.33 erläutert werden. Ausgehend vom Start-pH pH_{ini} fällt der pH-Wert zunächst durch die Erhöhung der Ionenstärke (1). Die Oberflächenladung des goethitbeschichteten Quarzsandes ändert sich dabei nicht. Bei kontinuierlicher Nachlieferung von Lösung mit hoher Ionenstärke und dem pH-Wert pH_{ini} , stellt sich eine neue Oberflächenladung gemäß den Parametern Ionenstärke I und pH-Wert ein. Dabei steigt der pH-Wert wieder an (2). Erniedrigt sich beim Ende der Tracerdurchbruchskurve die Ionenstärke, steigt der pH-Wert an (3). Die Oberflächenladung passt sich anschließend wieder den Bedingungen in der Lösung an, und der pH-Wert sinkt wieder auf den Ausgangswert pH_{ini} (4) (vgl. SCHEIDEGGER et al., 1994).

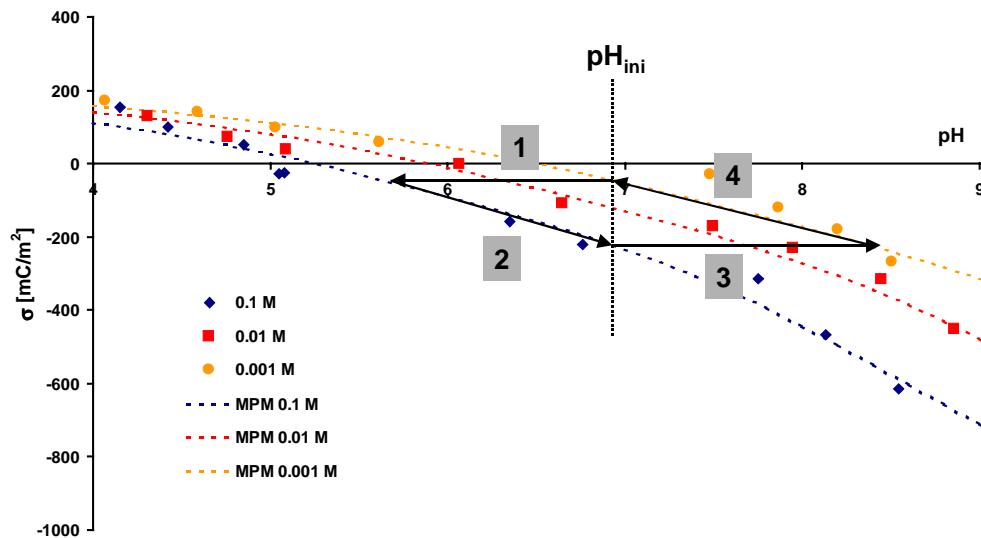


Abbildung 3.33: Abhängigkeit der Oberflächenladungskurven von der Ionenstärke; die Veränderung des pH-Werts verursacht durch den Tracerdurchbruch verläuft in vier Schritten

Die physikochemische Ursache für den pH-Wert Wechsel ist in der Veränderung der Zusammensetzung der elektrostatischen Doppelschicht zu suchen. Für den Oberflächenanteil, der durch Quarz gebildet wird, ist die Oberflächenladung bei allen betrachteten pH-Werten negativ. Die elektrostatische Doppelschicht setzt sich daher, um die Elektroneutralität zu gewährleisten, vorwiegend aus Kationen zusammen. Werden jetzt durch Tracerzugabe andere Kationen als H^+ wie z.B. Na^+ zur Verfügung gestellt, kommt es zum Austausch der H^+ in der Doppelschicht gegen Na^+ . Dies führt zur pH-Senkung bei Tracerzugabe. Hat sich schließlich ein Gleichgewicht zwischen Lösung und elektrostatischer Doppelschicht gebildet, stellt sich der Ausgangs-pH wieder ein. Am Ende des Tracerdurchbruchs sinkt die Na^+ Konzentration in der Lösung, und Na^+ aus der Doppelschicht wird durch Austausch gegen H^+ wieder freigesetzt. Dies verursacht die beobachtete pH-Erhöhung. Sind schließlich alle Na^+ aus der Doppelschicht freigesetzt, stellt sich der Ausgangs-pH wieder ein.

Die Gesamtmenge an H^+ , die bei Beginn des Tracerdurchbruchs freigesetzt wird, ist identisch mit der Menge an H^+ , die am Ende des Durchbruchs wieder festgelegt wird. Dies kann durch Bilanzierung der Menge an freigesetztem und festgelgtem H^+ nachgewiesen werden. Die Integration der Flächen A1 und A2 in Abbildung 3.34 ermöglicht die Berechnung der H^+ -Menge mittels Gleichung 3.31 und Gleichung 3.32, in denen Q für die Fließrate während des Versuchs steht.

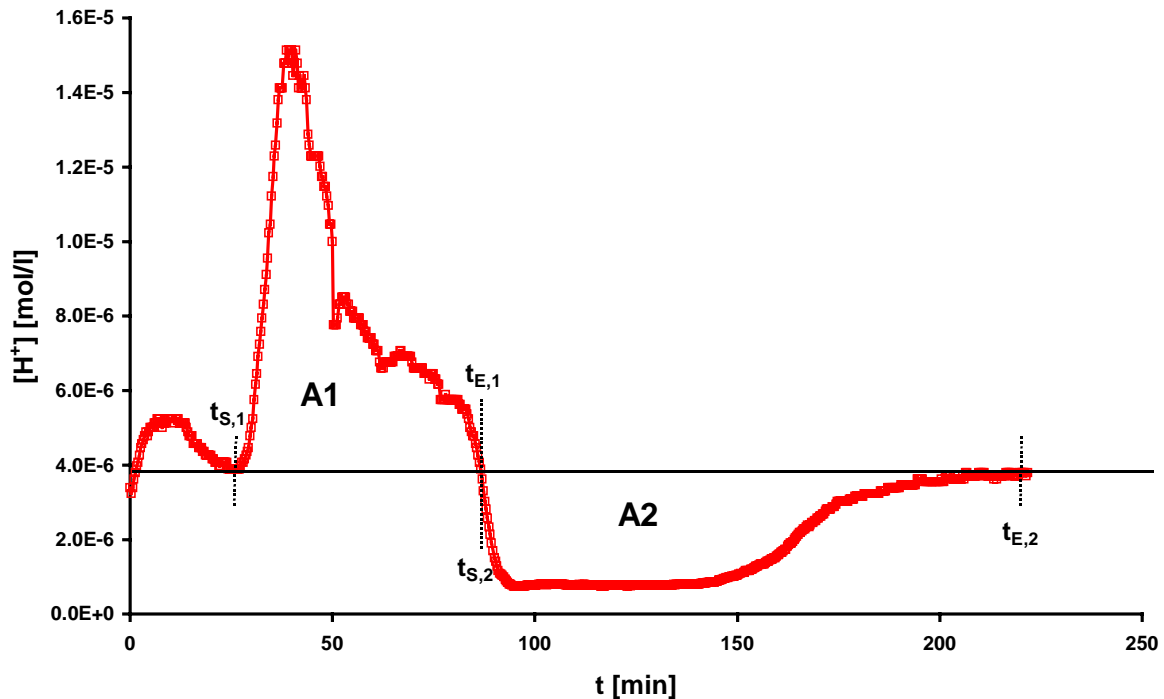


Abbildung 3.34: Verlauf der H^+ -Konzentration während des Bromiddurchbruchs

Gleichung 3.31

$$n[H^+]_{frei} = \int_{t_{S,1}}^{t_{E,1}} c[H^+] \cdot Q \, dt = Q \cdot A1$$

Gleichung 3.32

$$n[H^+]_{fest} = \int_{t_{S,2}}^{t_{E,2}} c[H^+] \cdot Q \, dt = Q \cdot A2$$

Die Ausführung der Integration liefert $n[H^+]_{frei} = 7,04 \cdot 10^{-7}$ mol und $n[H^+]_{fest} = 6,85 \cdot 10^{-7}$ mol. Die relative Abweichung beträgt $\Delta n = 2,8\%$. Im Rahmen der Messgenauigkeit sind somit die Menge an freigesetzten und festgelegten H^+ -Ionen gleich.

Die auftretenden pH-Schwankungen haben erhebliche Konsequenzen für die Methode der reaktiven Tracer. Insbesondere sind die Sorptionsisothermen der reaktiven Anionen stark pH-abhängig. Bei schwankenden pH-Werten kann daher keine Angabe über die Sorptionskapazität der Ionen auf den Eisen(hydr)oxiden gemacht werden, und eine Berechnung der reaktiven Eisen(hydr)oxid-Oberfläche ist zumindest zum jetzigen Zeitpunkt nicht möglich. Um diese Probleme zu umgehen, wurden alle anderen Versuche in gepufferten Eluenten durchgeführt. Die Ionenstärke wurde durch einen inerten Hintergrundelektrolyt ($NaNO_3$) auf $I = 0,01$ M festgesetzt. Der pH-Wert wurde mittels pH-Puffern festgelegt.

3.5 Versuche mit goethitbeschichtetem Sand in MES gepufferten Medium (pH=6,0)

In den in Kapitel 3.2 und Kapitel 3.3 beschriebenen Versuchen wurde mit Imidazol als pH-Puffer bei pH=6,6 gearbeitet. Als Alternative wurde mit MES (2-Morpholinoethansulfonsäure; $pK_a=6,1$; Fa. Sigma) bei pH=6,0 gepuffert. Die Einstellung des pH-Werts erfolgte mit 2 M NaOH.

Zunächst wurden in Batchversuchen die Sorptionsisothermen der Traceranionen Fluorid, Molybdat und Phosphat auf Goethit in MES-Eluent aufgenommen. Die Modellierung der Sorptionsisothermen mit dem Freundlich-Modell (Abbildung 3.35; Tabelle 3.22) ergab durchweg eine gute Anpassung an die gemessenen Sorptionskapazitäten.

Zur mechanistischen Beschreibung der Sorption wurden die Meßdaten mit Oberflächenkomplexierungsmodellen nachgerechnet. Verwendet wurden die in Table 3.5 aufgeführten Komplexierungsreaktionen mit den Gleichgewichtskonstanten aus Tabelle 3.23. Der erste Parametersatz (DZOMBAK) wurde der Literatur entnommen (DZOMBAK & MOREL, 1990), der zweite (FITEQL) wurde mit FITEQL 3.1 (HERBELIN & WESTALL, 1994) aus der Anpassung an die Meßdaten gewonnen. Die berechneten Isothermen (Abbildung 3.36) stimmen mit den Gleichgewichtskonstanten ermittelt mit FITEQL gut mit den Meßdaten überein. Bei Verwendung des Parametersatzes von DZOMBAK & MOREL, 1990 kann nur der Verlauf der Fluorid-Sorptionsisotherme gut modelliert werden, während für Molybdat das Modell die Sorption unter- und für Phosphat überschätzt. Der Einfluss auf die berechnete reaktive Oberfläche (Abbildung 3.39; Abbildung 3.40) bleibt jedoch klein.

In den Säulen gefüllt mit goethitbeschichtetem Quarzsand und dem 1:1 Gemisch aus Quarzsand und goethitbeschichtetem Quarzsand wurden Durchbruchkurven der reaktiven Traceranionen in MES-Eluent aufgezeichnet, die in Abbildung 3.37 und Abbildung 3.38 zusammen mit der Bromiddurchbruchkurve in IMI-Eluent als Vergleich dargestellt sind. Die Auswertung mit Momentenanalyse (Tabelle 3.24;

Tabelle 3.25) erlaubt die Berechnung der reaktiven Eisenoxid-Oberfläche (Abbildung 3.39; Abbildung 3.40; Tabelle 3.26; Tabelle 3.27). Wie schon mit IMI-Eluent zeigt sich mit Phosphat als reaktivem Tracer die beste Übereinstimmung mit den aus klassischen Techniken (N_2 -BET; 5 M HCl-Aufschluss) gewonnen Werten. Die Auswertung der Molybdatdurchbruchkurven führt zu kleineren Oberflächen, die der Fluoriddurchbruchkurven zu grösseren Oberflächen.

Mit diesen Versuchen konnte die Übertragbarkeit der Methode auf verschiedene pH-Werte gezeigt werden. In Aquiferen, in denen keine grösseren pH- oder Ionenstärkeschwankungen auftreten kann damit die Anwendbarkeit des Verfahrens als gesichert gelten, falls Goethit das dominierende Eisenoxidmineral darstellt. Die Charakterisierung von Hämatit und Magnetit mit reaktiven Tracern wird in Kapitel 3.6 und Kapitel 3.7 diskutiert.

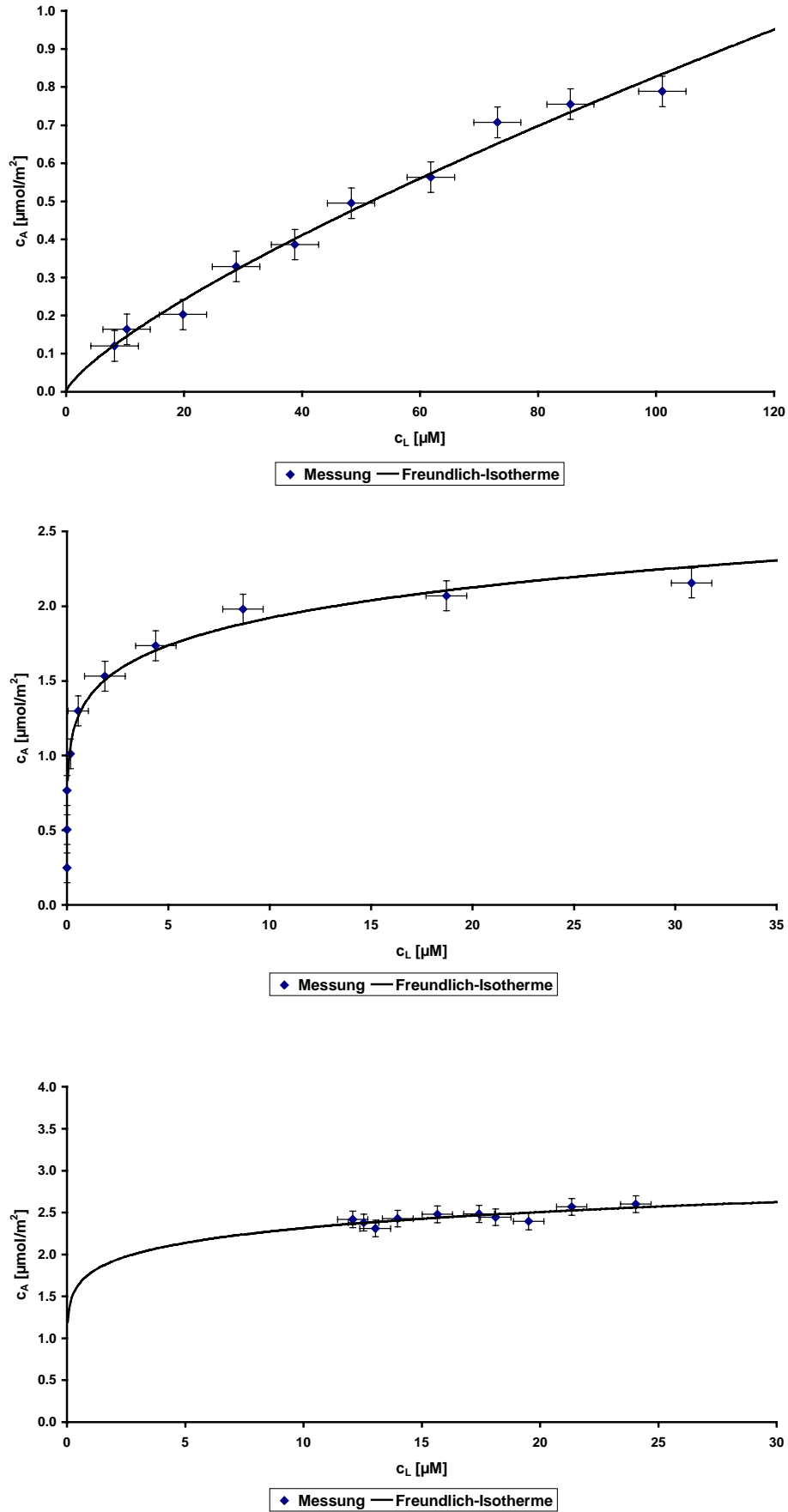


Abbildung 3.35: Sorptionsisothermen von Fluorid, Molybdat und Phosphat auf Goethit in MES-Eluent bei pH=6,0

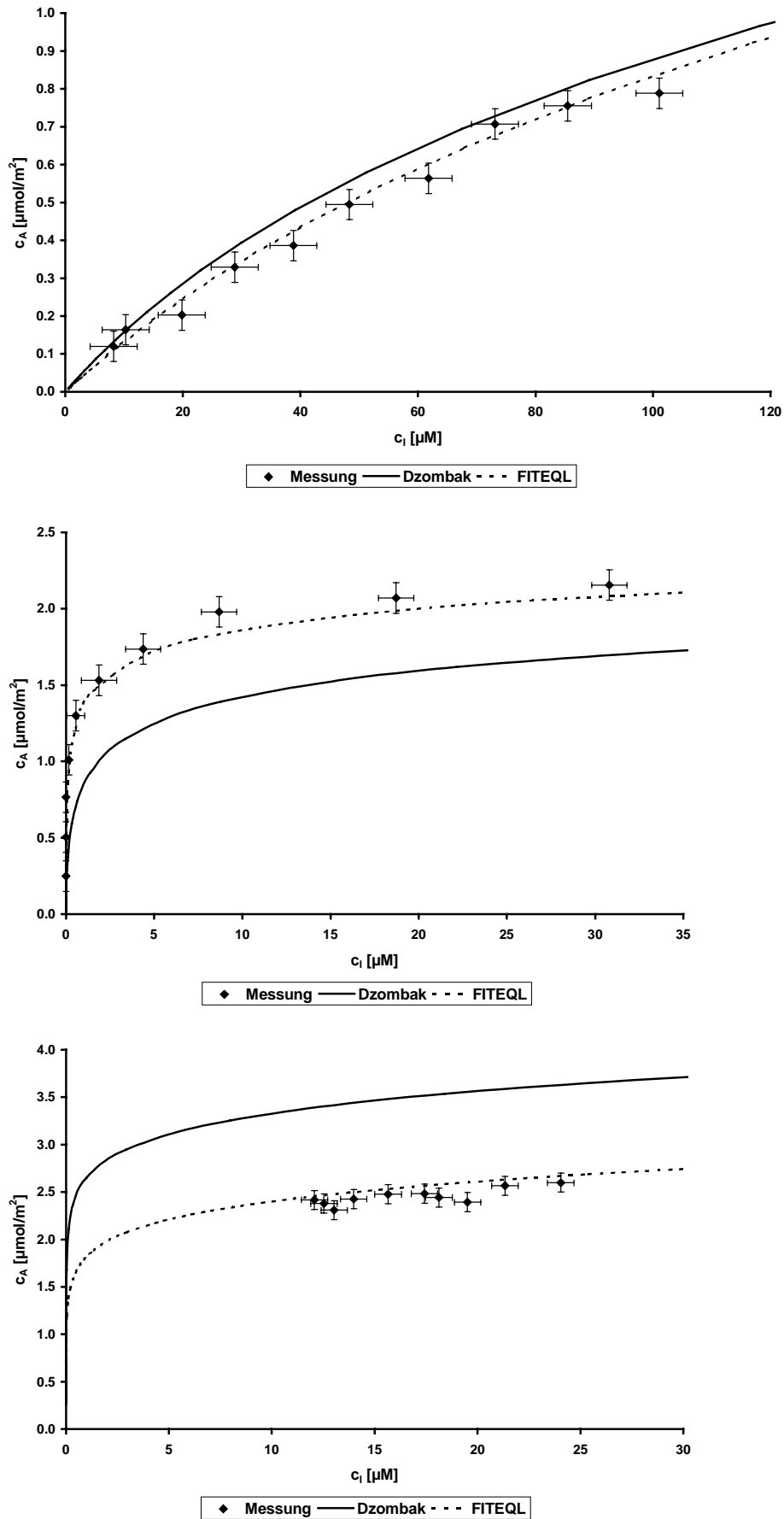


Abbildung 3.36: Modellierung der Sorptionsisothermen von Fluorid, Molybdat und Phosphat auf Goethit mit Oberflächenkomplexierungsmodellen

Tabelle 3.22: Parameter der Freundlich-Isotherme

| Tracer | K_F | n |
|----------|--------|-------|
| Fluorid | 0,0245 | 0,764 |
| Molybdat | 1,37 | 0,146 |
| Phosphat | 1,78 | 0,115 |

Tabelle 3.23: Gleichgewichtskonstanten für die Oberflächenkomplexierungsmodellierung

| Gleichgewichtskonstanten | DZOMBAK | FITEQL |
|--------------------------|---------|--------|
| $\log K_1^{int}$ | 7,29 | 7,29 |
| $\log K_2^{int}$ | 8,93 | 8,93 |
| $\log K_{F1}^{int}$ | 8,7 | 8,96 |
| $\log K_{F2}^{int}$ | 1,6 | 1,46 |
| $\log K_{M1}^{int}$ | 9,5 | 10,37 |
| $\log K_{M2}^{int}$ | 2,4 | 3,39 |
| $\log K_{P1}^{int}$ | 31,29 | 31,00 |
| $\log K_{P2}^{int}$ | 25,39 | 25,39 |
| $\log K_{P3}^{int}$ | 17,72 | 19,67 |

Tabelle 3.24: Auswertung der Tracerdurchbruchkurven in der Säule mit 1:1 Mischung aus goethitbeschichtetem Quarzsand und Quarzsand in MES-Eluent

| | c_{zu} [μ M] | T_{zu} [-] | μ_1' [-] | R [-] |
|----------|---------------------|--------------|--------------|-------|
| Fluorid | 60 | 7,063 | 5,73 | 2,20 |
| Molybdat | 34 | 8,310 | 5,70 | 1,55 |
| Phosphat | 41,29 | 4,480 | 4,71 | 2,47 |

Tabelle 3.25: Auswertung der Tracerdurchbruchkurven in der Säule mit goethitbeschichtetem Quarzsand in MES-Eluent

| | c_{zu} [μ M] | T_{zu} [-] | μ_1' [-] | R [-] |
|----------|---------------------|--------------|--------------|-------|
| Fluorid | 60 | 5,923 | 5,86 | 2,90 |
| Molybdat | 32 | 5,058 | 4,65 | 2,12 |
| Phosphat | 41,29 | 4,835 | 5,87 | 3,45 |

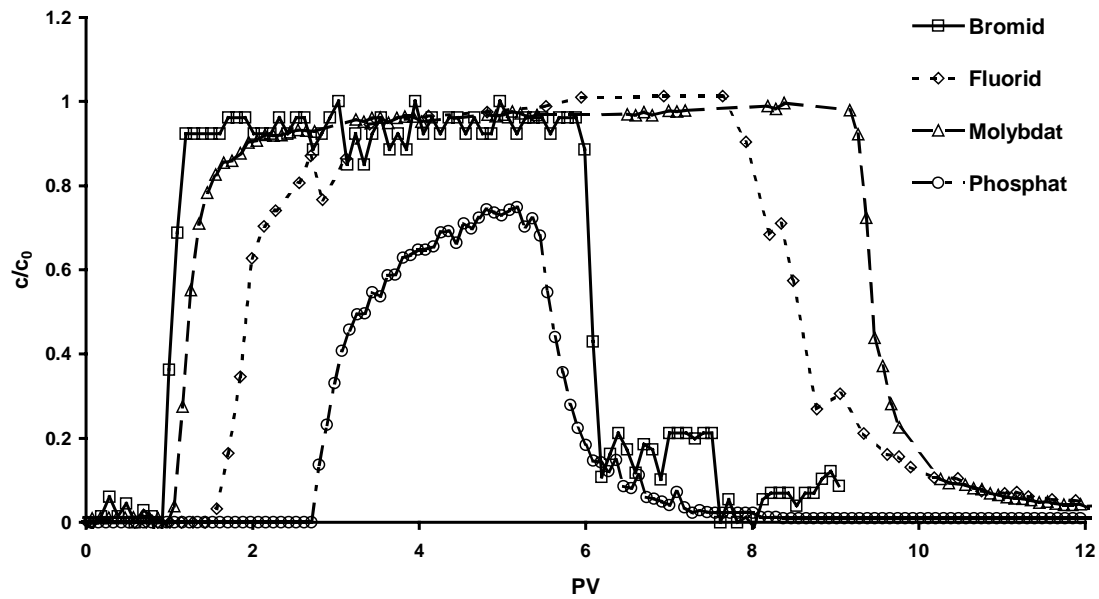


Abbildung 3.37: Tracerdurchbruchskurven in der Säule mit 1:1 Mischung aus goethitbeschichtetem Quarzsand und Quarzsand in MES-Eluent; zum Vergleich ist die Bromid Durchbruchskurve aufgenommen in IMI-Eluent mit dargestellt

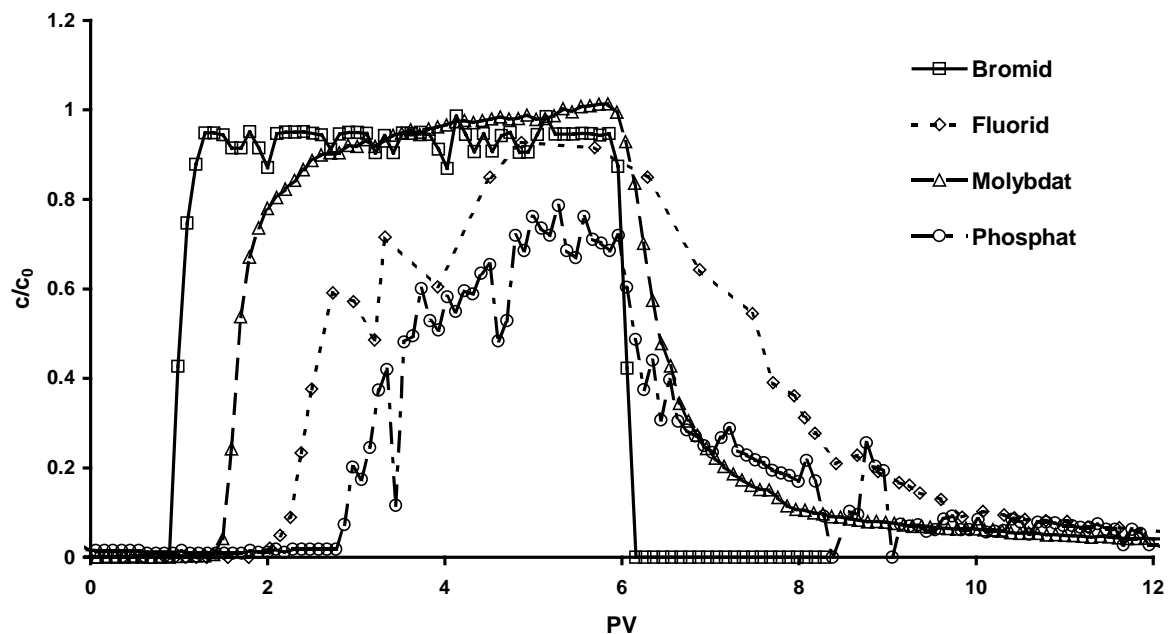


Abbildung 3.38: Tracerdurchbruchskurven in der Säule mit goethitbeschichtetem Quarzsand in MES-Eluent; zum Vergleich ist die Bromid Durchbruchskurve aufgenommen in IMI-Eluent mit dargestellt

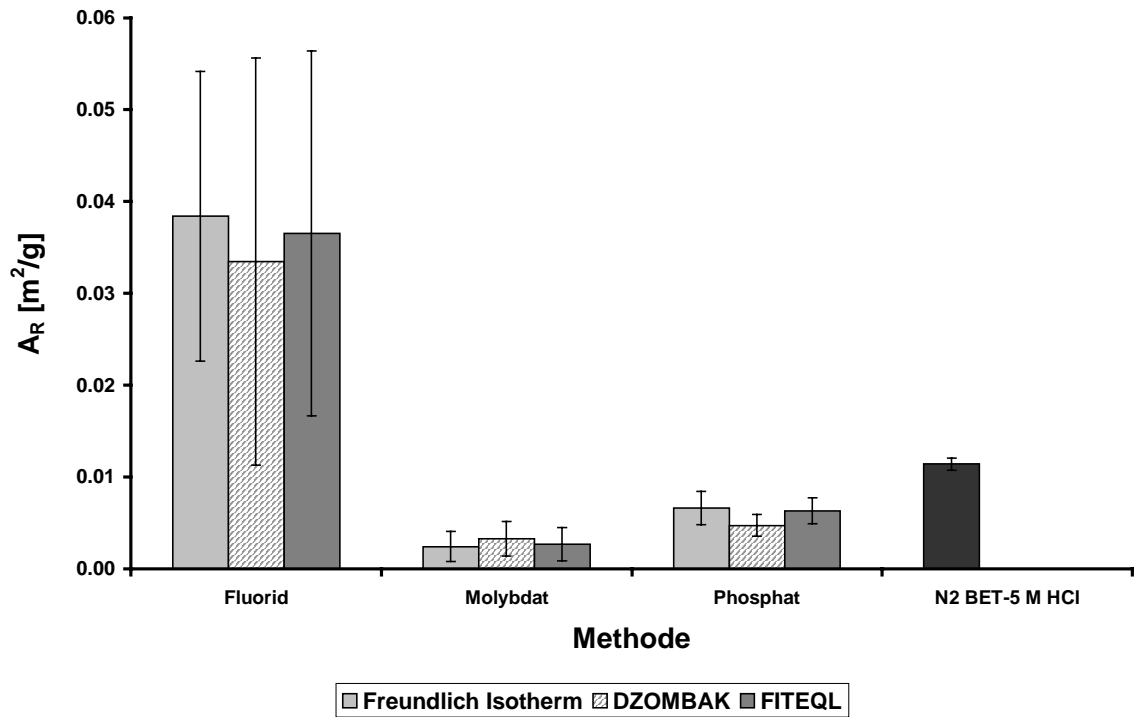


Abbildung 3.39: Reaktive Oberfläche 1:1 Mischung goethitbeschichteter Quarzsand mit Quarzsand

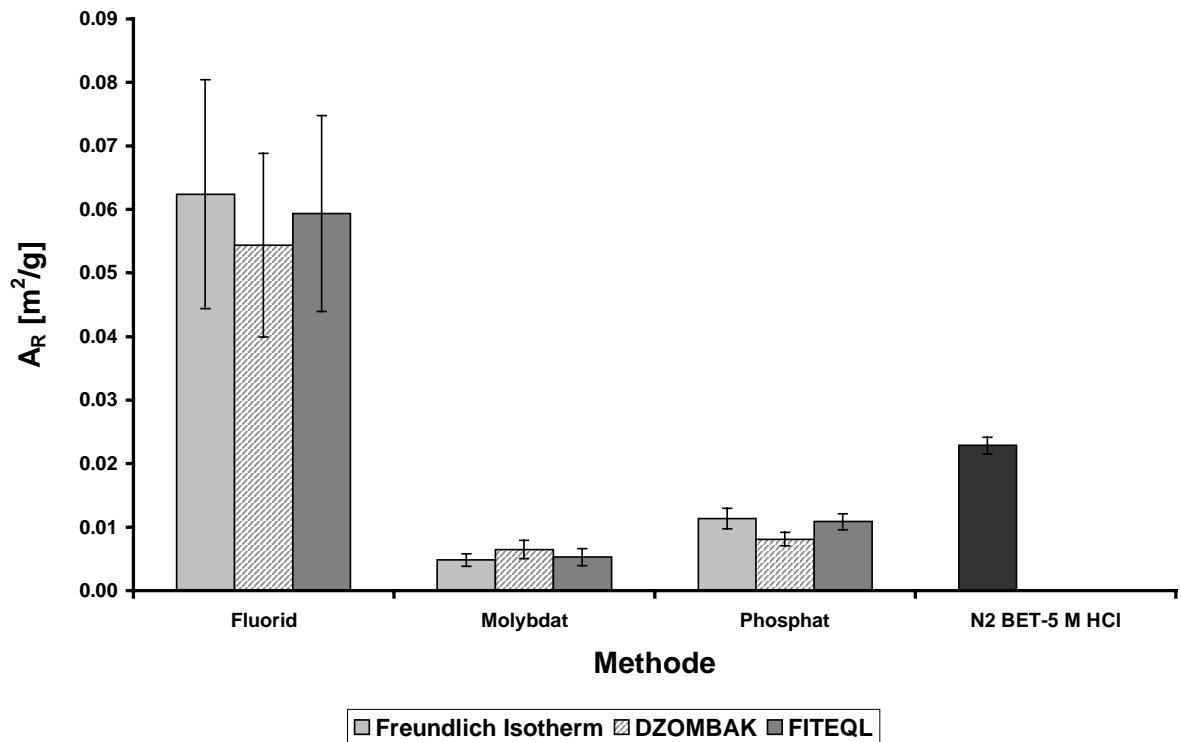


Abbildung 3.40: Reaktive Oberfläche goethitbeschichteter Quarzsand

Tabelle 3.26: Reaktive Eisenoxid-Oberfläche in der Säule gefüllt mit der 1:1 Mischung aus Quarzsand und goethitbeschichtetem Quarzsand; klassische Techniken (N_2 -BET / 5 M HCl) prognostizieren $A_R=(1,14 \pm 0,07) \cdot 10^{-2} \text{ m}^2/\text{g}$

| Tracer | Freundlich $A_R \text{ [m}^2/\text{g]}$ | DZOMBAK $A_R \text{ [m}^2/\text{g]}$ | FITEQL $A_R \text{ [m}^2/\text{g]}$ |
|----------|--|---|--|
| Fluorid | $(3,84 \pm 1,58) \cdot 10^{-2}$ | $(3,35 \pm 2,21) \cdot 10^{-2}$ | $(3,65 \pm 1,99) \cdot 10^{-2}$ |
| Molybdat | $(0,24 \pm 0,16) \cdot 10^{-2}$ | $(0,33 \pm 0,19) \cdot 10^{-2}$ | $(0,27 \pm 0,18) \cdot 10^{-2}$ |
| Phosphat | $(0,66 \pm 0,18) \cdot 10^{-2}$ | $(0,47 \pm 0,12) \cdot 10^{-2}$ | $(0,63 \pm 0,14) \cdot 10^{-2}$ |

Tabelle 3.27: Reaktive Eisenoxid-Oberfläche in der Säule gefüllt goethitbeschichtetem Quarzsand; klassische Techniken (N_2 -BET / 5 M HCl) prognostizieren $A_R=(2,28 \pm 0,14) \cdot 10^{-2} \text{ m}^2/\text{g}$

| Tracer | Freundlich $A_R \text{ [m}^2/\text{g]}$ | DZOMBAK $A_R \text{ [m}^2/\text{g]}$ | FITEQL $A_R \text{ [m}^2/\text{g]}$ |
|----------|--|---|--|
| Fluorid | $(6,24 \pm 1,80) \cdot 10^{-2}$ | $(5,44 \pm 1,44) \cdot 10^{-2}$ | $(5,94 \pm 1,54) \cdot 10^{-2}$ |
| Molybdat | $(0,48 \pm 0,10) \cdot 10^{-2}$ | $(0,65 \pm 0,14) \cdot 10^{-2}$ | $(0,53 \pm 0,13) \cdot 10^{-2}$ |
| Phosphat | $(1,13 \pm 0,16) \cdot 10^{-2}$ | $(0,81 \pm 0,11) \cdot 10^{-2}$ | $(1,09 \pm 0,13) \cdot 10^{-2}$ |

3.6 Versuche mit hämatitbeschichtetem Sand in IMI gepufferten Medium (pH=6,6)

Um die Übertragbarkeit der Methode auf andere Eisenoxide als Goethit zu überprüfen wurden Versuche mit hämatit- und magnetitbeschichtetem Quarzsand durchgeführt. Als Eluent wurde 0,01 M NaNO₃ als Hintergrundelektrolyt mit 0,01 M Imidazol als pH-Puffer bei pH=6,6 eingestellt mit 1 M HNO₃ verwendet.

Zur Untersuchung des Sorptionsverhaltens der reaktiven Anionen auf Hämatit wurden Sorptionsisothermen in Batchversuchen aufgenommen. Für Fluorid ergab sich eine lineare Isotherme, während das Sorptionsverhalten von Molybdat und Phosphat durch konvexe Isothermen vom Freundlich-Typ modelliert werden konnte (Abbildung 3.41; Tabelle 3.28).

Die Berechnung der Isothermen mit Oberflächenkomplexierungsmodellen (Abbildung 3.42) erfolgte mit den in Table 3.5 aufgeführten Reaktionen und den Gleichgewichtskonstanten aus Tabelle 3.29. Der erste Parametersatz (DZOMBAK) stammt aus der Literatur (DZOMBAK & MOREL, 1990), der zweite (FITEQL) wurde durch Anpassung an die Meßdaten mit FITEQL 3.1 (HERBELIN & WESTALL, 1994) gefunden. Während für Fluorid die Berechnung mit Oberflächenkomplexierungsmodellen durchweg zu grosse Sorptionskapazitäten ergab, konnte mit dem Datensatz FITEQL für Molybdat und Phosphat eine gute Anpassung an die Meßdaten erzielt werden. Die Berechnung mit den Gleichgewichtskonstanten von DZOMBAK liefert für Molybdat zu kleine und für Phosphat zu grosse Sorptionskapazitäten.

Die Auswertung der Durchbruchkurven (Abbildung 3.43) mit Momentenanalyse (Tabelle 3.30) ermöglicht die Berechnung der reaktiven Eisenoxid-Oberfläche (Tabelle 3.31; Abbildung 3.44).

Wie schon bei Goethit zeigt sich auch bei Hämatit, daß mit Fluorid als reaktivem Tracer die reaktive Eisenoxid-Oberfläche überschätzt wird. Insbesondere die Verwendung der aus der Freundlich-Isotherme entnommenen Sorptionskapazität führt zu drastischen Überschätzung der reaktiven Eisenoxid-Oberfläche. Die beste Übereinstimmung mit den Werten aus N₂-BET / 5 M HCl findet sich mit der Sorptionskapazität aus der Isotherme berechnet mit den Gleichgewichtskonstanten gemäß DZOMBAK & MOREL, 1990, obwohl die Abweichung zwischen den Meßdaten aus Batchversuchen und dieser Isotherme besonders groß sind (vgl. Abbildung 3.42).

Die Ergebnisse aus der Auswertung der Molybdat- und Phosphat-Durchbruchkurven sind für den hämatitbeschichteten Sand vergleichbar. Beide unterschätzen die reaktive Oberfläche um ca. Faktor 3. Eine mögliche Ursache hierfür könnte die Abdeckung von Teilen der Eisenoxid-Oberfläche durch Mineralverwachsung sein. Wie Abbildung 2.8 zeigt ist die Oberfläche des hämatitbeschichteten Quarzsandes dichter mit Eisenoxid belegt als die goethitbeschichteten Sandoberfläche (Abbildung 2.7). Dies ergibt sich auch aus der mittleren Nadeldichte berechnet nach Gleichung 2.36, die für den hämatitbeschichteten Sand mit $n_{\text{Nadel}}=2,45 \cdot 10^{12} \text{ 1/m}^2$ deutlich über der vom goethitbeschichteten Sand mit $n_{\text{Nadel}}=1,84 \cdot 10^{12} \text{ 1/m}^2$ liegt. Die eng neben und übereinander liegenden Hämatitnadeln überlappen sich teilweise gegenseitig und sind damit der Sorption nicht zugänglich. Die Tracer würden damit die richtige reaktive Oberfläche bestimmen, während die Berechnung aus den klassischen Techniken, die auf der Annahme beruht, das es keine Mineralverwachsungen gibt, eine zu große Eisenoxid-Oberfläche ergibt.

Eine andere Ursache für die Diskrepanz könnte in kinetischen Effekten bei der Sorption zu suchen sein. Möglicherweise tritt ähnlich wie bei Ferrihydrit (vgl. Kapitel 4.3.2) ein mehrstufiger Sorptionsprozess auf, bei dem die einzelnen Sorptionsschritte unterschiedlich schnell verlaufen. In diesem Fall würde bei den Tracerversuchen in den Säulen nur ein Bruchteil der in den Batchversuchen ermittelten Sorptionskapazität genutzt, was eine Überschätzung der reaktiven Eisenoxid-Oberfläche zur Folge hätte.

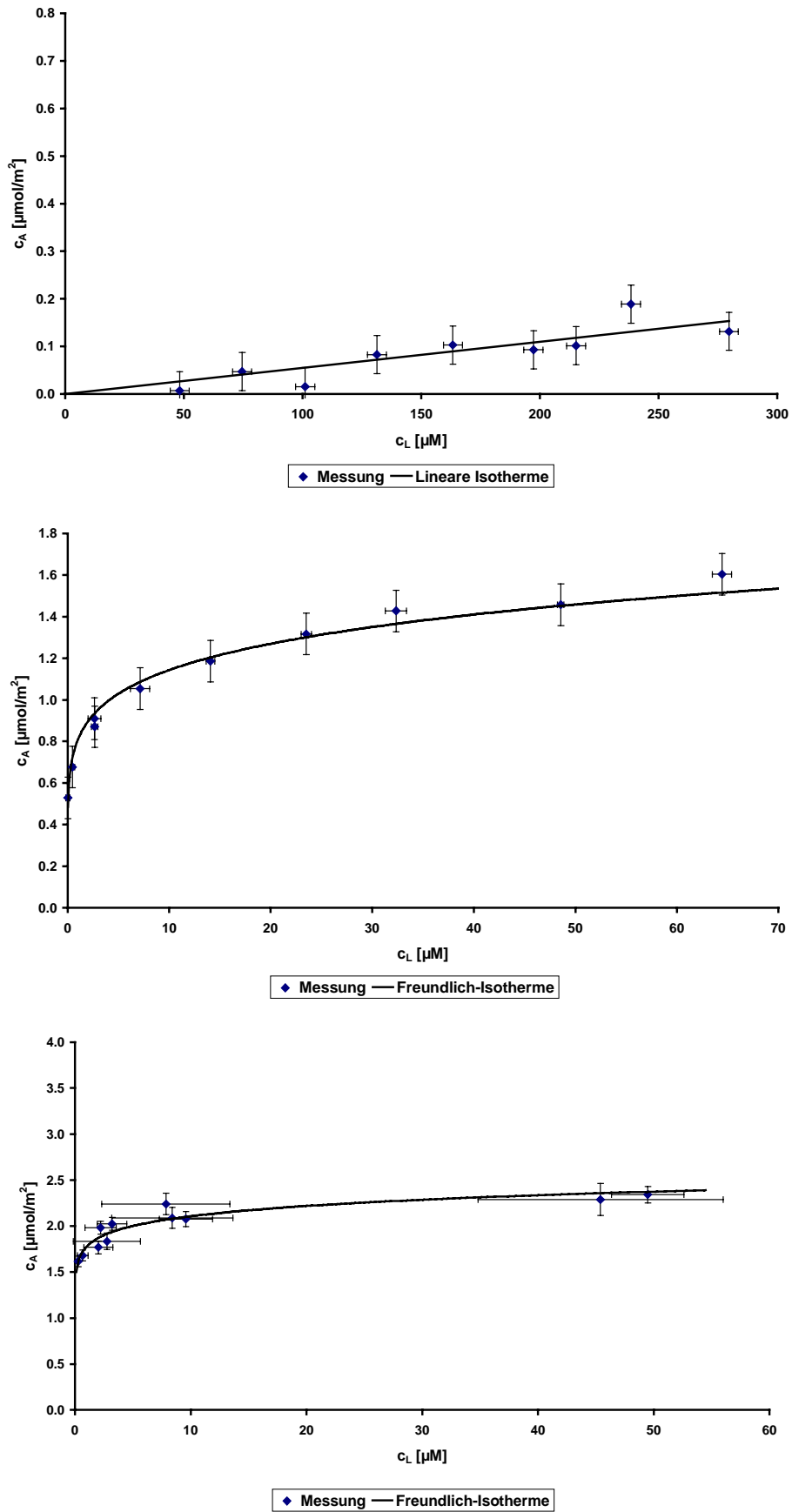


Abbildung 3.41: Sorptionsisothermen von Fluorid, Molybdat und Phosphat auf Hämatit in IMI-Eluent bei pH=6,6

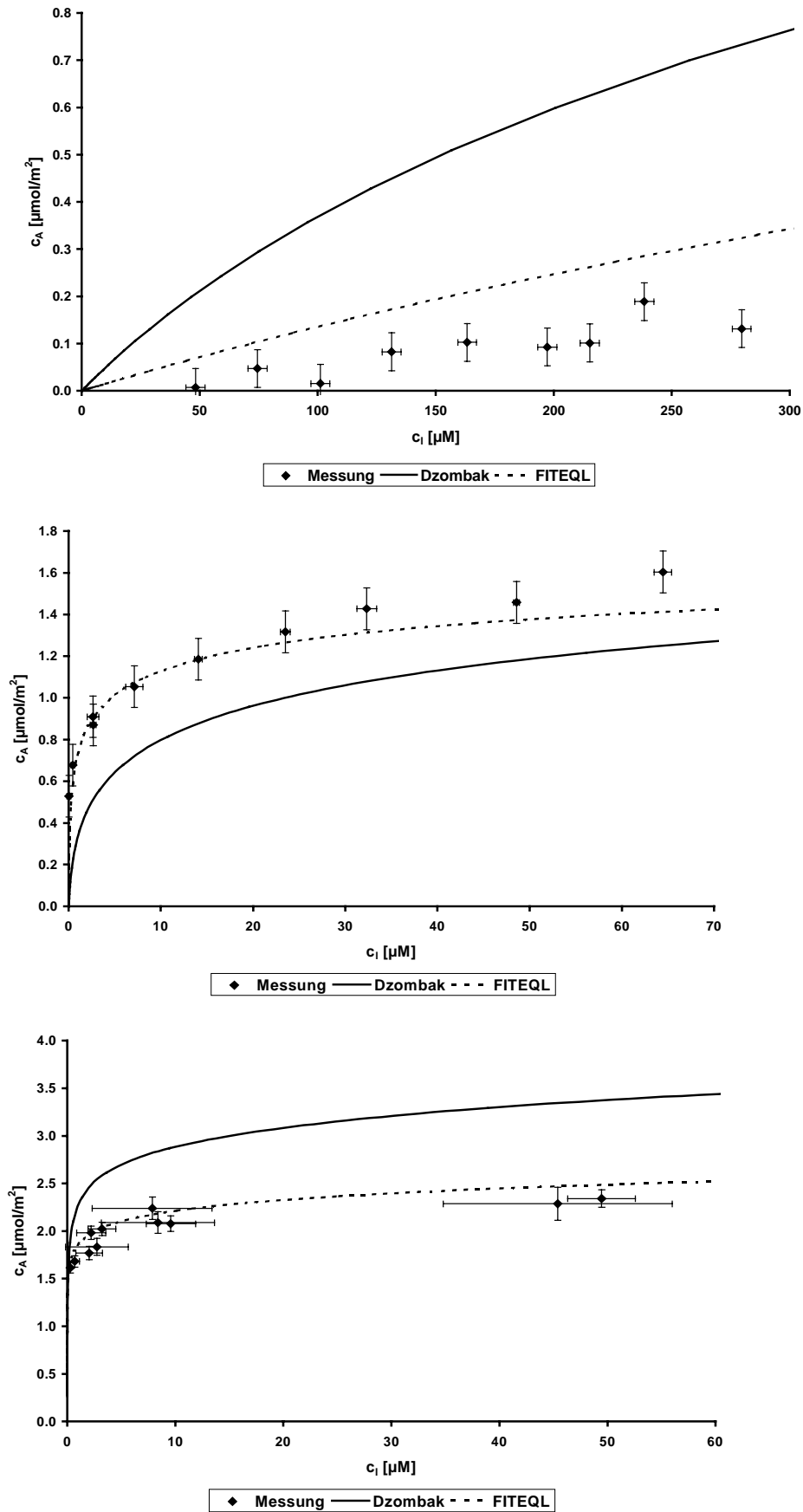


Abbildung 3.42: Modellierung der Sorptionsisothermen von Fluorid, Molybdat und Phosphat auf Hämatit mit Oberflächenkomplexierungsmodellen

Tabelle 3.28: Parameter der Freundlich-Isotherme

| Tracer | K_F | n |
|----------|----------|--------|
| Fluorid | 0,000548 | 1 |
| Molybdat | 0,806 | 0,152 |
| Phosphat | 1,78 | 0,0743 |

Tabelle 3.29: Gleichgewichtskonstanten für die Oberflächenkomplexierungsmodellierung

| Gleichgewichtskonstanten | DZOMBAK | FITEQL |
|--------------------------|---------|--------|
| $\log K_1^{int}$ | 7,29 | 7,29 |
| $\log K_2^{int}$ | 8,93 | 8,93 |
| $\log K_{F1}^{int}$ | 8,7 | 8,27 |
| $\log K_{F2}^{int}$ | 1,6 | 1,06 |
| $\log K_{M1}^{int}$ | 9,5 | 9,52 |
| $\log K_{M2}^{int}$ | 2,4 | 3,50 |
| $\log K_{P1}^{int}$ | 31,29 | 30,40 |
| $\log K_{P2}^{int}$ | 25,39 | 25,39 |
| $\log K_{P3}^{int}$ | 17,72 | 19,01 |

Tabelle 3.30: Auswertung der Tracerdurchbruchkurven in einer Säule mit hämatitbeschichtetem Quarzsand in IMI-Eluent

| | c_{zu} [μM] | T_{zu} [-] | μ_1' [-] | R [-] |
|----------|----------------------|--------------|--------------|-------|
| Fluorid | 45,64 | 7,00 | 6,305 | 2,807 |
| Molybdat | 35,5 | 6,04 | 5,826 | 2,808 |
| Phosphat | 40,65 | 5,19 | 6,816 | 4,221 |

Tabelle 3.31: Reaktive Eisenoxid-Oberfläche in der Säule gefüllt mit hämatitbeschichtetem Quarzsand. Klassische Techniken (N_2 -BET / 5 M HCl) prognostizieren $A_R=(6,21 \pm 0,19) \cdot 10^{-2} m^2/g$

| Tracer | Freundlich A_R [m^2/g] | DZOMBAK A_R [m^2/g] | FITEQL A_R [m^2/g] |
|----------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Fluorid | $1,03 \pm 4,26$ | $(13,2 \pm 8,3) \cdot 10^{-2}$ | $(39,6 \pm 22,8) \cdot 10^{-2}$ |
| Molybdat | $(1,45 \pm 0,29) \cdot 10^{-2}$ | $(1,83 \pm 0,39) \cdot 10^{-2}$ | $(1,53 \pm 0,35) \cdot 10^{-2}$ |
| Phosphat | $(1,75 \pm 0,24) \cdot 10^{-2}$ | $(1,24 \pm 0,16) \cdot 10^{-2}$ | $(1,68 \pm 0,19) \cdot 10^{-2}$ |

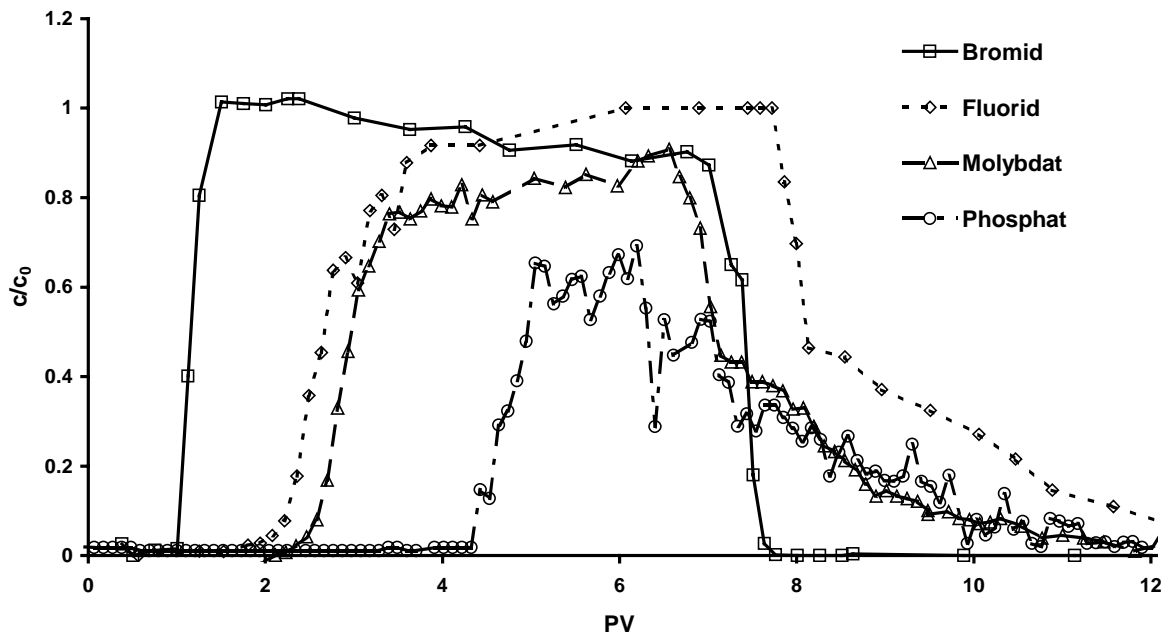


Abbildung 3.43: Tracerdurchbruchkurven in der Säule mit hämatitbeschichtetem Quarzsand in IMI-Eluent

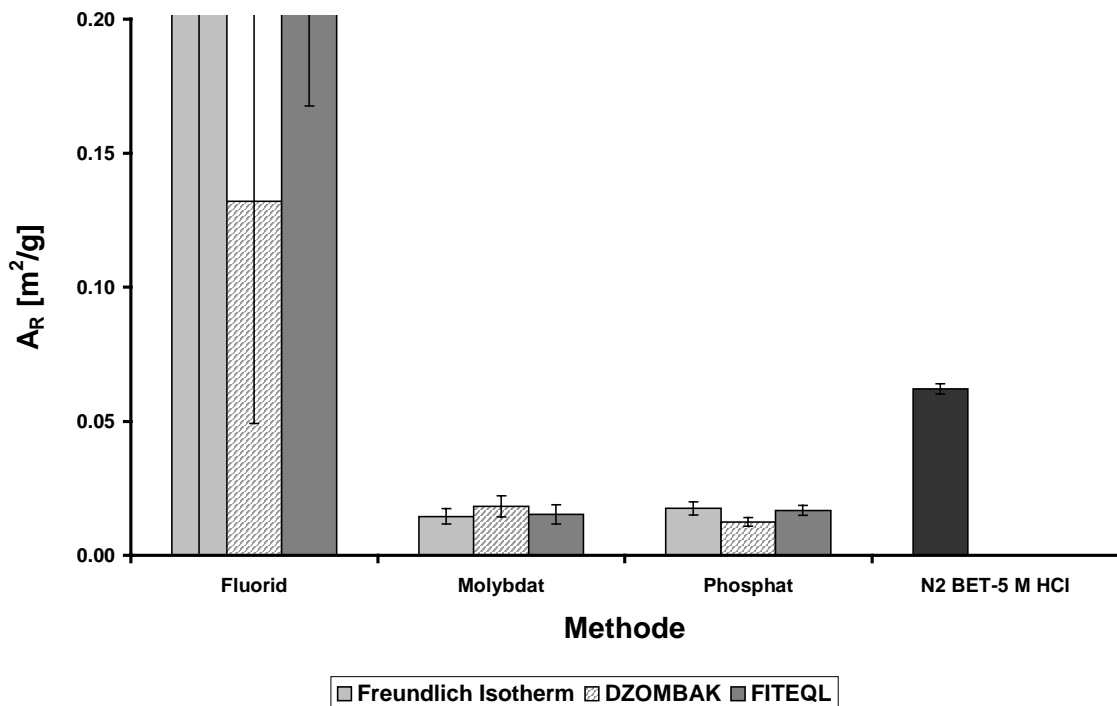


Abbildung 3.44: Reaktive Oberfläche hämatitbeschichteter Quarzsand

3.7 Versuche mit magnetitbeschichtetem Sand in IMI gepufferten Medien (pH=6,6)

Wie bereits in Kapitel 3.6 ausgeführt wurde neben goethit- und hämatitbeschichtetem Quarzsand auch magnetitbeschichteter Sand verwendet. Zunächst wurde das Sorptionsverhalten der reaktiven Traceranionen auf Magnetit in Batchversuchen untersucht und mit phänomenologischen Isothermenmodellen angepaßt (Abbildung 3.45). Für Fluorid fand sich eine lineare Isotherme, während das Sorptionsverhalten von Molybdat und Phosphat durch Freundlich-Isothermen modelliert werden konnte (Tabelle 3.32).

Die Berechnung der Sorptionsisothermen mit Oberflächenkomplexierungsmodellen (Abbildung 3.46) mit den in Table 3.5 aufgeführten Reaktionen und den Gleichgewichtskonstanten aus Tabelle 3.29 erlaubte bei Verwendung des Parametersatzes bestimmt mit FITEQL eine gute Beschreibung des Sorptionsverhaltens. Mit den Gleichgewichtskonstanten aus der Literatur (DZOMBAK & MOREL, 1990) konnte nur die Fluorid-Isotherme gut wiedergegeben werden. Für Molybdat wurden zu kleine und für Phosphat zu grosse Sorptionskapazitäten berechnet.

Aus den Tracerdurchbruchkurven (Abbildung 3.47) wurde mittels Momentenanalyse die Retardierung R der Traceranionen bestimmt (Tabelle 3.34). Diese ermöglicht die Berechnung der reaktiven Eisenoxid-Oberfläche (Tabelle 3.35; Abbildung 3.48).

Vergleicht man die Ergebnisse der Tracerversuche mit dem Wert ermittelt mit den klassischen Verfahren (N_2 -BET; 5 M HCl) findet man mit den anderen Eisenoxiden vergleichbare Resultate. Mit Fluorid als Traceranion wird die reaktive Eisenoxid-Oberfläche überschätzt, wobei, bedingt durch die geringe Sorptionskapazität und die kleine Retardierung R , der resultierende Fehler relativ groß ist und der Wert aus klassischen Verfahren noch in den Fehlergrenzen liegt. Molybdat liefert unabhängig vom verwendeten Isothermenmodell reaktive Oberflächen, die um ca. Faktor 3-4 unter dem klassisch bestimmten Wert liegen. Die wahrscheinlichste Ursache hierfür sind kinetische Effekte bei der Sorption. Während sich bei den Batchversuchen der Gleichgewichtszustand zwischen Porenwasserlösung und Mineraloberfläche einstellen konnte, sind die Zeitskalen der Säulenversuche zu kurz, um den Gleichgewichtszustand vollständig zu erreichen. Die in Gleichung 3.14 verwendete Sorptionskapazität c_a aus den Batchversuchen ist damit grösser als die tatsächlich genutzte, was zu einer Überschätzung der reaktiven Eisenoxid-Oberfläche führt. Bei der Auswertung der Versuche mit Phosphat als Traceranion zeigten sich große Diskrepanzen zwischen den unterschiedlichen Isothermenmodellen. Insbesondere die Berechnung der Sorptionskapazität mittels Oberflächenkomplexierungsmodell unter Verwendung des DZOMBAK Parametersatzes liefert einen Wert für die reaktive Eisenoxid-Oberfläche, der unter dem Wert bestimmt mit klassischen Verfahren liegt. Im Gegensatz dazu wird mit den Sorptionskapazitäten, die der Freundlich-Isotherme bzw. der mit dem FITEQL Parametersatz berechneten Isotherme entnommen wurden, reaktive Oberflächen ermittelt, die über dem Wert der klassischen Methode liegen.

Die Ursache für die Ungenauigkeiten bei der Oberflächenbestimmung aus der Phosphat-Durchbruchkurve liegen vermutlich in der fehlerhaften Ermittlung der Retardierung R . Der unvollständige Anstieg der Kurve und der flache Abfall (Abbildung 3.47) führt bei Anwendung der Momentenanalyse tendenziell zu größeren Retardierungen. Ein Wert von $R \approx 4$ beschreibt die Durchbruchkurve besser als die aus der Momentenanalyse gefundenen $R = 5,77$.

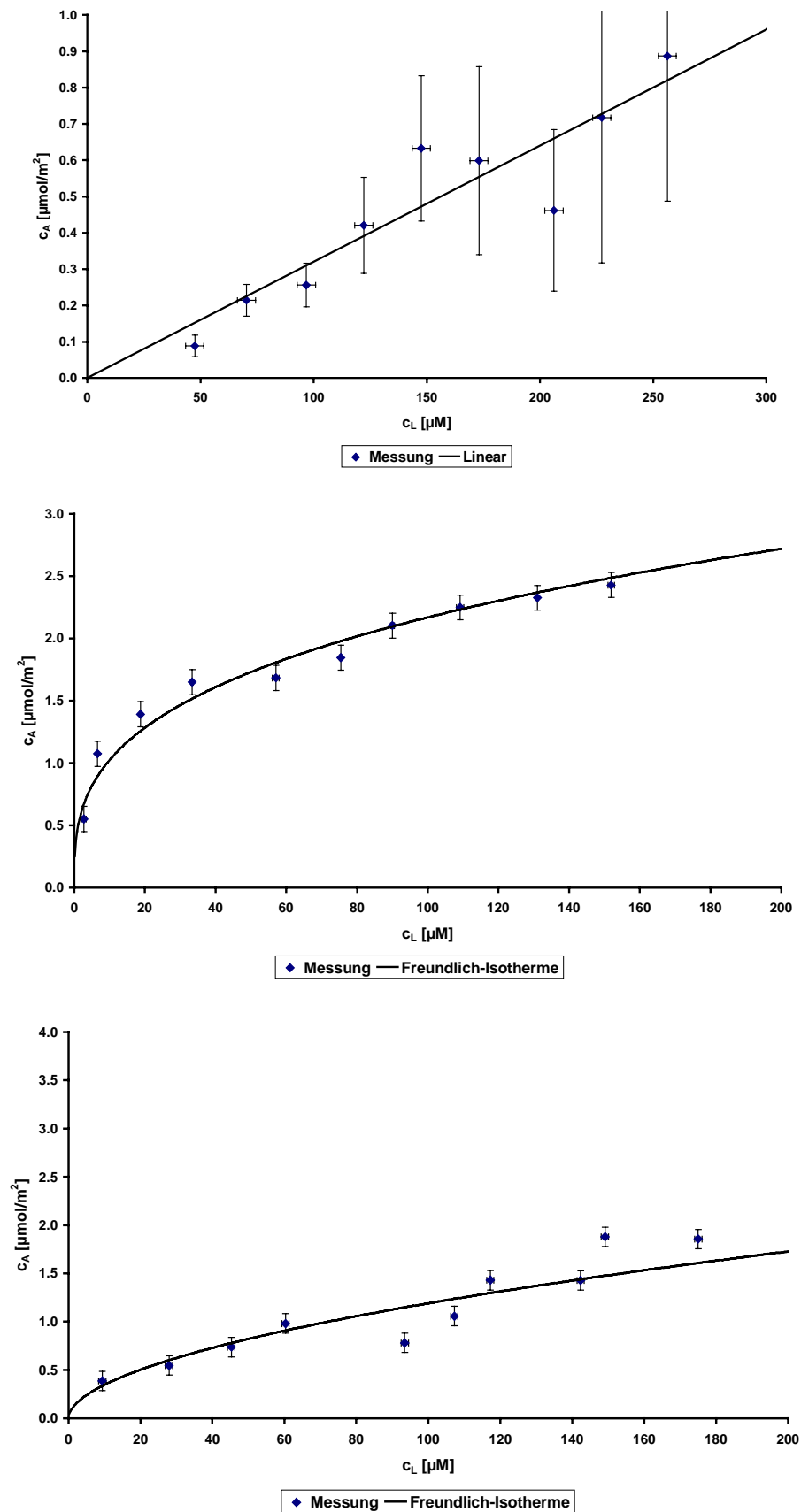


Abbildung 3.45: Sorptionsisothermen von Fluorid, Molybdat und Phosphat auf Magnetit in IMI-Eluent bei pH=6,6

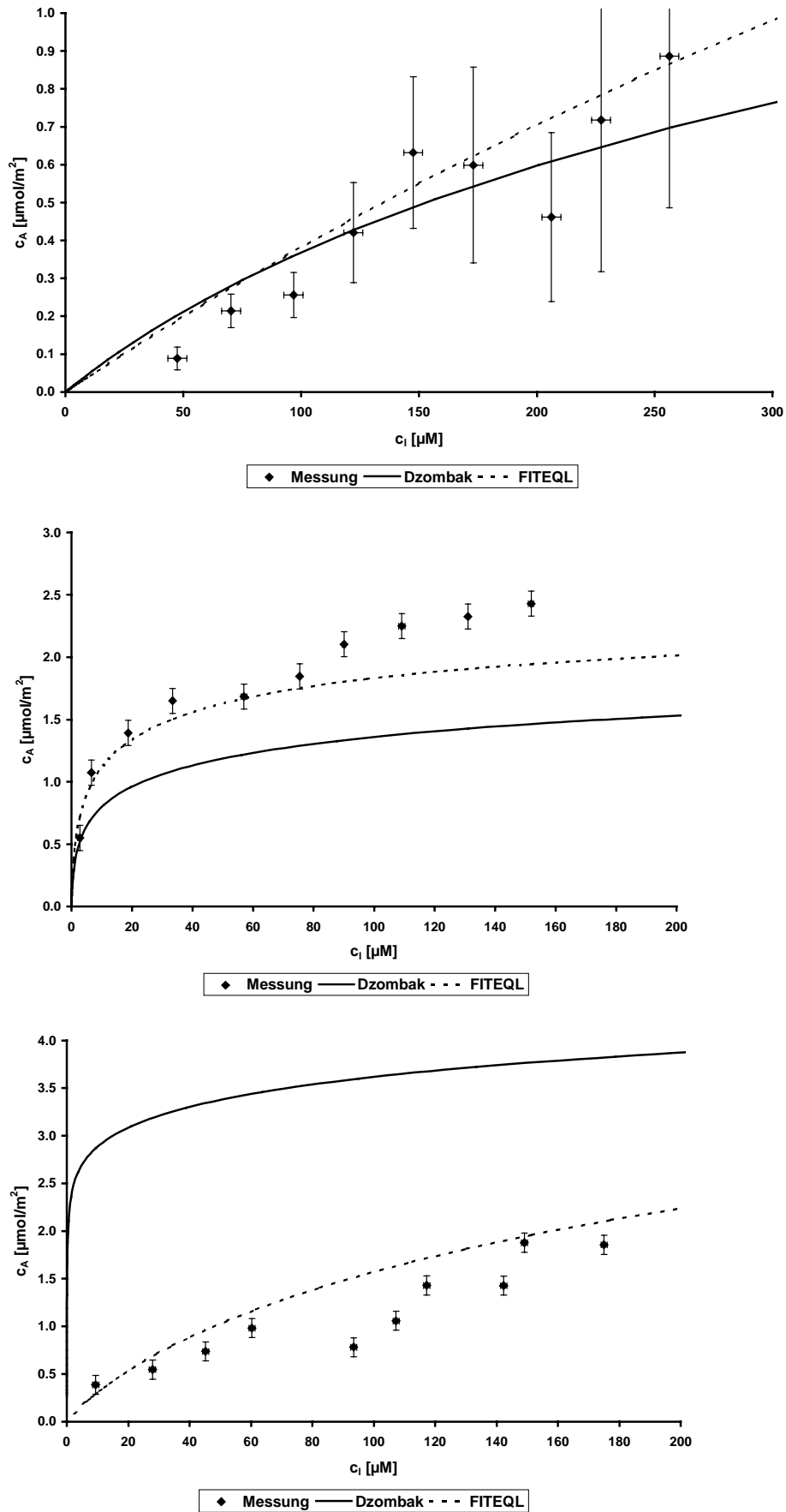


Abbildung 3.46: Modellierung der Sorptionsisothermen von Fluorid, Molybdat und Phosphat auf Hämatit mit Oberflächenkomplexierungsmodellen

Tabelle 3.32: Parameter der Freundlich-Isotherme

| Tracer | K_F | n |
|----------|--------|-------|
| Fluorid | 0,0032 | 1 |
| Molybdat | 0,484 | 0,326 |
| Phosphat | 0,101 | 0,536 |

Tabelle 3.33: Gleichgewichtskonstanten für die Oberflächenkomplexierungsmodellierung

| Gleichgewichtskonstanten | DZOMBAK | FITEQL |
|--------------------------|---------|--------|
| $\log K_1^{int}$ | 7,29 | 7,29 |
| $\log K_2^{int}$ | 8,93 | 8,93 |
| $\log K_{F1}^{int}$ | 8,7 | 9,49 |
| $\log K_{F2}^{int}$ | 1,6 | 0,79 |
| $\log K_{M1}^{int}$ | 9,5 | 10,16 |
| $\log K_{M2}^{int}$ | 2,4 | 2,4 |
| $\log K_{P1}^{int}$ | 31,29 | 29,42 |
| $\log K_{P2}^{int}$ | 25,39 | 21,12 |
| $\log K_{P3}^{int}$ | 17,72 | 13,26 |

Tabelle 3.34: Auswertung der Tracerdurchbruchkurven in einer Säule mit magnetitbeschichtetem Quarzsand in IMI-Eluent

| | c_{zu} [μ M] | T_{zu} [-] | μ_1' [-] | R [-] |
|----------|---------------------|--------------|--------------|-------|
| Fluorid | 53,8 | 6,33 | 4,957 | 1,791 |
| Molybdat | 49,03 | 6,30 | 5,072 | 1,921 |
| Phosphat | 50 | 6,06 | 8,803 | 5,771 |

Tabelle 3.35: Reaktive Eisenoxid-Oberfläche in der Säule gefüllt mit magnetitbeschichtetem Quarzsand; klassische Techniken (N_2 -BET / 5 M HCl) prognostizieren $A_R=(3,59 \pm 0,22) \cdot 10^{-2} \text{ m}^2/\text{g}$

| Tracer | Freundlich A_R [m^2/g] | DZOMBAK A_R [m^2/g] | FITEQL A_R [m^2/g] |
|----------|---|--|---|
| Fluorid | $(8,04 \pm 6,16) \cdot 10^{-2}$ | $(6,15 \pm 3,88) \cdot 10^{-2}$ | $(6,46 \pm 4,03) \cdot 10^{-2}$ |
| Molybdat | $(0,85 \pm 0,19) \cdot 10^{-2}$ | $(1,25 \pm 0,32) \cdot 10^{-2}$ | $(0,91 \pm 0,28) \cdot 10^{-2}$ |
| Phosphat | $(9,44 \pm 1,91) \cdot 10^{-2}$ | $(2,31 \pm 0,26) \cdot 10^{-2}$ | $(7,55 \pm 0,62) \cdot 10^{-2}$ |

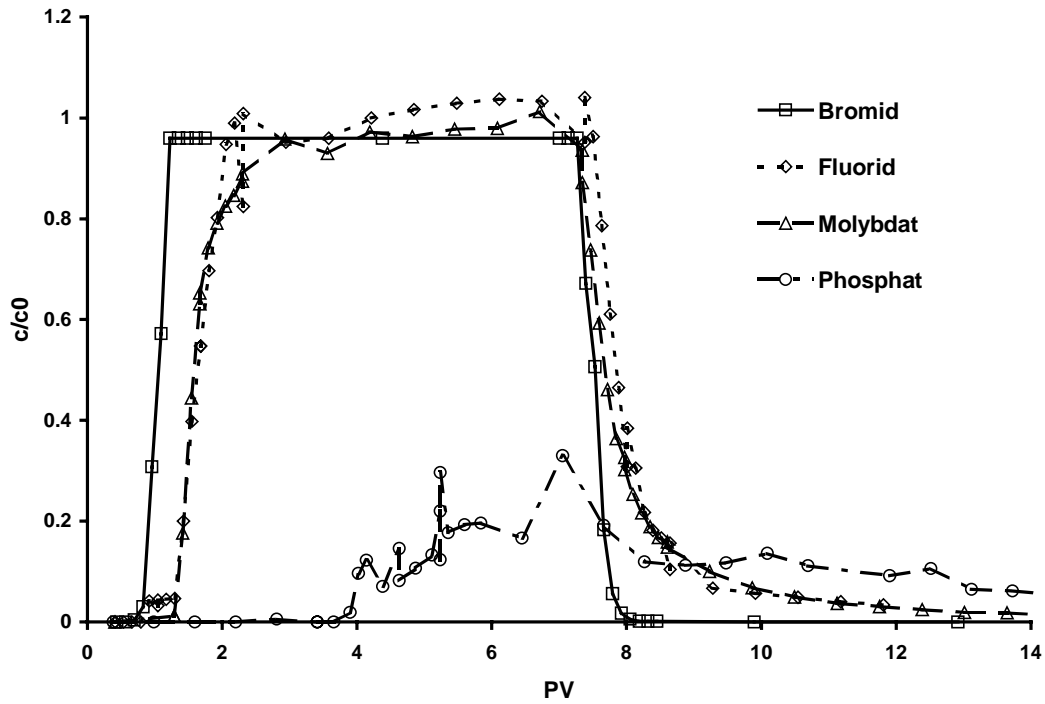


Abbildung 3.47: Tracerdurchbruchskurven in der Säule mit magnetitbeschichtetem Quarzsand in IMI-Eluent

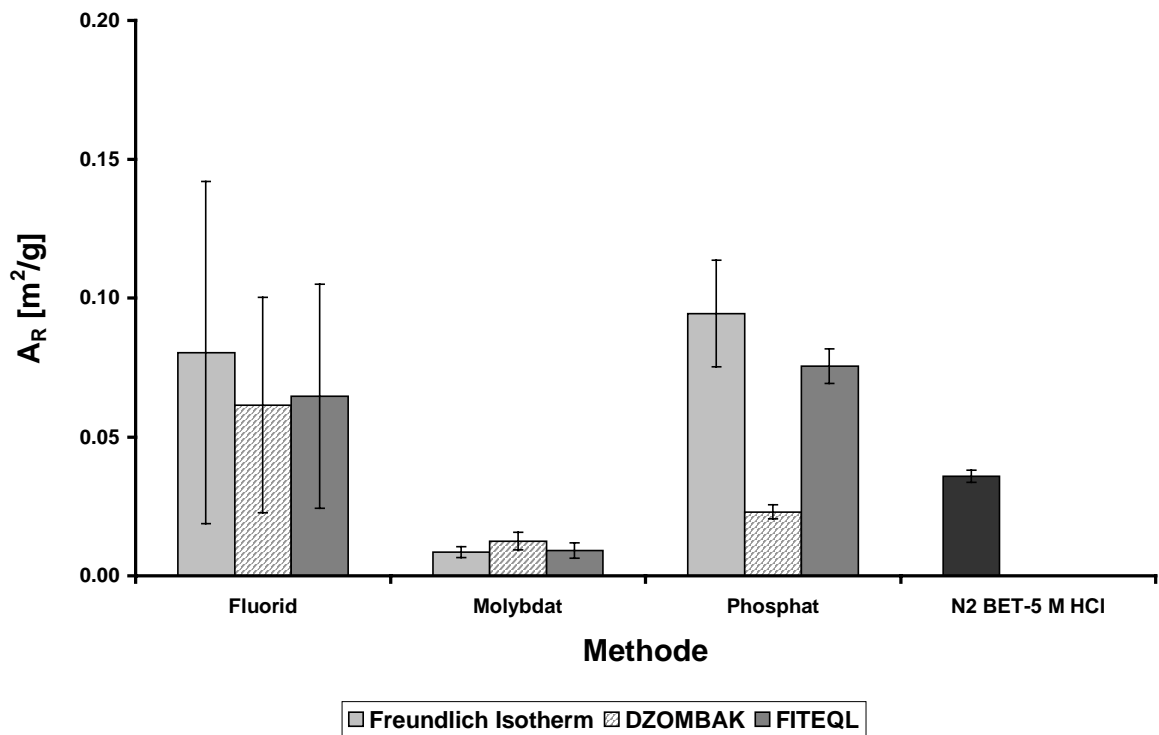


Abbildung 3.48: Reaktive Oberfläche magnetitbeschichteter Quarzsand

4. Determination of bioavailable Fe(III) content in column experiments with reactive tracers

MALTE K. VEEHMAYER^{*+}, RAINER MECKENSTOCK^{**} & ANDREAS DAHMKE⁺

⁺: Institut of Geoscience, Applied Geology, Christian-Albrechts University Kiel, Olshausenstr. 40, 24098 Kiel, Germany

^{**}: Department of Microbial Ecology, University of Konstanz, Universitätsstr. 10, 78457 Konstanz, Germany

^{*}: Corresponding author telephone: +49-431-8802853; fax: +49-431-8807606 e-mail address: MM@GPI.UNI-KIEL.DE

(Submitted to: Environmental Science & Technology)

4.1 Abstract

Different methods for the determination of the oxidation capacity of ferric iron were compared in column studies with the iron(III) oxide-reducing bacterium *Geobacter metallireducens* and toluene as a carbon source. The Fe(III) content of the laboratory column determined with wet chemical extraction techniques (5 M HCl, Ti(III)-EDTA) was different from the actual amount of microbially reducible Fe(III). Reactive tracers specifically adsorbing on the Fe(III) oxide surface were used as an alternative approach for the oxidation capacity determination. With phosphate as the sorptive reactive tracer in combination with bromide as conservative tracer the determination of the reactive iron oxide surface area was possible. The linear correlation between the long-term extent of Fe(III) reduction with the specific oxide surface area RODEN & ZACHARA, 1996 enabled the calculation of the oxidation capacity. Although a low crystalline form of ferric iron (2-line ferrihydrite) with a high surface area ($257 \pm 1 \text{ m}^2/\text{g}$) was used only 31% of the iron was reduced by *G. metallireducens*. The oxidation capacity provided by ferric iron is therefore overestimated by the chemical extraction methods which totally dissolve the ferrihydrite indicating general problems of these techniques for the determination of the bioavailable Fe(III) content in soils or sediment matrices.

Depending on the sorption capacity used for phosphate on the ferrihydrite surface an oxidation capacity of $11 \pm 2 \text{ meq}$ is found from the tracer test. The tracer therefore underestimates the actual amount of transferred electrons dedicated from the iron ($21 \pm 13 \text{ meq}$) and toluene ($25 \pm 5 \text{ meq}$) balance.

A mathematical model for the temporal evolution of the reaction kinetics was developed under the assumption of a passivation of the iron surface for microbial Fe(III) reduction. Good agreement with the experimental data could be achieved using a kinetic constant for the passivation process ($k^{**}=0.423 \text{ d}^{-1}$) close to literature values RODEN & URRUTIA, 1999 ($k^{**}=0.387 \pm 0.099 \text{ d}^{-1}$) indicating this process to be independent of the special bacteria or substrate involved in the Fe(III) reduction.

Geochemical modelling results suggest mineral precipitation as the reason for the surface passivation. Further evidence for this is found with SEM-photographs which show the formation of a 250 nm thick layer of surface coatings.

4.2 Introduction

The microbial reduction of Fe(III) in sediments can play an important role as a terminal electron accepting process for the oxidation of organic compounds especially in connection with natural attenuation of organic pollutants such as aromatic hydrocarbons (ANDERSON et al., 1998; LOVLEY et al., 1989) or vinyl chloride (BRADLEY & CHAPELLE, 1996). The identification and quantification of ferric iron oxides in order to estimate the oxidation capacity of sediments is therefore widely discussed in the literature. Several wet chemical extraction techniques exist (HERON et al., 1994a; PHILLIPS & LOVLEY, 1987) which aim to determine bioavailable ferric iron. In fact many field and laboratory studies show that only part of the total ferric iron content in sediments is reduced to ferrous iron by microorganisms. In a column study GUNTEN & ZOBRIST, 1993 it was found that only 21% of the total Fe(III) was reduced to Fe(II). Modelling this data SCHÄFER et al., 1998b the presumption was made that either the solubility or the surface area may be a limiting factor. Other studies LOVLEY & PHILLIPS, 1986 report that in sediment incubations less than 80% of oxalate extractable Fe(III) and only 38% of the total Fe(III) were reduced to Fe(II). It still remains unclear which part of the iron is bioavailable and which parameters influence the bioavailability. In batch experiments RODEN & ZACHARA, 1996 it was shown that the specific iron surface area determines both the initial degradation rate as well as the total amount of iron reduced by *Shewanella alga*. This dependency is explained by a passivation of the iron oxide surface due to the adsorption of Fe²⁺ which forms surface complexes. An increase of the total reduced amount of iron was found in semi continuous batch experiments RODEN & URRUTIA, 1999 due to the exchange of growth media. The change of solute composition should prevent the total blockage of the iron oxide surface with Fe²⁺ surface complexes and the authors concluded that no limitation should exist for ferric iron reduction in continuous flow systems dominated by advection.

Other studies (LOVLEY & PHILLIPS, 1988; NEVIN & LOVLEY, 2000a) support the idea that Fe(III) reduction is prevented if physical contact between the iron-reducing bacteria and the Fe(III) oxide is blocked e.g. by placing the Fe(III) within a dialysis tubing or incorporating the Fe(III) oxide into microporous alginate beads. More recent studies emphasize the role of extracellular substance which could act as electron shuttles between the mineral electron acceptor and the microorganism (NEVIN & LOVLEY, 2000b; NEWMAN & KOLTER, 2000; SEELINGER et al., 1998) enabling Fe(III) reduction even if the bacteria has no contact to the iron oxide. As these shuttling molecules need direct access to the iron oxide surface in order to reduce Fe(III) a physical-chemical barrier at the iron oxide surface would also prevent the complete iron(III) reduction.

The formation of surface complexes at least of adsorbed phosphate does not seem to significantly influence the microbial Fe(III) reduction (LOVLEY & PHILLIPS, 1986). Therefore, it is doubtful whether a Fe²⁺-surface complex would inhibit the reduction of Fe(III). Instead the formation of mineral films e.g. found on goethite surfaces during experiments with aerobic *Pseudomonas menocina* var. bacteria MAURICE et al., 2000 seems to be a possible reason for the termination of Fe(III) reduction. As the formation of magnetite, siderite and vivianite is reported as a consequence of Fe(III) reduction (LOVLEY

& PHILLIPS, 1986; LOVLEY & PHILLIPS, 1988) we put forward the hypothesis that the formation of coatings consisting of these minerals may block access of bacteria to iron oxide minerals and therefore prevents Fe(III) reduction.

If physical blockage of the reactive iron oxide surface area is in fact the reason for the limited bioavailability of Fe(III) then the reactive iron oxide surface A_R controls the iron oxidation capacity (OXC) of the sediment. In that case the determination of A_R would be an alternative approach for the prediction of microbially accessible Fe(III).

In this study we show a new approach for the determination of bioavailable ferric iron based on the inverse interpretation of reactive tracer breakthrough curves analogous to partitioning (JIN et al., 1995) and interfacial tracer tests (KIM et al., 1999) for the identification of NAPL (non-aqueous phase liquid) source zones on contaminated sites (PIEPENBRINK et al., 2000). The aim was to compare the oxidation capacity of ferric iron oxides determined with wet chemical extraction techniques to that measured with reactive tracers and to the actual degree of Fe(III) reduction. The analysis of processes leading to an inhibition of Fe(III) reduction and the type of surface passivation in continuous flow systems was a further task of this study. Based on this information a model for the temporal evolution of degradation kinetics was developed in order to generalize the limitation of the total Fe(III) amount available for microbial reduction.

4.3 Materials and Methods

4.3.1 Fe(III) Oxide Materials

A synthetic 2-line ferrihydrite was prepared according to SCHWERTMANN & CORNELL, 1991 by neutralizing 40 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 500 ml water with 330 ml 1 M KOH until the pH reached 7.5. The suspension was stirred, centrifugated, cleaned with dialysis, and freeze dried. The product was characterized with X-ray diffraction and N_2 -BET. The X-ray diffraction spectra showed the typical form of 2-line ferrihydrite with two broad peaks corresponding to lattice distances of $d=0.146$ nm and $d=0.249$ nm. Triplicate measurements with a STRÖHLEIN AREA-meter resulted in a specific surface area of $A_S=257 \pm 1$ m²/g.

4.3.2 Tracer Experiments and Interpretation

A glass laboratory column ($l=36$ cm; $\varnothing=6.5$ cm) equipped with five sampling ports along the flow line was packed with a mixture of pure quartz sand (GEBA[®], Feinkristallquarzsand; Asmanit Dorfner GmbH & Co, Hirschau) and 2-line ferrihydrite (5 mg/g). The reactive iron oxide surface area A_R , the ratio between the total surface area of the iron oxides and the total mass of the filling, was found to be $A_R=1.284 \pm 0.007$ m²/g. The characterization of the column fillings was performed with tracer experiments using bromide and phosphate as reactive tracers as described elsewhere VEEHMAYER & DAHMKE, 2000, VEEHMAYER et al., 2000. The interpretation of the breakthrough curves was carried out according to VALOCCHI, 1985 using momentum analysis. With the input concentration c_{in} , the retardation R , the effective porosity n_e , the soil density ρ (2.65 g/cm³ for quartz), and c_a the adsorption capacity of phosphate on ferrihydrite the reactive surface area could be determined as follows:

Eqn. 4.1

$$A_R = \frac{c_{in} \cdot (R-1) \cdot n_e}{(1-n_e) \cdot \rho \cdot c_a \cdot 1000}$$

Table 4.1: Properties of the laboratory column

| | |
|--------------------------|------------------------|
| Length l | 36 cm |
| Diameter Ø | 6.5 cm |
| Mass of filling | 1475.8 g |
| Total porosity n | 0.48 |
| Effective porosity n_e | 0.46 |
| Ferrihydrite content | 5 mg/g |
| Specific surface area | 257 m ² /g |
| Reactive surface area | 1.28 m ² /g |

4.3.3 Organism and Culture Media

Geobacter metallireducens (DSM 7210) was obtained from the Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH, Braunschweig. For the column experiment with *G. metallireducens* 20 l glass vessels were prepared with carbonate-buffered freshwater medium (1.0 g/l NaCl; 0.4 g/l MgCl₂·6H₂O; 0.2 g/l KH₂PO₄; 0.25 g/l NH₄Cl; 0.5 g/l KCl; 0.15 g/l CaCl₂·2H₂O; 0.071 g/l Na₂SO₄; 30 mM NaHCO₃; trace element solution SL10; selenite-tungstate solution; and seven-vitamin solution) WIDDEL et al., 1983, WIDDEL & HANSEN, 1992. Pd/H₂ (0.01 g/l Pd on activated carbon (10%) Merck KGaA, Darmstadt; 150 mbar H₂) was used as a reductant which does not abiotically react with the ferrihydrite of the column material. To keep the solution anaerobic a CO₂/N₂ (20/80) atmosphere was used. The infiltration of solid particles into the column was prevented by a sterile filter (0.2 µm pore size). Toluene was added as substrate to a final concentration of 500 µM and the culture medium was allowed to equilibrate for 2 days before it was connected to the column. All tubings were gas tight isoversinic quality to avoid nonspecific losses of toluene and influx of oxygen. When the concentration of toluene at the column outlet became constant the column was inoculated with 50 ml of a preculture of *G. metallireducens* strain. The preculture was grown in one liter bottles half filled with the above medium but with 50 mM iron(III)-citrate as electron acceptor and 1 mM FeCl₂ as the reductant instead of Pd/H₂. Two liters were harvested by centrifugation (10000 x g, 30 min) at a density of approximately 10⁸ cells/ml. The pellet was resuspended in the Pd/H₂ reduced medium and pumped into the column. While percolating the column at v_a=0.20 m/d the concentration of iron and toluene in the column was monitored until no further oxidation of toluene could be observed. Column incubation took place at 29°C.

4.3.4 Chemical iron extraction

To determine the distribution of iron after the experiment the columns were opened anaerobically in a glove box under an argon atmosphere. The column filling was cut into 12 slices of 3 cm height and wet chemical extraction was used to determine the iron content. Total Fe was determined with 5 M HCl

extraction (CHAO & ZHOU, 1983), ion-exchangable Fe with 1 M CaCl₂ (HODGSON, 1960) and the oxidation capacity with Ti(III)-EDTA (HERON et al., 1994a; RYAN & GSCHWEND, 1991). Control samples consisting of the untreated column filling were extracted in the same way.

4.3.5 Analytical Techniques

For the tracer experiments Br⁻ was determined with an ion selective electrode type Br 500 (WTW) with an Ag/AgCl reference electrode (R 502, WTW). PO₄³⁻ was measured photometrically using the ascorbic acid-molybdenum blue method MURPHY & RIPLEY, 1962. The extinction coefficient was determined with a PM2 DL spectral-photometer (Zeiss, Oberkochen) at $\lambda=720$ nm.

For the quantification of toluene, 250 μ l samples were taken with a syringe from the sample ports, mixed with 1 ml of 99,8% ethanol, centrifugated (5 min, 14000 x g) to remove precipitates, and analysed on a Beckman HPLC system Gold with a C₁₈ reversed phase column and isocratic acetonitrile / ammonium phosphate buffer eluent (30 mM, pH 3.5) (70/30) by UV absorption at 206 nm. Total iron was measured by ICP/AES at $\lambda= 259.9$ nm. Fe(II) and Fe(III) iron were distinguished by spectrophotometric methods (PHILLIPS & LOVLEY, 1987; STOOKEY, 1970).

4.4 Results and Discussion

4.4.1 Iron Content

The total iron content in the column determined with 5 M HCl extraction before (2.6 ± 0.3 mg/g) and after (2.7 ± 0.3 mg/g) the experiment was constant (Fig. 4.1). Therefore only insignificant amounts of iron were removed from the column by advection. The major fraction of the reduced iron was fixed in the column either by sorption or mineral precipitation. This was supported by the fact that no iron could be detected in the effluent of the column.

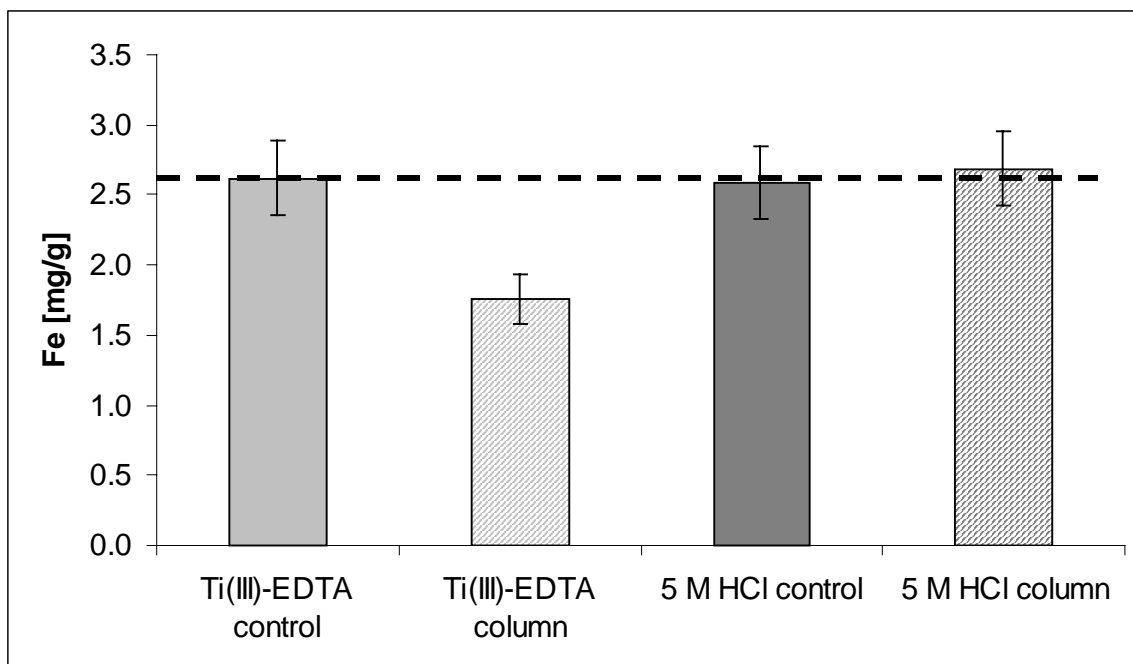


Fig. 4.1: Iron content in the column before and after the degradation experiment. The total amount of iron extracted with 5 M HCl remains constant during the experiment, while the amount extractable with Ti(III)-EDTA is reduced by 31%.

The total amount of reducible iron was determined using Ti(III)-EDTA extraction. Before the experiment the amount of Ti(III)-EDTA extractable iron (2.6 ± 0.3 mg/g) was equal to the total amount of iron. After biological reduction of the column filling by *G. metallireducens* 1.8 ± 0.2 mg/g Fe could be extracted with Ti(III)-EDTA, therefore only 0.8 ± 0.5 mg/g Fe equalling 31 ± 19 % of the total Fe(III) were subject to microbial reduction. According to HERON et al., 1994a the iron fraction which could not be extracted with Ti(III)-EDTA could be in the form of siderite or magnetite, which supports the assumption that mineral precipitates are formed due to microbial Fe(III) reduction and passivate the iron oxide surface. The amount of ion exchangeable iron was determined with 1 M CaCl₂ to get further evidence for this hypothesis. Neither before nor after the experiment could any ion exchangeable iron be detected. This excludes the formation of weak binding surface complexes as a reason for the surface blockage. We conclude that the formation of mineral coatings on the iron oxide surface is the reason for incomplete Fe(III) reduction in this experiment. In addition, ferrous iron which is specifically adsorbed and could not be displaced by Ca²⁺ may also play a role.

The distribution of the different iron species in the column (Fig. 4.2) shows a clear decimation of total iron compared to the amount of Ti(III)-EDTA extractable iron. The changes of iron concentrations determined with a single extraction along the flowline in the column are not significant. The small observed differences could be explained as being due to inhomogeneous column packing.

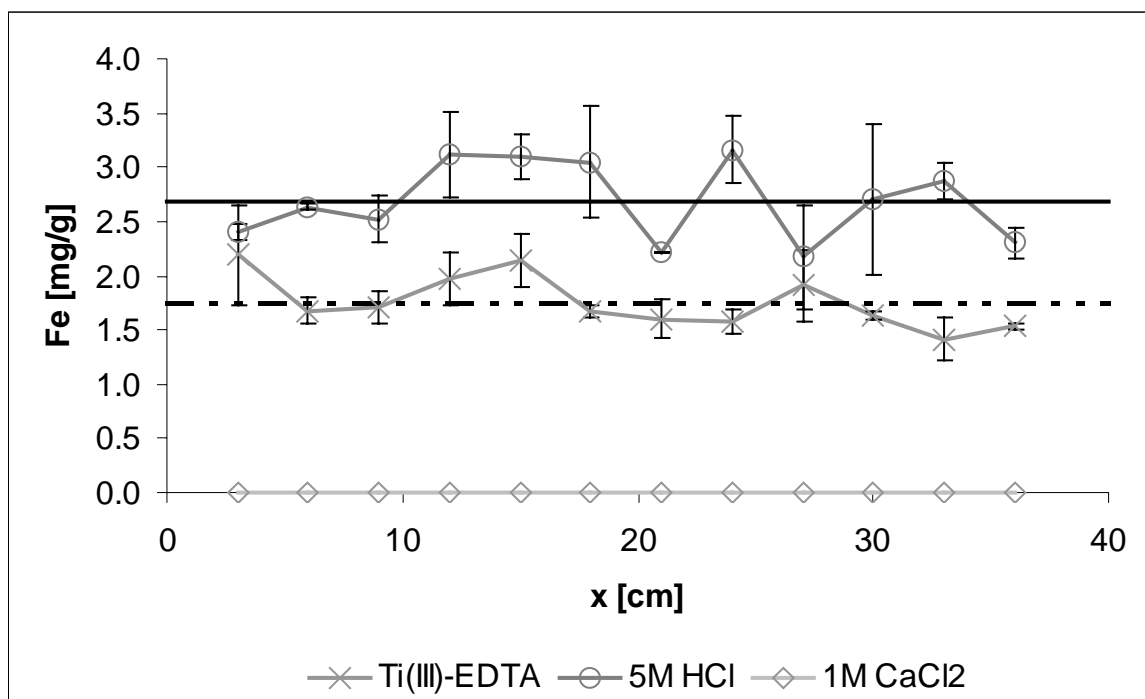


Fig. 4.2: Distribution of iron species along the flow-path in the laboratory column. The Ti(III)-EDTA extractable iron is depleted everywhere compared to the total Fe determined with 5 M HCl. The 1 M CaCl₂ extraction shows that no ion-exchangeable Fe is present in the column.

4.4.2 Tracer Experiments

Characterization of the column filling was conducted by tracer experiments with bromide as a conservative tracer for the determination of hydraulic parameters and phosphate, which has a high affinity for the ferrihydrite surfaces, as reactive tracer for the reactive iron oxide surface area determination. The effective porosity of the column obtained from the 100 μM bromide breakthrough curve (BTC) (Fig. 4.3) $n_e = 46.1\%$ is clearly smaller than the total porosity $n = 47.6\%$ and is typical for this type of sand material. A retardation coefficient of $R=1.62$ was obtained with momentum analysis for the 4 mM phosphate BTC.

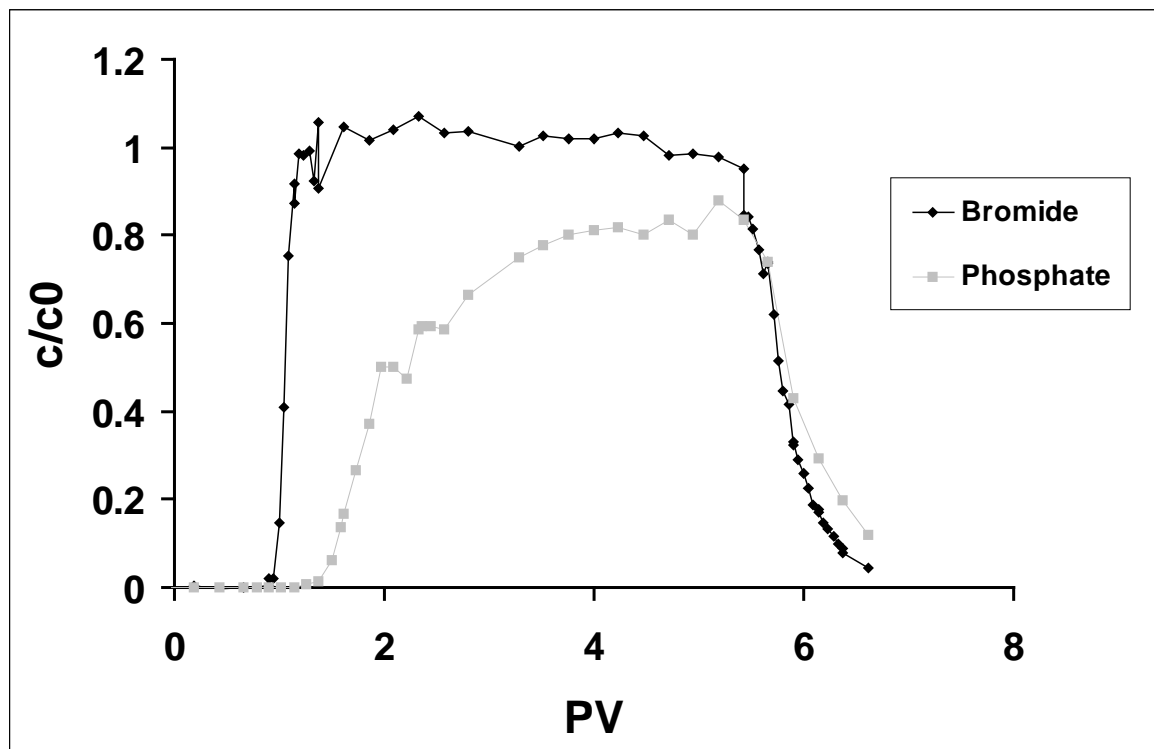


Fig. 4.3: Breakthrough curves of the conservative tracer bromide and the reactive tracer phosphate. The reactive surface area of the iron oxides in the column is determined from the retardation of the phosphate breakthrough.

The adsorption capacity c_a is the crucial parameter for the determination of the reactive iron oxide surface area from reactive tracer breakthrough data. It depends on the type of tracer anion, the tracer concentration, geochemical boundary conditions (ionic strength, pH) and the type of iron oxide. A value of $c_a=2.5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ for the adsorption of phosphate on goethite surfaces is reported in TORRENT et al., 1990 which is identical to a value found in adsorption studies by VEEHMAYER & DAHMKE, 2000. For the adsorption of phosphate on ferrihydrite surfaces it was shown in WILLETT et al., 1988 that the reaction was at first rapid and then decreased. While the fast stage was complete after 1 h the slower stage lasted several days. Only 29% of the total adsorption capacity was used by phosphate on the ferrihydrite surface after 1 h. This would result in a short time adsorption capacity of $c_a=0.74 \mu\text{mol}/\text{m}^2$. Both values were used to calculate the reactive surface area (Fig. 4.4). The comparison with the

reactive surface area calculated from N₂-BET and 5 HCl extraction data show that the results of the tracer BTC evaluated with $c_a=2.5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ are too low by a factor of three while good agreement is achieved with $c_a=0.74 \mu\text{mol}/\text{m}^2$.

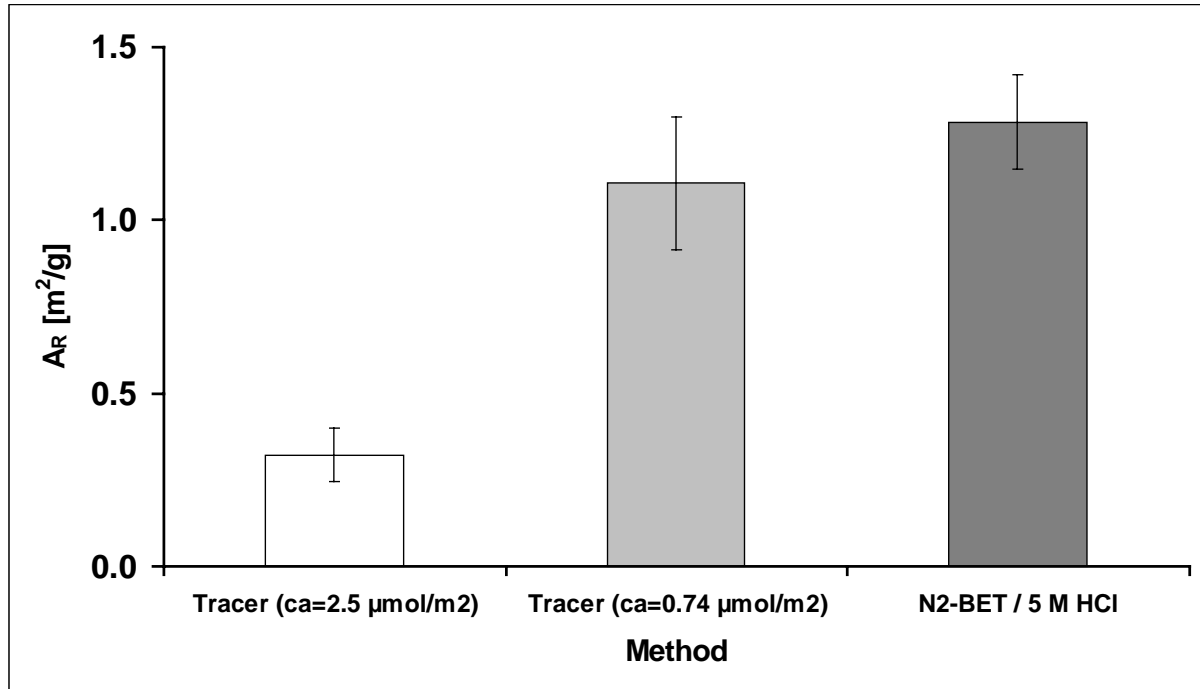


Fig. 4.4: Reactive surface area A_R of the iron(hydr)oxides in the column determined from the tracer breakthrough curves (analyzed with a sorption capacity $c_a=2.5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ and $c_a=0.74 \mu\text{mol}/\text{m}^2$) compared to the surface area determined with classical techniques (N₂-BET / 5 M HCl).

The reactive surface area of the ferric iron oxides was used to determine the bioavailable Fe(III). According to RODEN & ZACHARA, 1996 there exists a correlation between the microbial reducible fraction of Fe(III) and the specific surface area of the minerals (Fig. 4.5). Therefore it should be possible to calculate the oxidation capacity knowing the reactive surface area A_R with Eqn. 4.2.

Eqn. 4.2

$$Fe(III)_{red} [mg/g] = 0.744 \times A_R \times \frac{\mu(Fe)}{\mu(Fe-Oxid)}$$

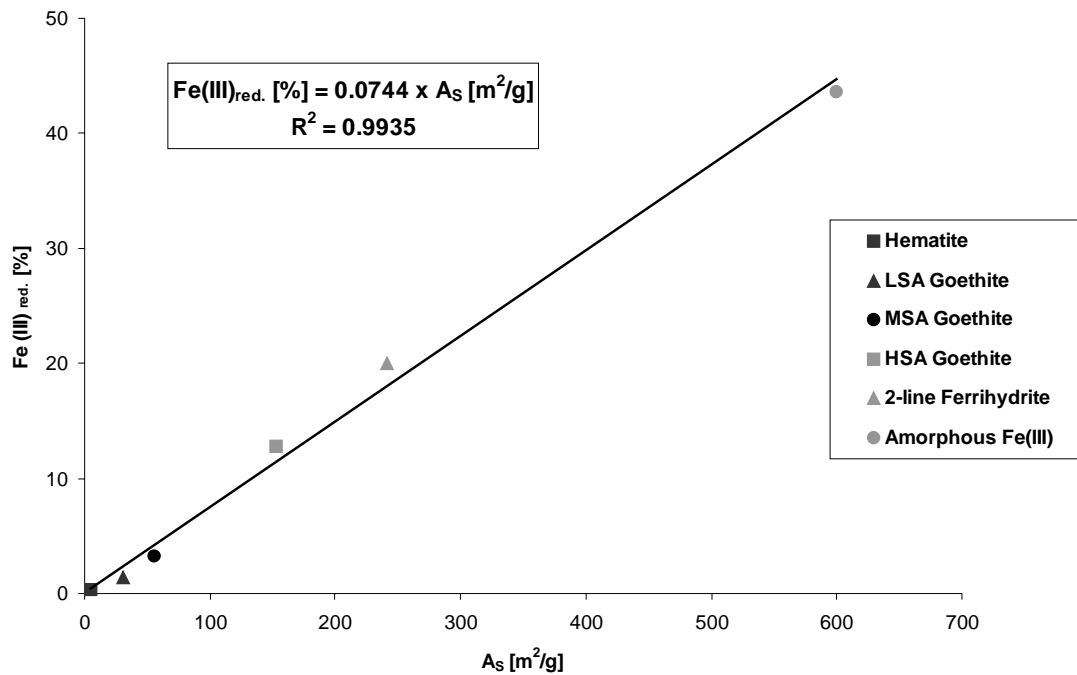


Fig. 4.5: Correlation between specific surface area and microbially reducible ferric iron (modified from RODEN & ZACHARA, 1996). LSA: Low Surface Area; MSA: Medium Surface Area; HSA: High Surface Area.

4.4.3 Bioavailable Oxidation Capacity due to Fe(III)

The predicted oxidation capacity of ferric iron was compared with the actual amount of iron reduced and the amount of toluene oxidized (Fig. 4.6).

As both chemical extraction techniques totally dissolve the 2-line ferrihydrite the predicted oxidation capacity with 5 M HCl extraction (68 ± 7 meq) was equal to the result of the Ti(III)-EDTA extraction (69 ± 7 meq). According to the correlation between the long-term extent of Fe(III) reduction and the oxide surface area RODEN & ZACHARA, 1996 the specific surface area of ferrihydrite ($257 m^2/g$) corresponds to 19.1 % of iron being microbially reducible. N_2 -BET and 5 M HCl extraction therefore predict an oxidation capacity of 13 ± 1 meq. This value is equal to the result of the reactive tracer data (11 ± 2 meq) if a sorption capacity of $c_a = 0.74 \mu mol/m^2$ is used. If the reactive surface area is calculated with a sorption capacity of $c_a = 2.5 \mu mol/m^2$ the resulting oxidation capacity of 3.3 ± 0.8 meq is smaller by a factor of three.

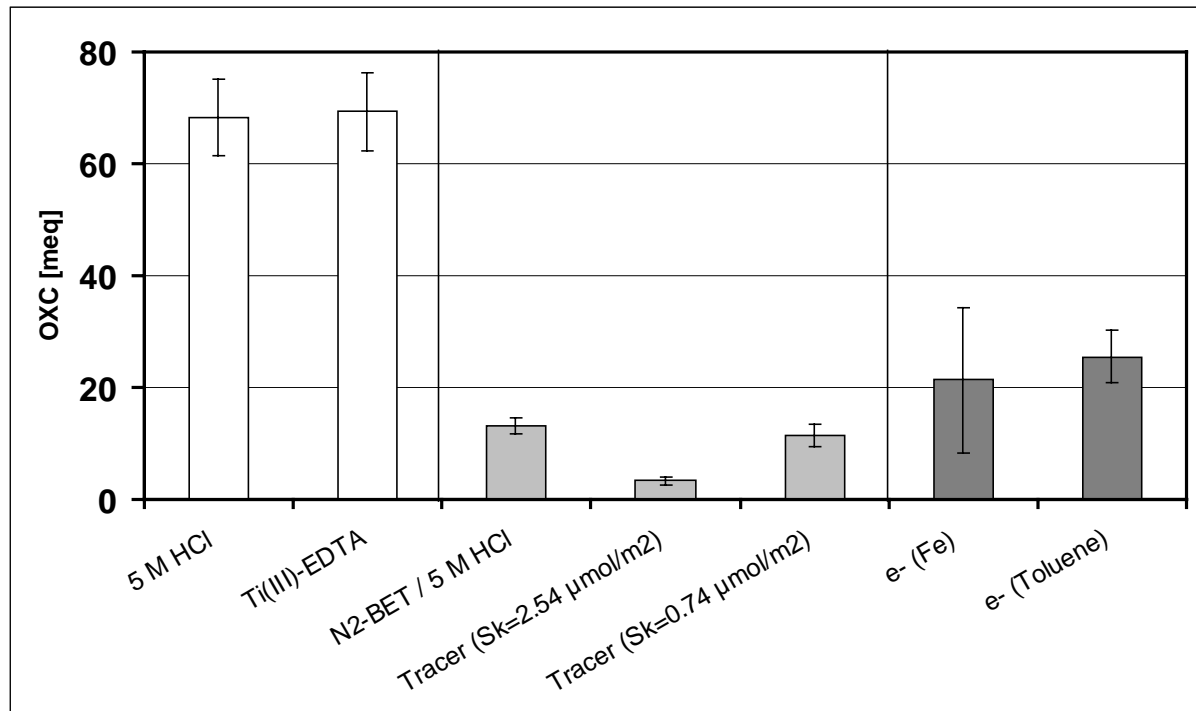
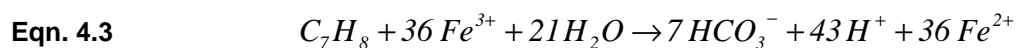


Fig. 4.6: Ferric iron oxidation capacity (OXC) of the column filling determined with wet chemical extraction techniques (5 M HCl, Ti(III)-EDTA), calculated from the reactive surface area A_R (with the correlation from RODEN & ZACHARA, 1996 either from tracer or N_2 -BET / 5 M HCl data) and actual amount of electrons transferred (calculated from iron and toluene balances). Both wet chemical extraction techniques dissolve ferrihydrite completely and predict the same OXC. The OXC determined with reactive tracers is five times smaller. The balance of transformed electrons accepted by iron(III) and donated by toluene is closed. The actual amount of electrons used is twice the value determined with the reactive tracer.

For toluene, the following stoichiometry was used to calculate electron equivalents LOVLEY et al., 1989 for its anaerobic oxidization with Fe(III) reduction as the terminal electron accepting process.



The difference between Ti(III)-EDTA extractable iron before and after the experiment was used to determine the number of electrons accepted by Fe(III). The electron balance found by comparing the amount of electrons transferred from toluene to iron is closed. ($Fe = 21 \pm 13$ meq ; $C_7H_8 = 25 \pm 5$ meq). Only 31 ± 19 % of the total Fe was reduced during the experiment, therefore the actual oxidation capacity is smaller than predicted with the wet chemical extraction techniques. The determination from the specific surface area and the total amount of Fe(III) underestimates the oxidation capacity by a factor of two as do the results of the tracer test. A possible reason for the difference may be an experimental effect discussed later.

4.4.4 Reaction Kinetics

In order to quantify and better understand the reaction kinetics a mathematical model was developed which generalizes the processes. The rate of toluene oxidation (Eqn. 4.4) is assumed to be proportional to the bacterial number X , a maximum degradation rate μ_{max} , a Monod type term with the half-time concentration $K_{M,[Tol]}$ and the concentration of available ferric iron $[Fe(III)]$:

$$\text{Eqn. 4.4} \quad \frac{d[Tol]}{dt} = -X \cdot \mu_{max} \cdot \frac{[Tol]}{K_{M,[Tol]} + [Tol]} \cdot [Fe(III)]$$

It is still not understood how iron-reducing bacteria release electrons on solid iron oxides. Recent work favours an electron shuttling process by quinones, cytochromes, or other water soluble compounds from the cells to the solid iron oxides NEVIN & LOVLEY, 2000b; NEWMAN & KOLTER, 2000; SEELINGER et al., 1998. Thus, it is very likely that the amount of accessible iron is limited by the reactive iron oxide surface area A_R (Eqn. 4.5) provided that the bacteria can reduce the respective iron oxide mineral which is not necessarily so in all the cases.

$$\text{Eqn. 4.5} \quad [Fe(III)] = k_{red} \cdot A_R$$

Combining Eqn. 4.4 and Eqn. 4.5 and taking into account that in our experiments toluene is always available in excess and substrate limitation does not influence the oxidation kinetics, we obtain a rate law for toluene degradation (Eqn. 4.6) that is proportional to the reactive surface area.

$$\text{Eqn. 4.6} \quad \frac{d[Tol]}{dt} = -X \cdot \mu_{max} \cdot k_{red} \cdot A_R = -k^* \cdot A_R$$

The different possible ways for bacteria to release electrons on iron result in an increased concentration of dissolved Fe^{2+} close to the iron oxide surface. If the geochemical conditions are favourable this could result in the formation of coatings consisting of Fe(II) bearing minerals. The change of the reactive iron oxide surface area is therefore controlled by the kinetics of mineral precipitation (Eqn. 4.7) which is proportional to the rate of ferrous iron production and therefore to toluene degradation.

$$\text{Eqn. 4.7} \quad \frac{dA_r}{dt} \sim \frac{d[Mineral]}{dt} \sim \frac{d[Tol]}{dt}$$

From Eqn. 4.6 and Eqn. 4.7 it follows that the change of the reactive surface area is described by a first order rate equation (Eqn. 4.8).

Eqn. 4.8

$$\frac{d A_r}{d t} = -k^{**} \cdot A_R$$

This results in an exponential decay of A_R and therefore according to Eqn. 4.6 also of the time dependent toluene degradation rate (Eqn. 4.9).

Eqn. 4.9

$$\frac{d[Tol]}{d t} = -k^* \cdot A_{R,0} \cdot \exp(-k^{**} \cdot t)$$

Integration of Eqn. 4.9 gives the total amount of toluene degraded (Eqn. 4.10).

Eqn. 4.10

$$[Tol](t) = [Tol]_0 \cdot (1 - \exp(-k^{**} \cdot t))$$

Here $[Tol]_0$ is the maximum amount of toluene which could be oxidised (Eqn. 4.11). This value is equal to the oxidation capacity (OXC) of the ferric iron in the column.

Eqn. 4.11

$$[Tol]_0 = OXC = \frac{k^*}{k^{**}} \cdot A_{r,0}$$

Eqn. 4.11 shows analogous to Eqn. 4.2 that the long-term oxidation capacity provided by Fe(III) is proportional to the initial reactive surface area $A_{r,0}$.

Measurement of toluene in- and outflow concentrations allowed the determination of the toluene degradation kinetics (Fig. 4.7) and the total amount of toluene consumed by the microorganisms in the column (Fig. 4.8). After fitting Eqn. 4.9 and Eqn. 4.10 to the experimental data set, two different ranges could be distinguished clearly for the total mass of toluene consumed (Fig. 4.8). The data points before day 5 could be fitted with $[Tol]_0 = 12.75$ meq and a degradation constant $k^{**} = 0.423$ d⁻¹. After day 5 a modified form of Eqn. 4.10 had to be used with the same $[Tol]_0$ and k^{**} . A similar pattern could be observed for the degradation rate (Fig. 4.7). Two curves were fitted through the data before day 5. Constants for the first curve were determined by derivation of Eqn. 4.10 resulting in $k^{**} = 0.423$ d⁻¹ and $k^* A_{R,0} = 5.39$ meq/d, for the second a least-square fitting procedure resulted in slightly different constants ($k^{**} = 0.37$ d⁻¹; $k^* A_{R,0} = 5.12$ meq/d). For the range after day 5 a modified form of Eqn. 4.9 with $k^{**} = 0.423$ d⁻¹ and $k^* A_{R,0} = 5.39$ meq/d was used.

Interestingly the values of the rate constants agree perfectly with the values found by RODEN & URRUTIA, 1999 ($k^{**} = 0.387 \pm 0.099$ d⁻¹) who use an equation similar to Eqn. 4.10 to fit the formation of Fe(II) in batch experiments with *Shewanella alga* oxidizing malate under Fe(III)-reducing conditions. This indicates that the inhibition process described by Eqn. 4.8 is similar for *Shewanella alga* and *Geobacter metallireducens*.

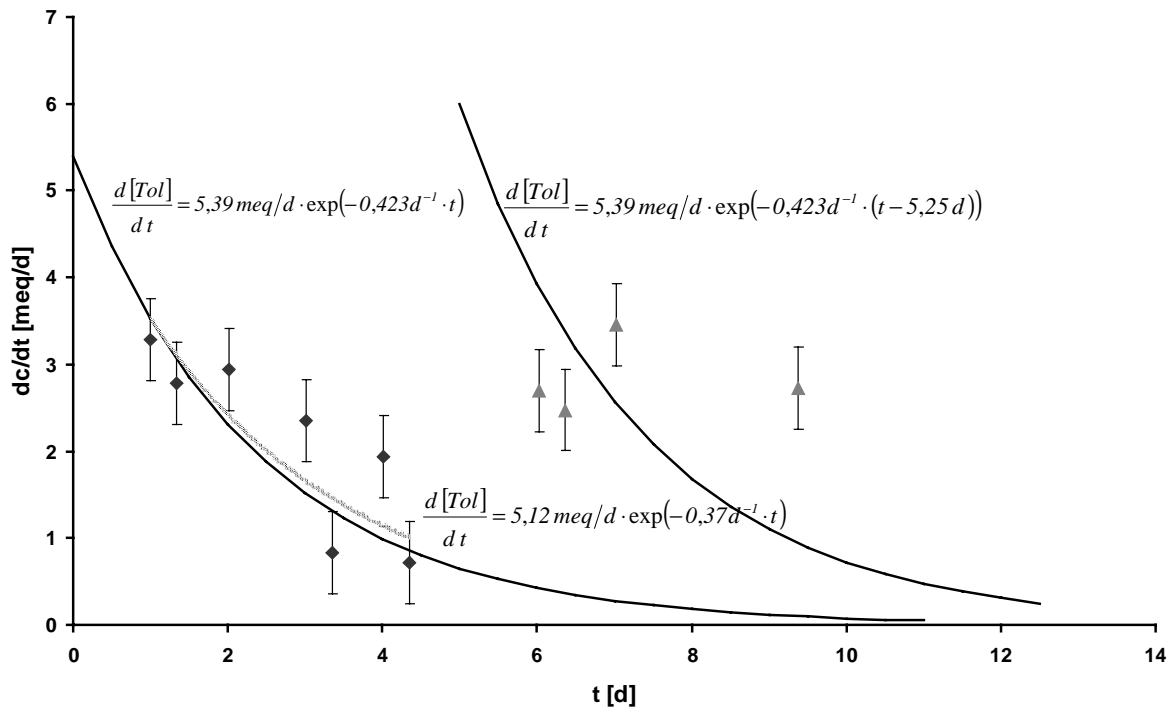


Fig. 4.7: Degradation kinetics of toluene in the columns. The degradation rate declines exponentially. Two ranges can clearly be distinguished. The change at day 5 corresponds to a change of culture media in the experiment.

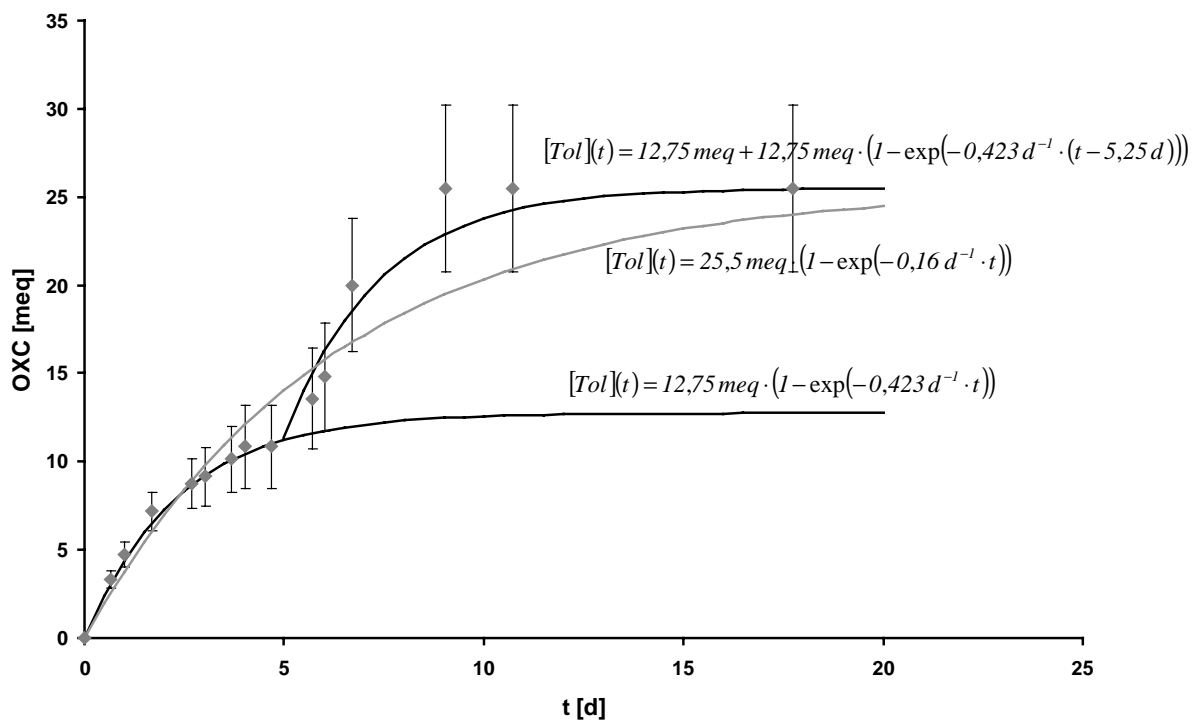


Fig. 4.8: Total amount of toluene oxidized in the experiment expressed as equivalent oxidation capacity (OXC) used up. The same stages as for the degradation rate could be observed. The total oxidation capacity of each stage fits the oxidation capacity predicted by the tracer experiment.

Another striking fact is the separation of toluene oxidation into two stages. The total amount of degraded toluene could be fitted with a single curve although the agreement is less satisfying than the fit with distinct stages. In this case a maximum amount of degraded toluene of $[Tol]_0 = 25.5$ meq and a degradation constant $k^{**} = 0.16 \text{ d}^{-1}$ were used. After 5 days the container with growth medium was exhausted and had to be replaced by a new vessel with fresh medium. The flow rate in the column system was increased shortly for infiltration of the new growth medium which may have sheared the passivation layers from the iron oxide surfaces or the chemical stress caused by changing the growth medium may have resulted in a partial reoxidation of the column filling. The oxidation capacity found by fitting the single ranges (12.75 meq) agrees with the oxidation capacity predicted with N2-BET / 5 M HCl (13 ± 1 meq) and the tracer experiment (11 ± 2 meq). The discrepancy between the total amount of iron reduced during the course of the experiment and predicted by the tracer method may be due to this experimental effect.

Knowing the rate constants k^* and k^{**} it is possible to predict the long-term evolution of the oxidation capacity with Eqn. 4.11. From $k^* = 4.21 \text{ meq} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ and $k^{**} = 0.423 \text{ d}^{-1}$ an equation similar to Eqn. 4.2 is derived with a proportionality constant of 0.721 instead of 0.744.

In RODEN & ZACHARA, 1996 and RODEN & URRUTIA, 1999 it is assumed that the formation of Fe^{2+} surface complexes on the iron oxide surface causes the inhibition of the Fe(III)-reduction. The results of the 1 M CaCl_2 extraction show that in our experiment this type of surface complex is not the reason for the ceasing of Fe(III)-reduction. Instead we expect the microbially induced formation of mineral coatings to be the cause of the surface inhibition. A pH-p ϵ diagramm calculated with PHREEQE PARKHURST et al., 1990 according to KÖLLING et al., 2000 for a culture medium composition with $[\text{Fe}^{2+}] = 10 \mu\text{M}$ (Fig. 4.9) shows that for pH=7.2 – 7.4 and reducing conditions siderite and magnetite are favourably formed. Vivianite can also precipitate due to the high phosphate content of the medium.

Coatings on ferrihydrite particles could be observed by SEM (Fig. 4.10). The composition of these coatings measured with energy-dispersive X-ray analysis (EDX) (circa 9% Ca, 44% Fe, and 24% P) showed that at least a part of it is formed by a vivianite-like mineral.

The thickness of the passivation layer on the ferrihydrite surface obtained from SEM micrographs (Fig. 4.11) is approximately 250 nm. This value is similar to the thickness of films formed on goethite particles (20-200 nm) by *P. mendocina* var MAURICE et al., 2000.

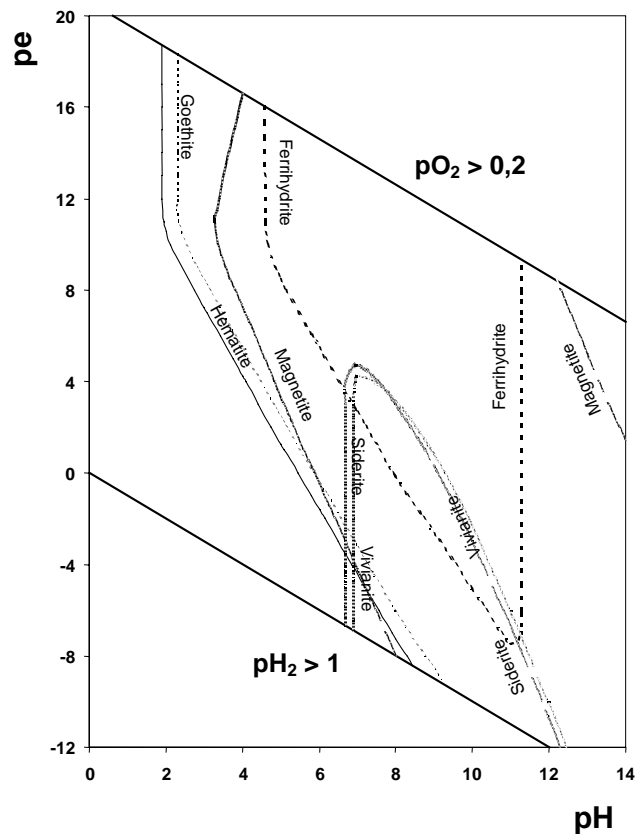


Fig. 4.9: pe/pH-diagramm (iron solids) for the composition of the culture media [mmol/l]: Na=48.1 K=8.2 Mg=2.0 Ca=1.0 Fe=0.01 Cl=34.7 S=0.5 C=30.0 N=4.9 P=1.5 calculated with PHREEQE. Sulfide is not included in the data set.

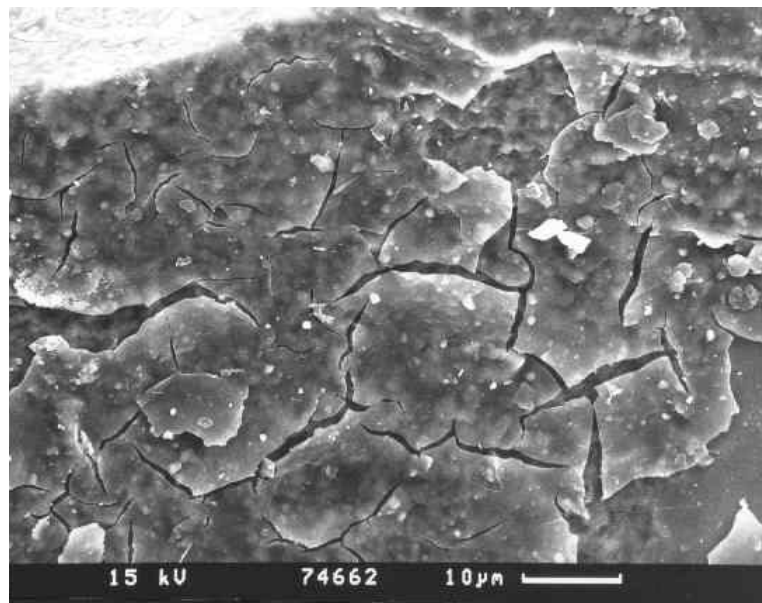


Fig. 4.10: SEM of the ferrihydrite surface after termination of microbial ferric iron reduction. Coatings on the ferric iron mineral surface could be observed. The passivation layer is peeling off due to treatment of the sample with a mortar.

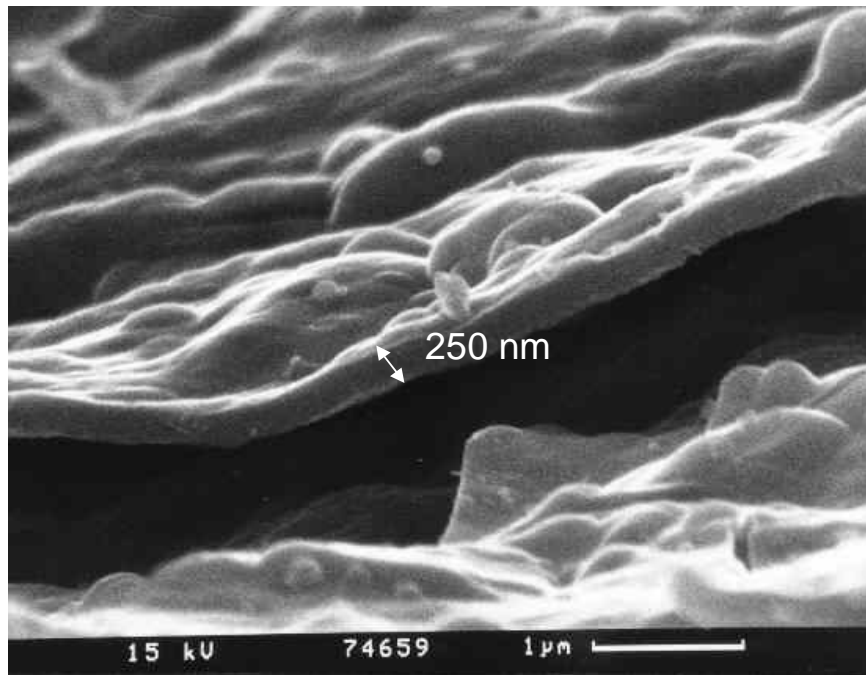


Fig. 4.11: Detailed view of the passivation layer with a thickness of 250 nm.

4.4.5 Implications for Natural Systems

The results of this column study show that only a fraction of the total Fe(III) content was available for microbial reduction although a low crystalline form of Fe(III) oxide was used. This indicates that wet chemical extraction techniques which totally dissolve these iron fractions overestimate the oxidation capacity due to Fe(III) in the subsurface. For this specific case the wet chemical extractions (5 M HCl: 68 ± 7 meq ; Ti(III)-EDTA: 69 ± 7 meq) predict a three times higher oxidation capacity than the actual used microbially (Fe= 21 ± 13 meq ; $C_7H_8=25 \pm 5$ meq).

The application of reactive tracer tests for the quantification of long-term bioavailable Fe(III) content in the subsurface is a promising alternative approach at least for simple systems. The results of this study prove that it is in principle possible to determine oxidation capacity from the inverse interpretation of BTCs. Reactive tracers allow an integral determination of reactive iron oxide content in the subsurface without the problem of interpreting single point values. An uncertainty of the determined oxidation capacity results from possible adsorption of the reactive anions on other adsorbates in the soil matrix. Clay, organic matter, and other metal oxides (Al-, Mn-oxides) are possible substances which may affect the area and therefore the oxidation capacity determination. Heterogeneities in the subsurface may also cause problems of interpretation of BTCs. In this context hydraulic heterogeneities are easier to overcome with the method of characteristics and momentum analysis. Geochemical heterogeneities are more difficult to handle.

A further problem is the transferability of the correlation between long-term Fe(III) content and specific surface area RODEN & ZACHARA, 1996 to other environmental conditions. Thus it is necessary to better understand and generalize the processes responsible for that correlation. It seems clear that a passivation of the Fe(III) oxide surface causes iron-reduction to terminate. Although the similarity of behaviour of reaction kinetic found in RODEN & URRUTIA, 1999 and our study indicates that the surface passivation process is independent of the substrate used and specific type of bacteria it is very likely

that geochemical and hydrodynamic boundary conditions strongly influence the passivation process and therefore the long-term availability of Fe(III).

In our open column system advective transport and removal of Fe(II) does not enhance the amount of reducible iron significantly compared to stagnant batch experiments RODEN & ZACHARA, 1996. Most of the Fe(II) produced is immobilized in the column instead of being eliminated via aqueous phase transport. The data point to a passivation of the Fe(III) surface due to mineral precipitation. An experimental artefact caused by change of growth media shows that a drastic change in the hydrodynamic regime or a chemical change might remove passivation layers allowing enhanced Fe(III) reduction.

If mineral precipitates passivate the Fe(III) surface the geochemical boundary conditions are important in controlling the bioavailable oxidation capacity due to ferric iron. Depending on the groundwater composition different Fe(II) containing minerals are likely to precipitate and passivate the Fe(III) surface. In addition to the inorganic groundwater constituents organic substances capable of complexing iron will play a major role in the long-term accessibility of iron oxides LOVLEY et al., 1994. For the interpretation of field data it is necessary to take these effects into account.

Acknowledgments

This paper represents publication no. 136 of the Deutsche Forschungsgemeinschaft priority program 546 "Geochemical processes with long-term effects in anthropogenically-affected seepage- and groundwater". Financial support was provided by grants of Da 222/2-3 and Schi 180/7-3. The authors thank Christian Samtleben for technical assistance with SEM micrographs and Bernhard Schink for continuous support.

5. Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Gegenstand der hier vorgestellten Arbeiten war die Ausarbeitung eines neuartigen Ansatzes zur Bestimmung der reaktiven Eisen(hydr)oxid-Oberfläche und des bioverfügbaren Fe(III)-Anteils in Aquiferen, basierend auf der Interpretation von Tracerdaten. In diesem Abschnitt werden die in den vorhergehenden Kapiteln vorgestellten Ergebnisse nochmals zusammenfassend diskutiert, und das entwickelte Tracerverfahren bezüglich seiner Praxistauglichkeit kritisch beleuchtet.

5.1 Ermittlung der reaktiven Eisen(hydr)oxid-Oberfläche aus Tracerdurchbruchskurven

Die Entwicklung eines reaktiven Tracerverfahrens zur Quantifizierung der reaktiven Eisenoxid-Oberfläche basiert auf Erkenntnissen und Erfahrungen, die mit nasschemischen Aufschlüssen (HERON et al., 1994a, HERON et al., 1994b, PHILLIPS & LOVLEY, 1987, PHILLIPS et al., 1993, CHAO & ZHOU, 1983) zur Fe-Extraktion gewonnen wurden. Durch die Extraktionsverfahren lässt sich die aufgeschlossene Fe-Bindungsform nur sehr unzureichend ermitteln und Aussagen über die Reaktivität des Fe im Boden oder Sediment, die nur auf nasschemischen Aufschlüssen basieren, müssen ungenau bleiben. In der Literatur zeigte sich, dass keine Einstimmigkeit über den bioverfügbaren Anteil von Eisenoxiden in Sedimenten und die Faktoren, die diese beeinflussen, besteht (GUNTEN & ZOBRIST, 1993, LOVLEY & PHILLIPS, 1986). Neuere Arbeiten (RODEN & ZACHARA, 1996, RODEN & URRUTIA, 1999) konnten allerdings einen Zusammenhang mit der spezifischen Oberfläche der reduzierten Eisenoxide nachweisen. Auch die Sorption anorganischer Grundwasserkonstituenten an Eisenoxiden wird im Wesentlichen durch die spezifische Eisenoxid-Oberfläche und nicht den Gesamtgehalt im Sediment kontrolliert. Ausgehend von diesen Erkenntnissen ist die Notwendigkeit für ein Verfahren zur selektiven Bestimmung der Eisenoxid-Oberfläche in Sedimenten ersichtlich.

Die selektive Bestimmung der Oberflächen einzelner Mineralphasen an Feststoffproben ist nach unserem Wissen bis zum heutigen Zeitpunkt nicht Gegenstand der wissenschaftlichen Literatur gewesen. Um die Tauglichkeit der Oberflächenbestimmung aus der inversen Interpretation von Durchbruchskurven reaktiver Tracer zu belegen, wurde daher zunächst mit einem synthetischen Laborreferenzsystem, bestehend aus Eisenoxid beschichtetem Quarzsand, gearbeitet (SCHEIDEGGER et al., 1993). Somit war es möglich, die Oberfläche der reinen Eisenoxidphase mit N_2 -BET zu vermessen und aus dem Gehalt an Eisenoxid in der Festphase, ermittelt nach der Beschichtungsreaktion über nasschemische Aufschlüsse, die reaktive Oberfläche unter vereinfachten Annahmen zu berechnen. Der so bestimmte Wert diente als Vergleichsgröße zur Beurteilung der Güte aller Oberflächendaten, berechnet aus den Ergebnissen der Tracerversuche.

Zur Ermittlung der reaktiven Eisenoxid-Oberfläche wird neben den einfach zu ermittelten Parametern wie Zugabekonzentration (c_{zu}) und Kornrohddichte (ρ) die effektive Porosität (n_e), bestimmt aus der Durchbruchskurve des konservativen Tracers Bromid, die Retardierung (R) und die Sorptionskapazität (c_a) des Traceranions auf der Eisenoxid-Oberfläche benötigt.

Zur objektiven Bestimmung der Retardierung R aus den Tracerdurchbruchskurven erwies sich das Verfahren der Momentenanalyse nach VALOCCHI, 1985 als sehr zuverlässig und wurde zur Auswertung aller Tracerdurchbruchskurven verwendet. Eine Alternative ist die Modellierung der Durchbruchskurven mit einem Transportmodell unter Einsatz eines Parameteroptimierungs-

algorithmus wie z.B. Simplex-Downhill oder Levenberg-Marquardt (PRESS et al., 1995). Voraussetzung hierfür ist allerdings ein prinzipielles Prozessverständnis des zugrundeliegenden Sorptionsmechanismus, insbesondere der Sorptionskinetik. Eigene Versuche mit dem Code TraSor, der einen Simplex-Downhill Ansatz zur Optimierung der Sorptionsparameter verwendet, zeigten die Probleme des Verfahrens.

Die Sorptionskapazität c_a wurde in dieser Arbeit auf drei Arten ermittelt. In Batchversuchen wurde die Sorptionskapazität gemessen und die Sorptionsisothermen mit dem Freundlich-Modell interpretiert. Zur mechanistischen Beschreibung des Sorptionsprozesses wurden Oberflächenkomplexierungsmodelle mit zwei Sätzen von Gleichgewichtskonstanten verwendet. Ein Parametersatz wurde aus DZOMBAK & MOREL, 1990 entnommen, der zweite wurde aus der Anpassung an die Messdaten mit FITEQL 3.1 (HERBELIN & WESTALL, 1994) bestimmt. Grundsätzlich konnte mit der Freundlich-Isotherme und dem mit FITEQL optimierten Parametersatz die beste Anpassung an die Batch-Daten erreicht werden. Bei der Berechnung der reaktiven Eisenoxid-Oberfläche zeigte sich aber, dass die Unterschiede zwischen den drei Methoden zur Ermittlung der Sorptionskapazität keinen signifikanten Einfluss hatte.

Die Übertragbarkeit auf verschiedene geochemische Randbedingungen konnte in Versuchen mit Hämatit und Magnetit als weitere Eisenoxide und mit MES als weiteren pH-Puffer bei pH=6,0 neben Imidazol bei pH=6,6 gezeigt werden (Tabelle 5.1). Die beste Übereinstimmung mit den Resultaten der klassischen Verfahren konnten mit Phosphat als reaktivem Tracer auf goethitbeschichtetem Quarzsand unter Verwendung eines mit Imidazol gepufferten Eluenten erzielt werden. Für die hämatit- und magnetitbeschichteten Quarzsande wird aus den Phosphat-Durchbruchkurven eine etwas kleinere reaktive Oberfläche als mit N_2 -BET / 5 M HCl bestimmt. Diese Diskrepanz lässt sich aus der Mineralverwachsung bei der Beschichtungsreaktion erklären, die in den vereinfachtem Berechnungsschema zur Ermittlung der reaktiven Eisen(hydr)oxid-Oberfläche aus N_2 -BET und Aufschlussdaten vernachlässigt wird.

Tabelle 5.1: Zusammenfassender Vergleich der Resultate der Oberflächenberechnung aus Tracerdurchbruchkurven, basierend auf Sorptionsisothermen, berechnet mit den Sorptionskonstanten von DZOMBAK & MOREL, 1990, mit den klassischen Verfahren (N_2 -BET / 5 M HCl).

=: Übereinstimmung ($\pm 10\%$); +/-: Über-/Unterschätzung der reaktiven Oberfläche (10%-100%); ++: drastische Überschätzung der reaktiven Oberfläche ($> 100\%$)

| | Goethit, IMI | Goethit, MES | Hämatit, IMI | Magnetit, IMI |
|----------|--------------|--------------|--------------|---------------|
| Fluorid | + | ++ | ++ | + |
| Molybdat | - | - | - | - |
| Phosphat | = | - | - | = |

Mit Fluorid wird die reaktive Eisen(hydr)oxid-Oberfläche in den hier vorgestellten Versuchen grundsätzlich überschätzt. Die geringe Sorptionskapazität c_a des Fluorid-Ions und die daraus resultierende kleine Retardierung R verursachen große relative Fehler bei der Oberflächenberechnung.

Mit Molybdat wird in allen Versuchen eine kleinere reaktive Eisen(hydr)oxid-Oberfläche als mit den klassischen Verfahren bestimmt. Vermutlich sorbiert Molybdat in mehreren Schritten auf der Eisen(hydr)oxid-Oberfläche, wobei der initiale Anlagerungsvorgang in Zeitskalen der Säulenversuche abläuft, während für die vollständige Oberflächenbelegung wie sie in Batchversuchen beobachtet wird, längere Zeiten notwendig sind. Die in den Tracerdurchbruchskurven beobachtete Retardierung R ist somit immer kleiner als aus Batchversuchsdaten erwartet.

Da das Sorptionsverhalten der verwendeten Anionen stark pH-abhängig ist, ist die Auswertung von Tracerdurchbruchdaten zur Bestimmung von Oberflächen mit dem hier vorgestellten einfachen Ansatz, nur bei konstanter Ionenstärke I und konstantem pH-Wert möglich. Um die Sorptionskapazitäten aus den Isothermen zur Berechnung der reaktiven Oberfläche auf die Säulenversuche zu übertragen war es daher notwendig, sowohl die Ionenstärke I als auch den pH-Wert des Hintergrundeluenten zu puffern. In Versuchen mit demineralisiertem Wasser als Eluent traten Schwankungen des pH-Werts auf, die durch eine Veränderung der Ladung auf den Mineraloberflächen in der Laborsäule erklärt werden konnte. Sind beim Einsatz der hier vorgestellten reaktiven Tracer Schwankungen des pH-Werts zu erwarten, ist die Berechnung der reaktiven Oberfläche nur durch eine vollständige, inverse, geochemische Transportmodellierung möglich.

5.2 Bestimmung und Limitierung des bioverfügbaren Fe(III)

Mit den reaktiven Eisen(hydr)oxid-Oberflächen, die aus den Durchbruchskurven der Tracer bestimmt wurden, konnte mit der von RODEN & ZACHARA, 1996 aufgestellten Korrelation zwischen spezifischer Mineraloberfläche der Eisen(hydr)oxide und mikrobiell reduzierbarer Fe(III)-Menge die bioverfügbare Oxidationskapazität durch Fe(III) ermittelt werden. Beim Vergleich, mit der tatsächlich durch *Geobacter metallireducens* bei der Oxidation von Toluol reduzierten Fe(III)-Menge, zeigte sich, dass sich die Oxidationskapazität genauer aus Tracerdurchbruchskurven als mittels nasschemischer Aufschlüsse bestimmen ließ. In den Laborversuchen wurde in Übereinstimmung mit den Resultaten von RODEN & ZACHARA, 1996 eine unvollständige Umsetzung des Fe(III) beobachtet, die auf die Ausbildung einer mineralischen Passivierungsschicht auf den Eisen(hydr)oxid-Oberflächen zurückgeführt werden konnte. Eine einfache Reaktionskinetik ermöglichte die Generalisierung der beobachteten Prozesse, wobei die kinetische Konstante des Passivierungsprozesses ($k^{**}=0,423 \text{ d}^{-1}$) sehr nah an Literaturwerten RODEN & URRUTIA, 1999 ($k^{**}=0,387 \pm 0,099 \text{ d}^{-1}$), die mit anderen Mikroorganismen und unter Verwendung eines anderen Substrats bestimmt wurden, lag.

Obwohl aus der Vergleichbarkeit der Reaktionskonstanten auf Prozesse, die vom spezifischen Bakterium oder Substrat unabhängig sind, geschlossen werden kann, stellt sich die Frage nach der Übertragbarkeit, der von RODEN & ZACHARA, 1996 aufgestellten Korrelation auf andere Milieubedingungen. Sollte die Mineralfällung auf den Eisen(hydr)oxid-Oberflächen tatsächlich zur Limitierung der Fe(III)-Umsetzung führen, wären insbesondere anorganische Parameter, die die Fe-Fällung kontrollieren, aber auch organische Substanzen, die das Fe in Lösung komplexieren können, für die Langzeitverfügbarkeit der Fe(III)-Oxidationskapazität verantwortlich.

5.3 Schlussfolgerungen für den Feldeinsatz

Die Zuverlässigkeit reaktiver Tracer, zur Bestimmung der reaktiven Eisen(hydr)oxid-Oberfläche und der bioverfügbaren Oxidationskapazität durch Fe(III) in Sedimenten und Aquiferen, beim Feldeinsatz wird durch eine Vielzahl von Randbedingungen beeinflusst.

Insbesondere andere Mineraloberflächen, an denen die Tracer sorbieren können, wie z.B. Tonminerale, organischer Kohlenstoff oder andere Oxidphasen, können zu einer Überschätzung der Eisenoxid-Oberfläche beitragen. Wie die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen belegen, kann es auch bei Unkenntnis der vorherrschenden Eisenoxidmineralphasen, durch die Verwendung falscher Sorptionskapazitäten bei der Berechnung der Mineraloberfläche, zu Fehlern kommen. Eine Möglichkeit, diese Unsicherheiten zu vermeiden, stellt der Einsatz linear-unabhängiger Tracergemische dar. Anstatt nur einen konservativen und einen reaktiven Tracer zu verwenden, wird für die Bestimmung jeder relevanten Mineraloberfläche ein reaktiver Tracer eingesetzt. Die Matrix der Sorptionskapazitäten aller Tracer auf allen Mineraloberflächen muss hierbei eine von Null verschiedene Determinante haben, damit sie invertiert werden kann, d.h. die Sorptionskapazitäten der Tracer auf allen Mineraloberflächen müssen linear unabhängig sein. Allerdings lassen die großen Fehler, die schon bei der Bestimmung einzelner Mineraloberflächen auftreten, die Erfolgsaussichten bei Verwendung dieser Methode zweifelhaft erscheinen.

Das in dieser Arbeit vorgestellte Auswertungsverfahren basiert auf der eindimensionalen Advektions-Dispersions-Gleichung mit Sorption. Für diesen Fall existieren bereits Lösungen in geochemisch heterogenen Aquiferen (ESPINOZA & VALOCCHI, 1997), sodass mit dem vorgestellten Ansatz eine Auswertung möglich sein sollte. Im Gelände stellt sich das Problem, die Tracerdurchbruchskurven in 2D oder sogar 3D auszuwerten, was insbesondere durch das Auftreten hydraulischer Heterogenitäten erschwert wird. Für geochemisch homogene, hydraulisch heterogene Systeme existieren zahlreiche Arbeiten zur Momentenanalyse in der Literatur (SHAPIRO & CVETKOVIC, 1988, DAGAN et al., 1992, CVETKOVIC et al., 1992, SELROOS & CVETKOVIC, 1992, BERGLUND & FIORI, 1997, RUBIN et al., 1997, CUNNINGHAM & ROBERTS, 1998, CIRPKA & KITANIDIS, 2000), die eine Auswertung mit einfachen Ansätzen ermöglichen. Als besonders kritisch stellt sich die Auswertung der Durchbruchskurven in sowohl hydraulisch, als auch geochemisch heterogenen Milieus dar. Unter gewissen vereinfachten Annahmen sollte es dennoch möglich sein, die Tracerdurchbruchskurven mittels analytischer Verfahren auszuwerten. So kann bei Vernachlässigung der transversalen Dispersion von 1D Lösungen, wie sie ESPINOZA & VALOCCHI, 1997 vorstellt, entlang von Stromlinien ausgegangen werden, die anschließend zur Bestimmung der pdf (probability density function) der Ankunftszeiten gemittelt werden.

Zur Auswertung der Tracerdurchbruchskurven ohne Verwendung vereinfachter Annahmen scheint die Verwendung reaktiver, numerischer Strömungs- und Transportmodelle unvermeidbar zu sein. Um die reaktive Eisen(hydr)oxid-Oberfläche aus solchen Modellrechnungen zu bestimmen, sind inverse Parameteroptimierungsalgorithmen notwendig. Ein weiterer Vorteil solcher Modelle, ist die Möglichkeit Heterogenitäten in anderen geochemischen Milieuparametern, die Einfluss auf die Sorption haben können, vor allem pH-Wert und Ionenstärke I, zu berücksichtigen. Voraussetzung ist allerdings ein genau Kenntnis der zugrundeliegenden Sorptionsmechanismen, insbesondere der Sorptionskinetik.

Literaturverzeichnis

- ANDERSON, R.T., RONNEY-VARGA, J.N., GAW, C.V. & LOVLEY, D.R., 1998. Anaerobic Benzene Oxidation in the Fe(III) Reduction Zone of Petroleum-Contaminated Aquifers. *Environ. Sci. Technol.*, **32/9**: 1222-1229.
- APPELO, C.A.J. & POSTMA, D., 1994. *Geochemistry, groundwater and pollution*. - Balkema, 536 S.
- BAEDECKER, M.J. & BACK, W., 1979. Modern marine sediments as a natural analog to the chemically stressed environment of a landfill. *J. Hydrol.*, **43**: 393-414.
- BERGLUND, S. & FIORI, A., 1997. Influence of transverse mixing on the breakthrough of sorbing solute in a heterogeneous aquifer. *Water Resour. Res.*, **33/3**: 399-405.
- BJERG, P.L., RÜGGE, K., PEDERSEN, J.K. & CHRISTENSEN, T.H., 1995. Distribution of Redox-Sensitive Groundwater Quality Parameters Downgradient of a Landfill (Grindsted, Denmark). *Environ. Sci. Technol.*, **29**: 1387-1394.
- BORKOVEC, M. & WESTALL, J., 1983. Solution of the Poisson-Boltzmann Equation for Surface Excesses of Ions in the Diffuse Layer at the Oxide-Electrolyte Interface. *J. Electroanal. Chem.*, **150**: 325-337.
- BRADLEY, P.M. & CHAPPELLE, F.H., 1996. Anaerobic Mineralization of Vinyl Chloride in Fe(III)-Reducing, Aquifer Sediments. *Environ. Sci. Technol.*, **30/6**: 2084-2086.
- BRUSSEAU, M.L., PIATT, J., HU, M.Q. & WANG, J.-M., 1997. The Use of Biotracers for Measuring Biodegradation Potential in the Subsurface. *Div. Environ. Chem.*, **37**: 250-251.
- BÜRGISSER, C.S., CERNIK, M., BORKOVEC, M. & STICHER, H., 1993. Determination of Nonlinear Adsorption Isotherms from Column Experiments: An Alternative to Batch Studies. *Environ. Sci. Technol.*, **27/5**: 943-948.
- CHAO, T.T. & ZHOU, L., 1983. Extraction Technique for Selective Dissolution of Amorphous Iron Oxides from Soils and Sediments. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **47**: 225-232.
- CHAPPELLE, F.H., 1992. *Ground-Water Microbiology and Geochemistry*. - Wiley & Sons, 424 S.
- CHAPPELLE, F.H., 1996. Identifying Redox Conditions that Favor the Natural-Attenuation of Chlorinated Ethenes in Contaminated Ground-Water Systems, IBC's 2nd Ann. Int. Symp. Intrinsic Bioremediation: Natural Attenuation, Annapolis, 1-10.
- CIRPKA, O.A. & KITANIDIS, P.K., 2000. Characterization of mixing and dilution in heterogeneous aquifers by means of local temporal moments. *Water Resour. Res.*, **36/5**: 1221-1236.
- CORNELL, R.M. & SCHWERTMANN, U., 1996. *The iron oxides*. - VCH, 573 S.
- CUNNINGHAM, J.A. & ROBERTS, P.V., 1998. Use of temporal moments to investigate the effects of nonuniform grain-size distribution on the transport of sorbing solutes. *Water Resour. Res.*, **34/6**: 1415-1425.
- CVETKOVIC, V., SHAPIRO, A.M. & DAGAN, G., 1992. A Solute Flux Approach to Transport in Heterogeneous Formations 2. Uncertainty Analysis. *Water Resour. Res.*, **28/5**: 1377-1388.
- DAGAN, G., CVETKOVIC, V. & SHAPIRO, A., 1992. A Solute Flux Approach to Transport in Heterogeneous Formations 1. The General Framework. *Water Resour. Res.*, **28/5**: 1369-1376.
- DAHMKKE, A., LENSING, H.J., SCHÄFER, D., SCHÄFER, W. & WÜST, W., 1996. Perspektiven der Nutzung geochemischer Barrieren. *Geowiss.*, **14/5**: 186-195.

- DECHEMA, 1999. Symposium Natural Attenuation, Frankfurt am Main.
- DZOMBAK, D.A. & MOREL, F.M.M., 1990. Surface Complexation Modelling. - Wiley-Interscience, 393 S.
- EPA, 1998. Geophysical Techniques to Locate DNAPLs: Profiles of Federally Funded Projects. EPA 542-R-98-020, United States Environmental Protection Agency, Washington.
- EPA, 1999a. Monitored Natural Attenuation of Petroleum Hydrocarbons. EOA/600/F-98/021, United States Environmental Protection Agency, Washington.
- EPA, 1999b. Use of Monitored Natural Attenuation at Superfund, RCRA Corrective Action, and Underground Storage Tank Sites. 9200.4-17P, United States Environmental Protection Agency, Washington.
- EPA, 2000. Innovations in Site Characterization: Geophysical Investigation at Hazardous Waste Sites. EPA-542-R-00-003, United States Environmental Protection Agency, Washington.
- ESPINOZA, C. & VALOCCHI, A.J., 1997. Stochastic analysis of one-dimensional transport of kinetically adsorbing solutes in chemically heterogeneous aquifers. *Water Resour. Res.*, **33**/11: 2429-2445.
- EVANS, P.J., 2000. A Novel Ferric Iron Bioavailability Assay. 2nd Int. Con. Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds., **C2-1**: 167-174.
- EVANS, P.J., JONES, K.A., LIU, C.C. & LOVELY, D.R., 1999. Development of a Natural Attenuation Test Kit. The 5th Int. Symp. In Situ and On-Site Bioremediation, San Diego, **5(1)**: 331-336.
- GRATHWOHL, P. & DAHMKE, A., 1998. Direkte Sanierung verschmutzter Grundwässer. *Spektrum der Wissenschaft*, **4**: 89-94.
- GUNTEN, U.V. & ZOBRIST, J., 1993. Biogeochemical Changes in Groundwater-Infiltration Systems: Column Studies. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**: 3895-3906.
- HAGGERTY, R., SCHROTH, M.H. & ISTOK, J.D., 1998. Simplified Method of "Push-Pull" Test Data Analysis for Determining In Situ Reaction Rate Coefficients. *Ground Water*, **36**/2: 314-324.
- HAUL, R. & DÜMBGEN, G., 1963. Vereinfachte Methode zur Messung von Oberflächengrößen durch Gasadsorption. *Chemie-Ing.-Techn.*, **8**: 586-589.
- HAYDEN, N.J. & LINNEMEYER, H.C., 1997. Investigation of Partitioning Tracers for determining coal tar saturation in soils. *Div. Environ. Chem.*, **37**/1: 247-248.
- HERBELIN, A. & WESTALL, J., 1994. FITEQL, Corvallis, Oregon.
- HERON, G. & CHRISTENSEN, T.H., 1995. Impact of Sediment-Bound Iron on Redox Buffering in a Landfill Leachate Polluted Aquifer (Vejen, Denmark). *Environ. Sci. Technol.*, **29**: 187-192.
- HERON, G., CHRISTENSEN, T.H. & TJELL, J.C., 1994a. Oxidation Capacity of Aquifer Sediments. *Environ. Sci. Technol.*, **28**: 153-158.
- HERON, G., CROUZET, C., BOURG, A.C.M. & CHRISTENSEN, T.H., 1994b. Speciation of Fe(II) and Fe(III) in Contaminated Aquifer Sediments Using Chemical Extraction Techniques. *Environ. Sci. Technol.*, **28**: 1698-1705.
- HODGSON, J.F., 1960. Cobalt Reactions with Montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Proc.*, **24**: 165-168.
- HOFER, M. et al., 1997. Tracers as Essential Tools for the Investigation of Physical and Chemical Processes in Groundwater Systems. *Chimia*, **51**: 941-946 (In "Modern Approaches to Groundwater Tracer").

- HOLDER, T., TEUTSCH, G., PTAK, T. & SCHWARZ, R., 1998. A new approach for source zone characterization: the Neckar Valley study. In: M. Herbert (Editor), Groundwater Quality: Remediation and Protection, Tübingen, 49-55.
- HUNKELER, D., HOEHN, E., HÖHENER, P. & ZEYER, J., 1997. ^{222}Rn as a Partitioning Tracer To Detect Diesel Fuel Contamination in Aquifers: Laboratory Study and Field Observations. Environ. Sci. Technol., **31**: 3180-3187.
- IRMLER, S., 1997. Entwicklung eines reaktiven Tracers zur Quantifizierung von Fe-Oxiden/-Hydroxiden: Sorptionsverhalten von Bromid, Sulfat, Molybdat und Phosphat an Goethitoberflächen. Diplomarbeit, Universität Stuttgart, Stuttgart, 58 S.
- JENNINGS, A.A. & KIRKNER, D.J., 1984. Instantaneous equilibrium approximation analysis. J. Hydraul. Engineer, **110/12**: 1700-1717.
- JIN, M. et al., 1995. Partitioning tracer test for detection, estimation, and remediation performance assessment of subsurface nonaqueous phase liquids. Water Resour. Res., **31/5**: 1201-1211 .
- KÄSS, W., 1992. Geohydrologische Markierungstechnik. - Borntraeger, 519 S.
- KIM, H., RAO, P.S.C. & ANNABLE, M.D., 1999. Consistency of the interfacial tracer technique: experimental evaluation. J. Contam. Hydrol., **40**: 79-94.
- KLENS, J., ROBERTS, G. & GRAVES, D., 1999. Rapid Qualification of Sites for Natural Attenuation Potential. The 5th Int. Symp. In Situ and On-Site Bioremediation, San Diego, **5(1)**: 141-146.
- KÖLLING, M., EBERT, M. & SCHULZ, H.D., 2000. A Novel Approach to the Presentation of pe/pH-Diagrams. In: J. Schüring, H.D. Schulz, W.R. Fischer, J. Böttcher & W.H.M. Duijnsveld (Editors), Redox-fundamentals, processes and applications. Springer, Heidelberg, pp. 55-63.
- LEWIS, D.G. & FARMER, V.C., 1986. Infrared absorption of surface hydroxyl groups and lattice vibrations in lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$) and boehmite ($\gamma\text{-AlOOH}$). Clay Min., **21**: 93-100.
- LFU, 1995. Leitlinien zur Geophysik an Altlasten, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe.
- LFU, 1997. Statusbericht Altlasten - 10 Jahre Altlastenbearbeitung in Baden-Württemberg, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe.
- LOVLEY, D.R. et al., 1989. Oxidation of aromatic contaminants coupled to microbial iron reduction. Nature, **339**: 297-300.
- LOVLEY, D.R. & PHILLIPS, E.J.P., 1986. Availability of Ferric Iron for Microbial Reduction in Bottom Sediments of the Freshwater Tidal Potomac River. Appl. Environ. Microbiol., **52/4**: 751-757.
- LOVLEY, D.R. & PHILLIPS, E.J.P., 1988. Novel Mode of Microbial Energy Metabolism: Organic Carbon Oxidation Coupled to Dissimilatory Reduction of Iron or Manganese. Appl. Environ. Microbiol., **54/6**: 1472-1480.
- LOVLEY, D.R., WOODWARD, J.C. & CHAPPELLE, F.H., 1994. Stimulated anoxic biodegradation of aromatic hydrocarbons using Fe(III) ligands. Nature, **370**: 128-131.
- LÜTZENKIRCHEN, J. & BEHRA, P., 1997. A new approach for modelling potential effects in cation adsorption onto binary (hydr)oxides. J. Contam. Hydrol., **26**: 257-268.
- LYNGKILDE, J. & CHRISTENSEN, T.H., 1992. Redox zones of a landfill leachate pollution plume (Vejen, Denmark). J. Contam. Hydrol., **10**: 273-289.

- MARTIN, H., PIEPENBRIK, M. & GRATHWOHL, P., 1999. Ceramic dosimeter for contaminant monitoring. In: C.D. Johnston (Editor), Contaminated site remediation: Challenges posed by urban and industrial contaminants, Fremantle, Western Australia, 196-198.
- MAURICE, P.A., LEE, Y.-J. & L.E.HERSMAN, 2000. Dissolution of Al-substituted goethites by an aerobic *Pseudomonas mendocina* var. bacteria. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64**/8: 1363-1374.
- MEYERS, S.L., WRIGHT, C.L., LEE, C.M., FALTA, R.W. & COATES, J.T., 1997. Effect of Co-Solvent Flooding on Partitioning Tracer Behavior. *Div. Environ. Chem.*, **37**: 249-250.
- MURPHY, J. & RIPLEY, J.P., 1962. A Modified Single Solution Method for the Determination of Phosphate in Natural Waters. *Anal. Chim. Acta*, **27**: 31-36.
- NEVIN, K.P. & LOVLEY, D.R., 2000a. Lack of Production of Electron-Shuttling Compounds or Solubilization of Fe(III) during Reduction of Insoluble Fe(III) Oxide by *Geobacter metallireducens*. *Appl. Environ. Microbiol.*, **66**/5: 2248-2251.
- NEVIN, K.P. & LOVLEY, D.R., 2000b. Potential for Nonenzymatic Reduction of Fe(III) via Electron Shuttling in Subsurface Sediments. *Environ. Sci. Technol.*, **34**/12: 2472-2478.
- NEWMAN, D.K. & KOLTER, R., 2000. A role for excreted quinones in extracellular electron transfer. *Nature*, **405**: 94-97.
- PAPELIS, C., HAYES, K.F. & LECKIE, J.O., 1988. HYDRAQL.
- PARKHURST, D.L., THORSTENSON, D.C. & PLUMMER, L.N., 1990. PHREEQE - A Computer Program for Geochemical Calculations. (Conversion and Upgrade of the Prime Version of PHREEQE to IBM PC-Compatible Systems by J.V. Tirisanni & P.D. Gynn)., U.S. Geol. Survey Water Resour. Invest. Rept. 80-96, Washington D.C.
- PHILLIPS, E.J.P. & LOVLEY, D.R., 1987. Determination of Fe(III) and Fe(II) in Oxalate Extracts of Sediment. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **51**: 938-941.
- PHILLIPS, E.J.P., LOVLEY, D.R. & RODEN, E.E., 1993. Composition of Non-Microbially Reducible Fe(III) in Aquatic Sediments. *Appl. Environ. Microbiol.*, **59**/8: 2727-2729.
- PIEPENBRINK, G.C.A., EBERHARDT, C., PTAK, T. & GRATHWOHL, P., 2000. Partitioning and interfacial tracer tests for NAPL source zone characterisation at a former gasification plant. In: P.L. Bjerg, P. Engesgaard & T.D. Korm (Editors), *Groundwater 2000*. Balkema, Kopenhagen, 117-118.
- PRESS, W.H., TEUKOLSKY, S.A., VETTERLING, W.T. & FLANNERY, B.P., 1995. *Numerical Recipes in C*. - Cambridge University Press.
- PTAK, T., SCHWARZ, R., HOLDER, T. & TEUTSCH, G., 1999. Ein neues Verfahren zur Quantifizierung der Grundwasserimmission: II. Anwendungsbeispiele in der Praxis. *Grundwasser* (submitted).
- REINHARD, M. et al., 1997. In Situ BTEX Biotransformation under Enhanced Nitrate- and Sulfate-Reducing Conditions. *Environ. Sci. Technol.*, **31**/1: 28-36.
- RODEN, E.E. & URRUTIA, M.M., 1999. Ferrous Iron Removal Promotes Microbial Reduction of Crystalline Iron(III) Oxides. *Environ. Sci. Technol.*, **33**/11: 1847-1853.
- RODEN, E.E. & ZACHARA, J.M., 1996. Microbial Reduction of Crystalline Iron (III) Oxides: Influence of Oxide Surface Area and Potential for Cell Growth. *Environ. Sci. Technol.*, **30**/5: 1618-1628.
- ROHNS, H.-P., 1997. Natural attenuation oder natural attenuation? *Terra Tech*, **4**: 21-22.

- RUBIN, Y., CUSHEY, M.A. & WILSON, A., 1997. The moments of the breakthrough curves of instantaneously and kinetically sorbing solutes in heterogeneous geologic media: Prediction and parameter inference from field measurements. *Water Resour. Res.*, **33**/11: 2465-2481.
- RUSSELL, J.D., PARFITT, R.L., FRASER, A.R. & FARMER, V.C., 1974. Surface structure of gibbsite, goethite and phosphated goethite. *Nature*, **248**: 220-221.
- RYAN, J.N. & GSCHWEND, P.M., 1991. Extraction of Iron Oxides from Sediments Using Reductive Dissolution by Titanium (III). *Clays Clay Miner.*, **39**/5: 509-518.
- SAHAI, N. & SVERJENSKY, D.A., 1997. Evaluation of internally consistent parameters for the triple-layer model by the systematic analysis of oxide surface titration data. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**/14: 2801-2826.
- SCHÄFER, D., SCHÄFER, W. & KINZELBACH, W., 1998a. Simulation of reactive processes related to biodegradation in aquifers 1. Structure of the three-dimensional reactive transport model. *J. Contam. Hydrol.*, **31**: 167-186.
- SCHÄFER, D., SCHÄFER, W. & KINZELBACH, W., 1998b. Simulation of reactive processes related to biodegradation in aquifers 2. Model application to a column study on organic carbon degradation. *J. Contam. Hydrol.*, **31**: 187-209.
- SCHÄFER, D., SCHÄFER, W. & THULLNER, M., 1998c. TBC - a novel numerical model for simulation of Transport, Biochemistry and Chemistry in Aquifers. *Math. Geol.*, **2**: 79-93.
- SCHEFFER, F. & SCHACHTSCHABEL, P., 1998. Lehrbuch der Bodenkunde. - Ferdinand Enke, 494 S.
- SCHEIDEGGER, A., 1993. Die Adsorption von Protonen, Fluorid und Cadmium in einer 'Goethit-Säule'. Dissertation, ETH Zürich, Zürich, 149 S.
- SCHEIDEGGER, A., BORKOVEC, M. & STICHER, H., 1993. Coating of silica sand with goethite: preparation and analytical identification. *Geoderma*, **58**: 43-65.
- SCHEIDEGGER, A., BÜRGISSER, C.S., BORKOVEC, M. & STICHER, H., 1994. Convective transport of acids and bases in porous media. *Water Resour. Res.*, **30**/11: 2937-2944.
- SCHMITT, R. et al., 1996. Biodegradation of aromatic hydrocarbons under anoxic conditions in a shallow sand and gravel aquifer of the Lower Rhine Valley, Germany. *Org. Geochem.*, **25**/1/2: 41-50.
- SCHROTH, M.H. et al., 1998. Spatial Variability in In Situ Aerobic Respiration and Denitrification Rates in a Petroleum-Contaminated Aquifer. *Ground Water*, **36**/6: 924-937.
- SCHULZ-GAADE, W., 1999. Eisen(hydr)oxidquantifizierung im Sediment mittels sorptionsreaktiver Tracer. Diplomarbeit, Christian-Albrechts Universität, Kiel, 74 S.
- SCHWEICH, D. & SARDIN, M., 1981. Adsorption, Partition, Ion Exchange and Chemical Reaction in Batch Reactors or in Columns - A Review. *J. Hydrol.*, **50**: 1-33.
- SCHWERTMANN, U. & CORNELL, R.M., 1991. Iron Oxides in the Laboratory. - VCH Verlagsgesellschaft, 188 S.
- SEELINGER, S., CORD-RUDWISCH, R. & SCHINK, B., 1998. A Periplasmic and Extracellular c-Type Cytochrome of *Geobacter sulfurreducens* Acts as a Ferric Iron Reductase and as an Electron Carrier to Other Acceptors or to Partner Bacteria. *J. Bacter.*, **180**/1: 3686-3691.
- SELROOS, J.-O. & CVETKOVIC, V., 1992. Modeling Solute Advection Coupled With Sorption Kinetics in Heterogeneous Formations. *Water Resour. Res.*, **28**/5: 1271-1278.

- SHAPIRO, A.M. & CVETKOVIC, V.D., 1988. Stochastic Analysis of Solute Arrival Time in Heterogeneous Porous Media. *Water Resour. Res.*, **24/10**: 1711-1718.
- SPOSITO, G., 1982. On the use of the Langmuir Equation in the Interpretation of "Adsorption" Phenomena: II. The "Two-Surface" Langmuir Equation. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **46**: 1147-1152.
- STOLLENWERK, K.G., 1998. Molybdate transport in a chemically complex aquifer: Field measurements compared with solute-transport model predictions. *Water Resour. Res.*, **34/10**: 2727-2740.
- STOOKEY, L.L., 1970. Ferrozine - A New Spectrophotometric Reagent for Iron. *Anal. Chem.*, **42/7**: 779-781.
- STUMM, W. & MORGAN, J.J., 1996. *Aquatic Chemistry*. - Wiley & Sons, 1022 S.
- TEUTSCH, G., GRATHWOHL, P. & SCHIEDIK, T., 1997. Literaturstudie zum natürlichen Rückhalt/Abbau von Schadstoffen im Grundwasser. *LfU-Altlastenberichte*, **35/97**.
- TEUTSCH, G., PTAK, T., SCHWARZ, R. & HOLDER, T., 1999. Ein neues Verfahren zur Quantifizierung der Grundwasserimmission: I. Theoretische Grundlagen. *Grundwasser* (submitted).
- TORRENT, J., BARRON, V. & SCHWERTMANN, U., 1990. Phosphate Adsorption and Desorption by Goethites Differing in Crystal Morphology. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **54**: 1007-1012.
- VALOCCHI, A.J., 1985. Validity of the Local Equilibrium Assumption for Modeling Sorbing Solute Transport Through Homogeneous Soils. *Water Resour. Res.*, **21/6**: 808-820.
- VEEHMAYER, M.K. & DAHMKE, A., 2000. Determination of ferric iron surface area in sediments with reactive tracers. *J. Contam. Hydrol.* (submitted).
- VEEHMAYER, M.K., SCHULZ-GADE, W. & DAHMKE, A., 2000. Verwendung von Phosphat als Sorptionstracer zur Ermittlung der reaktiven Eisen(hydr)oxidoberfläche von Sanden. *Meyniana*, **52**: 69-83.
- VOGELSANG, D., 1993. *Geophysik an Altlasten - Leitfaden für Ingenieure, Naturwissenschaftler und Juristen*. - Springer, 179 S.
- VROBLESKY, D.A. & CHAPPELLE, F.H., 1994. Temporal and spatial changes of terminal electron-accepting processes in a petroleum hydrocarbon-contaminated aquifer and the significance for contaminant biodegradation. *Water Resour. Res.*, **30/5**: 1561-1570.
- WEBER, W.J., MCGINLEY, P.M. & KATZ, L.E., 1991. Sorption Phenomena in Subsurface Systems: Concepts, Models and Effects on Contaminant Fate and Transport. *Water Res.*, **25/5**: 499-528.
- WESTALL, J. & HOHL, H., 1980. A Comparison of Electrostatic Models for the Oxide/Solution Interface. *Advances in Colloid and Interface Science.*, **12**: 265-294.
- WIDDEL, F. & HANSEN, T.A., 1992. The dissimilatory sulfate- and sulfur-reducing bacteria. In: A. Balows, H.G. Trüper, M. Dworkin, W. Harder & K.-H. Schleifer (Editors), *The Prokaryotes*. Springer-Verlag, Berlin.
- WIDDEL, F., KOHRING, G.W. & MAYER, F., 1983. Studies on dissimilatory sulfate-reducing bacteria that decompose fatty acids. III. Characterization of the filamentous gliding *Desulfonema limicola* gen. nov., and *Desulfonema magnum* sp. nov.. *Arch. Microbiology*, **134**: 286-294.
- WILLETT, I.R., CHARTRES, C.J. & NGUYEN, T.T., 1988. Migration of phosphate into aggregated particles of ferrihydrite. *Soil Sci.*, **39**: 275-282.