

**Entwicklung und Anwendung reaktiver Tracerverfahren zur  
Bestimmung der Aquifer-Oxidationskapazität**

**Dissertation**

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

vorgelegt von

**Frank Dethlefsen**

aus Kappeln

**Kiel, 2004**

Referent: Prof. Dr. Andreas Dahmke

Koreferent: Prof. Dr. Peter Stoffers

Tag der mündlichen Prüfung: 1. Juni 2004

Zum Druck genehmigt

Dekan:

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b><i>Einleitung</i></b> .....	<b>1</b>
1.1	Grundwasserkontaminationen und „Natural Attenuation“ .....	1
1.2	Mikrobielle Oxidation von BTEX-Kontaminanten im Grundwasser .....	2
1.3	Relevanz der verschiedenen Elektronenakzeptoren .....	4
1.4	Traditionelle Verfahren zur Bestimmung der Festphasen-OXC .....	7
1.5	Einschränkungen bei der Anwendung traditioneller Analyseverfahren und Ansatzmöglichkeiten integraler, reaktiver Tracerverfahren .....	10
1.5.1	Auswirkungen der hydraulischen Heterogenität des Aquifers .....	10
1.5.2	Auswirkungen der geochemischen Heterogenität des Aquifers .....	12
1.5.3	Bestimmung der Bioverfügbarkeit von Eisen(III)-Mineralen .....	13
1.5.4	Potenzial reaktiver Tracerverfahren zur Bestimmung der sedimentären OXC .....	17
1.6	Fragestellung und Gliederung der Arbeit .....	19
<b>2</b>	<b><i>Konzept, Material und Methodik</i></b> .....	<b>22</b>
2.1	Versuchskonzepte und Methodik .....	22
2.1.1	Extraktionen und Analytik .....	23
2.1.2	Säulenversuche .....	24
2.1.3	Feldversuch .....	27
2.2	Herkunft der verwendeten, natürlichen Sedimente .....	28
2.2.1	Lokalität, geologische Situation und Erkundungsstand des RETZINA- Standortes Zeitz .....	28
2.2.2	Hydraulische Eigenschaften des Aquifers am Untersuchungsstandort .....	30
2.3	Eigenschaften der künstlichen und natürlichen Aquifersedimente .....	30
2.3.1	Künstliche Sedimente .....	30
2.3.2	Geochemische Sedimenteigenschaften des Aquifers am Untersuchungsstandort .....	32
<b>3</b>	<b><i>Determination of bioavailable iron(III) content in column experiments with the reactive tracer phosphate</i></b> .....	<b>34</b>
3.1	Abstract .....	34
3.2	Introduction .....	34
3.3	Materials and methods .....	37
3.3.1	Iron(III) oxide materials .....	37
3.3.2	Setup and experimental phases .....	37
3.3.3	Tracer experiment and interpretation .....	37
3.3.4	Organism and culture media .....	39
3.3.5	Wet chemical iron extraction .....	40
3.3.6	Analytical techniques .....	40
3.4	Results .....	42
3.4.1	Tracer experiment .....	42
3.4.2	Bioavailable oxidation capacity of iron(III) .....	43
3.4.3	Wet chemical iron extraction .....	44
3.4.4	Mineralogy of the reaction products .....	45
3.5	Discussion .....	48
3.5.1	Interpretation of experimental results .....	48
3.5.2	Reactive tracer evaluation .....	49
3.5.3	Implication for natural systems .....	50
3.5.4	Conclusions for inhibition processes .....	50
3.6	Acknowledgements .....	51

3.7	Phosphat Tracertest und Bioabbaubersuch mit Standortsediment.....	52
3.7.1	Ergebnisse des Phosphat Tracertests mit Standortmaterial .....	53
3.7.2	Ergebnisse des Bioabbaubersuches mit Standortmaterial.....	53
3.7.3	Ergebnis der nasschemischen Extraktionen.....	55
3.7.4	Interpretation.....	55
<b>4</b>	<b><i>Determination of the sedimentary oxidation capacity with the redox reactive tracer sulphide in column experiments.....</i></b>	<b>57</b>
4.1	Abstract.....	57
4.2	Introduction.....	57
4.3	Materials and methods.....	60
4.3.1	Sediments and field site.....	60
4.3.2	Column sulphide tracer tests .....	61
4.3.3	Wet chemical extractions and analytical techniques.....	62
4.3.4	Tracer test evaluation.....	62
4.4	Results .....	63
4.4.1	Conservative tracer test phase .....	63
4.4.2	Reactive tracer test phase .....	63
4.4.3	Iron and sulphur extraction results .....	66
4.4.4	Reactive tracer test evaluation.....	68
4.5	Interpretation and discussion.....	68
4.5.1	Interpretation of tracer test results .....	68
4.5.2	Implications for sulphide field tracer tests .....	69
4.6	Acknowledgements .....	70
<b>5</b>	<b><i>Determination of the sedimentary oxidation capacity with the redox reactive tracer sulphide in a field experiment.....</i></b>	<b>71</b>
5.1	Abstract.....	71
5.2	Introduction.....	71
5.3	Materials and methods.....	74
5.3.1	Field site .....	74
5.3.2	Field sulphide tracer test .....	75
5.3.3	Analytical techniques.....	76
5.3.4	Calculation of reduced aquifer volume .....	76
5.4	Results .....	78
5.4.1	Wet chemical extractions.....	78
5.4.2	Field tracer test .....	78
5.4.3	Conservative tracer evaluation .....	79
5.4.4	Reactive tracer evaluation .....	80
5.4.5	Calculation of aquifer OXC .....	81
5.5	Interpretation and discussion.....	82
5.5.1	Sensitivity appraisal .....	82
5.5.2	Validation of iron(III) reduction in the aquifer.....	83
5.5.3	Comparison to lab results and reaction mechanisms.....	84
5.5.4	Conclusions .....	86
5.6	Acknowledgements .....	86
<b>6</b>	<b><i>Synthese und Schlussfolgerungen .....</i></b>	<b>87</b>
6.1	Phosphat als sorptionsreaktiver Tracer.....	88
6.2	Sulfid als redoxreaktiver Tracer .....	89
6.3	Schlussfolgerungen .....	90
<b>7</b>	<b><i>Literatur .....</i></b>	<b>92</b>

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Häufigkeit von Schadstoffen bei Grundwasserschadensfällen (nach Daten der LfU Baden-Württemberg, 09/96; aus Teutsch et al., 2001).....	1
Abbildung 1-2: Beobachtete maximale Schadstoff-Fahnenlängen [m] für chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW), Phenole, Benzol, die Summe aromatischer Kohlenwasserstoffe BTEX und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) in 75 % der auswerteten Fälle (aus Schiedek et al., 1997).....	5
Abbildung 1-3: Einfluss hydraulischer Heterogenitäten auf die Grundwasserfließgeschwindigkeit im Nahbereich eines Injektionsbrunnens. Die Länge der gezeigten Vektoren gibt die im Tracertest bestimmten Abstandsgeschwindigkeiten zwischen Injektionsbrunnen und den Messbrunnen an (aus Ptak und Teutsch, 1994).....	11
Abbildung 1-4: Variogrammanalyse des Festphasenelektronenakzeptors „Eisen(III)“ nach Extraktion mit 5 M HCl am RETZINA-Standort in Zeitz. Die Zahlen geben die Anzahl der Wertepaare für den jeweiligen Variogrammpunkt an (aus Wachter et al., 2004).....	13
Abbildung 1-5: Initiale Reduktionsraten von Eisen(III)hydroxiden durch Ascorbinsäure als Funktion der spezifischen Oberfläche für Lepidokrokit (+), 2-line Ferrihydrit ( $\Delta$ ), 6-line Ferrihydrit ( $\nabla$ ) und Goethit ( $\diamond$ ) (aus Larsen und Postma, 2001).....	14
Abbildung 1-6: Anteile von Hämatit, high-surface-area Goethit, medium-surface-area Goethit, low-surface-area Goethit, 2-Line-Ferrihydrit und amorphem Eisen(III), die nach 30 Tagen Inkubationszeit mikrobiell reduziert wurden; aufgetragen gegen die spezifische Oberfläche der Minerale (nach Roden und Zachara, 1996). ....	15
Abbildung 1-7: Gleich hohe, anfängliche Raten der Eisen(III)-Reduktion wurden von amorphen Eisen(III)-hydroxid (quadratische Symbole) und Goethit (runde Symbole) in Abhängigkeit der Bakterienzellichte bestimmt (aus Roden und Zachara, 1996). ....	16
Abbildung 1-8: Anfänglich zeigten sich ähnliche Raten der Eisen(III)-Reduktion von Mineralen, normiert auf ihre spezifische Oberfläche. Die niedrige Rate der Eisen(III)-Reduktion beim Ferrihydrit kann an der mikroporösen Ausbildung der Aggregate liegen, die einen Zugang der Mikroorganismen auf die gesamte spezifische Oberfläche verhindern (nach Roden und Zachara, 1996). ....	16
Abbildung 2-1: Schematischer Aufbau der Extraktionsanordnung zur Bestimmung von säureflüchtigem Sulfid (AVS) und Cr(III)-reduzierbarem Schwefel (CRS) (aus Bliss, 2002). ....	24
Abbildung 2-2: Lage- und Bohrpunktkarte des RETZINA-Testfeldes Zeitz (aus Schirmer et al., eingereicht) .....	29
Abbildung 2-3: Benzol Schadstofffahne des RETZINA-Testfeldes Zeitz. Die Punkte symbolisieren Bohrpunkte und die Linien von Südwest nach Nordost modellierte Stromfäden zur Illustrierung des primären Grundwasserflusses am Standort (nach Gödeke et al., eingereicht) .....	29
Figure 3-1: Breakthrough curves of the conservative tracer bromide and the reactive tracer phosphate (experiment P2). $C/C_0$ gives the ratio of influent and effluent tracer concentration. The reactive surface area of the iron oxides in the column is obtained from the retardation of the phosphate breakthrough curve. The ratio of bromide $c/c_0$ exceeding	

1.6 could be caused by a bromide sorption on the ferrihydrite aggregates in the beginning of the tracer test. In the following, the bromide could quickly be replaced when the phosphate sorption proceeded. ....	42
Figure 3-2: Toluene inflow and outflow concentrations of experiment P2. Ineffective toluene degradation between 400 and 600 hours may derive from temperature decrease to 15°C in the laboratory. ....	43
Figure 3-3: Fe <sup>2+</sup> concentration at the column outlet during experiment P2. ....	44
Figure 3-4: X-Ray diffractogram of sediment sample after the experiment from 2θ=8° to 60°. Main peaks correspond to reflexes produced by quartz and aluminium (sample carrier), but also vivianite and ferrihydrite were identified. The three humps of the baseline between 10° and 25° were identified to come from silicon oil that was used to prevent the sample from being oxidized. Results of the Mössbauer spectroscopy suggest a re-oxidation of the iron(II) minerals during the analyses. ....	46
Figure 3-5: Aggregated ferrihydrite grain before the experiment and before treatment with mortar. ....	46
Figure 3-6: Aggregated ferrihydrite mineral with phosphorus-rich mineral coating and analysed after the experiment. ....	47
Figure 3-7: Idiomorphic phosphorus-rich minerals grown on quartz surfaces and analysed after the experiment. ....	47
Figure 3-8: Comparison of potential and actual Fe(III) reduction, toluene oxidation and tracer test evaluation: a) potential Fe(III) reduction determined by 5 M HCl extraction before the biodegradation experiment; b) the Fe(III) reduction quantified by extracted Fe(II) in the sediment after the biodegradation experiment; c) the toluene oxidation determined by a toluene mass balance; d) prediction from evaluation of the tracer tests. ....	48
Abbildung 3-9: Durchbruchkurven des konservativen Tracers Bromid und des reaktiven Tracers Phosphat. C/C <sub>0</sub> gibt das Verhältnis der Tracerkonzentrationen in Zu- und Auslauf der Säule P3. ....	53
Abbildung 3-10: Toluol Zulauf- und Auslaufkonzentrationen während des Bioabbaues mit Standortmaterial. ....	54
Abbildung 3-11: Summe des abgebauten Toluols im Bioabbaues mit Standortmaterial. ....	55
Figure 4-1: Snapshot of reaction column S3 (natural aquifer sand) showing the black, reduced section in the lower part and the untreated section in the upper part 24 h after the experiment began. ....	64
Figure 4-2 Sulphide breakthrough curve for experiment S1. Inflowing sulphide concentration was 10 mM. ....	65
Figure 4-3: Dissolved S-species balances in column S2. Positive values indicate production of species and negative amounts indicate fixation of species in the column. At the beginning of the experiment, minor amounts of sulphite were additionally to the sulphide detected in the tracer solution, but not in the column outflow. ....	66

Figure 4-4: Iron(III) extracted by 5 M hydrochloric acid in experiment S2 (triplicate samples, error bars indicate maximum and minimum values) before and after the experiment along the flow direction in the column. ....	67
Figure 5-1: Schematic injection and extraction areas during the tracer test under the assumption of a homogeneous aquifer. The black dot in the middle symbolises well Saf Zz 28/02, the dark grey area represents the aquifer volume with the injected tracer and the lightly shaded area depicts the aquifer volume with the extracted tracer solution. The bold line delineates the aquifer volume considered as reduced in mass calculations. ....	77
Figure 5-2: Decreasing pumping rate during pull phase of tracer test.....	79
Figure 5-3: The sum of extracted chloride nearly reached the injected amount of 6.73 moles after 80 minutes of pumping time. ....	79
Figure 5-4: Concentrations of sulphate, thiosulphate and sulphide in the pumped groundwater in mmol eq/l. ....	80
Figure 5-5: Ratios of extracted sulphur species. ....	80
Abbildung 6-1: Schematischer Verlauf einer Grundwasser-Benzolkonzentration im quasi-stationären Zustand bei und nach dem passieren einer „non-aqueous-phase-liquid“ (NAPL) Schadstoffquelle (nach Dahmke et al., 2004).....	87

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1-1: Primäre Reaktionsgleichungen der Abbauege am Beispiel des Benzols unter verschiedenen Redoxbedingungen (Wiedemeier et al., 1995; Gödeke et al., 2003; ergänzt).....	2
Tabelle 1-2: Hauptsächliche Festphasenspezies der Elemente Fe, Mn, S und C in Aquiferen und Kontaminationsfahnen (nach Christensen et al., 2000).....	10
Tabelle 2-1: Verschiedene angewendete Bestimmungsmethoden der sedimentären OXC.....	22
Tabelle 2-2: Säulenversuche zur Bestimmung der OXC.....	24
Tabelle 2-3: Bestandteile des Quarzsandes S30T (Herstellerangaben) bezogen auf Massenanteile. GV: Glühverlust.....	30
Tabelle 2-4: Ergebnisse der Oberflächenanalysen des Ferrihydrits.....	33
Tabelle 2-5: Eisen(III)-Gehalte der Bohrstelle Saf Zz 28/02 extrahiert mit 5 M HCl nach Bildung des arithmetischen Mittelwertes von Dreifachmessungen.....	34
Table 3-1: Experiment parameters and results.....	45
Tabelle 3-2: Versuchsparemeter des Phosphat Tracerversuches mit Standortmaterial.....	42
Table 4-1: Lab column parameters.....	61
Table 4-2: Effective porosities and tracer residence times.....	63
Table 4-3: Sulphide tracer balance between inflow and outflow of sulphide.....	65
Table 4-4: Laboratory sulphide tracer test results.....	67
Table 4-5: Tracer test verification by solid phase analyses.....	69
Table 5-1: Groundwater composition at well Saf Zz 28/02 determined after sampling campaign May 14, 2002. Concentrations of groundwater constituents are given in mmol/l.....	75
Table 5-2: Injected tracer compounds and tracer solution's pH level.....	76
Table 5-3: Iron(III) extracted from aquifer material using 5 M hydrochloric acid in triplicate analyses.....	78
Table 5-4: Results of reactive species analyses from push-pull test given in moles of sulphur and iron(II).....	81
Tabelle 6-1: Fe(III)-Gehalte bestimmt an Proben der GW-Messstelle Saf Zz 28/02.....	93



## Kurzfassung

Bei einer Untersuchung von Grundwasserkontaminationen ist neben einer Erkundung der Schadstofffahne die Ermittlung des natürlichen Abbau- und Rückhaltepotenzials („Natural Attenuation“-Potenzial, „NA“) des kontaminierten Aquifers von großer Bedeutung für eine Prognose der zu erwartenden Schadstofffahnenlängen. Mikrobiell reduzierbares Eisen(III) im Aquifer kann als Elektronenakzeptor von großer Bedeutung für NA von aromatischen Kohlenwasserstoffen sein, da es den Hauptbestandteil der sedimentären Oxidationskapazität (OXC) im Aquifer bildet. Die Identifizierung und Quantifizierung von Eisen(III)(hydr)oxiden werden daher seit längerem in der Literatur diskutiert. Sie basieren bisher auf nasschemischen Extraktionsverfahren. Geochemische und hydraulische Heterogenitäten des Aquifers können jedoch große Unsicherheiten bei der Standorterkundung mittels traditioneller Methoden verursachen. Untersuchungen der Korrelationslängen der Eisen(III)-Festphasenkonzentrationen am BTEX-kontaminierten RETZINA-Standort Zeitz (Sachsen-Anhalt) zeigten, dass bei einem durchschnittlichen Abstand von nur ca. 30 m zwischen den Bohrpunkten geostatistisch kein räumlicher Zusammenhang zwischen den Eisen(III)-Gehalten an den untersuchten Bohrpunkten festzustellen war. Die nasschemischen Extraktionsverfahren bilden daher Faktoren wie die Heterogenität und Permeabilität des Sediments und die Bioverfügbarkeit der Eisen(III)-Phasen, die jedoch für eine Nutzung des Eisen(III) als Elektronenakzeptor und so den Abbau von Schadstoffen gleichermaßen bedeutend sind, nur ungenügend ab.

Eine viel versprechende Alternative zur Anwendung traditioneller Extraktionstechniken ist die Anwendung von reaktiven Tracerversuchen zur Bestimmung der sedimentären OXC. Bei der Bestimmung der OXC anhand von Tracerversuchen wird der Einfluss geochemischer Aquiferheterogenitäten verringert, da die sedimentäre OXC im Feldversuch über mehrere Kilogramm oder Tonnen von Aquifermaterial integriert werden kann, anstatt Extraktionen an Punktproben von wenigen Gramm Masse durchzuführen. Außerdem wird bei Feldversuchen z.B. mit der „push-and-pull“ Technik, bei der eine Tracerlösung in einen Brunnen injiziert und nach einer Reaktionszeit aus demselben Brunnen wieder extrahiert wird, insbesondere der Gehalt an reaktiven Eisen(III)-Phasen in den gut durchlässigen Schichten bestimmt. Diese Eisen(III)-Phasen stehen einem besonders hohen Schadstoffmassenfluss gegenüber und sind daher für die Beurteilung der sedimentären OXC und der damit im Zusammenhang stehenden Ausbreitung von Schadstofffahnen von besonderer Bedeutung. Das Ziel dieser Arbeit war es, reaktive Tracer zu entwickeln und anzuwenden, und deren Resultate mit denen der traditionellen Methoden und mit Bioabbauversuchen zu vergleichen. Weiterhin wurde die praktische Anwendbarkeit und Aussagekraft der genannten Verfahren miteinander verglichen.

Die Bestimmung der sedimentären OXC wurde an Feststoffproben einer Referenzbohrung (Saf Zz 28/02) des RETZINA-Standortes Zeitz, die außerhalb der Grundwasserschadenszone am Rande des BTEX-kontaminierten Standortes niedergebracht worden war, durchgeführt. Für den „push-and-pull“ Feldversuch mit dem reaktiven Tracer Sulfid wurde ebenfalls diese Messstelle verwendet. Insgesamt wurden 7 Säulenversuche zur Bestimmung der sedimentären OXC im Labor durchgeführt. Stets wurde eine ca. 36 cm lange Glassäule ( $\varnothing=6,5$  cm) mit Standortsedimenten oder einem Ferrihydrit-

Quarzsand-Gemisch gefüllt und anaerob mit verschiedenen Tracerlösungen bzw. Nährmedien für mikrobiellen Schadstoffabbau durchströmt. Zur Bestimmung der effektiven Porositäten der Sedimente wurden konservative Tracertests mit Bromid durchgeführt.

Phosphat als sorptionsreaktiver Tracer wurde in drei Säulenversuchen zur Bestimmung der reaktiven Eisen(III)-Konzentration verwendet. Da die Phosphatsorption ein oberflächenlimitierter Prozess ist, kann die reaktive Oberfläche  $A_R$  über die Retardation  $R$  des Tracers quantifiziert werden. Die Retardation des reaktiven Tracers wird dabei durch inverse Modellierung der Tracerdurchbruchskurve nach dem ersten Auftreten des Tracers im Ausfluss der Säule bestimmt. Das Ergebnis der Tracertests wurde nach Animpfung mit dem anaeroben, Eisen(III)-reduzierenden Bakterium *Geobacter metallireducens* in einer anschließenden Versuchsphase, die die tatsächlich bioverfügbare Eisen(III) Masse durch die Oxidation von Toluol bestimmte, überprüft. Nach Beendigung der Bioabbauphase ermöglichten nasschemische Extraktionen der Eisen-Phasen nach Öffnung der Säulen unter Argonatmosphäre die Aufstellung von Massen- und Elektronenbilanzen. Während in den Säulenversuchen mit künstlich zusammengesetzten Ferrihydrit-Quarzsand-Sedimenten nur 31 und 25 % des totalen Eisen(III) (nach 5 M HCl-Extraktion) in den Bioabbauphase reduziert werden konnten, wurden in dem Versuch mit natürlichem Aquifermaterial 57 % des gesamten Eisen(III) reduziert. Es liegt nahe, dass Oberflächenpräzipitate für eine Limitierung der Bioverfügbarkeit des Ferrihydrits in den Versuchen mit künstlichem Sediment verantwortlich sind. Ursache für den größeren Anteil an bioreduzierbarem Eisen(III) in dem Versuch mit Standortmaterial war möglicherweise die 8fach niedrigeren Konzentrationen der Inhaltsstoffe des Kulturmediums für den Bioabbau. Für die künstlichen Sedimente stimmten die durch Phosphat-Tracer vorhergesagten Eisen(III)-Konzentrationen mit der OXC, die sich aus den nachfolgenden Bioabbauphase ergaben, gut überein. In der Versuchssäule mit natürlichem Aquifermaterial wurde die Eisen(III) Konzentration (1,3 mg/g), vermutlich aufgrund von Sorption des Phosphatracers auf Oberflächen von Tonmineralen, organischem Kohlenstoff oder Calcit, etwa um den Faktor 4 im Vergleich mit tatsächlich bioreduziertem Eisen(III) (0,3 mg/g) sowie mit 5 M HCl-Extraktionen (0,29 mg/g) überschätzt.

Sulfid als redoxreaktiver Tracer wurde in vier Säulenversuchen verwendet und kann in der Säule vorhandenes Eisen(III) reduzieren und danach entweder als Eisensulfid und/oder elementarer Schwefel in der Säule festgelegt werden. Elektronenbilanzen der Schwefelphasen in Zu- und Auslaufösungen der Säulen ermöglichten aufgrund der Berechnung der Sulfid-Eisen-Stöchiometrie die Quantifizierung der mineralischen Eisen(III)-Reaktionspartner zu 0,29 bis 0,33 mg/g. Nach Beendigung des Tracertests wurden auch hier die Versuchssäulen anaerob geöffnet, um eine nasschemische Extraktion der Schwefel- und Eisenphasen aus dem Sediment durchzuführen und die Ergebnisse der Tracertests zu verifizieren. Zwischen 45 und 69 % des ursprünglichen Eisen(III) bei Versuchen mit natürlichem Aquifermaterial und 84 % des ursprünglichen Eisen(III) bei dem Versuch mit Ferrihydrit-Quarzsandmischung sind während der Tracertests durch Sulfid reduziert worden. Die Abweichung der Tracertestinterpretationen von den tatsächlich reduzierten Eisen(III)-Massen betrug zwischen 3 und 33 %.

Im Feldversuch erfolgte die Bestimmung der sedimentären OXC mit dem redoxreaktiven Tracer Sulfid und dem konservativen Tracer Chlorid in Form eines „push-und-pull“ Pumpversuches. Die Bilanzierung des konservativen Chlorid-Tracers zeigte, dass nahezu die Gesamtmasse (96 %) der ursprünglich injizierten Tracerlösung wieder extrahiert werden konnte. Da die Summe aller injizierten und extrahierten Schwefel-Spezies unverändert war, wurde aus der Elektronenbilanz der injizierten und der extrahierten Schwefel-Spezies die Masse des reduzierten Eisen(III) bestimmt. Im Gegensatz zu den Sulfid-Säulenversuchen waren die Produkte der Sulfidoxidation hier Thiosulfat und Sulfat. Das reduzierte Aquifervolumen wurde aus der infiltrierten Tracermasse und der effektiven Porosität des Aquifers berechnet. Für eine durchschnittliche effektive Porosität von 17 % berechnete sich gemeinsam mit dem injizierten Tracervolumen ein beeinflusstes Aquifervolumen von ca. 4,0 m<sup>3</sup> oder eine Aquifermasse von ca. 7600 kg. Unter der Annahme, dass Eisen(III) das einzig wichtige Oxidationsmittel der Aquiferfestphase ist, ergab sich ein Eisen(III)-Gehalt von 1,1 mg pro Gramm Sediment, der die durch 5 M Salzsäure bestimmte Eisen(III)-Konzentration (0,38 – 0,50 mg/g) um den Faktor 2-3 überstieg.

Innerhalb der untersuchten Tracermethoden ergaben sich bei Verwendung des Sulfid-Tracers größere Übereinstimmungen als beim Phosphat-Tracer zu der mit der nasschemischen Extraktionsmethode (5 M HCl) bestimmten sedimentären OXC der natürlichen Sedimente. Auch wenn noch nicht alle Fragen zum Einsatz dieser Tracer geklärt sind, bestehen gute Erfolgchancen für eine Anwendung des reaktiven Tracers Sulfid zur Bestimmung der sedimentären Oxidationskapazität. Die Säulenversuche ermöglichten für die untersuchten Sedimente eine hinreichend exakte Bestimmung des Eisen(III)-Gehaltes, und auch im Feldversuch war eine Bestimmung der sedimentären OXC möglich. Der Einsatz reaktiver Tracerversuche bietet eine Möglichkeit, relativ schnell einen räumlich integrierten Wert der Eisen(III)-Verteilung zu erhalten, der zudem noch in Bezug zur Permeabilität der Aquifers gewichtet ist. Damit wurde die Grundlage dafür geschaffen, mit dem redoxreaktiven Tracer Sulfid die sedimentäre OXC eines Aquiferbereiches zu bestimmen.

## **Abstract**

The determination of the natural attenuation potential of aquifers when studying ground water contaminations is, apart from an investigation of the contaminant's plume itself, of major importance for the prediction of the final plume length. Microbially reducible iron(III) in the aquifer can be vital for the natural attenuation of aromatic hydrocarbons, because it makes up the main part of the sedimentary oxidation capacity (OXC). The identification and quantification of iron(III)(hydr-)oxides has therefore been widely discussed in literature. The methods are traditionally based on wet chemical extraction techniques. Unfortunately, geochemical and hydraulic heterogeneities in the aquifer can cause extreme uncertainties during site investigation done by these traditional approaches. Analyses of the correlation lengths of the solid phase iron(III) concentrations at the BTEX contaminated RETZINA test site in Zeitz (Saxony-Anhalt) show that geostatistically, no spatial relationship between the iron(III) content and the drilling sites exists for the data points obtained at a drilling distance of ca. 30 m. Therefore, factors like the aquifer's heterogeneity, and also its permeability and the bioavailability of the iron(III) phases, which are equally important for the degradation of the contaminants, can not be adequately depicted through wet chemical extraction techniques.

A promising alternative approach to the wet chemical extraction techniques is the application of reactive tracer tests for determining the sedimentary OXC. By means of tracer tests, the influence of geochemical heterogeneities is reduced, because in a field experiment, the OXC is integrated over several kilograms or tonnes of aquifer material, instead of over a few grams in the extraction techniques. Further, the iron(III) content in highly permeable layers is determined by application of the "push-and-pull" technique in field experiments, which involves injecting the tracer solution into the aquifer and then extracting it again after allowing for some reaction time. In high permeable layers, there is an especially high flux of contaminants passing the iron(III) phases, making them particularly important for the assessment of the sedimentary OXC and the discussion on the broadening of contaminant plumes. The primary aim of this work was to develop and apply reactive tracer methods and to compare their results with those of wet chemical extraction techniques and biodegradation experiments. Further goal was to compare the practical applicability and significance of these methods.

The sedimentary OXC was determined using sediment samples from a reference well (Saf Zz 28/02), which was drilled at the edge outside the ground water contamination zone at the RETZINA test site in Zeitz. This well was also used for the "push-and-pull" field experiment with the reactive tracer sulphide. All in all 7 column experiments were conducted in the laboratory to determine the sedimentary OXC, each of them using a glass column with a length of ca. 36 cm and a diameter of 6.5 cm. These columns were filled either with natural sediments or with a ferrihydrite-quartz sand mixture and were percolated with different tracer solutions of culture media for microbial degradation. Conservative tracer tests with bromide were used to determine the effective porosities of the sediments in the columns.

Phosphate was used as the sorptive reactive tracer to determine the reactive iron(III) concentrations in 3 of these column experiments. Because the process of phosphate sorption takes place solely at the mineral surface, the tracer test could be evaluated by determining the reactive surface area  $A_R$  via the retardation  $R$  of the tracer. The retardation of this reactive tracer was calculated by inverse modelling of the tracer's breakthrough curve after the first appearance of the tracer at the columns' effluents. The tracer tests results were verified by biodegradation experiments. In these experiments, the iron(III) reducing bacterium *Geobacter metallireducens* was inoculated into the columns and the actual share of bioreducible iron(III) was determined by the oxidation of toluene with iron(III) as the electron acceptor. After the biodegradation experiments, the columns were opened in an argon atmosphere, and wet chemical extractions of the iron phases were conducted to calculate mass and electron balances. While only 31 and 25 % of the total iron(III) (according to extraction by 5 M HCl) were reduced in the biodegradation experiments using artificially composed ferrihydrite-quartz sand sediments, in the experiment using natural aquifer material 57 % of the total iron(III) content was reduced. In all probability, surface precipitations limited the bioavailability of the low crystalline ferrihydrite. The higher bioavailability of the iron(III) in the natural sediments may be a result of the culture medium used, which was 1/8 as concentrated as the culture medium used in the ferrihydrite experiments. In the phosphate tracer tests, predicted iron(III) concentrations for the artificially composed sediments closely matched the actual bioavailable iron(III) content determined by the biodegradation experiments. However, the prediction for the bioavailable iron(III) content for the natural sediment (1.3 mg/g) was about 4 times higher than both the actual reducible iron(III) content (0.3 mg/g) and the amount of iron(III) determined by extraction using 5 M HCl (0.29 mg/g). The reason for this overestimation of the iron(III) content with the phosphate tracer may be a sorption of the phosphate tracer on surfaces of clay minerals, organic carbon or calcite.

Sulphide was used as the redox reactive tracer in 4 column experiments. The sulphide tracer can readily reduce present iron(III) and can then be fixed either as iron sulphide and/or elemental sulphur in the columns. Using a general stoichiometry of sulphide iron reactions, electron balances of the sulphur phases in the columns' influent and effluent made a quantification of the reduced iron(III) possible and led to iron(III) amounts of 0.29 to 0.33 mg/g in the natural sediment. Having completed the tracer tests, the columns were opened in an argon atmosphere in order to extract the iron and sulphur phases and to verify the tracer tests' results. Between 45 and 69 % of the original iron(III) content was reduced in the natural aquifer sediment, and 84 % of the original iron(III) content in the ferrihydrite column was reduced. The deviation of the tracer test interpretations from the actual reduced iron(III) amounts was between 3 and 33 %.

In the field experiment, the sedimentary OXC was determined through a "push-and-pull" test using the redox reactive tracer sulphide and the conservative tracer chloride. An analysis of the balance of the chloride tracer showed that, almost the entire mass of the injected tracer solution could be reextracted from the aquifer. Because the number of injected and extracted sulphur species was equal, the reduced iron(III) mass was determined by calculating the electron balances of the injected and extracted species. As opposed to the results in the sulphide column experiments, thiosulphate and

sulphate were the main products of the sulphide oxidation in the field experiment. The reduced aquifer volume was determined by dividing the injected tracer solution's volume by the effective porosity of the aquifer. For an average effective porosity of 17 % and the injected tracer volume, the aquifer volume influenced by the tracer test was calculated to be ca. 4.0 m<sup>3</sup> and the aquifer mass to be ca. 7600 kg. Under the supposition that iron(III) was the only relevant oxidant in the aquifer sediment, the iron(III) content was determined to be 1.1 mg/g sediment. This amount surpassed the iron(III) content determined by 5 M hydrochloric acid (0.38 – 0.50 mg/g) by a factor of 2 to 3.

Among the examined tracer methods for determining of the sedimentary OXC, a better concordance existed between the sulphide tracer and the wet chemical extractions by 5 M hydrochloric acid than between the phosphate tracer and the wet chemical extractions. The column experiments enabled an exact determination of the iron(III) content, and the field experiment, made a determination of the sedimentary OXC content possible as well. The application of the reactive tracer offers the possibility of a spatially integrated measurement of iron(III) content, which is weighted according to the permeability of the aquifer. A good basis for determining the sedimentary OXC of an aquifer by using the redox reactive tracer sulphide was hereby formed.

## **Danksagung**

Mein erster Dank geht an Prof. Dr. Andreas Dahmke, der mir durch seine Unterstützung und Diskussionsbereitschaft nicht nur das Zustandekommen dieser Arbeit ermöglicht hat, sondern mir darüber hinaus viele Möglichkeiten gab, die Ergebnisse auch außerhalb der Arbeitsgruppe zu präsentieren. Weiterhin ein Dankeschön an Prof. Dr. Peter Stoffers für die Übernahme des Koreferats.

Vielen Dank an die Kollegen Dr. Markus Ebert, Dr. Sibylle Grandel, Götz Hornbruch, Dr. Ralf Köber, Anika Parbs, Volkmar Plagantz, Dr. Dirk Schäfer, Bastian Schlenz, Thimo Stender und Thorsten Wachter, die durch viele Anregungen, Diskussionen, Bereitschaft zur Durchsicht von Veröffentlichungen und eine sehr gute Kooperation ihren Beitrag an dieser Arbeit hatten. Besonders Thorsten möchte ich hier für die hervorragende Zusammenarbeit danken. Danke auch an die derzeitigen und ehemaligen Mitarbeiter des Analytiklabors der Arbeitsgruppe Dr. Eckard Bedbur, Joachim Lippke, Jutta Salamon und Ulrike Westernströer für ihre Unterstützung. Oliver Bathke, Alexander Conrad und Fabian Bliss haben im Rahmen ihren Diplomarbeiten einen hilfreichen Beitrag für die Bearbeitung der hier präsentierten Arbeit geleistet.

Ein besonderer Dank geht an Prof. Dr. Rainer Meckenstock, der mit seiner Kompetenz und Hilfsbereitschaft die Durchführung mikrobiologier Experimente ermöglicht hat. In diesem Zusammenhang gilt der Dank auch an Michael Jahn, der mir bei der praktischen mikrobiologischen Laborarbeit zur Hand ging.

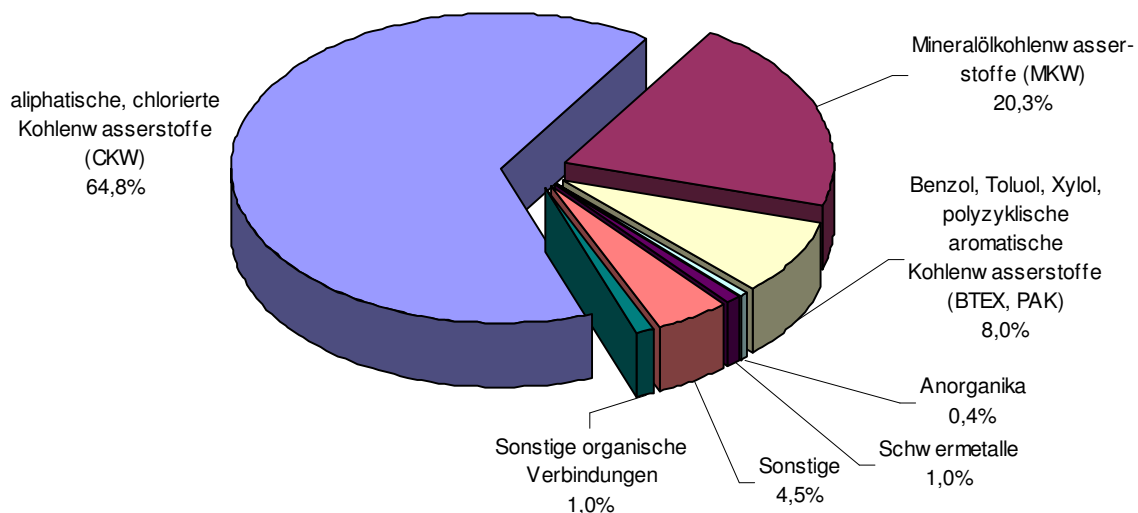
Allen Projektpartnern vom UFZ Leipzig/Halle und der Universität Tübingen sei für die Zusammenarbeit im RETZINA-Projekt gedankt. Besonders erwähnen möchte ich hier PD Dr. habil. Mario Schirmer, Dr. Andrea Vieth, Michael Dietze, Stefan Gödeke und Ralf Trabitersch.

Nicht zuletzt möchte ich meinen Eltern und meinen Freunden für ihre moralische Unterstützung und meiner Freundin Kristin Nordskog darüber hinaus für die Durchsicht vieler englischer Texte danken.

# 1 Einleitung

## 1.1 Grundwasserkontaminationen und „Natural Attenuation“

Durch den jahrzehntelangen, teilweise sorglosen Umgang mit organischen Schadstoffen treten diese Verbindungen an sehr vielen Stellen im Grundwasser z.T. in hohen Konzentrationen auf (Abbildung 1-1) (z.B. Teutsch et al., 2001). Hauptsächlich sind diese Grundwasserkontaminationen im Abstrom von Altablagerungen und Altstandorten zu finden. Nach Angaben des Umweltbundesamtes lag die Zahl der in Deutschland ausgewiesenen Altstandorte im Jahre 2000 bei über 360 000 (Umweltbundesamt, 2000).



**Abbildung 1-1: Häufigkeit von Schadstoffen bei Grundwasserschadensfällen (nach Daten der LfU Baden-Württemberg, 09/96; aus Teutsch et al., 2001)**

Der Schadstofftransport im Grundwasser erfolgt generell durch Advektion und hydrodynamische Dispersion (z.B. Domenico und Schwartz, 1990 und Zitate darin). Durch diese Prozesse bewegen sich die gelösten Schadstoffe im Aquifer in Grundwasserfließrichtung und können damit zur Ausbildung von Schadstofffahnen im Abstrom von Schadensfällen führen. Geschätzte Sanierungskosten der Grundwasserkontaminationen in Deutschland mit herkömmlichen „Pump-and-Treat“-Maßnahmen von 17 bis 65 Milliarden Euro (Grathwohl und Dahmke, 1998) und ein



unsicherer Erfolg dieses Sanierungskonzeptes (Mackay und Cherry, 1989) lassen die Nutzung der natürlichen Rückhalte- und Abbauprodukte im Aquifer als möglichen alternativen Ansatz erscheinen. Die natürlichen Abbau- und Rückhaltprozesse im Aquifer können die Ausbreitung von Schadstoffen in Grundwasserleitern verlangsamen oder überhaupt zum Stillstand bringen und werden im Folgenden als „Natural Attenuation“ (NA) bezeichnet (EPA, 1999). Bei Schadensfällen mit relativ leicht mikrobiell abbaubaren Kontaminanten wie beispielsweise den Aromaten Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol (BTEX) besteht die Möglichkeit, dass die natürliche Abbaukapazität des Aquifers wesentlich zur quantitativen Verminderung der Schadstofffracht in der Kontaminationsfahne beiträgt.

### 1.2 Mikrobielle Oxidation von BTEX-Kontaminanten im Grundwasser

BTEX können unter aeroben Bedingungen effektiv von Mikroorganismen oxidiert werden, wobei der Kontaminant als kohlenstoff- und Energie lieferndes Substrat fungiert (Chapelle, 1993; Wiedemeier et al., 1995) (Tabelle 1-1).

**Tabelle 1-1: Primäre Reaktionsgleichungen der Abbauege am Beispiel des Benzols unter verschiedenen Redoxbedingungen (Wiedemeier et al., 1995; Gödeke et al., 2003; ergänzt)**

Oxidation / aerobe Atmung $7,5 O_2 + C_6H_6 \rightarrow 6 CO_2 + 3 H_2O$	Chiang et al., 1989 Wilson und Bower, 1997 Ribbons und Eaton, 1992 American Petroleum Institute, 1994 Davis et al., 1994 Nielsen et al., 1996 Alvarez et al., 1998 Yerushelmi et al., 2001 Molson et al., 2002
Denitrifikation $6 NO_3^- + 6 H^+ + C_6H_6 \rightarrow 6 CO_2 + 6 H_2O + 3 N_2$	Coates et al., 2001 Ulrich and Edwards, 2003
Eisen(III)-Reduktion $60 H^+ + 30 Fe(OH)_3 + C_6H_6 \rightarrow 6 CO_2 + 30 Fe^{2+} + 78 H_2O$	Lovley et al., 1989 Cozzarelli et al., 1990 Lovley et al., 1994 Lovley et al., 1996 Anderson et al., 1998 Lovley, 2000
Sulfatreduktion $7,5 H^+ + 3,75 SO_4^{2-} + C_6H_6 \rightarrow 6 CO_2 + 3,75 H_2S + 3 H_2O$	Lovley et al., 1995 Wisotzky und Eckert, 1997 Wiedemeier et al., 1999 Caldwell und Suflita, 2000 Lovley, 2000 Anderson and Lovley, 2000
Methanogenese $4,5 H_2O + C_6H_6 \rightarrow 2,25 CO_2 + 3,75 CH_4$	Grbic-Galic und Vogel, 1987 Beelen und Keulen, 1990 Weiner und Lovely, 1998 Bekins et al., 2001

Traditionell wird davon ausgegangen, dass der sukzessive Verbrauch der Elektronenakzeptoren zur Ausbildung einer Redoxsequenz im Aquifer führt, bei der

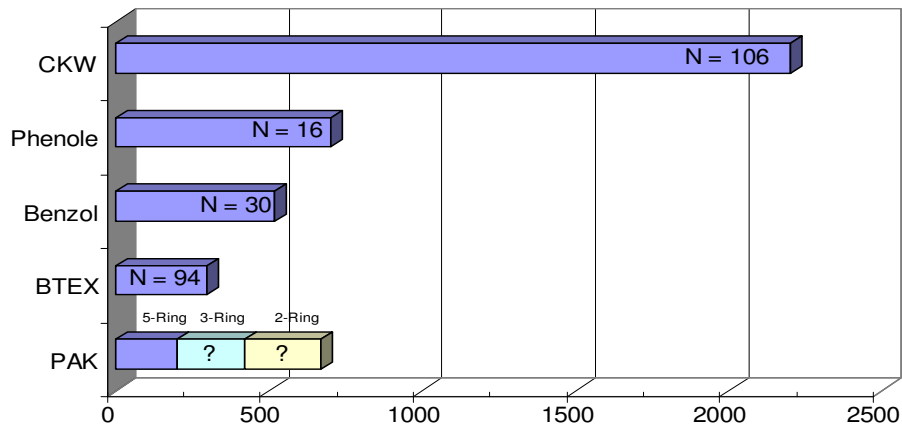
zunächst der gelöste Sauerstoff verbraucht wird. Im Folgenden können, soweit vorhanden, zunächst Nitrat, dann Mangan(IV)- und Eisen(III)-Oxide und schließlich Sulfat als Elektronenakzeptoren fungieren und reduziert werden (z.B. Baedeker und Back, 1979; Lyngkilde und Christensen, 1992; Christensen et al., 2000). Wenn alle Elektronenakzeptoren verbraucht sind, kann eine methanogene Umsetzung der organischen Verbindungen, bei der der Kohlenstoff aus dem Kontaminanten als Elektronendonator sowie –akzeptor fungiert, stattfinden. Prinzipiell verursachen hohe Konzentrationen der BTEX-Kontaminanten nahe der Kontaminationsquelle einen großen Bedarf an Elektronenakzeptoren zur Oxidation des Schadstoffes, so dass sich nahe der Kontaminationsquelle reduzierende Bedingungen im Aquifer etablieren. Neuere Untersuchungen zeigten, dass in einem Aquiferbereich auch mehrere Elektronenakzeptoren gleichzeitig zur Oxidation organischer Kontaminanten verwendet werden. So beobachteten Broholm et al. (2000) eine gemeinsame Nitrat- und Eisen(III)-Reduktion mit Phenol als Elektronendonator, wobei in Abhängigkeit von der verfügbaren Menge dieser Elektronenakzeptoren entweder Nitrat oder Eisen(III) als Hauptelektronenakzeptor genutzt wurde. Eine sukzessive räumliche Verlagerung von Reduktionszonen von einer Eisen(III)-Reduktionszone zu einer methanogenen Zone (Cozzarelli et al., 2001) oder zu einer sulfatreduzierenden Zone (Chapelle et al., 2002) wurde ebenfalls beobachtet. Caldwell und Suflita (2000) belegten mit Hilfe von Abbaueversuchen mit <sup>13</sup>C-markiertem Benzol, dass Benzol auf zwei verschiedenen Abbauewegen, mit Phenol und/oder Benzoesäure als Intermediaten, mineralisiert werden kann. Die Abbauraten der anaeroben BTEX-Oxidation sind zumeist deutlich langsamer als die des aeroben Abbaus, wahrscheinlich weil der Energiegewinn bei Nutzung der Elektronenakzeptoren mit abnehmendem Redoxpotenzial ebenfalls abnimmt (Chapelle, 1993; McGuire et al., 2002).

Während gelöste Elektronenakzeptoren prinzipiell vollständig reduziert werden können, ist der mikrobiell katalysierte Elektronentransfer von organischen Kontaminanten zu einem Festphasenelektronenakzeptor durch dessen Bioverfügbarkeit limitiert. Den größten Energiegewinn bei der Oxidation organischer Substanz können Mikroorganismen durch einen direkten Elektronentransfer zwischen Zelle und Eisen(III)-Oxid erzielen (Thamdrup, 2003). Daher ist unter geeigneten Bedingungen der direkte Elektronentransfer in der Natur der bevorzugte

Abbaumechanismus (Childers und Lovley, 2002). Allerdings birgt die Strategie des direkten Elektronentransfers von Zelle zu Mineral den Nachteil, dass ein direkter Kontakt zwischen Zelle und Mineral möglich sein muss. Beispielsweise findet keine komplette Reduktion des Eisen(III) in Ferrihydritmineralen durch direkten Elektronentransfer statt, da die Mikroporosität des Ferrihydrits ein Eindringen der Mikroorganismen in diese Poren nicht ermöglicht (z.B. Roden, 2003b). Die Möglichkeit eines Elektronentransfers auch ohne einen direkten Kontakt des Mikroorganismus mit dem Oxidationsmittel wurde zuerst von (Newman und Kolter, 2000) und (Nevin und Lovley, 2000b) beschrieben. Bisher wurde in Laboruntersuchungen hauptsächlich auf drei unterschiedliche Modell-Mikroorganismen-Gattungen (*Shewanella*, *Geobacter* und *Geothrix*) zur Reduktion von mineralisch gebundenen Eisen(III) zurückgegriffen. Während bei *Geobacter metallireducens* Geißeln gebildet werden, wenn mineralische Eisen(III)-Oxide reduziert werden, werden von *Shewanella sp.* (Childers und Lovley, 2002) Quinone als Elektronen-Shuttles emittiert. *Geothrix sp.* produziert Shuttle-Substanzen, die bisher nicht identifiziert wurden, jedoch keine Quinone sind und einen direkten Kontakt von *Geothrix* zum Eisen(III)-Oxid unnötig machen (Nevin und Lovley, 2002). Obwohl diese 3 Modellorganismen einen großen Anteil an der Eisen(III)-Reduktion in der Natur haben, ist zu vermuten, dass auch weitere Gattungen, die bisher nicht isoliert wurden, Eisen(III) reduzieren können (Thamdrup, 2000).

### **1.3 Relevanz der verschiedenen Elektronenakzeptoren**

Die Schadstofffahnenlänge bei BTEX-Kontaminationen wird hauptsächlich durch die Schadstofffracht und die Verfügbarkeit der Elektronenakzeptoren bestimmt. Auffällig sind generell die längeren Schadstofffahnen der zumeist reduzierbaren chlorierten Kohlenwasserstoffe (CKW) gegenüber den oxidierbaren BTEX-Aromaten (Abbildung 1-2). Eine Begründung für dieses Phänomen ist, dass im Aquifer im Allgemeinen Elektronenakzeptoren zur Oxidation der BTEX in größerer Zahl vorhanden sind als Elektronendonatoren zur Reduktion der CKW.



**Abbildung 1-2: Beobachtete maximale Schadstofffahnenlängen [m] für chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW), Phenole, Benzol, die Summe aromatischer Kohlenwasserstoffe BTEX und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) in 75 % der ausgewerteten Fälle (aus Schiedek et al., 1997).**

Die Oxidationskapazität (OXC) eines Aquifers berechnet sich nach Gleichung 1-1, wobei die Elektronenakzeptoren gemäß der jeweils bei der Oxidation des Kontaminanten übertragenen Elektronen eingehen.

**Gleichung 1-1:** 
$$\text{OXC} = 4 [\text{O}_2] + 5 [\text{NO}_3^-] + 2 [\text{Mn(IV)}] + [\text{Fe(III)}] + 8 [\text{SO}_4^{2-}] + 4 [\text{TOC}]$$

Die Elektronenakzeptoren Sauerstoff, Nitrat und Sulfat können mit dem Grundwasser advektiv einer kontaminierten Grundwasserzone zugeführt werden und stehen so für den mikrobiellen Schadstoffabbau zur Verfügung. Da Sauerstoff und Nitrat meist in niedrigen Konzentrationen im Grundwasser vorhanden sind, tragen diese im Gegensatz zum Sulfat meist nur untergeordnet zum Schadstoffabbau bei. Die Gegenüberstellung der Oxidationskapazität (OXC) im Grundwasser gelöster Elektronenakzeptoren mit der für die Oxidation der Schadstoffe benötigten Oxidationskapazität zeigt, inwieweit eine kontinuierliche, advective Nachlieferung der gelösten Elektronenakzeptoren zur Oxidation der Schadstoffe ausreichen kann. Bei Vorliegen niedriger Konzentrationen der gelösten Elektronenakzeptoren und/oder hohen Schadstoffkonzentrationen besteht die Möglichkeit, dass die Oxidationskapazität der gelösten Elektronenakzeptoren nicht für die vollständige Oxidation der kontinuierlich aus der Schadstoffquelle emittierten Schadstoffe ausreicht.

Durch einen diffusiv-dispersiven Eintrag gelöster Elektronenakzeptoren über die Fahnenränder (z.B. Thornton et al., 2001; Dahmke et al., 2004) kann ein weiterer Anteil der Schadstoffe oxidiert werden. Der diffusive Fluss über den unteren und oberen Fahnenrand wird nach dem ersten Fick'schen Gesetz berechnet:

**Gleichung 1-2:** 
$$F = -D \frac{dc}{dz}$$

wobei F der Massenfluss, D die Diffusivität und  $dc/dz$  der Konzentrationsgradient sind. Die Diffusivität D setzt sich aus der Summe des Poren-diffusionskoeffizienten  $D_p$  und des transversalen vertikale Dispersion (dem Produkt aus transversal-vertikaler Dispersivität  $\alpha_t$  und Fließgeschwindigkeit  $v$ ) zusammen. Typische Werte von  $D_p$  betragen etwa  $10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  (Förstner und Grathwohl, 2002), die transversale vertikale Dispersivität  $\alpha_t$  liegt typischerweise im Bereich  $0,1 \text{ mm} < \alpha_t < 1 \text{ mm}$  (Förstner und Grathwohl, 2002). Die molekulare Diffusion  $D_p$  trägt in diesen Fällen weniger als 10% zur Diffusion bei. Aus den tiefenhorizontierten Probenahmen gut untersuchter Standorte ist zu erkennen, dass der vertikale Konzentrationsgradient steil ist. Die Diffusionslänge ( $dz$ ), über die der vertikale Stofftransport abläuft wurde zwischen 0,6 bis 1,8 m für einen Aquifer bestehend aus einem glazio-fluviatilen Sand (Dahmke et al., 2004) und zu 3 m für einen Sandstein (Thornton et al., 2001) abgeschätzt. Die Diffusionslänge kann in Abhängigkeit von der Diffusivität D, der Länge L des betrachteten Problems und der Abstandsgeschwindigkeit entsprechend der Formel

**Gleichung 1-3:** 
$$dz = \sqrt{\frac{4}{\pi} D \frac{L}{v}}$$

(nach Förstner & Grathwohl, 2002) abgeschätzt werden. Die geringe Geschwindigkeit, mit der gelöste Elektronenakzeptoren dispersiv in die Schadstofffahne gelangen, kann die Ausbreitung einer BTEX-Schadstofffahne im Gegensatz zur Darstellung in Abbildung 1-2 auf über 1000 m zur Folge haben (Dahmke et al., 2004).

Sind die Konzentrationen der im Grundwasser gelösten Elektronenakzeptoren, insbesondere Sulfat, niedrig, so können die Elektronenakzeptoren der Festphase (Eisen(III) und Mangan(IV)) für den Schadstoffabbau dominierend sein (Christensen

et al., 2000). Im Gegensatz zu den gelösten Elektronenakzeptoren kann keine Nachlieferung der Festphasenelektronenakzeptoren während der gesamten Dauer der Schadstoffemission erfolgen. Sind die Festphasenelektronenakzeptoren innerhalb der Schadstofffahne verbraucht, so wird sich die Schadstofffahne auf Bereiche ausdehnen, in denen noch Festphasenelektronenakzeptoren zur Verfügung stehen. Die Quantifizierung der im Grundwasser gelösten Elektronenakzeptoren ist durch Grundwasseranalysen relativ einfach möglich, jedoch erfordert die Bestimmung der Festphasenelektronenakzeptoren derzeit die Anwendung aufwändiger Untersuchungsverfahren, die im Folgenden diskutiert werden.

#### **1.4 Traditionelle Verfahren zur Bestimmung der Festphasen-OXC**

Die Eisen(III)-Minerale sind aufgrund ihrer höheren Gehalte im Aquifer für die OXC gewöhnlich von größerer Bedeutung als Mangan(IV)-Minerale (z.B. Schleyer und Kerndorff, 1992), weswegen sich die Entwicklung der Nachweismethoden auf die Eisen-Phasen fokussiert hat. Die Identifizierung und Quantifizierung von Eisen(III)(hydr)oxiden werden dabei seit längerem in der Literatur diskutiert. (Wiedemeier et al., 1999) geben die geforderte Genauigkeit der traditionellen Bestimmungsmethoden der Eisen(III)-Phasen mit 40 % für eine Erkundung eines NA-Standortes an. Christensen et al. (2000) stellten die traditionellen Untersuchungsverfahren der Aquifersedimentcharakterisierung sowie deren Möglichkeiten und Einschränkungen, die im Folgenden dargestellt und diskutiert werden, in einen ausführlichen Artikel zusammen. Prinzipiell kann eine Charakterisierung der Sedimente nach redoxrelevanten Gesichtspunkten folgende Aspekte berücksichtigen:

- eine Identifizierung der individuellen Minerale im Sediment
- eine Bestimmung der Spezieskapazität
- die Messung reaktiver Fraktionen (eine operationell definierte Fraktion einer Spezies, welche für zu untersuchende Reaktionen oder die Kinetik einer gegebenen Reaktion quantifiziert wird)
- Redoxkapazitätsmessungen (Quantifizierung der verfügbaren Reduktions- oder Oxidationskapazität)

Die Identifizierung der individuellen Minerale im Sediment geschieht durch traditionelle Methoden der Mineralanalyse (z.B. Röntgendiffraktometrie, Rasterelektronenmikroskopie). Diese Methoden werden vornehmlich für qualitative Analysen verwendet, da quantitative Analysen sehr aufwändig und aufgrund der gewöhnlich geringen Konzentrationen der Phasen im Sediment unsicher sind.

Bei der Bestimmung der Spezieskapazität erfolgt die Quantifizierung des Gesamtgehaltes aller Spezies eines Elementes, z.B. der Gesamt-Eisengehalt (Ball et al., 1991). Bei Bestimmungen einer Spezieskapazität ist zu berücksichtigen, dass diese Spezies in vielen verschiedenen Festphasenkomponenten vorliegen. Eine spezifische Extraktion und Quantifizierung der individuellen Komponenten erfordert ein zeitlich und finanziell sehr hohes Engagement, ist unpräzise und für manche Komponenten überhaupt nicht durchführbar. Tabelle 1-2 zeigt eine Übersicht über Eisen-, Mangan-, Schwefel- und Kohlenstoffphasen in Aquifersedimenten und nennt mögliche Extraktionsmittel. Die Bestimmung der individuellen Speziesverteilung wird bei Anwendung dieser Methode genauso vernachlässigt wie die Tatsache, dass Reaktionen der Minerale im Aquifer meist oberflächenlimitiert sind, während Extraktionsverfahren im Labor gewöhnlich die gesamte Masse der Spezies bestimmen.

Neuere nasschemische Extraktionsmethoden (z.B. Lovley und Phillips, 1986; Heron et al., 1994b; Wallmann et al., 1993; Kennedy et al., 1998) sollen die „reaktiven Fraktionen“ oder „reaktiven Kapazitäten“ der zu untersuchenden Phasen so bestimmen, dass die Kristallinität der Phasen berücksichtigt wird. Vorgeschlagen wird beispielsweise, Salzsäureextraktionen mit unterschiedlichen Extraktionszeiträumen und Säurekonzentrationen durchzuführen. Bei Anwendung dieser Verfahren wird ebenso die gesamte Masse der extrahierten Spezies analysiert, ohne eine Oberflächenlimitierung der Reaktionen an den Mineralen zu berücksichtigen. Eine Übersicht über verwendbare Verfahren bietet Tabelle 1-2.

Redoxkapazitätsmessungen sollen die allgemeine Quantifizierung der sedimentären Redoxeigenschaften ermöglichen (Barcelona und Holm, 1991; Pedersen et al., 1991; Heron et al., 1994a; Hacherl et al., 2001). Sie stellen eine Kombination aus einer Bestimmung der Gesamt-Spezieskapazität und der reaktiven

Fraktionen dar. Nicht einzelne Spezies werden quantifiziert, sondern es wird die Reaktivität der als Elektronenakzeptoren oder –donatoren fungierenden Spezies bezüglich der zur Bestimmung verwendeten Reagenzien bestimmt.

**Tabelle 1-2: Hauptsächliche Festphasenspezies der Elemente Fe, Mn, S und C in Aquiferen (nach Christensen et al., 2000)**

Spezies	Chemische Formel	Oxidationsstufe	Extraktionsmethode
<i>Eisen</i>			
Ionenaustauschbares Fe(II)	Fe <sup>2+</sup>	+2	Anaerobe, neutrale Salzlösung <sup>a</sup>
Siderit	FeCO <sub>3</sub>	+2	Keine gute Methode verfügbar
Troilit, Greigit, Mackinawit	FeS, Fe <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	+2	AVS Extraktion <sup>b</sup>
Pyrit	FeS <sub>2</sub>	+2	Sequenzielle Extraktion <sup>c</sup>
Silikate, Tone	Fe(II), Fe(III)	+2, +3	Keine empirischen Methoden
Ferrihydrit	Fe(OH) <sub>3</sub>	+3	Reduktive Lösung <sup>d</sup>
Goethit	FeOOH	+3	Reduktive Lösung <sup>d</sup>
Hämatit	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+3	Reduktive Lösung <sup>d</sup>
Magnetit	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	+8/3	Keine gute Methode verfügbar
Green Rust	Fe <sub>3</sub> (OH) <sub>8</sub>	+8/3	Keine gute Methode verfügbar
<i>Mangan</i>			
Ionenaustauschbares Mn(II)	Mn <sup>2+</sup>	+2	Anaerobe, neutrale Salzlösung
Pyrolusit	MnO <sub>4</sub>	+4	Reduktive Lösung <sup>d</sup>
Gemischte Mn-Oxide	MnO <sub>x</sub> H <sub>y</sub>	+2, +3, +4	Reduktive Lösung <sup>d</sup>
Rhodochrosit	MnCO <sub>3</sub>	+2	Keine gute Methode verfügbar
<i>Schwefel</i>			
Adsorbiertes Sulfat	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+6	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> -Extraktion <sup>b</sup>
Sulfat in Festphase	CaSO <sub>4</sub> , FeSO <sub>4</sub>	+6	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> -Extraktion <sup>b</sup>
Elementarer Schwefel	S(0)	0	Chemische Extraktion
Säureflüchtiger Schwefel (AVS)	FeS, Fe <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	-2	Heiße HCl-Extraktion <sup>b</sup>
Pyrit, Markasit	FeS <sub>2</sub>	-1	Sequentielle Extraktion <sup>c</sup>
<i>Kohlenstoff</i>			
Organischer Kohlenstoff, TOC	Huminsäuren, Fulvosäuren, Huminstoffe	? (vermutlich 0)	Standardisierte TOC Analysen <sup>e</sup>
Anorganischer Kohlenstoff, TIC	CaCO <sub>3</sub> , FeCO <sub>3</sub>	+4	Säureextraktion <sup>e</sup>

<sup>a</sup> z.B. Hodgson, 1960

<sup>b</sup> Landers et al., 1987

<sup>c</sup> Canfield et al., 1986

<sup>d</sup> z.B. Heron et al., 1994b

<sup>e</sup> Heron et al., 1997



## **1.5 Einschränkungen bei der Anwendung traditioneller Analyseverfahren und Ansatzmöglichkeiten integraler, reaktiver Tracerverfahren**

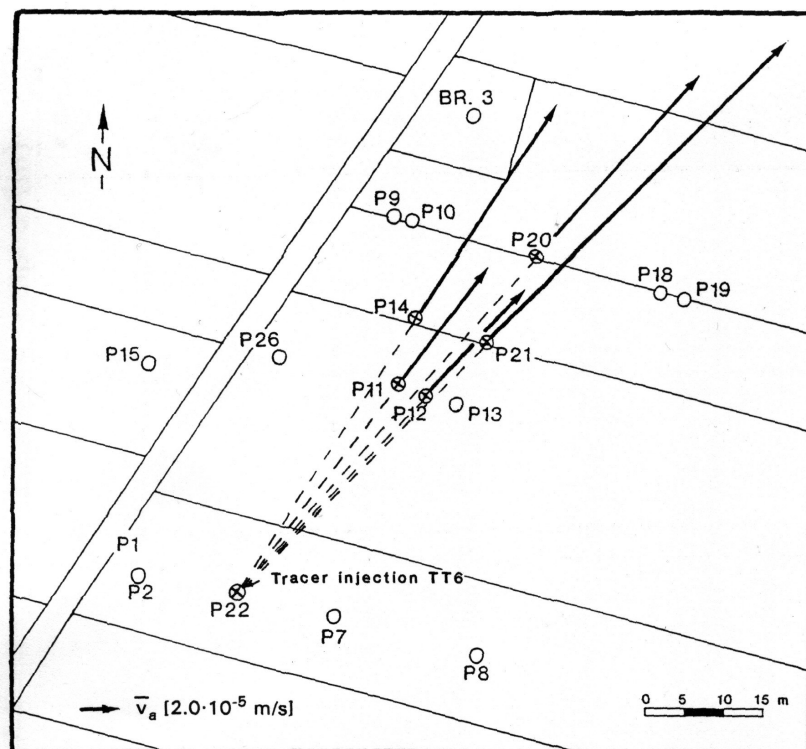
Alle etablierten Ansätze zur Bestimmung der Festphasen-OXC basieren auf der Analyse von in Kernbohrungen gewonnenen Sedimentproben, die bis zur Beendigung der Untersuchungen unter Sauerstoffabschluss gehalten werden müssen. Ein besonderer Aufwand bei der traditionellen Festphasenanalytik ist darin begründet, dass die Veränderung der Proben durch Oxidation, mikrobielle Aktivität oder Kontamination während der Probenahme oder –lagerung zu vermeiden sind, um die OXC möglichst exakt zu bestimmen (Christensen et al., 2000). Bei der Auswahl der Probenahmepunkte und der Analysemethode zur Quantifizierung der verfügbaren Festphasenelektronenakzeptoren ist die mineralspezifische Bioverfügbarkeit der Eisen(III)- und Mangan(IV)-Phasen im Aquifer zu beachten sowie von einer wahrscheinlich heterogenen Verteilung dieser Phasen und von einem heterogenen Grundwasserfließregime auszugehen.

### **1.5.1 Auswirkungen der hydraulischen Heterogenität des Aquifers**

Aquiferbereiche mit hoher hydraulischer Permeabilität ermöglichen einen größeren Durchfluss von Grundwasser und damit auch mit einer höheren Schadstofffracht als schlecht durchlässige Bereiche. Festphasenelektronenakzeptoren der gut durchlässigen Aquiferzonen sind daher auch einem höheren Schadstoffdurchsatz ausgesetzt als diese schlecht durchlässiger Bereiche und werden eher verbraucht. Die Existenz ausgeprägter hydraulischer Heterogenitäten und präferenzierter Fließwege kann daher dazu führen, dass nur ein kleiner Teil der im Aquifer präsenten Eisen(III)-(hydr)oxide tatsächlich mit den Schadstoffen in Kontakt steht und die tatsächlich nutzbare Festphasen-OXC des Aquifers deutlich geringer ist als eine punktuelle Bestimmung nach traditionellen Verfahren impliziert.

In heterogenen Grundwasserleitern sind allgemeine Aquiferparameter wie z.B. die Transmissivität des Aquifers für die Bestimmung des klein- und mittelskaligen Schadstofftransports wenig signifikant, da präferenzuelle Fließwege das Fließfeld im Aquifer dominieren. Ansätze zur hydraulischen Erkundung eines kontaminierten Aquifers, die es erlauben, die Präsenz dieser Fließwege nachzuweisen und das reale Transportverhalten der Schadstoffe zu bestimmen, sind beispielsweise Pumpversuche in Verbindung mit dem Einsatz konservativer Tracer. In einem

Tracertest wurde bei Bestimmung der Grundwasser-Abstandsgeschwindigkeit festgestellt, dass bei einer Distanz von nur ca. 30 m zwischen Injektionsbrunnen und einer Gruppe benachbarter Messbrunnen eine Differenz von einem Faktor größer als 2 bestand (Abbildung 1-3) (Ptak und Teutsch, 1994). Schad und Teutsch (1994) stellten fest, dass die effektive Länge heterogener Strukturen mit Hilfe von Pumpversuchen, die auf unterschiedlichen Skalen durchgeführt wurden, ermittelt werden können, wenn ein numerisches Modell für die Auswertung dieser Pumpversuche herangezogen wird. Die effektive Transmissivität der frühen Absenkphase während der Pumpversuche ist dabei hauptsächlich von der Position und hydraulischen Leitfähigkeit hoch permeabler Zonen in der Nähe des Pumpbrunnens abhängig. Ein neuer Ansatz zur Quantifizierung hydraulischer Heterogenitäten besteht in einer Nachbildung natürlicher Grundwasserleiter durch künstlich erzeugte Aquifersimulationen. Die hydraulische Eigenschaften typischer geologischer Strukturen werden dafür erkundet, deren Korrelationslängen errechnet und in computergenerierten, künstlichen Aquiferen als Modellgrundlage genutzt (Vert et al., 1998; Schäfer et al., im Druck).

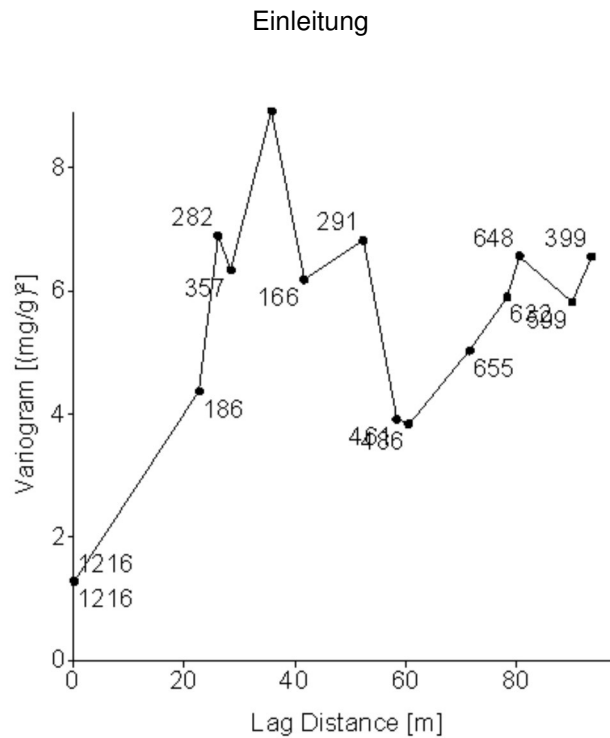


**Abbildung 1-3: Einfluss hydraulischer Heterogenitäten auf die Grundwasserfließgeschwindigkeit im Nahbereich eines Injektionsbrunnens. Die Länge der gezeigten Vektoren gibt die im Tracertest bestimmten Abstandsgeschwindigkeiten zwischen Injektionsbrunnen und den Messbrunnen an (aus Ptak und Teutsch, 1994).**

Gelhar et al. (1992) untersuchten die Abhängigkeit der longitudinalen Dispersivität, welche maßgeblich von der hydraulischen Heterogenität bestimmt wird, von der betrachteten Größenskala und konstatierten nur eine mäßige Korrelation dieser Parameter miteinander. Generell ist eine typische longitudinale Dispersivität in Säulenversuchen zwischen  $10^{-2}$  und 1 cm zu finden, während sie in Feldversuchen etwa 0,1 bis 2 m über relativ kurze Distanzen beträgt (Ptak und Teutsch, 1994). Im Umkehrschluss ist zu erwarten, dass auch das Ausmaß hydraulischer Heterogenitäten von der betrachteten Größenskala abhängt. Die Bestimmung hydraulischer Aquiferheterogenitäten anhand von Punktproben, beispielsweise einer Bestimmung der Durchlässigkeitsbeiwerte  $k_f$  über Siebanalysen, wird daher nicht der Anforderung, die hydraulischen Aquifereigenschaften einschließlich präferenzierter Fließwege zu bestimmen, entsprechen. Eine Lokalisierung der präferenziellen Fließwege zur gezielten Auswahl von Probenahmepunkten ist aus diesem Grund nicht möglich.

### **1.5.2 Auswirkungen der geochemischen Heterogenität des Aquifers**

Neben der hydraulischen Heterogenität des Aquifers sind auch die Eisen(III)-(hydr)oxide selbst heterogen im Aquifer verteilt. Bei Verwendung traditioneller Festphasenextraktionsverfahren ist daher die Zahl der untersuchten Proben generell groß, um eine möglichst gute geostatistische Basis für eine spätere Regionalisierung der Punktdaten zu schaffen. Im Rahmen der Standorterkundung eines BTEX-kontaminierten Testfeldes in Zeitz (Sachsen-Anhalt) wurden 180 Sedimentproben aus 14 Kernbohrungen mit traditionellen Säureextraktionsverfahren analysiert und u.a. die Eisen(III)-Gehalte bestimmt. Die meisten Proben hatten sehr niedrige Eisen(III)-Gehalte (durchschnittlich  $1,6 \pm 4,1$  mg/g Sediment), wobei einzelne Proben Gehalte von bis zu 20 mg/g aufwiesen. Variogrammanalysen wurden im Folgenden durchgeführt, um zu prüfen, ob eine räumliche Korrelation der Daten existiert (Abbildung 1-4). Die Variogramme zeigten bereits für geringe Probenahmestände eine hohe Streuung der Eisen(III)-Gehalte im Aquifer, was die Anpassung eines Variogramm-Modells unmöglich machte, und die Regionalisierung der erhobenen Eisen(III)-Konzentration nicht sinnvoll erschien ließ (Wachter et al., 2004).



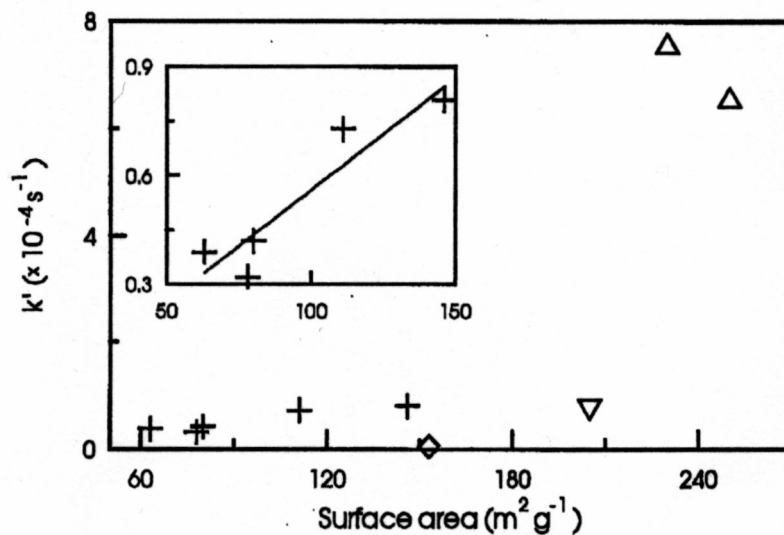
**Abbildung 1-4: Variogrammanalyse des Festphasenelektronenakzeptors „Eisen(III)“ nach Extraktion mit 5 M HCl am RETZINA-Standort in Zeitz. Die Zahlen geben die Anzahl der Wertepaare für den jeweiligen Variogrammpunkt an (aus Wachter et al., 2004).**

### 1.5.3 Bestimmung der Bioverfügbarkeit von Eisen(III)-Mineralen

Die Summe aller Eisen(III)-Phasen im Aquifer ist nicht allein für deren Nutzung als Elektronenakzeptor entscheidend, da in einer Probe verschiedene Eisen(III)-Phasen mit unterschiedlichen Eigenschaften vorliegen können. Die Bioverfügbarkeit des Elektronenakzeptors Eisen(III) wird dabei maßgeblich durch die Kristallinität und die spezifische Oberfläche der Minerale beeinflusst. Weiterhin konnte in Bioabbaubersuchen mit Eisen(III) als Elektronenakzeptor gezeigt werden, dass reaktive Oberflächen von Eisen(III)-Mineralen während des Bioabbaus durch Präzipitate passiviert werden können (z.B. Gunten und Zobrist, 1993; Fredrickson et al., 1998; Hacherl et al., 2003).

*Bestimmung der Bioverfügbarkeit auf Basis der Mineraleigenschaften*

Nach Postma und Jakobsen (1996) ist die Kristallinität der Eisen(III)-Oxide entscheidend für die Reduktionsraten des Eisen(III) in diesen Oxiden. Larsen und Postma (2001) quantifizierten die Reduzierbarkeit von Eisen(III) in verschiedenen Eisen(III)-Oxiden in 10 mM Ascorbinsäure und bestimmten eine abnehmende Reaktivität in der Reihenfolge 2-line Ferrihydrit > 6-line Ferrihydrit > Lepidokrokit > Goethit. Diese Abnahme der Reaktivität geht mit einer Zunahme der Kristallinität einher und scheint unabhängig von der spezifischen Mineraloberfläche zu sein (Abbildung 1-5).



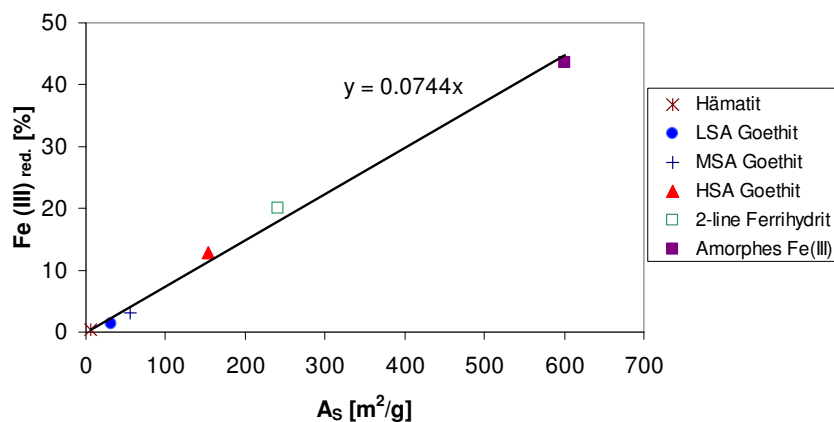
**Abbildung 1-5: Initiale Reduktionsraten von Eisen(III)hydroxiden durch Ascorbinsäure als Funktion der spezifischen Oberfläche für Lepidokrokit (+), 2-line Ferrihydrit ( $\Delta$ ), 6-line Ferrihydrit ( $\nabla$ ) und Goethit ( $\diamond$ ) (aus Larsen und Postma, 2001).**

Um die Aussagekraft von Bioabbaubersuchen zu überprüfen, führte Postma (2003) Experimente zur mikrobiellen Eisen(III)-Reduktion, bei denen die Oberfläche der Mikroorganismen größer war als die Mineraloberfläche, mit verschiedenen Eisen(III) Oxiden und mit dem Bakterium *Shewanella alga* durch. Normiert auf die Oberfläche der Eisen(III)-Minerale ergaben sich konstante Abbauraten für jedes einzelne Mineral, jedoch zeigten die verschiedenen Minerale sehr unterschiedliche oberflächennormierte Raten. Amorphe oder niedrig kristalline Minerale wie Ferrihydrit wiesen dabei deutlich höhere Reduktionsraten als kristalliner Goethit auf. Der Autor folgerte daraus, dass die Kristallinität der Minerale einen maßgeblichen Einfluss auf die mikrobielle Reduktion ausübt und somit limitierend für die Raten der Eisen(III)-Reduktion ist. Als Konsequenz ist beispielsweise die chemische Reduktion der

Eisen(III)-Minerale mit Ascorbinsäure ein guter Ansatz zur Quantifizierung des mikrobiell reduzierbaren Eisen(III).

*Bestimmung der Bioverfügbarkeit auf Basis mikrobieller Abbauversuche*

Roden und Zachara (1996) untersuchten die mikrobielle Reduzierbarkeit von verschiedenen Eisen(III)(hydr)oxiden mit dem Bakterium *Shewanella alga* und Laktat als Kohlenstoffquelle in Schüttelversuchen. Sie stellten einen linearen Zusammenhang zwischen der Menge des reduzierbaren Eisen(III) und der spezifischen Oberfläche der Eisen(III)-Minerale fest (Abbildung 1-6). Die Autoren führten die Limitierung der Bioverfügbarkeit der Eisen(III)-Minerale auf die Bildung passivierend wirkender Eisen(II)-hydroxy-Oberflächenkomplexe oder mineralischer Oberflächenummantelungen zurück. Die Abbildungen 1-7 und 1-8 zeigen, dass die Reduktionsrate der Eisen(III)hydroxide kaum von der Kristallinität der Minerale abhängt. Roden und Urrutia (1999) konnten in diesem Zusammenhang zeigen, dass ein Austausch der Flüssigphase und damit die Entfernung des gelösten Eisen(II) in den Schüttelversuchen die Reduzierbarkeit der Eisen(III)-Minerale um den Faktor 2 bis 3 steigerte. Die Zugabe der Komplexbildner Nitrilotriessigsäure (NTA) oder EDTA Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) förderte die Eisen(III)-Reduktion ebenfalls (Urrutia et al., 1999). Die Autoren folgerten aus diesen Laborversuchen, dass die Entfernung des Reduktionsproduktes Eisen(II) durch advektiven Transport ebenso die Eisen(III)-Reduktion verstärken müsste. Nach Roden (2003a) kann dabei die Verfügbarkeit des mineralischen Eisen(III) nach mikrobieller oder chemischer Reduktion um bis zu zwei Größenordnungen variieren.



**Abbildung 1-6: Anteile von Hämatit, high-surface-area Goethit, medium-surface-area Goethit, low-surface-area Goethit, 2-Line-Ferrihydrit und amorphem Eisen(III), die nach 30 Tagen Inkubationszeit mikrobiell reduziert wurden; aufgetragen gegen die spezifische Oberfläche der Minerale (nach Roden und Zachara, 1996).**

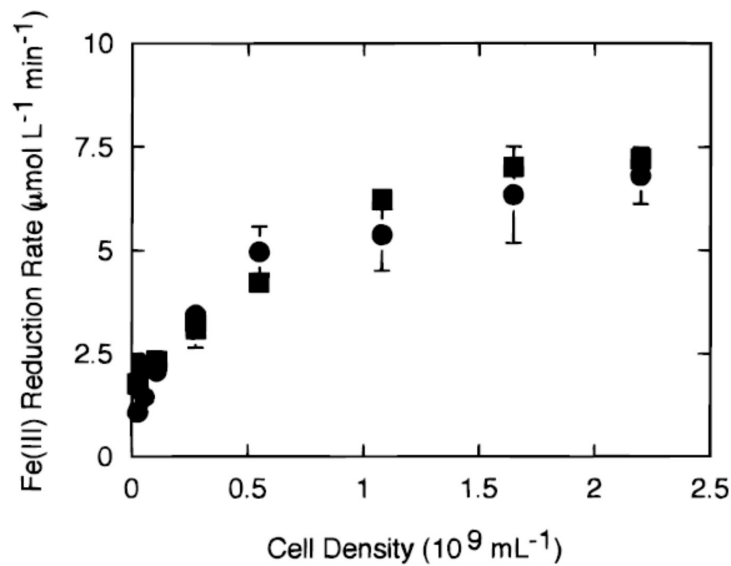


Abbildung 1-7: Gleich hohe, anfängliche Raten der Eisen(III)-Reduktion wurden von amorphen Eisen(III)-hydroxid (quadratische Symbole) und Goethit (runde Symbole) in Abhängigkeit der Bakterienzellichte bestimmt (aus Roden und Zachara, 1996).

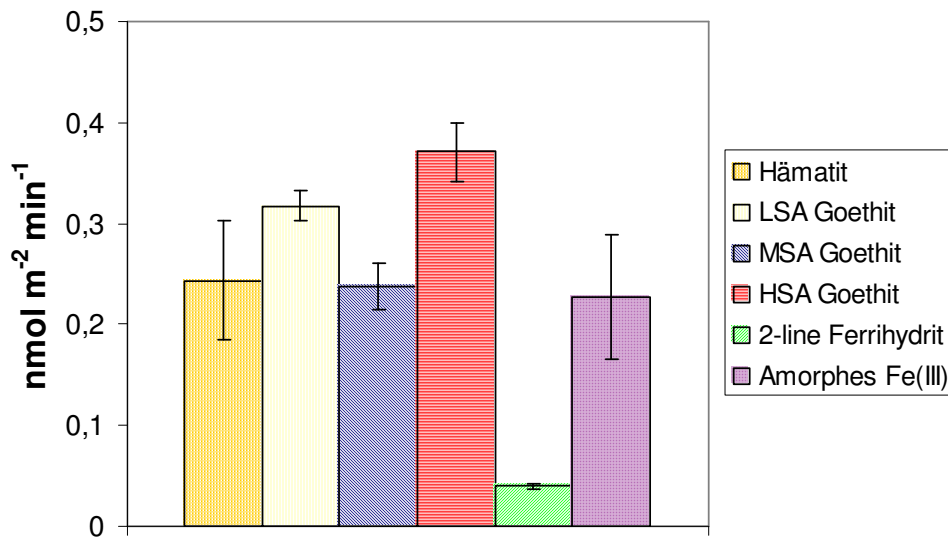


Abbildung 1-8: Anfänglich zeigten sich ähnliche Raten der Eisen(III)-Reduktion von Mineralen, normiert auf ihre spezifische Oberfläche. Die niedrige Rate der Eisen(III)-Reduktion beim Ferrihydrit kann an der mikroporösen Ausbildung der Aggregate liegen, die einen Zugang der Mikroorganismen auf die gesamte spezifische Oberfläche verhindern (nach Roden und Zachara, 1996).

### Bioverfügbarkeit von kristallinen Eisen(III)-Oxiden und Eisen(III) in Tonmineralen

Ein neuer Forschungsschwerpunkt besteht in der Untersuchung der OXC kristalliner Eisen(III)-Oxide und auch Eisen(III)-haltiger Silikate. Beide Gruppen können aufgrund ihrer weiten Verbreitung (Dong und Peacor, 1996; Scheffer und

Schachtschabel, 1998) für die Betrachtung der sedimentären Oxidationskapazität von Bedeutung sein, auch wenn sie nur zu einem kleinen Teil mikrobiell reduzierbar sind. Liu et al. (2001a) stellten in Schüttelversuchen fest, dass Eisen(III) in Goethitmineralen mit dem Bakterium *Shewanella putrefaciens* und Laktat als Elektronendonator und Kohlenstoffquelle um bis zu 14 % reduzierbar ist. Ebenfalls mit *Shewanella putrefaciens* und Laktat quantifizierten Roden und Urrutia (1999) die Reduzierbarkeit von Goethit auf 95 % in Säulenversuchen, jedoch nur 13 % in Schüttelversuchen. Die Autoren konnten in ihren Säulenversuchen das gesamte produzierte Eisen(II) gemeinsam mit einer großen Anzahl von Bakterienzellen im Auslauf der Versuchssäulen detektieren. Sie schlossen daraus, dass die advective Entfernung des Eisen(II) für die hohe Verfügbarkeit des Goethit-Eisen(III) verantwortlich war. Royer et al. (2002) beobachteten eine verstärkte mikrobielle Reduktion von Hämatit in Anwesenheit von organischem Kohlenstoff, ohne jedoch den Mechanismus beschreiben zu können. Kostka et al. (1999) bestimmten die mikrobielle Reduzierbarkeit des Eisen(III) der quellfähigen Tonminerale Smektit und Montmorillonit zu 30-46 % bzw. 74-90 % in Laborversuchen mit Formiat oder Laktat als Kohlenstoffquellen und dem Mikroorganismus *Shewanella putrefaciens*. Chemische Reduktionsmittel wie Dithionit oder Hydrazin hatten hingegen keinen maßgeblichen Einfluss auf die Reduktion von Eisen(III) in Tonmineralen. Weiterhin wurden Bioabbauversuche mit einer Mineralmischung aus 95 % Illit und 5 % Goethit in einer Sandmatrix durchgeführt (Dong et al., 2003). Beide Eisen(III)-haltigen Minerale wurden dabei reduziert, und das Eisen(II)/Eisen(III)-Verhältnis der Illit-Mineralen stieg von 0,22 auf 0,28 an.

#### **1.5.4 Potenzial reaktiver Tracerverfahren zur Bestimmung der sedimentären Oxidationskapazität**

Eine viel versprechende Alternative zur Anwendung traditioneller Extraktionstechniken ist die Anwendung von reaktiven Tracerversuchen zur Bestimmung der sedimentären OXC. Reaktive Tracer werden gewöhnlich in Kombination mit konservativen Tracern eingesetzt. Während die Auswertung der Durchbruchkurve eines konservativen Tracers Rückschlüsse auf die hydraulischen Aquiferparameter erlaubt, wird mit Hilfe der Wechselwirkungen des reaktiven Tracers mit dem Aquifer bzw. mit im Grundwasser gelösten Substanzen auf biogeochemische Eigenschaften und Prozesse zurückgeschlossen. Reaktive Tracer wurden bislang verwendet, um Schadstoffquellen zu lokalisieren (Jin et al., 1995; Kim



et al., 1999), die Redoxzonierungen im Aquifer zu bestimmen (Hofer et al., 1997) oder mikrobielle Abbauraten organischer Kontaminanten zu ermitteln (Schroth et al., 1998). In der vorliegenden Arbeit werden verschiedene reaktive Tracer verwendet, um die Oxidationskapazität eines Aquifers zu quantifizieren.

Hydraulische Aquiferheterogenitäten werden bei der Anwendung der reaktiven Tracerverfahren nicht detektiert oder quantifiziert. Dennoch ermöglicht die Verwendung eines integralen Verfahrens wie der reaktiven Tracer es, die Aquifer OXC unter Berücksichtigung der präferenziellen Fließwege zu ermitteln, da die präferenziellen Fließwege von den Tracerlösungen entsprechend dem Transport der kontaminierten Grundwässern im Aquifer genutzt werden.

Nach Brockman und Murray (1997) existieren geologische und hydrogeologische Heterogenitäten wie auch Heterogenitäten mikrobieller Gemeinschaften auf Poren-, Schichten-, Formations- und Ökosystemskala. Skalen, auf die sich die räumlich heterogene Verteilung der Festphasenelektronenakzeptoren hauptsächlich erstreckt, sind bislang nicht bekannt, jedoch zeigten die Variogrammanalysen (Abbildung 1-4), dass ein Integral über Heterogenitäten auf Porenskala, das durch die Extraktion von wenigen Gramm Sediment bei traditionellen Aufschlussverfahren berechnet wird, nicht hinreichend zur Charakterisierung der Eisen(III)-Verteilung im Aquifer ist. Daher sollte sich das Integral auf einen größeren Aquiferbereich erstrecken, und ein Bestimmungsverfahren gewählt werden, welches die Erfassung der Heterogenitäten innerhalb einer Schicht des Aquifers gestattet. Bei Anwendung reaktiver Tracerverfahren ist es möglich, eine Aquifermasse von mehreren hundert Kilogramm oder einigen Tonnen für die Bestimmung der Aquifer-OXC heranzuziehen und dieses Kriterium zu erfüllen, und damit wird die betrachtete Größenskala um eine Ordnung zu erhöhen. Wenn sich geochemische Heterogenitäten auf noch größeren Skalen als für die Fragestellung signifikant erweisen, können diese mit der Durchführung mehrerer Tracerversuche an einem Standort erfasst werden.

Nach Roden (2003a) besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Eisen(III)-Oxidoberfläche und der mikrobiellen Verfügbarkeit, aber ein logarithmischer Zusammenhang zwischen Eisen(III)-Oxidoberfläche und abiotischer, reduktiver Minerallösungskinetik besteht. Die lineare Abhängigkeit der mikrobiellen

Verfügbarkeit resultiert dabei aus einer Limitierung der von Mikroorganismen nutzbaren Mineraloberfläche, während die logarithmische Abhängigkeit der abiotischen Reduktion auf der unterschiedlichen spezifischen Oberflächen der Eisen(III)-Oxide beruht. Für diese Beobachtung macht Roden den Einfluss der Ablösungskinetik des produzierten Eisen(II) auf die chemischen Reduktionsraten verantwortlich, während er bei der mikrobiellen Eisen(III)-Reduktion den Elektronentransfer vom Mikroorganismus zum Eisen(III)-Oxid als limitierend ansieht. Weiterhin kann der Zugang der Mikroorganismen zum Festphasenelektronenakzeptor Eisen(III) durch mineralische Passivierungsschichten limitiert sein. Mit Bioabbauversuchen scheint daher der mikrobiell verfügbare Eisen(III)-Gehalt in Sedimenten besser bestimmbar als mit nasschemischen Extraktionen. Da die Reaktionskinetik eines reaktiven Tracers mit Eisen(III)-Oxiden ebenfalls oberflächenlimitiert sein kann (Veehmayer, 2000), kann der mikrobiell verfügbare Eisen(III)-Gehalt in Sedimenten durch den Einsatz reaktiver Tracer besser bestimmt werden, als durch Extraktionsverfahren, die eine Abhängigkeit der mikrobiellen Verfügbarkeit von der Mineraloberfläche unberücksichtigt lassen.

### **1.6 Fragestellung und Gliederung der Arbeit**

Die von Christensen et al. (2000) beschriebenen Voraussetzungen zur korrekten Probenahme (keine Oxidation, kein mikrobieller Umsatz, keine Kontamination bei Bohrung und Probenaufbewahrung) können nur unter großem technischem und finanziellem Aufwand bewältigt werden. Selbst wenn auf diese Weise die exakte Konzentration des Festphasenelektronenakzeptors bestimmt werden kann, bleiben die mineralspezifische Bioverfügbarkeit und die heterogene Verteilung der Minerale im Aquifer sowie hydraulische Aquiferheterogenitäten weitgehend unberücksichtigt. Das Ziel dieser Arbeit ist daher die Entwicklung eines integralen Tracerverfahrens für die Bestimmung der Festphasen-Oxidationskapazität eines Aquifers. So ist die bestimmte sedimentäre OXC aussagekräftiger und wird darüber hinaus in einem schnelleren und günstigeren Verfahren ermittelt.

Veehmayer (2000) untersuchte in seiner Dissertation die prinzipielle Eignung von Fluorid, Molybdat und Phosphat als sorptionsreaktive Tracer zur Bestimmung von bioverfügbarem Eisen(III) in künstlichen und natürlichen Aquifersedimenten. Dabei erwies sich Phosphat als am besten geeigneter Tracer. Mithilfe dieses Tracers

konnte der bioverfügbare Eisen(III)-Gehalt in einem künstlichen Sediment bestehend aus Quarzsand und Ferrihydrit in einem Säulenversuch bestimmt werden. Im Anschluss an die Arbeit von Veehmayer (2000) wurden in der vorliegenden Arbeit folgende Fragen bearbeitet:

- Können die Versuchsergebnisse der Eisen(III)-Quantifizierung von Veehmayer (2000) mit dem sorptionsreaktiven Tracer Phosphat reproduziert werden?
- Können die Festphasen-Reaktionsprodukte, die zu einer Passivierung der Eisen(III)-Minerale führen, identifiziert werden?
- Kann der redoxreaktive Tracer Sulfid für die Bestimmung der sedimentären OXC von künstlichen und natürlichen Sedimenten verwendet werden?
- Ist der redoxreaktive Tracer Sulfid auf einer größeren Betrachtungsskala in einem Feldversuch auf dem RETZINA-Standort Zeitz zur Bestimmung der OXC anwendbar?
- Wird der mit reaktiven Tracern bestimmte, bioverfügbare Eisen(III)-Gehalt mit Bioabbauversuchen bestätigt?

Diese Arbeit gliedert sich daher wie folgt:

Nachdem in Kapitel 1 eine Einführung in das Untersuchungsthema gegeben wurde, werden in Kapitel 2 die Konzepte der durchgeführten Versuche präsentiert, die verwendeten Materialien und Methoden beschrieben und der Untersuchungsstandort des RETZINA-Verbundvorabens in Zeitz vorgestellt.

Kapitel 3 beschreibt die Bestimmung des bioverfügbaren Eisen(III)-Gehaltes mit dem sorptionsreaktivem Tracer Phosphat und ist unter dem *Titel „Determination of bioavailable iron(III) content in column experiments with the reactive tracer phosphate“* bei der Zeitschrift *Environmental Geology* zur Veröffentlichung eingereicht.

Die in Kapitel 4 vorgestellten Laborversuche zur Bestimmung der sedimentären Oxidationskapazität mit dem redoxreaktiven Tracer Sulfid entstanden teilweise im Rahmen der Diplomarbeit *„Anwendbarkeit des reaktiven Tracers Sulfid zur Bestimmung der mineralischen Oxidationskapazität von Fe(III)-(Hydr-)oxiden“* von Bliss (2002). Unter dem Titel *„Determination of the sedimentary oxidation capacity*

*with the redox reactive tracer sulphide in column experiments*“ sind die Ergebnisse aller Sulfid-Säulenversuche bei der Zeitschrift *Ground Water* eingereicht.

In Kapitel 5 wird die Anwendung des redoxreaktiven Tracers Sulfid in einem Feldversuch präsentiert. Der Artikel wurde unter dem Titel *„Determination of the sedimentary oxidation capacity with the redox reactive tracer sulphide in a field experiment“* bei der Zeitschrift *Ground Water* zur Veröffentlichung eingereicht.

In Kapitel 6 werden die präsentierten Versuchsergebnisse zusammengefasst und diskutiert, und in Kapitel 7 ist die für diese Arbeit verwendete Literatur aufgeführt.

## 2 Konzept, Material und Methodik

Im Rahmen des RETZINA-Projektes (REferenzTestfeld ZEitz zur Iimplementierung des „Natural Attenuation“ ANsatzes) wurden vom Lehrstuhl der Universität Kiel geochemische Untersuchungen des Grundwassers und der Aquifer-Festphase eisen BTEX-kontaminierten Aquifers durchgeführt (Dahmke et al., 2004). Die in dieser Arbeit präsentierten Experimente waren ein Teil des Untersuchungsprogramms.

### 2.1 Versuchskonzepte und Methodik

Die sedimentäre OXC des Aquifermaterials der Bohrung Saf Zz 28/02 am RETZINA-Standort Zeitz wurde mit verschiedenen Methoden untersucht, und Tabelle 2-1 gibt einen Überblick über die angewendeten Verfahren, die dann im Folgenden genauer erläutert werden. Begleitend wurde die sedimentäre OXC von künstlich zusammengesetzten Sedimenten mit dem gut bioverfügbaren Eisen(III)-hydroxid Ferrihydrit und einem Quarzsand mit denselben Methoden bestimmt.

**Tabelle 2-1: Verschiedene angewendete Bestimmungsmethoden der sedimentären OXC.**

Bezeichnung	Durchführung
Extraktionen mit 5 M HCl	Sedimente wurden anaerob aus der Schlauchkernbohrung Saf Zz 28/02 entnommen, mit 5 M HCl extrahiert, der Fe(III)-Gehalt im Extrakt bestimmt und auf die eingewogene Sedimentmasse bezogen (Kapitel 2).
Phosphat-Labortracertests	Sediment aus der Schlauchkernbohrung wurde anaerob entnommen (oder ein künstliches Sediment vorbereitet), in eine Laborsäule eingebaut, und der Fe(III)-Gehalt mit dem sorptionsreaktiven Phosphat-Tracer bestimmt (Kapitel 3).
Bioabbauversuche	Nach Durchführung der Phosphat-Tracertests wurden in dieselben Säulen das Fe(III)-reduzierende Bakterium <i>Geobacter metallireducens</i> inokuliert, und die Säulen mit einem Nährmedium und Toluol als Kohlenstoffquelle durchströmt. Der Versuch wurde fortgesetzt, solange reduzierbares Fe(III) zur Verfügung stand. Im Anschluss wurden die Säulen anaerob geöffnet und das reduzierte Sediment untersucht (Kapitel 3).
Sulfid-Labortracertests	Sediment aus der Schlauchkernbohrung wurde anaerob entnommen und in Laborsäulen eingebaut. Der redoxreaktive Sulfid-Tracer durchströmt die Säulen bis der Tracer nicht mehr durch Reaktionen mit Fe(III)-Mineralen in der Säule festgelegt bzw. alteriert wurde. Danach wurden die Säulen anaerob geöffnet und das reduzierte Sediment untersucht. (Kapitel 4)
Sulfid-Feldtracertest	Die OXC wurde mit einem „push-and-pull“ Test an der GW-Messstelle Saf Zz 28/02 bestimmt (Kapitel 5).

### 2.1.1 Extraktionen und Analytik

Zur Bestimmung der niedrigkristallinen (in der Literatur auch als bioverfügbar bezeichneten) Eisen-Phasen fand die 1 M Salzsäure Extraktion (Wallmann et al., 1993), und zur Bestimmung der kristallinen (gesamten) Eisenspezies die 5 M Salzsäureextraktion Verwendung (Heron et al., 1994b). Für die Salzsäureextraktionen wurden zwischen 1 und 20 g Probe unter Argonatmosphäre in 50 ml Schraubdeckelgefäße überführt, mit 40 ml Sauerstoff-entgaster Säure versetzt, und die Probe während der 1-tägigen (1 M HCl) bzw. 21-tägigen (5 M HCl) Extraktion auf einem Linearschüttler bewegt. Die Extrakte wurden mit 0,45 µm Filtern filtriert und in allen Proben Eisen(II) photometrisch (Stookey, 1970) sowie Gesamt-Eisen an der ICP-AES (Varian Vista AX) bestimmt. Die Analysenwerte wurden auf die Gehalte der Trockengewichte der eingewogenen Proben zurückgerechnet und die Konzentration von Eisen(III) aus der Differenz des Gesamt-Eisen und Eisen(II) berechnet.

Die Analyse des säureflüchtigen Schwefels mit siedender 6 M Salzsäure (Acid Volatile Sulfide – AVS; DIN 38 405 – D27; Cornwell und Morse, 1987) extrahiert hauptsächlich das als Eisenmonosulfid (FeS) gebundene, niedrigkristalline Sulfid. Im Rückstand dieser Aufschlüsse wurden in einigen Fällen zu Vergleichszwecken Eisen-Spezies bestimmt. Es ergab sich die erwartete Übereinstimmung mit der 5 M Salzsäureextraktion. Die Konzentrationen des gesamten, reduzierten Schwefels (einschließlich Pyrit, Greigit und elementarer Schwefel) wurden mit der CRS-Methode (Chromium Reducible Sulfur) bestimmt, bei der eine Mischung aus Chrom(II)-Chlorid und 12 M Salzsäure als Extraktionsmittel dienen (Canfield et al., 1986). Für beide Verfahren wurde jeweils ca. 5 g Probe in einem Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre mit 25 ml des jeweiligen Extraktionsmittels versetzt und 1 h lang auf einem Sandbad gekocht (Abbildung 2-1). Das extrahierte Sulfid liegt aufgrund der sauren Extraktionslösung als flüchtiges  $\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}}$  vor, welches durch einen kontinuierlichen Stickstoffstrom in ein Auffanggefäß mit 50 ml 1 M Natriumhydroxidlösung überführt wird, wo es dann wiederum gelöst als  $\text{S}^{2-}$  vorliegt. Die Analyse des in den Gaswaschflaschen aufgefangenen Sulfids erfolgte photometrisch (Spektroquant Schnelltest Fa. MERCK, Deutschland).

Ionenaustauschbare Eisenphasen wurden mit Calciumdichloridextraktionen nach (Hodgson, 1960) quantifiziert. Ein Verfahren von (Heron et al., 1994a) zur Bestimmung der Aquifer-Oxidationskapazität mit Titan(III)-EDTA Extraktion wurde getestet, da aber keine reproduzierbaren Analysen erzielt werden konnten, nicht weiter verwendet (Conrad, 2001).

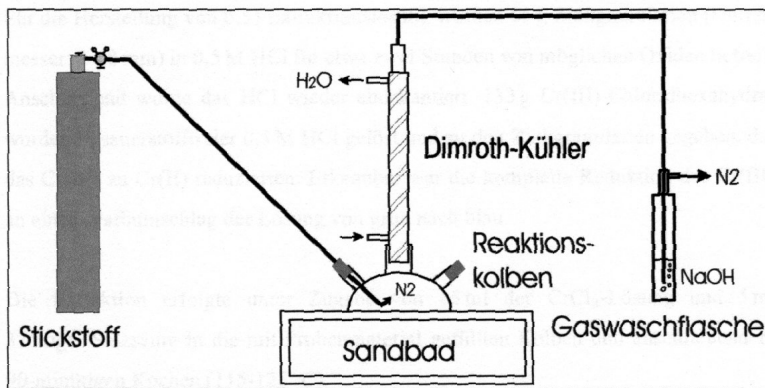


Abbildung 2-1: Schematischer Aufbau der Extraktionsanordnung zur Bestimmung von säureflüchtigem Sulfid (AVS) und Cr(III)-reduzierbarem Schwefel (CRS) (aus Bliss, 2002).

### 2.1.2 Säulenversuche

Es wurden 7 Säulenversuche zur Bestimmung der sedimentären Oxidationskapazität (OXC) im Labor durchgeführt (Tabelle 2-2). Stets kam eine ca. 36 cm lange Glassäule, die mit künstlich zusammengesetzten oder natürlichen Sanden gefüllt war und unter Sauerstoffausschluss mit verschiedenen Tracerlösungen bzw. Nährmedien für mikrobiellen Schadstoffabbau durchströmt wurde, zum Einsatz. Die verwendeten natürlichen Sedimente stammen von der Referenzbohrung Saf Zz 28/02 des RETZINA-Testfeldes Zeitz.

Tabelle 2-2: Säulenversuche zur Bestimmung der OXC

Experiment Nr.	P1	P2	S1	S2	S3	P3	P4
Matrix	Qtz-Sand + Ferrihydrit (5 mg/g)	Qtz-Sand + Ferrihydrit (10 mg/g)	Qtz-Sand + Ferrihydrit (10 mg/g)	natürliches Sediment 9-10m Tiefe	natürliches Sediment 10-11m Tiefe	natürliches Sediment 11-12m Tiefe	Natürliches Sediment 12-13m Tiefe
Experiment	Phosphat Tracer Test Bioabbaueversuch	Phosphat Tracer Test Bioabbaueversuch	Sulfidtracer Test	Sulfidtracer Test	Sulfidtracer Test	Phosphat Tracer Test Bioabbaueversuch	Sulfidtracer Test
Reduktionsmittel	Toluol (500µM)	Toluol (100µM)	Sulfid (10mM)	Sulfid (10 mM)	Sulfid (10 mM)	Toluol (100µM)	Sulfid (10mM)
pH	6,6 / 7,2	6,6 / 7,2	8	12,5	8	6,6 / 7,2	8

*Phosphattracer- und Bioabbauversuche*

In 3 Säulenversuchen (Tabelle 2-2) wurde mit dem sorptionsreaktiven Tracer Phosphat eine reaktive Eisen(III)-Konzentration mit Hilfe der Retardation dieses Tracers bestimmt. Da die Phosphatsorption ein oberflächenlimitierter Prozess ist, besteht das Ziel darin, die reaktive Oberfläche  $A_R$  zu quantifizieren (Veehmayer, 2000): Die reaktive Oberfläche  $A_R$  ist der Quotient aus Verteilungskoeffizient  $K_D$  [l/g], bezogen auf die Feststoffmasse und  $K_D^*$  [l/m<sup>2</sup>], bezogen auf die Oberfläche (Gleichung 2-1).

$$\text{Gleichung 2-1} \quad A_R = \frac{K_D}{K_D^*}$$

Der Verteilungskoeffizient, bezogen auf die Feststoffmasse, ergibt sich aus der Retardation  $R$  der Tracerdurchbruchskurve, der Porosität  $n$  und der Feststoffdichte  $\rho$  [g/cm<sup>3</sup>] nach Gleichung 2-2.

$$\text{Gleichung 2-2} \quad K_D = \frac{n \cdot (R - 1)}{(1 - n) \cdot \rho \cdot 1000}$$

Der Quotient aus Sorptionskapazität  $c_a$  [μmol/m<sup>2</sup>] und Lösungskonzentration  $c_l$  [μmol/l] ergibt den Verteilungskoeffizienten  $K_D^*$ , bezogen auf die Feststoffoberfläche (Gleichung 2-3).

$$\text{Gleichung 2-3} \quad K_D^* = \frac{c_a}{c_l}$$

Bei der Auswertung von Tracerdurchbruchskurven kann als Lösungskonzentration die Zugabekonzentration  $c_{zu}$  [μmol/l] verwendet werden. Die reaktive Oberfläche berechnet sich dann gemäß Gleichung 2-4.

$$\text{Gleichung 2-4} \quad A_R = \frac{c_{zu} \cdot (R - 1) \cdot n}{(1 - n) \cdot \rho \cdot c_a \cdot 1000}$$

( $A_R$  = reaktive Fe(III)-Oberfläche [m<sup>2</sup>/g];  $c_{zu}$  = Tracer Startkonzentration [μmol/l];  $R$  = Retardation [-];  $n_e$  = effektive Porosität;  $\rho$  = Dichte der Säulenfüllung;  $c_a$  = Sorptionskapazität des Tracerions auf der Fe(hydr)oxidoberfläche [μmol/m<sup>2</sup>]).

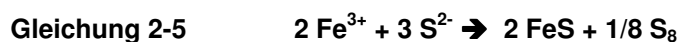
Die Retardation  $R$  des reaktiven Tracers wird dabei durch inverse Modellierung der Tracerdurchbruchskurve nach erstem Auftreten des Tracers im Ausfluss der Säule bestimmt (Isenbeck-Schröter et al., 1994).



Das Ergebnis der Tracertests wurde nach Animpfung mit dem anaeroben, Eisen(III)-reduzierenden Bakterium *Geobacter metallireducens* in einer anschließenden Versuchsphase, die die tatsächlich bioverfügbare Eisen(III) Masse durch die Oxidation von Toluol bestimmt, überprüft. In den kontinuierlich durchströmten Säulen (0,16 bis 0,5 ml/min) wurde dabei so lange (17 bis 83 d) der Elektronendonator Toluol (100 µM bzw. 500 µM) zugeführt, bis dieser mangels verfügbareren Eisen(III) nicht mehr oxidiert werden konnte. Nach Beendigung der Bioabbauphase ermöglichten nasschemische Extraktionen der Eisenphasen nach Öffnung der Säulen unter Argonatmosphäre die Aufstellung von Massen- und Elektronenbilanzen. Weiterhin wurden Rasterelektronenmikroskopaufnahmen angefertigt, um die Oberflächenstruktur der Reaktionsprodukte zu untersuchen.

#### *Sulfidtracerversuche*

Der redoxreaktive Tracer Sulfid kam in 4 weiteren Säulenversuchen (Tabelle 2-2) zum Einsatz. Der Tracer Sulfid kann in der Säule vorhandenes Eisen(III) reduzieren und danach entweder als Eisensulfid und elementarer Schwefel in der Säule festgelegt werden. Die Konzentration des Sulfidtracers (10 mM) wurde so gewählt, dass sich beim Durchströmen der Säulen (mit ca. 0,01 m/s) bei einem Probenahmeabstand von 8 h genügend Datenpunkte für die Versuchsauswertung ergeben, und die Versuche mit Standortmaterial in möglichst kurzer Zeit (6-7 d) beendet werden konnten. Für die durchgeführten Versuche wurde zunächst nach Rickard (1974) die Reaktionsgleichung (Gleichung 2-5)



angenommen, wonach die Reaktion des Sulfidtracers mit Eisen(III) nach der Bildung von Eisenmonosulfid (FeS) und elementarem Schwefel (S<sup>0</sup>) endet. Daraus wurde ein Verhältnis von 2 reduzierten Eisen(III)-Äquivalenten pro 3 festgelegten Sulfid-Äquivalenten gefolgert. Die Produktion von Pyrit (FeS<sub>2</sub>) wurde nicht erwartet, da die Pyritbildung gewöhnlich Jahre dauert (Kasten und Jørgensen, 2000). Elektronenbilanzen der Schwefelphasen in Zu- und Auslaufsäulen ermöglichen dann die Quantifizierung der mineralischen Eisen(III)-Reaktionspartner. Nach Beendigung des Tracertests wurden auch hier die Versuchssäulen anaerob geöffnet, um eine Extraktion der Schwefel- und Eisenphasen aus dem Sediment

durchzuführen und die Ergebnisse der Tracertests zu verifizieren sowie Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop durchgeführt.

### 2.1.3 Feldversuch

Die Bestimmung der sedimentären OXC im Feldversuch erfolgte mit dem redox-reaktiven Tracer Sulfid in Form eines „push-and-pull“ Pumpversuches (Schroth et al., 2001b) in Grundwassermessstelle Saf ZZ 28/02 auf dem RETZINA-Testfeld in Zeitz. Dabei wurden zunächst 500 l Grundwasser aus dem Brunnen Saf Zz 28/02 in einen mit Stickstoff gespülten Tank gepumpt. Weitere 50 l Grundwasser aus dieser Messstelle wurden in einen ebenfalls mit Stickstoff-gespülten Polypropylen Tank (Fa. NALGENE®) gepumpt, mit 500 g des konservativen Tracers Kaliumchlorid, um die Anteil des bei der folgenden Extraktion wiedergewonnenen Wassers zu ermitteln, und 12,5 kg des reaktiven Tracers Natriumsulfid versetzt. Die Lösungen beider Tanks wurden innerhalb von 45 min simultan in den Brunnen injiziert, wofür sie noch außerhalb des Brunnens in einer Mischungszelle vermennt wurden. Die Injektion erfolgte über einen über die Filterstrecke des Brunnens perforierten Schlauch. Nach 2 Tagen Reaktionszeit im Aquifer wurden 1310 l Grundwasser innerhalb von 120 min aus demselben Brunnen wieder extrahiert, und die Spezies Sulfid (im Feld), Sulfit, Thiosulfat, Sulfat, Chlorid, Kalium, Natrium, Eisen<sup>2+</sup> und Eisen<sub>tot</sub> (im Labor) analysiert. Aus der Elektronenbilanz der injizierten und der extrahierten Schwefel-Spezies wurde dann die Masse des reduzierten Eisen(III) bestimmt. Das reduzierte Aquifervolumen wurde aus der infiltrierten Tracermasse und der effektiven Porosität des Aquifers berechnet, sodass auf eine Eisen(III) Konzentration bezogen auf die Sedimentmasse zurückgeschlossen werden konnte.

## **2.2 Herkunft der verwendeten, natürlichen Sedimente**

### **2.2.1 Lokalität, geologische Situation und Erkundungsstand des RETZINA-Standortes Zeitz**

Das Gelände des ehemaligen Hydrierwerks der Stadt Zeitz (Sachsen-Anhalt) liegt ca. 40 km südlich von Leipzig und ca. 5 km vom Stadtzentrum entfernt. Geologisch befindet sich der Untersuchungsstandort am Südrand des Beckens der Weißen Elster und wurde auf einer Fläche von ca. 2,5 km<sup>2</sup> auf einer Terrasse der Weißen Elster errichtet. Die Terrassenoberfläche liegt eben von 149 bis 150 müNN. Die Grundwasserkontamination mit Benzol als Hauptschadstoff betrifft in diesem Bereich den quartären und auch den tertiären Grundwasserleiter (Schirmer et al., eingereicht).

Die geochemischen Untersuchungen des Aquifers und der Lokalisierung der Grundwasserkontamination im RETZINA-Projekt beruhen auf bis zu 77 Bohrungen, die zur Standorterkundung niedergebracht wurden bzw. bereits vor Projektbeginn vorhanden waren (Abbildungen 2-2 und 2-3). Aus 14 Kernbohrungen wurden Feststoffproben zur Bestimmung der Eisenspeziesverteilung, der Lithokomponenten, der Korngrößenverteilung und der Bestimmung der totalen Elementkonzentrationen entnommen (Dahmke et al., 2004). Das mit der geologischen Erkundung des Testgeländes beauftragte Büro GFE (Halle) übernahm die Sedimentprobenahme dieser Bohrkerne.

Im Frühjahr 2002 wurden 2 Bohrkerne der außerhalb der Schadstofffahne gelegenen Referenzmessstellen Saf Zz 28/02 (am östlichen Rand des Testfeldes) und 30/02 (etwa 50 m westlich des Testfeldes) gewonnen, in ihren Schlauchkernen tiefgekühlt gelagert und durch die Projektbearbeiter der Universität Kiel in einer Glovebox unter Argonatmosphäre geöffnet und beprobt. Die Durchführung der Untersuchungen an Sedimenten von Referenzbohrungen, die außerhalb der Grundwasserschadenszone niedergebracht worden waren, ermöglichte die Bestimmung der sedimentären OXC an Aquifermaterial im möglichst ursprünglichen Zustand des Aquifers vor Beeinflussung durch den Bioabbau eines Schadstoffes. In dieser Arbeit durchgeführte Untersuchungen wurden an den Sedimenten der Bohrung Saf Zz 28/02 durchgeführt, während Analyseergebnisse an den Sedimenten der Bohrung Saf Zz 30/02 in Dahmke et al. (2004) zu finden sind.

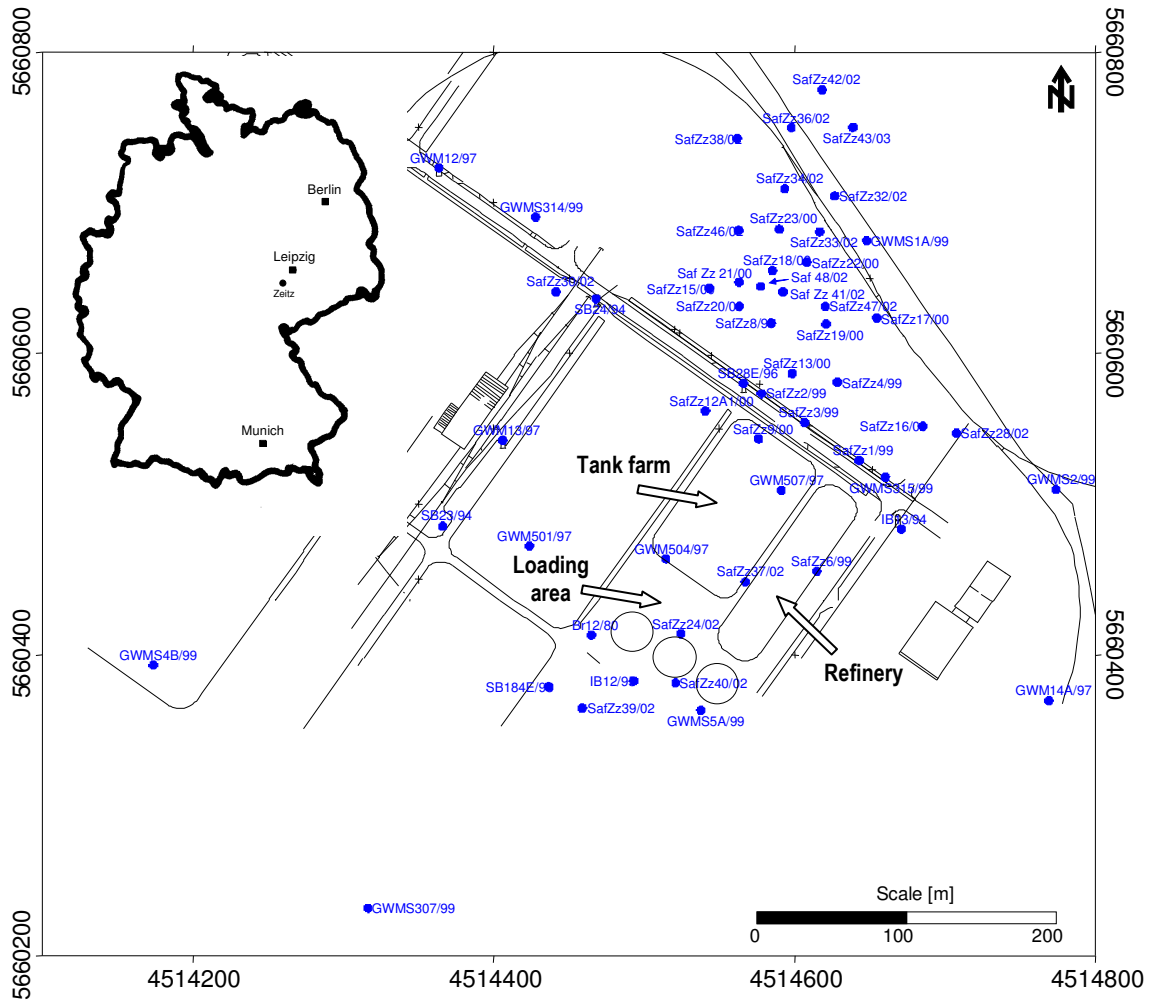


Abbildung 2-2: Lage- und Bohrpunktkarte des RETZINA-Testfeldes Zeitz (aus Schirmer et al. , eingereicht)

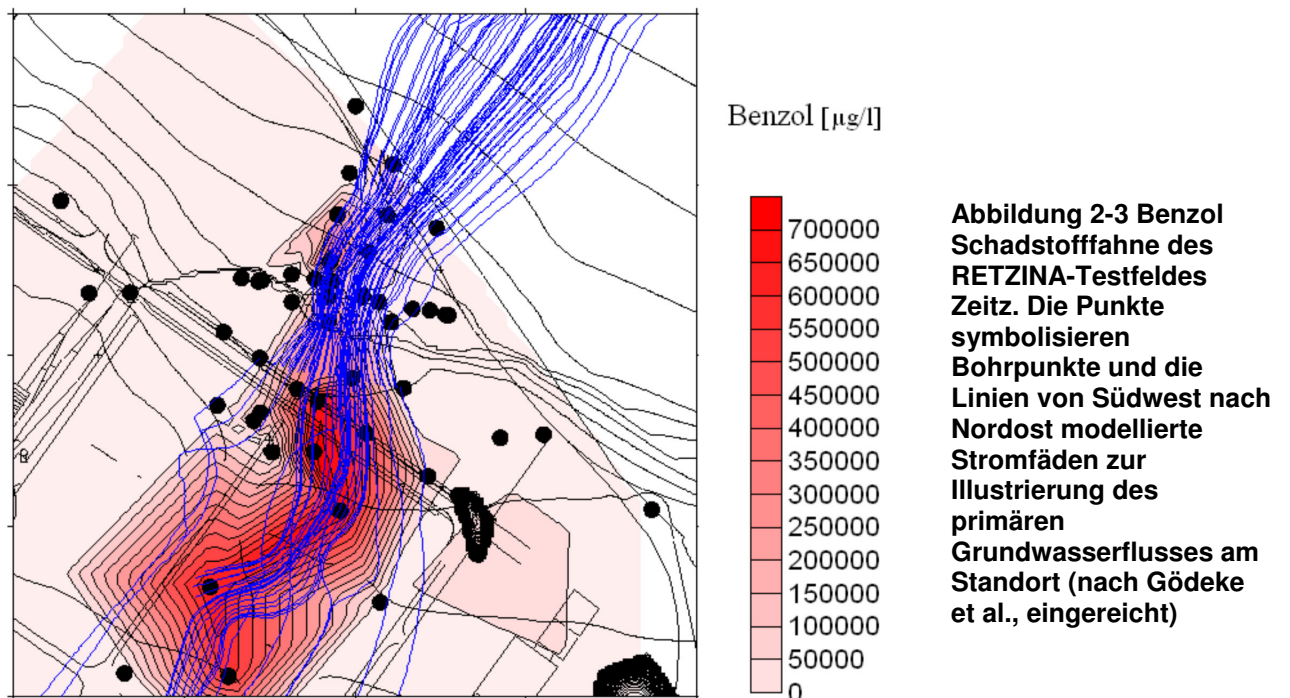


Abbildung 2-3 Benzol Schadstoffahne des RETZINA-Testfeldes Zeitz. Die Punkte symbolisieren Bohrpunkte und die Linien von Südwest nach Nordost modellierte Stromfäden zur Illustration des primären Grundwasserflusses am Standort (nach Gödeke et al., eingereicht)

## 2.2.2 Hydraulische Eigenschaften des Aquifers am Untersuchungsstandort

Die Aquifer-Sedimente bauen sich aus Flusskiesen und Sanden auf, der obere Aquifer, der Untersuchungsgegenstand des RETZINA-Projektes ist, weist z.T. sehr grobe Lagen (Gerölle und Steine) auf. Simulationen des reaktiven Transports wurden unter Berücksichtigung eines deterministischen wie auch stochastischen Ansatzes basierend auf einem detaillierten Strömungsmodell durchgeführt (Dahmke et al., 2004). Der Aquifer ist im zentralen Bereich der Schadstofffahne von steilen hydraulischen Gradienten und variablen Fließgeschwindigkeiten (zwischen 0,5 und 3 m/d) geprägt, wobei die Fließrichtung im Untersuchungsgebiet dabei von der Hauptströmungsrichtung abweicht. Aus Siebanalysen errechnete hydraulische Durchlässigkeiten führten insbesondere in Bereichen mit groben Fraktionen (Grobsand und Feinkies) zu einer deutlichen Unterschätzung der Grundwasserfließgeschwindigkeit (Gödeke et al., 2004). Die Grundwasserfließgeschwindigkeit am östlichen Rand der Kontaminationsfahne im Bereich der Bohrstelle Saf Zz 28/02 ist vermutlich deutlich geringer (etwa 10 cm/d) als die der Schadstofffahne im zentralen Bereich (Gödeke, frdl. mündl. Mitteilung).

## 2.3 Eigenschaften der künstlichen und natürlichen Aquifersedimente

### 2.3.1 Künstliche Sedimente

Die Matrix für die verwendeten künstlich zusammengesetzten Sedimente bestand aus Kristallquarzsand S30T (Fa. Schlingmeier Quarzsand GmbH, Schwülper, Niedersachsen), welcher auf eine Korngröße von 0,2 bis 0,63 mm gesiebt und mit Salzsäure gewaschen worden war. Die Bestandteile des Quarzsandes nach DIN 51001, vom Hersteller mittels Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt, sind in Tabelle 2-3 aufgeführt.

**Tabelle 2-3: Bestandteile des Quarzsandes S30T (Herstellerangaben) bezogen auf Massenanteile. GV: Glühverlust.**

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	GV
99,6	0,12	0,025	0,027	0,02	<0,01	<0,02	<0,01	<0,1

2-line Ferrihydrit wurde nach Schwertmann und Cornell (2000) synthetisiert. Dafür wurden 40 g Eisen(III)-Nitrat Nonahydrat in 500 ml deionisiertem Wasser gelöst und mit ca. 330 ml 1 M Kaliumhydroxidlösung versetzt bis ein pH von 7,5 erreicht wurde.

Die Suspension wurde kräftig gerührt, zentrifugiert, dialytisch gereinigt, gefriergetrocknet und gemörsert. Veehmayer (2000) synthetisierte für seine Versuche ebenfalls 2-line Ferrihydrit nach demselben Verfahren und bestimmte dessen spezifische Oberfläche mittel der Einpunkt-N<sub>2</sub>-BET Methode (Brunauer et al., 1938) zu 257 m<sup>2</sup>/g. Das Adsorptionsverhalten des Adsorbates wird durch die Größe und Beschaffenheit von Poren im Adsorbens entscheidend beeinflusst. Eine Beschreibung dieser Phänomene und der möglichen Untersuchungs- und Berechnungsmethoden findet sich z.B. in Käding (1997). Man unterscheidet nach IUPAC (1972) und Everett und Powl (1976):

- Ultramikroporen mit einem Durchmesser von < 0,7 nm
- Supermikroporen mit einem Durchmesser von 0,7 bis 2 nm
- Mesoporen mit einem Porendurchmesser von 2 bis 50 nm
- Makroporen mit einem Porendurchmesser > 50 nm

Ist der Adsorbens meso- oder mikroporös kann man durch die BET-Methode eine zu große spezifische Oberfläche erhalten. In Ultramikroporen überlappen die Oberflächenpotentiale der gegenüberliegenden Porenwände zu einem resultierenden, größeren Potential. Die Adsorption in solchen Poren ist mit wesentlich größeren Adsorptionsenergien verbunden als die Adsorption auf der äußeren Oberfläche und ermöglicht so eine umfangreichere Adsorption (Everett und Powl, 1976). In Supermikroporen ist nach einer Ausbildung einer monomolekularen Adsorptionsschicht eine Adsorption weiterer Moleküle möglich und so eine Überschätzung der tatsächlichen spezifischen Oberfläche des Adsorbens wahrscheinlich (Gregg und Sing, 1982). Die Wände von Mesoporen werden ebenfalls zunächst mit einer monomolekularen Adsorbatschicht belegt. Daraufhin können jedoch weitere Adsorbatmoleküle in den Mesoporen kondensieren und die Pore füllen. Barrett et al. (1951) entwickelten ein Zylindermodell, das die Berechnung des Mesoporenvolumens ermöglicht. Nach der Berechnung von t-Diagrammen kann trotz Existenz von Meso- und Mikroporen eine monomelekulare Schicht des Adsorbats angenommen und ein exakterer Wert für die spezifische Oberfläche ermittelt werden als bei Verwendung des BET-Modells (Lippens und DeBoer, 1965). Das t-Diagramm basiert dabei auf einer Berechnung aufgrund der Diskrepanz zwischen Adsorptions- und Desorptionsisothermen. Eine eingehende Untersuchung der spezifischen Oberfläche des für diese Arbeit verwendeten Ferrihydrits erfolgte daher mit einer

Apparatur, welche sowohl die BET-Analyse als auch eine Analyse von Meso- und Mikroporenvolumina ermöglicht (Ewald, 1996; Kruse und Lagaly 1988). Die Analyse wurde freundlicherweise von Dr. Enno Bojemüller im Institut für Anorganische Chemie (Lehrstuhl von Prof. Dr. Dr. h.c. G. Lagaly) der Universität Kiel durchgeführt (Tabelle 2-4).

**Tabelle 2-4: Ergebnisse der Oberflächenanalyse des Ferrihydrits**

BET-Oberfläche aufgrund Adsorptionsisotherme	262 m <sup>2</sup> /g
BET-Oberfläche aufgrund Desorptionsisotherme	265 m <sup>2</sup> /g
Mesoporenvolumen (nach dem Zylindermodell)	39,0 µl/g
Mesoporenoberfläche	43,0 m <sup>2</sup> /g
Mikro- bzw. Mesoporenradius (durchschnittlich)	1,71 nm
Nach Mesoporenanalyse korrigierte Oberfläche (Adsorption)	78,7 m <sup>2</sup> /g
Nach Mesoporenanalyse korrigierte Oberfläche (Desorption)	78,7 m <sup>2</sup> /g

### 2.3.2 Geochemische Sedimenteigenschaften des Aquifers am Untersuchungsstandort

Die mit 5 M Salzsäure extrahierten, durchschnittlichen Eisengehalte der fluviatilen Sande und Kiese aller untersuchten Sedimentproben des RETZINA-Standortes Zeitz sind mit  $1,9 \pm 4,4$  mg Eisen<sub>gesamt</sub> und  $1,6 \pm 4,1$  mg Eisen(III) pro Gramm Sediment Trockenmasse (nach Extraktion mit 5 M HCl und bei Angabe einer Standardabweichung) gering (Dahmke et al., 2004). Weiterhin wurde eine große Spannweite (< 0,01 bis 23,6 mg Fe(III) / g Sediment) der Eisen(III)-Gehalte im Aquifer des Standortes festgestellt. Die mit 5 M HCl extrahierbaren Eisen(III)-Gehalte der hier untersuchten GW-Messstelle Saf Zz 28/02 über die untersuchten 4 m Aquifermächtigkeit ergab hingegen nur eine geringe Spannweite (0,39 bis 0,50 mg/g) und belegte so eine recht gleichförmige Verteilung der Eisen(III)-Gehalte innerhalb der aus dieser Messstelle entnommenen Proben (Tabelle 2-5).

**Tabelle 2-5: Eisen(III)-Gehalte der Bohrstelle Saf Zz 28/02 extrahiert mit 5 M HCl nach Bildung des arithmetischen Mittelwertes von Dreifachmessungen.**

9-10 m Teufe	8,1 $\mu\text{mol/g}$ (0,45 mg/g)
10-11 m Teufe	8,8 $\mu\text{mol/g}$ (0,49 mg/g)
11-12 m Teufe	7,1 $\mu\text{mol/g}$ (0,39 mg/g)
12-13 m Teufe	9,0 $\mu\text{mol/g}$ (0,50 mg/g)

Nach Schleyer und Kerndorff (1992) betragen die durchschnittlichen Gesamt-Eisen-Gehalte in der Festphase von Sandsteinen 18,6 mg und von Carbonatgesteinen 8,2 mg pro Gramm Sediment. Röntgenfluoreszenzanalysen (RFA) und Ergebnisse von Flusssäure-Vollaufschlüssen (HF) von Sedimentproben der Bohrung Saf Zz 30/02 zeigten eine deutlich höhere Gesamt-Eisen Konzentration als die Salzsäureextraktionen. Ebenso wie bei den RFA-Analysen waren auch im HF-Aufschluss kaum kleinräumige Variationen des Eisen-Gehaltes mit der Tiefe innerhalb des Bohrkerns 30/02 festzustellen. Die Messwerte der Eisenspezies in den Salzsäureaufschlüssen, die Silikate nicht aufschließen, weisen stärkere relative Schwankungen auf als die Ergebnisse, die das Gesamtmaterial betrachten (HF-Aufschluß, RFA) (Dahmke et al., 2004). Dies zeigt, dass bei relativ homogener Zusammensetzung des silikatischen Trägermaterials die Belegung der Oberflächen mit eisenhaltigen Mineralen und somit die Oxidationskapazität der Festphase starken Schwankungen unterworfen sein kann. Die Dominanz silikatisch gebundener Eisenphasen gegenüber Eisenhydroxide bestätigte auch Conrad (2001), der mittels Röntgendiffraktometrie lediglich Kaolinit und Illit als potentiell eisenhaltige Minerale in verschiedenen Bohrproben des Untersuchungsstandortes nachweisen konnte.



### **3 Determination of bioavailable iron(III) content in column experiments with the reactive tracer phosphate**

*Frank Dethlefsen<sup>1\*</sup>, Rainer Meckenstock<sup>2</sup>, Malte K. Veehmayer<sup>3</sup>, Andreas Dahmke<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Institut für Geowissenschaften, Christian-Albrechts-Universität Kiel, Olshausenstr. 40, D-24098 Kiel, Germany

<sup>2</sup> Institut für Hydrologie, GSF Gesellschaft für Gesundheit und Umwelt, Ingolstädter Landstr. 1, D-85764 Neuherberg, Germany

<sup>3</sup> Ernststr. 32, D-53721 Siegburg, Germany

submitted to Environmental Geology

#### **3.1 Abstract**

Different methods were compared to evaluate the oxidation capacity of ferric iron in column studies. The specific adsorption of the reactive tracer phosphate on the iron(III) oxide surface was used as an alternative approach to determine the oxidation capacity utilising the linear correlation between the long-term extent of iron(III) reduction and the specific surface area of the oxide. Although a low crystalline form of ferric iron (2-line ferrihydrite) was used as electron acceptor and toluene as a carbon source, only 31 % and 24% respectively of the total iron was reduced by *Geobacter metallireducens* in parallel experiments. The results of the phosphate tracer tests were in good agreement with the actually reduced iron(III) and the microbially oxidised toluene. The oxidation capacity of ferric iron is therefore overestimated by the chemical extraction methods which completely dissolve the ferrihydrite and neglect surface-dependent limitations.

#### **3.2 Introduction**

The microbial reduction of iron(III) in sediments can play an important role as a terminal electron accepting process for natural attenuation of aromatic hydrocarbons (Anderson et al., 1998; Lovley et al., 1989). The identification and quantification of ferric iron oxides in order to estimate the oxidation capacity of sediments has

therefore been widely discussed in literature. All such methods were based on wet chemical extraction techniques to determine the total, reducible or bioavailable ferric iron content (Heron et al., 1994; Phillips and Lovley, 1987). However, many of the field and laboratory studies showed that only part of the ferric iron in sediments is reduced to ferrous iron by microorganisms. In a soil column experiment, v. Gunten and Zobrist (1993) found that only 21% of the total iron(III) was reduced to iron(II). Upon modeling this data, Schäfer and co-workers presumed that either the mineral solubility or the surface area may be a limiting factor (Schäfer et al., 1998). In other studies it was reported that in sediment incubations less than 80% of oxalate extractable iron(III) and only 38% of the total iron(III) were reduced to iron(II) (Lovley and Phillips, 1986). It remained unclear which part of the iron is bioavailable and which parameters influence the bioavailability.

Roden and Zachara (1996) showed that the specific surface area of the iron(III) oxides determined both the initial degradation rate as well as the total amount of iron reduced by *Shewanella alga*. This dependency was explained by a passivation of the iron oxide surface due to the adsorption of  $Fe^{2+}$  which formed surface complexes. In contrast, Larsen and Postma (2001) reported that the initial rate of iron(III) reduction with lepidocrocite, ferrihydrite and goethite minerals is not dependent on the specific surface area but on the mineral's crystal structure.

Because freeze drying of ferrihydrite minerals generally caused aggregations that may influence the specific surface area, Liu et al., (2001a) normalised the microbial reduction potential not to the specific surface area but to the adsorption capacity of  $Fe^{2+}$ . An increase of the total amount of reduced iron was found in semi-continuous batch experiments due to the exchange of growth media (Roden and Urrutia, 1999). The exchange of solute medium should prevent the blockage of the iron oxide surface with  $Fe^{2+}$  surface complexes and the authors concluded that no limitation should exist for ferric iron reduction in continuous flow systems dominated by advection.

Other studies supported the idea that iron(III) reduction was prevented if physical contact between the iron-reducing bacteria and the iron(III) oxide was blocked e.g. by placing the iron(III) within an dialysis tubing or incorporating the iron(III) oxide into

microporous alginate beads (Lovley and Phillips, 1988; Nevin and Lovley, 2000a). Recent studies emphasised the role of extracellular substances which could act as electron shuttles between the mineral electron acceptor and the microorganism enabling iron(III) reduction even if the bacteria had no contact to the iron oxide (Nevin and Lovley, 2000b; Newman and Kolter, 2000; Seelinger et al., 1998). As these shuttling molecules need direct access to the iron oxide surface in order to reduce iron(III) a physical-chemical barrier at the iron oxide surface could also prevent complete iron(III) reduction.

Attention should further be drawn to the influence of solid precipitates as the products of microbial iron(III) reduction. So far the literature reports the formation of magnetite and siderite (Lovley and Phillips, 1986; Lovley, 1990) as well as green rust (Fredrickson et al., 1998), while vivianite formation only occurred when iron(III)-citrate or amorphous iron oxide was used as electron acceptor (Lovley and Phillips, 1988; Fredrickson et al., 1998). While adsorbed phosphate (Lovley and Phillips, 1986) or  $\text{Fe}^{2+}$  (Liu et al., 2001b) did not seem to permanently prevent the iron(III) from being reduced, the formation of siderite- and vivianite-coatings could inhibit the long-term extent of microbial iron(III) oxide reduction. Furthermore, the formation of magnetite can sequester two-thirds of the iron(III) reduction potential, because spinel-type magnetite is resistant to microbial reduction (Lovley, 1990; Fredrickson et al., 1998). If physical blockage of the reactive iron oxide surface is in fact the reason for the limited bioavailability of iron(III), then the reactive iron oxide surface area  $A_R$  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 iron(III).

In this study we present a new approach to determinate 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 in contaminated sites. The aim was to compare the oxidation capacity of ferric iron oxides determined with wet chemical extraction techniques to that evaluated with reactive tracers and to the real extent of microbial iron(III) reduction. The analysis of processes leading to the

inhibition of iron(III) reduction and the type of surface passivation was a further task of this study.

### **3.3 Materials and methods**

#### **3.3.1 Iron(III) oxide materials**

A synthetic 2-line ferrihydrite was prepared according to Schwertmann and Cornell (1991) by neutralising 40 g iron nitrate nonahydrate in 500 ml distilled water with 330 ml 1 M potassium hydroxide until the pH reached 7.5. The suspension was stirred, centrifuged, cleaned by dialysis and freeze dried. Analysis of the product by X-ray diffraction 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. The specific surface areas were determined by single point gas ( $N_2$ -BET) adsorption method (experiment P1) and by detection of total adsorption and desorption isotherms (experiment P2) and resulted in areas of  $A_S=257$  m<sup>2</sup>/g (experiment P1) and  $A_S=263$  m<sup>2</sup>/g (experiment P2).

#### **3.3.2 Setup and experimental phases**

The complete experiment consisted of three main phases which were carried out successively. The first phase was the tracer test performance, the second phase the biodegradation experiment and the last phase a solid phase analyses after opening the columns. Two parallel experiments were performed containing a different ferrihydrite share. Glass columns ( $l=36$  cm,  $\varnothing=6.5$  cm) equipped with five sampling ports along the flow-line were packed with a mixture of quartz sand (Schlingmeier Kristallquarzsand S30T; Grain size 0.2-0.63 mm) washed with hydrochloric acid and 2-line ferrihydrite (5 mg/g (P1) and 10 mg/g (P2)). The columns were percolated with an imidazol buffer medium (0.01 M) to adjust the pH to 6.6 and sodium nitrate (0.01 M) as electrolyte.

#### **3.3.3 Tracer experiment and interpretation**

The tracer experiments were performed with bromide (100  $\mu$ M) as the conservative tracer to obtain the effective porosity  $n_e$ . Phosphate (4 mM) was used as the sorption-reactive tracer for the determination of the reactive surface area. The total masses of the column fillings were 1476 g (P1) and 1460 g (P2), and the time for the exchange of one pore volume was 43 h (P1) and 26 h (P2). Isenbeck-Schröter et al. (1993),

Isenbeck-Schröter (1995) and Veehmayer et al. (2000) described an approach for evaluating the phosphate transport and sorption in column experiments and natural sediments. In their approach, the phosphate sorption and retardation were not analysed by comparing the mean travel time of a conservative tracer to the mean travel time of the reactive phosphate tracer. Instead, the principle was first to evaluate the hydraulic properties of the column fillings by conservative tracer tests, and then to determine the phosphate retardation by the slope of the phosphate BTC with respect to the first appearance of the phosphate tracer. The calculation of the phosphate BTC in our column experiments was based on the replication of the data points of the BTC by an analytical transport solution including dispersion and adsorption according to Ogata and Banks (1961) (equation 3-1).

$$C_l(x,t) = \frac{C_0}{2} \left[ \operatorname{erfc} \left( \frac{x - \frac{v_a * t}{R}}{2 \sqrt{\frac{D_l * t}{R}}} \right) + \exp \left( \frac{x * v_a}{D_l} \right) * \operatorname{erfc} \left( \frac{x + \frac{v_a * t}{R}}{2 \sqrt{\frac{D_l * t}{R}}} \right) \right]$$

**Equation 3-1**

where:  $C_l$ =concentration at column effluent;  $C_0$ =concentration at column influent;  $x$ =distance;  $v_a$ =seepage velocity;  $D_l$ =longitudinal dispersivity;  $t$ =time;  $R$ =retardation;  $C(0,t)=0$  for  $t<0$ ;  $C(0,t)=C_0$  for  $t \geq 0$ ;  $C(\infty,t)=0$  for all  $t$ ;  $C(x,t)=0$  for  $x<0$ ; "erfc" symbolizes the complementary error function, whereby approximated coefficients were given by Kinzelbach (1986).

The first step of the analysis procedure was to fit the analytical solution to the conservative bromide tracer BTC in order to determine the hydrological column parameters with the retardation factor set to 1. The second step was then to change the retardation factor until the analytical reactive tracer BTC fitted the phosphate data.

Generally, the applicability of equation 3-1 is restricted to sorption processes following a linear Henry sorption isotherm. Although this linear sorption is not valid for the complete isotherm, we have applied this simplification, because in the most interesting concentration range for our experiments (between 20 and 400 mg/l phosphate), a linear adsorption isotherm provided a sufficient approximation of the Langmuir isotherm (Isenbeck-Schröter et al., 1993). Valocchi (1985) explained that the existence of equilibrium and nonequilibrium conditions can hardly be distinguished from another by the shape of a tracer BTC. Furthermore, he asserted

that sorption nonequilibrium in his studies did not even influence the mean breakthrough time. We therefore assumed that the existence of a chemical nonequilibrium would not narrow the applicability for using the slope of the tracer BTC for the calculation of the substance's retardation. With the retardation  $R$  of the reactive tracer anion it is possible to calculate the reactive iron (hydr)oxide surface area according to equation 3-2.

**Equation 3-2**

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

with the reactive iron (hydr)oxide surface area  $A_R$  [ $m^2/g$ ]; the starting tracer concentration  $c_{in}$  [ $\mu mol/l$ ]; the retardation  $R$  [-]; the effective porosity  $n_e$  [-]; the density of soil material  $\rho$  [ $g/cm^3$ ] and the sorption capacity of the tracer ion on the iron (hydr)oxide surface  $c_a$  [ $\mu mol/m^2$ ] (Veehmayer, 2000).

According to Roden and Zachara (1996) there exists a correlation between the microbial reducible fraction of iron(III) and the specific surface area of the minerals. Therefore, it should be possible to calculate the oxidation capacity of reducible iron(III) ( $Fe(III)_{red}$ ) knowing the reactive surface area  $A_R$  with equation 3-3.

**Equation 3-3**

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

The factor 0.744 is the slope factor for reducible iron(III) normalised to the specific surface area (Roden and Zachara, 1996),  $A_R$  [ $m^2/g$ ] and the ratio of the molar mass of iron(III) and the molar mass of the iron oxide.

### 3.3.4 Organism and culture media

*Geobacter metallireducens* (DSM 7210) was obtained from the "Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH", Braunschweig. The preculture was grown in three one litre bottles half filled with a carbonate-buffered (30 mM; pH 7.2 to 7.4) freshwater medium [in g/l: 1.0 NaCl; 0.4  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ; 0.2  $KH_2PO_4$ ; 0.25  $NH_4Cl$ ; 0.5 KCl; 0.15  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ ; 0.071  $Na_2SO_4$ ; trace element solution SL10; selenite-tungstate solution; and seven-vitamin solution (Widdel et al., 1983; Widdel and Hansen, 1992), with 50 mM iron(III)-citrate as electron acceptor and 1 mM iron(II) dichloride as the reductant. The preculture was harvested by centrifugation to a density of approximately  $10^8$  cells/ml.

For the column experiments with *G.metallireducens*, 20 l of the carbonate-buffered medium was prepared in a 25 l polypropylene vessel and toluene was added as substrate (500 µM in experiment P1 and 100 µM in experiment P2). A palladium catalyst (5 mg/l Pd on activated carbon (10%) Merck KGaA, Darmstadt) was added, and to reduce the medium, the gas phase (about 5 l) of the vessel subject to a pressure of 500 mbar hydrogen and equilibrated overnight instead of using iron(II) dichloride as reductant. The reduced medium was kept under nitrogen overpressure during the degradation experiment. All tubings were of isoversinic quality to avoid non-specific losses of toluene and influx of oxygen.

After equilibrating the column material with the toluene-containing medium the column was inoculated with 30 ml of a concentrate of a preculture of the *G. metallireducens* strain through the sampling ports into the column. While percolating the column the concentration of iron and toluene in the column was monitored until the toluene oxidation had ceased. The experiment was carried out at 22°C in the dark.

### **3.3.5 Wet chemical iron extraction**

To determine the distribution of iron after the biodegradation experiment, the columns were opened in a glove box under argon atmosphere. The column filling was cut into slices and the iron content assessed by wet chemical extraction. The total Fe-content was determined with 5 M hydrochloric acid (Chao and Zhou, 1983) and the ion-exchangeable iron with 1 M potassium dichloride extraction (Hodgson, 1960). Control samples consisting of the original column filling were extracted in the same way.

### **3.3.6 Analytical techniques**

Bromide and phosphate concentrations were analysed by ion chromatography (DIONEX DX500). Total iron was measured by ICP/AES at  $\lambda = 259.9$  nm and iron(II) and iron(III) iron were distinguished by spectrophotometric methods (Phillips and Lovley, 1987; Stookey, 1970). Toluene concentrations were analysed by gas chromatography (HP 5890 GC-MS with direct injection after pentane extraction or with a HP 5890 GC equipped with a headspace sampler).

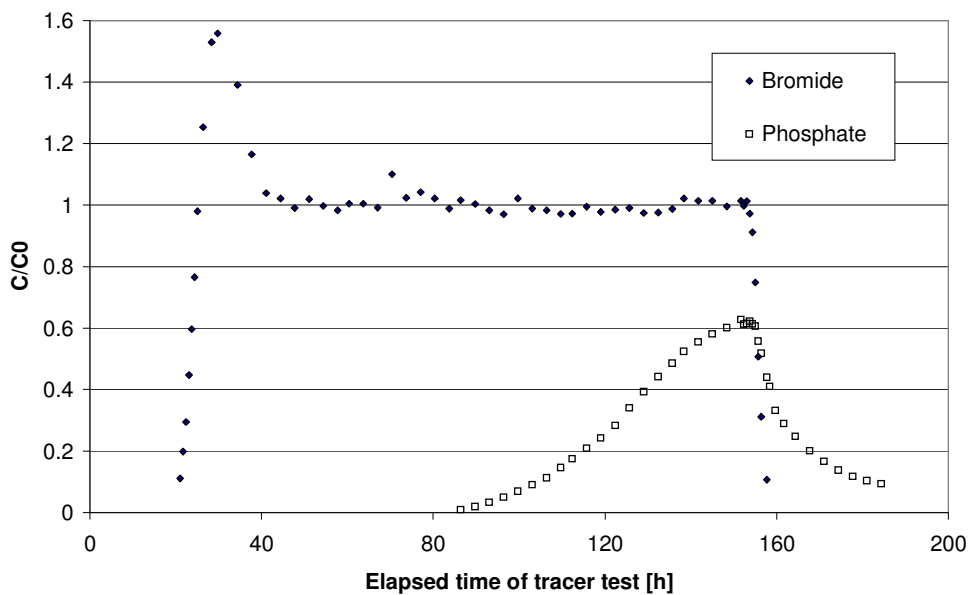
To enhance the concentration of the iron minerals in the quartz sand matrix for analysis with X-ray diffractometry after the experiment, the samples were washed in water-free acetone and gently treated with a mortar. In this way, the iron minerals were transferred into suspension while large amounts of sand were removed. After evaporation of the acetone addition of silicon oil prevented the sample from being oxidised rapidly during the analysis. The iron minerals were identified by X-ray powder diffractometry (SIEMENS D5000) and Mössbauer spectroscopy (WISSEL ELECTONICS) at room temperature and 77 K. Further information according the mineral structure was obtained by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray (EDX) analyses. For EDX analyses, the laboratory setup enabled quantification of elements heavier than oxygen.



### 3.4 Results

#### 3.4.1 Tracer experiment

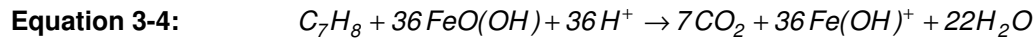
The column fillings were characterised by state puls tracer experiments with bromide as the conservative tracer to determinate the hydraulic parameters and phosphate, which has a high affinity for the ferrihydrite surfaces, as the reactive tracer for the determination of the reactive surface area of the iron oxides (figure 3-1). The effective porosities of the column materials obtained from the 100  $\mu\text{M}$  bromide breakthrough curve (BTC) were  $n_e = 46\%$  (P1) and  $45\%$  (P2) which is typical for this type of sand material. Retardation coefficients of  $R=1.62$  (P1) and  $R=2.35$  (P2) were obtained with the method of moments for the 4 mM phosphate BTC. For experiment P2, a total of 13.6 mmoles of phosphate entered the column during the tracer test while 0.9 mmole of phosphate was recovered at the column outlet giving an amount of 12.6 mmoles of phosphate sorbed in the column after the tracer test. Comprised experiment parameters and results are given in table 3-1.



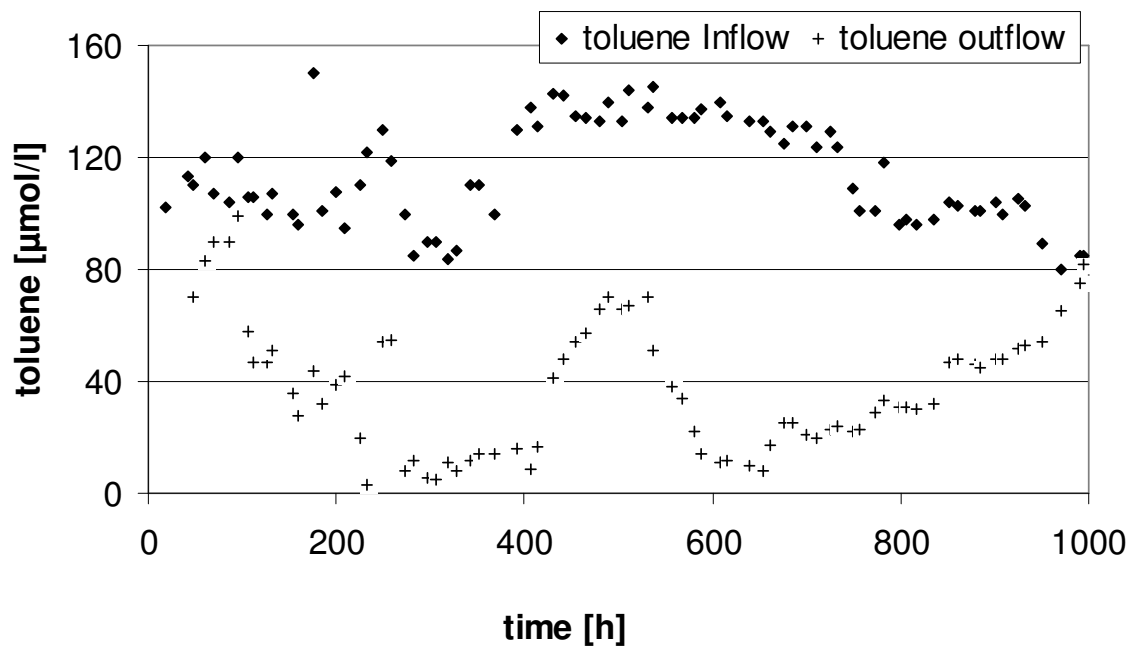
**Figure 3-1: Breakthrough curves of the conservative tracer bromide and the reactive tracer phosphate (experiment P2).  $C/C_0$  gives the ratio of influent and effluent tracer concentration. The reactive surface area of the iron oxides in the column is obtained from the retardation of the phosphate breakthrough curve. The ratio of bromide  $c/c_0$  exceeding 1.6 could be caused by a bromide sorption on the ferrihydrite aggregates in the beginning of the tracer test. In the following, the bromide could quickly be replaced when the phosphate sorption proceeded.**

### 3.4.2 Bioavailable oxidation capacity of iron(III)

The following stoichiometric equation was used for the anaerobic oxidation of toluene with iron(III) as the terminal electron acceptor (equation 3-4).



Monitored parameters were inflow and outflow concentrations of toluene and concentration of  $Fe^{2+}$  which was removed out of the column by advection (figure 3-2, figure 3-3).



**Figure 3-2: Toluene inflow and outflow concentrations of experiment P2. Ineffective toluene degradation between 400 and 600 hours may derive from temperature decrease to 15°C in the laboratory.**

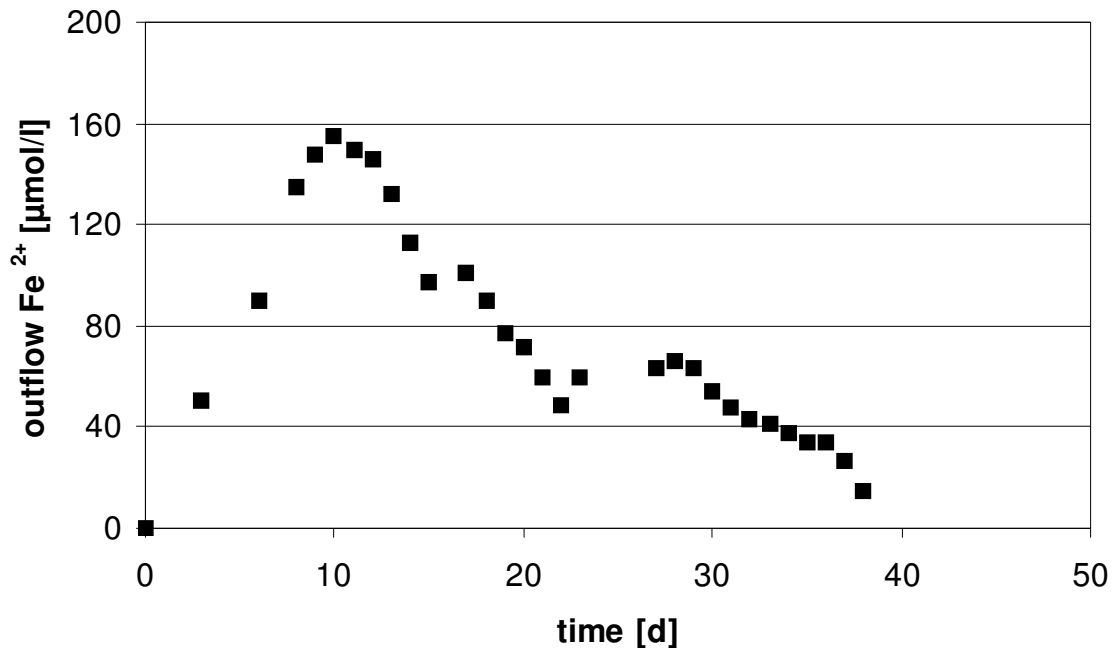


Figure 3-3: Fe<sup>2+</sup> concentration at the column outlet during experiment B.

### 3.4.3 Wet chemical iron extraction

The total iron content in the column determined with 5 M hydrochloric acid extraction after the experiment (P1:  $2.7 \pm 0.3$  and P2:  $5.4 \pm 1.1$  mg/g) was evenly distributed and equal to the content of iron before the experiment and the ferrihydrite (5 respectively 10 mg/g) used in the experiments. Therefore only insignificant amounts of iron were removed from the column by advection and 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 less than 1/20 of the iron(II) found in the 5 M hydrochloric acid extraction could be detected in the effluent of the column as Fe<sup>2+</sup>. The amount of detected iron(II) in the 5 M hydrochloric acid extract revealed that in two repetitions of the column experiment 31 % (P1) and 24 % (P2) of the initial iron(III) was reduced until the cessation of the reduction. The amount of ion exchangeable iron was determined with 1 M calcium dichloride to evaluate if weakly binding surface complexes were a reason for the surface blockage. However, ion exchangeable iron could not be found before or after the experiment.

**Table 3-1: Experiment parameters and results.**

Experiment	P1	P2
Matrix	Qtz-Sand + Ferrihydrite (5 mg/g)	Qtz-Sand + Ferrihydrite (10 mg/g)
Concentration of phosphate tracer	4 mM	4 mM
Time of tracer addition	100 h	153 h
Evaluated retardation factors	1.62	2.35
Calculated bioavailable Fe(III) content from tracer test	0.78 mg/g	1,7 mg/g
Biodegraded Fe(III) following toluene mass balance	0.95 mg/g	2.36 mg/g
Duration of biodegradation experiment	17 d	44 d
Percent of Fe(III) reduced measured by 5 M HCl extraction	31%	26%
Percent of Fe(III) reduced measured by toluene mass balance	37%	32%

### 3.4.4 Mineralogy of the reaction products.

X-Ray analyses were performed to evaluate the mineral products of iron(III) reduction. Beside ferrihydrite, vivianite was the only Fe-mineral characterised by a major reflex at  $2\theta=13,2^\circ$  and minor reflexes at  $2\theta=27,8^\circ$ ;  $33,1^\circ$  and  $54,5^\circ$  (figure 3-4). Before the experiment, SEM photographs show the aggregated ferrihydrite grains to be free from superficial structures like coatings or idiomorphic mineral precipitations (figure 3-5). The element composition of the aggregated ferrihydrite minerals was 100 % Fe (elements heavier than oxygen analysed only). SEM and EDX analyses of the aggregated ferrihydrite minerals after the experiment revealed that surface coatings consisted of a different composition (ca. 41 % Fe, 30 % P, 9 % Na, 8 % Ca, 7 % Si) than interior parts of the aggregated mineral (ca. 73 % Fe, 12 % P, 9 % Si) (figure 3-6). Several idiomorphic crystals (ca. 31 % Fe, 42 % P, 16 % Mg, 11 % Si) were seen on the quartz grain surfaces and their quantity increased towards the outlet of the column (figure 3-7).

Determination of bioavailable iron(III) content in column experiments with the reactive tracer phosphate

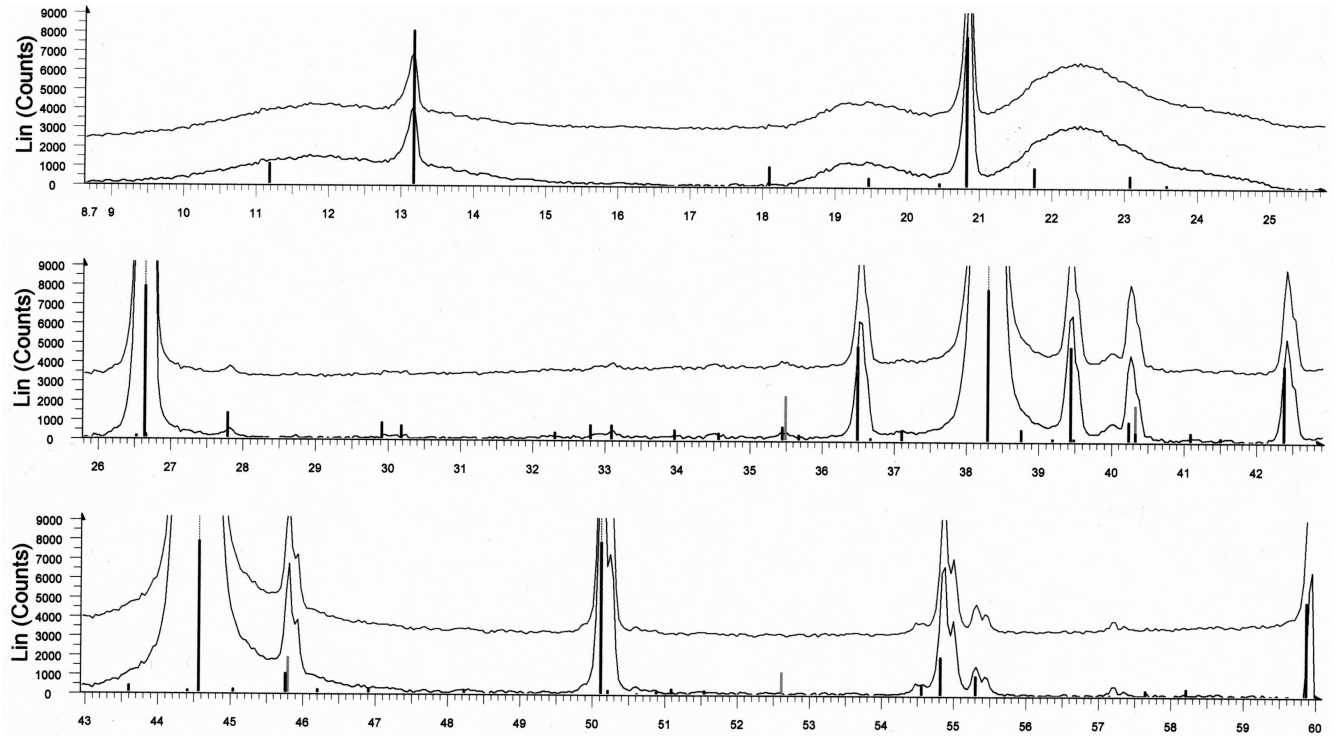


Figure 3-4: X-Ray diffractogram of sediment sample after the experiment from  $2\theta=8^\circ$  to  $60^\circ$ . Main peaks correspond to reflexes produced by quartz and aluminium (sample carrier), but also vivianite and ferrihydrite were identified. The three humps of the baseline between  $10^\circ$  and  $25^\circ$  were identified to come from silicon oil that was used to prevent the sample from being oxidized. Results of the Mössbauer spectroscopy suggest a re-oxidation of the iron(II) minerals during the analyses.

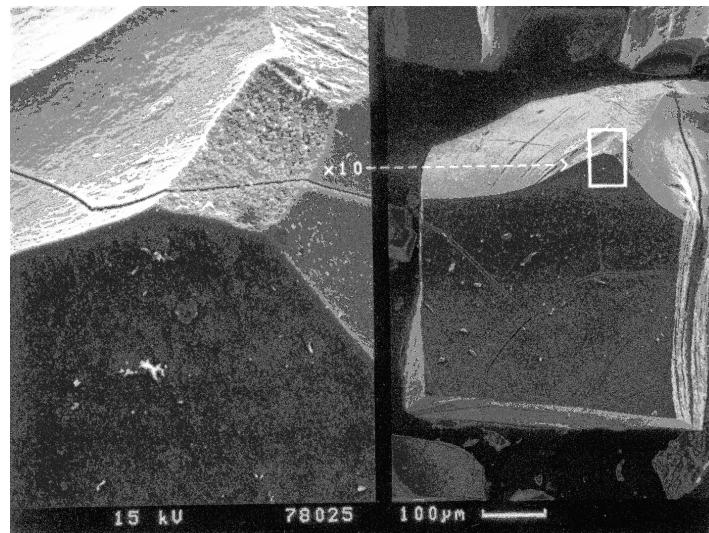
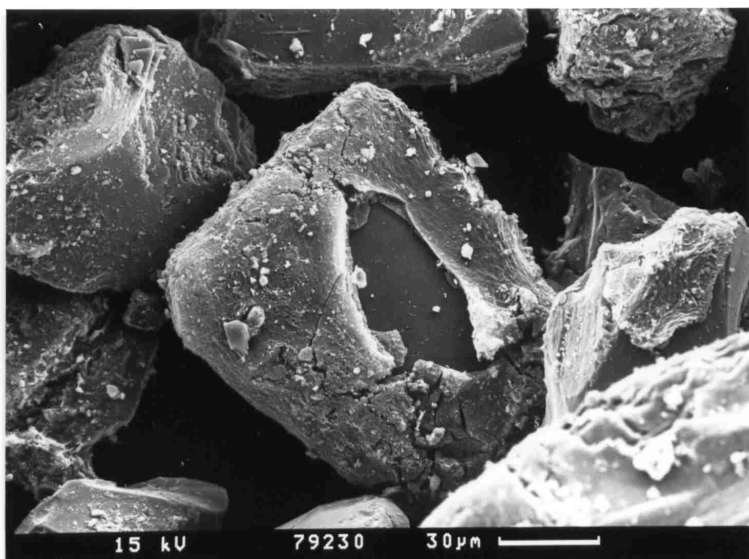
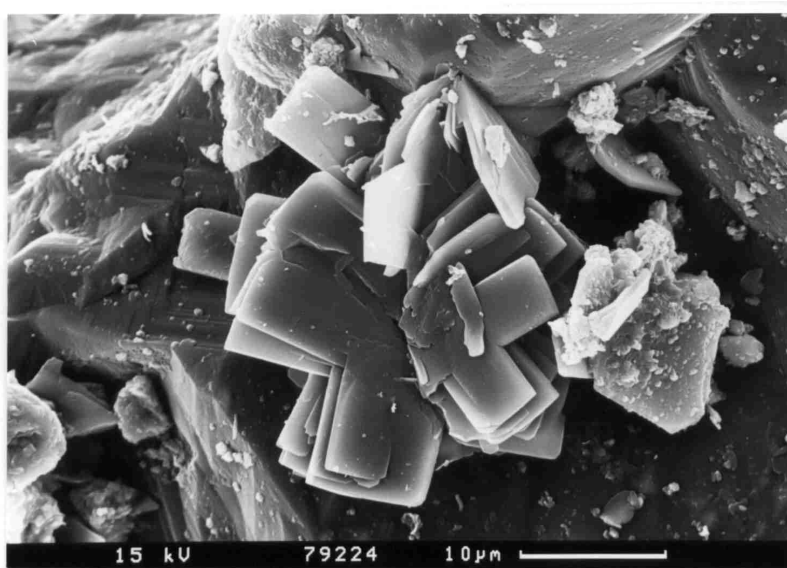


Figure 3-5: Aggregated ferrihydrite grain before the experiment and before treatment with mortar.

Determination of bioavailable iron(III) content in column experiments with the reactive tracer phosphate



**Figure 3-6: Aggregated ferrihydrite mineral with phosphorus-rich mineral coating and analysed after the experiment.**

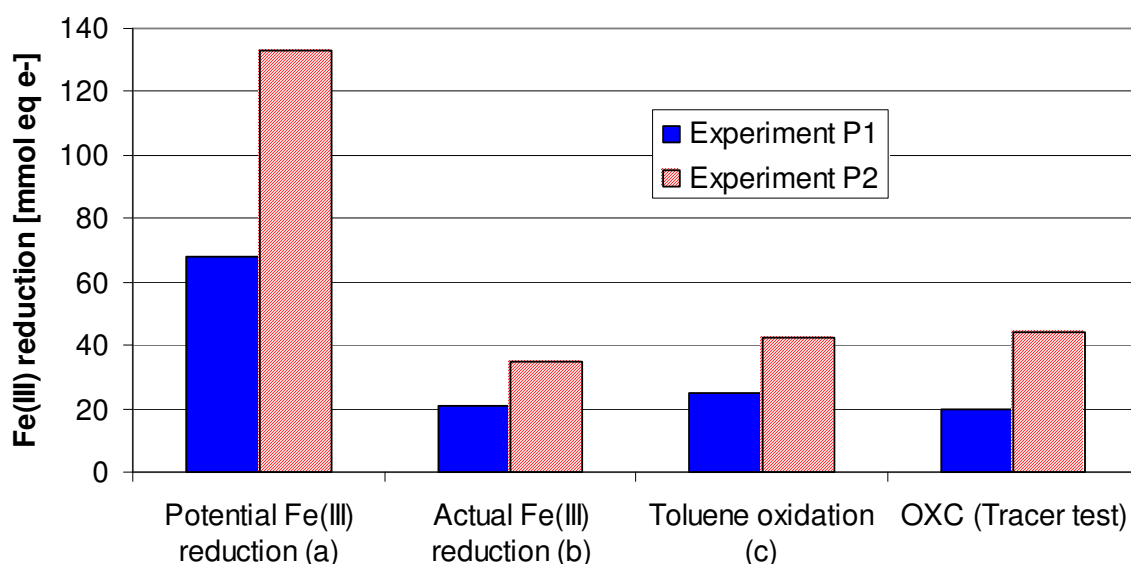


**Figure 3-7: Idiomorphic phosphorus-rich minerals grown on quartz surfaces and analysed after the experiment.**

### 3.5 Discussion

#### 3.5.1 Interpretation of experimental results

A comparison between the oxidation capacity obtained by different methods is presented in figure 3-8. The electron balances of the actual iron(III) reduction, the toluene oxidation method and the results of the tracer tests were in good agreement to each other. As can be seen, the average of only 28 % of the total iron(III) was reduced during the experiment (b). Use of the 5 M hydrochloric acid extractable iron(III) (a) would lead to an overestimation of the bioavailable iron(III). Following the tracer test (d) an amount of 27 to 29 % of the total iron(III) was reducible. So the results of the tracer tests could predict the oxidation capacity of the ferric iron.



**Figure 3-8: Comparison of potential and actual Fe(III) reduction, toluene oxidation and tracer test evaluation: a) potential Fe(III) reduction determined by 5 M HCl extraction before the biodegradation experiment; b) the Fe(III) reduction quantified by extracted Fe(II) in the sediment after the biodegradation experiment; c) the toluene oxidation determined by a toluene mass balance; d) prediction from evaluation of the tracer tests.**

Although highly bioavailable ferrihydrite was used in the experiments just 31 % and 24 % could be reduced by microorganisms Ferrihydrite is completely extractable with various techniques (Heron et al., 1994) so that limitation is not expected to derive from mineral crystallinity. The solid precipitant vivianite could be identified after the biodegradation phase, and we expect the development of these mineral coatings to be the reason of a surface blocking. It can be assumed that vivianite precipitation occurred not only instantly on ferrihydrite surfaces but also after an advective

transport of  $\text{Fe}^{2+}$  inside the column. The amount of sorbed phosphate (experiment P2) of the tracer test could have fixed 18.9 mmols iron(II) in vivianite minerals. As the mass of iron(II) produced during biodegradation and fixed in the column is higher (35.1 mmoles), one could assume a further usage of phosphate of the culture media to precipitate as vivianite.

### 3.5.2 Reactive tracer evaluation

The adsorption capacity  $c_a$  is the crucial parameter for determining the reactive surface area of the iron oxide based on reactive tracer breakthrough data. It depends on the type of tracer anion, the tracer concentration, geochemical 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 capacity of phosphate on goethite surfaces was reported in Torrent et al. (1990), which was identical to a value found in adsorption studies by Veehmayer et al. (2000). Borggaard (1983) determined the adsorption capacity of phosphate to be  $2.54 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  on crystalline iron oxides and  $2.39 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  on amorphous iron oxides. Ryden et al. (1977) showed that the phosphate sorption of iron gel strongly depended on the pH-level and the ionic strength. They divided the sorption process into 3 phases, and explained that in the first and by far most rapid phase, the pH and the ionic strength had a major impact on the sorption capacity. In the latter phases, the phosphate adsorption was nearly independent of pH and ionic strength. The authors concluded, that in the first phase, a chemisorption process was responsible for the phosphate adsorption, while in the latter phases, a physical sorption of phosphate occurred. In the studies by Isenbeck-Schröter et al. (1993) and in our column experiments, the phosphate sorption was initially very fast, so that no phosphate reached the effluent of the columns. We assume that in this first stage, the same chemisorption process occurred as that observed in the first experiment phases of Ryden et al. (1977). This amount of phosphate sorption, be it high or low due to pH and ionic strength, could not influence the tracer's BTC, because in this stage, the tracer was completely fixed in the columns and did not reach the effluent of the columns. In the following phases, the phosphate was retarded by physical adsorption, which was demonstrated by the observed phosphate BTCs. According to Ryden et al. (1977), the phosphate sorption in the latter phases was independent of the amount of phosphate sorbed in the first phase.



For these reasons, we assume that during the chemisorption in the first stage, a portion of the iron mineral's sorption capacity was consumed, although it was not possible to observe this process within the column BTC. This implies that the use of the full adsorption capacity of  $2.5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  would significantly overestimate the adsorption capacity detectable by the phosphate BTCs in our experiment. Consequently, the amount of "undetected" sorption should be estimated, and the total adsorption capacity should be reduced by this amount. According to Willett et al. (1988), about 4/5 of the total phosphate adsorption took place within 1 or 2 days of reaction time, and we consider this to be the amount of phosphate adsorption which cannot be detected by the phosphate BTCs, because this duration was equal to the time needed for the phosphate tracer until its first appearance at the columns' effluent. Subtracting the share of 4/5 from the total adsorption capacity of  $2.5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  resulted in a detectable adsorption capacity of  $c_a=0.5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ . We applied this value of adsorption capacity to the further calculation of the reactive surface area of ferrihydrite and received plausible results for different amounts of ferrihydrite used in the column experiments.

### **3.5.3 Implication for natural systems**

The application of reactive tracer tests to quantify of the long-term bioavailable iron(III) content in the subsurface is a promising alternative approach to wet chemical extraction techniques at least for laboratory systems. The results of this study show that in principle it is possible to determine oxidation capacity from the inverse interpretation of BTCs. Reactive tracers allow an integral determination of the 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 adsorbents in the soil matrix. Clay, organic matter, and other metal oxides (Al-, Mn-oxides) are possible substrates which can cause tracer retardation and affect the oxidation capacity determination. By means of the used culture media, no natural environments were emulated in the presented column experiments.

### **3.5.4 Conclusions for inhibition processes**

It is necessary to better understand and generalise the processes responsible for the cessation of iron(III) reduction. It seems clear that a passivation of the iron(III) oxide surface is the main reason in our experiments. Fredrickson et al. (1998)

reported on magnetite, siderite and vivianite as main reaction products, and they found out that in a carbonate buffered medium more than 84% of total hydrous ferric oxide was reduced when magnetite formation was inhibited due to phosphate availability. In that case coatings did obviously not cause significant passivation. Apparently, circumstances leading to surface coatings are not completely understood. Reduction of iron(III) hydroxides by *Shewanella alga* (Roden and Zachara, 1996) and *Geobacter metallireducens* (Nevin and Lovley, 2000a; this work) could be inhibited by surface coatings which hindered access of bacteria to the reductant. On the other hand, *Geothrix fermentans* released one or more compounds capable of chelating and solubilising iron(III) (Nevin and Lovley, 2002). Here a lower influence on inhibition of the reduction is expected. No results for a competitive iron(III) reduction of these bacteria are known to date. Further it is very likely that geochemical and hydrodynamic conditions strongly influence the passivation process and therefore the long-term availability of iron(III). In our open column system advective transport and removal of iron(II) does not enhance the amount of reducible iron significantly compared to stagnant batch experiments (Roden and Zachara, 1996). Most of the iron(II) produced is immobilised in the column instead of being eliminated via aqueous phase transport. If mineral precipitates passivate the iron(III) surface the geochemical conditions are important in controlling the bioavailable oxidation capacity due to ferric iron. Depending on the groundwater composition, different iron(II)-containing minerals are likely to precipitate and passivate the iron(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).

### **3.6 Acknowledgements**

This work was part of a major research project (RETZINA) and was funded by the Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF). Ute Schuld is acknowledged for SEM photographs and EDX analyses. We thank PD Dr. Peter Schmid-Beurmann, Henning Voigtländer and Regina Selke for their support with X-ray diffractometry, Mössbauer spectroscopy and help with the preparation of the samples as well as Prof. Dr. Gerhard Lagaly and Dr. Enno Bojemüller for determining BET and accessible surface area of ferrihydrite minerals.

### 3.7 Phosphat Tracertest und Bioabbauversuch mit Standortsediment

Ein weiterer kombinierter Säulenversuch (Versuch P3, Tabelle 2-2) zur Bestimmung des bioverfügbaren sedimentären Eisen(III)-Gehaltes mithilfe des sorptionsreaktiven Tracers Phosphat sowie mit einem Bioabbauversuch wurde mit Standortsediment des RETZINA-Testfeldes Zeitz durchgeführt. Versuchsaufbau, Methodik und Auswerteverfahren wurden hier wie in den Versuchen mit dem Ferrihydrit-Quarzsand-Gemisch gewählt. Hauptunterschiede in der Methodik zu den beiden vorangegangenen Phosphat Tracertests waren eine länger andauernde Tracerzugabe und ein niedriger konzentriertes Kulturmedium für den Bioabbauversuch mit Toluol (Tabelle 3-2).

**Tabelle 3-2: Versuchsparameter des Phosphat Tracerversuches mit Standortmaterial**

Sedimentherkunft und Tiefe	Bohrung Saf Zz 28/02; 10-11 m
Masse des im Säulenversuch verwendeten, feuchten Sandes	1850 g
Tracerzugabe	164 h
Mittlere Durchflussgeschwindigkeit	0,414 ml/min
Konzentration des konservativen Tracers Bromid	1000 mM
Konzentration des reaktiven Tracers Phosphat	4000 mM
Konzentrationen der Inhaltsstoffe des Kulturmediums für den Bioabbau	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 1/8 des Widdel-Süßwassermediums, (Widdel und Hansen, 1992)</li> <li>- wie in den ersten Versuchen wurde Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [50 µM] anstatt Na<sub>2</sub>S wurde als Schwefelquelle verwendet</li> <li>- Konzentrationen der Spurenelemente, der Selenit-Wolframat-Lösung und der Vitamine wie in (Widdel und Hansen, 1992)</li> </ul>

### 3.7.1 Ergebnisse des Phosphat Tracertests mit Standortmaterial

Mithilfe der inversen Modellierung der Durchbruchkurve des konservativen Tracers Bromid wurde die effektive Porosität des in die Versuchssäule eingebauten Standortmaterials mit 0,13 und die longitudinale Dispersivität mit 0,08 m bestimmt (Abbildung 3-9). Die inverse Modellierung der Phosphat Durchbruchkurve ergab einen Retardationskoeffizienten dieses sorptionsreaktiven Tracers von 7 bei einer Dispersivität von 0,2 m. Die deutlich höhere Dispersivität, die die Anpassung der Durchbruchkurve des reaktiven Tracers an eine Modellkurve ergab, wird wahrscheinlich von einer geochemischen Heterogenität in der Säule verursacht. Eingesetzt in Gleichung 3-3 errechnet sich eine reaktive Oberfläche von  $2,7 \text{ m}^2/\text{g}$ , was wiederum eingesetzt in Gleichung 3-4 einer reduzierbaren Eisen(III) Konzentration von  $1,3 \text{ mg/g}$  entspricht. Bei der Berechnung wurde der Sorptionskoeffizient  $c_a$  von  $0,5 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$  beibehalten, da unbekannt blieb, welche Minerale tatsächlich als Sorbate zur Verfügung standen.

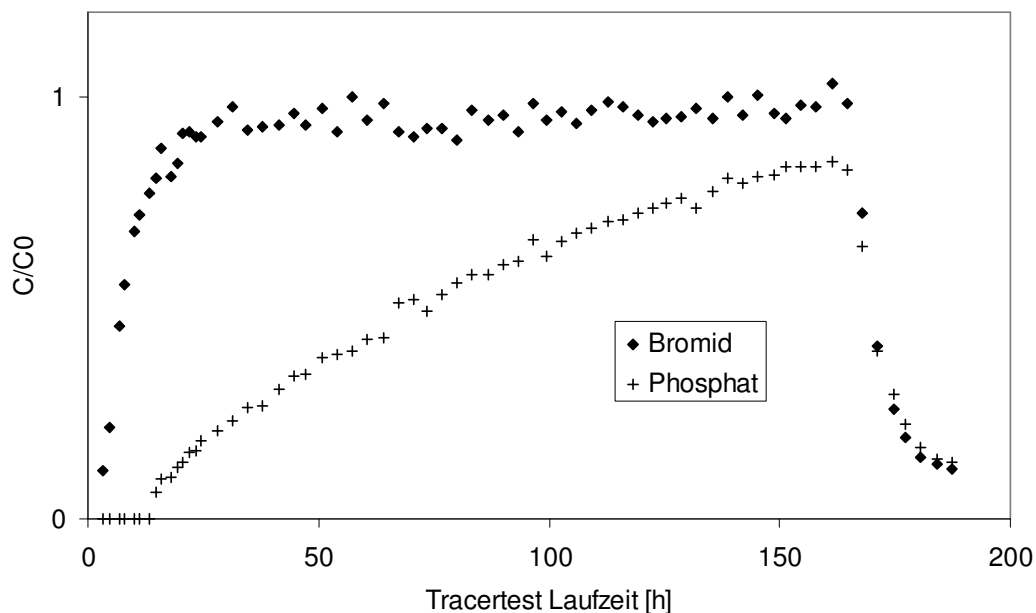
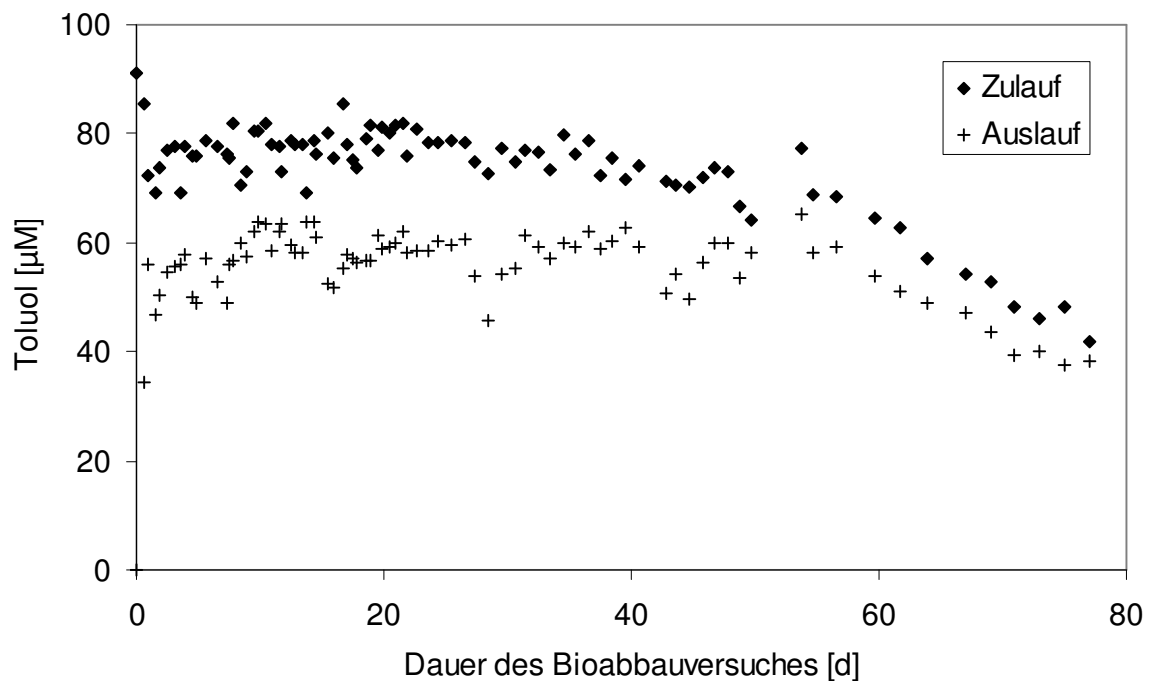


Abbildung 3-9: Durchbruchkurven des konservativen Tracers Bromid und des reaktiven Tracers Phosphat.  $C/C_0$  gibt das Verhältnis der Tracerkonzentrationen in Zu- und Auslauf der Säule P3.

### 3.7.2 Ergebnisse des Bioabbaues mit Standortmaterial

Während der Bioabbauphase wurde die Toluolkonzentration bei Durchfluss der Lösung durch die Säule stets vermindert, was auf einen Bioabbau des Toluols in der

Säule hinweist (Abbildung 3-10). Zu Beginn der Bioabbauphase wurden ca. 13  $\mu\text{mol}$  Toluol pro Tag abgebaut, und gegen Ende dieser Phase sank der Toluolabbau auf ca. 1  $\mu\text{mol}$  pro Tag (Abbildung 3-11). Aus logistischen Gründen konnte der Versuche nicht verlängert werden, bis die Toluoloxidation vollständig abgeschlossen war, jedoch zeigt diese Verringerung der Abbaurrate an, dass die Reduktion der leicht bioverfügbaren Eisen(III)-Phasen annähernd abgeschlossen ist. Der Anteil des abgebauten Toluols war auch zu Beginn dieser Versuchsphase zu gering, als dass ein sicherer Beweis eines mikrobiellen Toluolabbaus über die Analyse der Isotopenfraktionierung erbracht werden konnte. Insgesamt wurden 272  $\mu\text{mol}$  Toluol während des Versuches oxidiert, und ausgehend davon, dass Eisen(III) der einzige zur Verfügung stehende Elektronenakzeptor war, wurden so auf stöchiometrischer Basis rechnerisch 9,8 mmol Eisen(III) reduziert. Bei einer Sedimentmasse von 1850 g entspricht dies 5,3  $\mu\text{mol/g}$  oder 0,30 mg Fe(III)/g Sediment.



**Abbildung 3-10: Toluol Zulauf- und Auslaufkonzentrationen während des Bioabbauersuches mit Standortmaterial.**

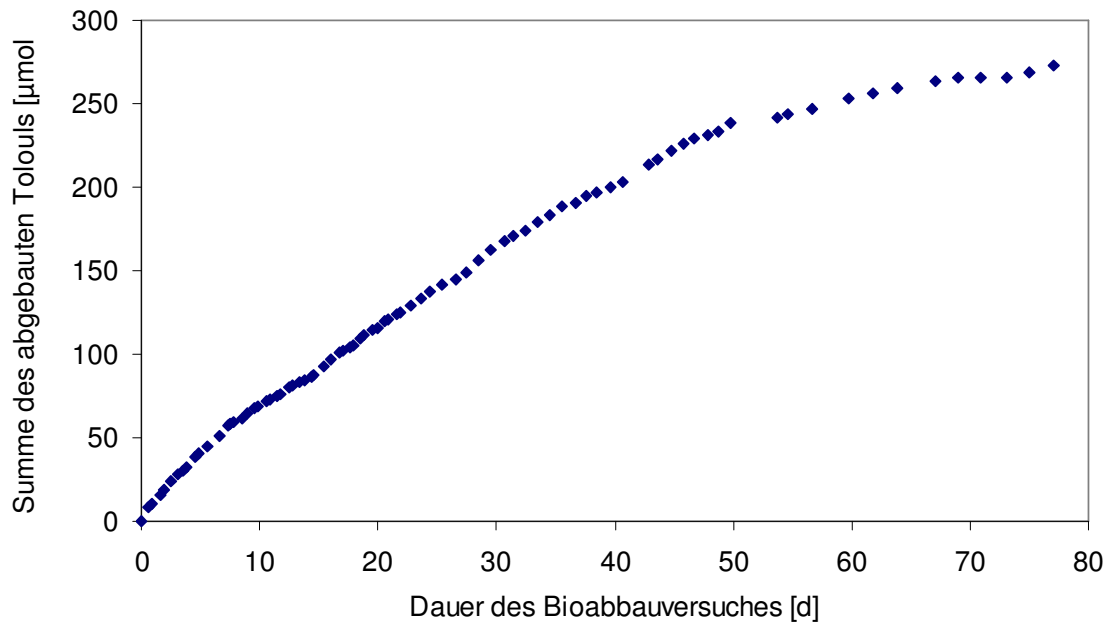


Abbildung 3-11: Summe des abgebauten Toluols im Bioabbaueversuch mit Standortmaterial

### 3.7.3 Ergebnis der nasschemischen Extraktionen

Die Eisen(III) Konzentration des Sedimentes wurde vor und nach dem Bioabbaueversuch durch Extraktion von 6 Parallelproben mit 5 M Salzsäure bestimmt. Während die Eisen(III) Konzentration des Sedimentes vor Einbau in die Versuchssäulen ca. 0,29 mg/g (in einzelnen Proben 0,19 bis 0,41 mg/g) Sediment betrug, wurden nach Durchführung des Bioabbaueversuches nur noch eine Konzentration von 0,16 mg/g (in einzelnen Proben 0,11 bis 0,23 mg/g) analysiert. Deren Differenz von 0,13 mg/g beschreibt die Masse des, im Zuge der Toluoloxidation reduzierten, Elektronenakzeptors Eisen(III). Dieser Wert ist um den Faktor 2 geringer als die Masse an Eisen(III), die stöchiometrisch auf Basis des Toluolabbaus errechnet wurde. Die Abweichung kann durch die Heterogenität des Sedimentes hervorgerufen werden, da jeweils der größte und kleinste bestimmte Gehalt an extrahierbarem Eisen(III) ebenfalls um etwa den Faktor 2 variierte.

### 3.7.4 Interpretation

Während der bioverfügbare Eisen(III)-Gehalt in den Säulen mit Ferrihydrit-Quarzsand-Gemisch durch die Phosphat Tracertests gut abgeschätzt werden konnte, wurde der bioverfügbare Eisen(III)-Gehalt in den Standortsedimenten um den Faktor 4 überschätzt. Vermutlich wurde die Überschätzung des bioverfügbaren Eisen(III)-

Gehaltes durch Anwesenheit von organischem Kohlenstoff, Tonmineralen oder Kalzit, die gegenüber Phosphat ebenfalls als Sorbat wirken, verursacht. Die Konzentrationen dieser Festphasenbestandteile waren jedoch mit <5 % zu gering als das sie röntgendiffraktometrisch quantifiziert werden konnten, obwohl Kaolinit und Illit in Aquiferproben identifiziert wurden (Conrad, 2001). Tonminerale haben, auch wenn sie bioreduzierbares Eisen(III) enthalten) ein anderes Oberfläche-Bioverfügbarkeits-Verhältnis als die Eisen(III)oxide verglichen in Roden und Zachara (1996). Da aber mit dem Einsatz des sorptionsreaktiven Tracers die Sorption des Phosphats auf Tonmineralen nicht von der Sorption auf Eisen(hydr)oxiden unterscheidbar ist, ist eine Anwendung des Tracers Phosphat zur Bestimmung des bioverfügbaren Eisen(III)-Gehaltes natürlicher Sedimente nicht geeignet.

## **4 Determination of the sedimentary oxidation capacity with the redox reactive tracer sulphide in column experiments**

*Frank Dethlefsen, Fabian Bliss, Thorsten Wachter, Andreas Dahmke*

submitted to Ground Water

### **4.1 Abstract**

The sedimentary oxidation capacity (OXC), mainly represented by mineral phase iron(III), can play an important role in natural attenuation processes due to microbial BTEX degradation. Traditionally, wet chemical extractions are used to determine mineral phase iron(III), but this approach does not take heterogeneous distributions of iron(III) in aquifers and passivation processes on mineral surfaces into account. Therefore, an integral approach to determine sedimentary OXC by reactive tracer tests was developed. Laboratory column tracer tests were performed to determine sedimentary OXC of artificially composed ferrihydrite-quartz sand and natural aquifer material in order to validate this approach. The redox reactive tracer sulphide was used to reduce mineral phase iron(III) at pH values of 8 and 12.5. Based on quantification of altered tracer mass, it was possible to calculate an integral value of reducible iron(III). During the tracer tests, 85 % of iron(III) in ferrihydrite-sand and between 45 and 69 % of iron(III) in natural aquifer sand were reduced. Iron monosulphide and elemental sulphur, depending on the pH value of the tracer solution used, were supposed to be the main sulphur reaction products. Wet chemical extractions of the column fillings after the tracer tests confirmed the tracer test interpretation showing a discrepancy of 3 to 33 % between the tracer test interpretation and the amount of reduced iron(III). The sulphide tracer application appears to be a promising alternative to wet chemical extractions for determining sedimentary oxidation capacities.

### **4.2 Introduction**

BTEX can be degraded by microorganisms in aquifers using mineral phase iron(III) as terminal electron acceptor during natural attenuation (NA) processes (e.g. Lovley



et al., 1989). According to one main point described in the “Lines of Evidence” of NA assessment, it is important to quantify available terminal electron acceptors and donors in order to calculate the NA potential (Wiedemeier et al., 1999). These authors pointed out that the solid phase oxidation capacity (OXC) could not be neglected in sediments with a content of microbially available iron(III) of more than 50 mg iron(III) / kg sediment. Traditionally, solid phase iron-analysis methods are based on wet chemical extraction techniques for determining the total, reducible or bioavailable ferric iron content of sediment samples gained from cored drillings. These methods using ferric iron in order to estimate the OXC of sediments have been widely discussed in literature (e.g. Phillips and Lovley, 1987; Heron et al., 1994; Kennedy et al., 1998; Wilson et al., 2003). Determination of sedimentary OXC requires regionalisation of the local data, and significant uncertainties can be generated by geochemical heterogeneities of the iron(III) mineral distribution (Kleineidam et al., 1999; Wachter et al., 2004). These heterogeneities can cause severe misinterpretations in the quantification of sedimentary OXC.

A promising alternative to traditional extraction techniques is the use of reactive tracers to determine sedimentary oxidation capacities in the way Hofer et al. (1997) quantified the sedimentary reduction potential of an aquifer. Aspects like the reactive surface area of iron(III) minerals, surface passivation or the existence of preferential flow paths, where iron(III) can be reduced in the first place, are not completely neglected as there are during the application of chemical extraction techniques. By means of tracer tests, geochemical heterogeneities are considered in addition, because sedimentary OXC is integrated over tons instead of grams of investigated aquifer material. A reactive tracer to quantify the aquifer sedimentary oxidation capacity should interact with, and indicates, iron(III)- and manganese(IV) phases, which additionally contribute to the sedimentary OXC. So far, Veehmayer (2000) and Dethlefsen et al. (submitted) demonstrated the first method for applying a reactive tracer to determine bioavailable iron(III) representing sedimentary OXC by using phosphate as a reactive tracer.

Bioavailability, the question of which part of mineral phase iron(III) in sediments is accessible to microorganisms during the biodegradation process, is a further topic in this discussion. It would be desirable for a chosen reactive tracer to simply determine

the bioavailable part of iron(III), but it is still subject to discussion which part of iron(III) minerals is bioavailable. Roden and Zachara (1996) related the bioavailability of iron(III) minerals to their specific surface area and explained this correlation by a passivation of the iron oxide surface due to the adsorption of iron<sup>2+</sup> which formed surface complexes. Dethlefsen et al. (submitted) performed bioreduction column experiments with ferrihydrite as the iron(III) phase, toluene as the electron donor and *Geobacter metallireducens* as the inoculated bacterium. In these experiments, 31% and 24% of iron(III) were reduced to iron(II). Results from Hansel et al. (2003) confirmed these findings by performing column experiments with ferrihydrite as the iron(III) phase, lactate as the electron donor and the bacterium *Shewanella putrefaciens*. After the experiments, more than 80% of iron remained as iron(III) while the ferrihydrite content decreased to about 50%. Major reaction products were magnetite and goethite. Modelling bioreduction batch experiments, Hacherl et al. (2003) explained a discrepancy between 10 and 60% of iron(III) reduced in batch experiments and 70 to 90% of iron(III) reduced in modelling results, but they admitted that their model was not able to include decreasing microbial activity during the batch experiments. Further work is necessary to find a method for deciding, which part of iron(III) is actually bioavailable.

In this work, sulphide was used as the redox reactive tracer to determine the sedimentary oxidation capacity. Sulphide is known to be a strong reductant which rapidly reacts with mineral phase iron(III), and in contact with iron-(hydr)oxides and a pH of around 7, iron-monosulphide is the main reaction product (Rickard, 1974). Pyzik and Sommer (1981) showed that the reaction rate of iron(III) minerals with sulphide depends on the total dissolved sulphide concentration, the pH value, the point of zero charge of the iron(III) mineral and the specific surface area of iron(III) minerals. Afonso and Stumm (1992), who studied the reductive dissolution of hematite in the pH range 4-7, specified the extent of sulphide chemisorption on iron(III) mineral surfaces to be the rate limiting factor. Peiffer et al. (1992) performed experiments on the reductive dissolution of lepidocrocite in the pH range between 4 and 8.6 and discovered a maximum reaction rate at pH 7. Canfield et al. (1992) have demonstrated that amorphous as well as crystalline iron species are reduced by sulphide, and reaction rates decreased with the mineral's crystallinity increased.

This work shows the results of reactive tracer tests using sulphide in column experiments both with artificially composed sediments consisting of highly bioavailable ferrihydrite and quartz sand as well as with natural aquifer sand. The aims were to compare these results with data obtained by traditional wet chemical extraction techniques in order to evaluate the applicability of sulphide as a reactive tracer in determining the sedimentary OXC, as well as to test which pH level would be best for the sulphide tracer in a field application.

### **4.3 Materials and methods**

#### **4.3.1 Sediments and field site**

A synthetic 2-line ferrihydrite was synthesised according to Schwertmann and Cornell (1991) by neutralizing 40 g iron nitrate nonahydrate  $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}]$  in 500 ml distilled water with 330 ml 1 M potassium hydroxide until pH value reached 7.5. The suspension was stirred, centrifuged, cleaned by dialysis and freeze dried. Analysis of the product by X-ray diffraction spectra showed the typical form of 2-line ferrihydrite with two broad peaks corresponding to lattice distances of  $d=0.146 \text{ nm}$  and  $d=0.249 \text{ nm}$ . The specific surface area was determined by the gas adsorption method ( $\text{N}_2$ -BET) and resulted in an area of  $A_S=262 \text{ m}^2/\text{g}$ . Quartz sand (type S30T) was purchased from SCHLINGMEIER QUARZSAND (Schwülper, Germany), sieved to a grain size of 0.2-0.63 mm and washed with hydrochloric acid. Natural sand was collected from a core drilling (Saf Zz 28/02) at the fringe of the BTEX contaminated RETZINA-test site in Zeitz (Germany). The aquifer consists of medium to coarse fluvatile sand (from 8.5 to 11.0 m below ground level) and coarse fluvatile sand to fine gravel (from 11.0 to 13.0 m) at the drilling position. On top of the aquifer, there is a 3 m thick layer of clayey silt, and the aquifer base consists of a brown coal bed of at least 3 m thickness. For further site description, see Schirmer et al. (eingereicht). Four drilling cores were opened in a glove box under argon atmosphere and samples were kept frozen until the start of the experiments.

### 4.3.2 Column sulphide tracer tests

A glass column (l=36 cm,  $\varnothing$ =6.5 cm) equipped with five sampling ports along the flow-line (figure 4-1) was packed with a mixture of quartz sand and 2-line ferrihydrite. Natural aquifer samples were used in 3 further columns (table 4-1). Prior to the experiments, deionised water was bubbled with nitrogen gas to remove from oxygen. In experiments S1, S3 and S4, a borax buffer (per litre: 554 ml of a 50 mM borax solution plus 446 ml 100 mM HCl) was used to adjust the tracer solution to pH 8. The tracer solutions were then transferred into a gas-tight Tedlar<sup>®</sup> bag (capacity 25 l) to avoid any access of oxygen to the tracer. Conservative tracer experiments were performed with bromide (1000  $\mu$ M) to obtain the effective porosity  $n_e$ , and tracer breakthrough curves were analysed according to the method of moments (Valocchi, 1985). After tests with the conservative tracer, the redox reactive tracer sulphide was used to determine sedimentary OXC. Therefore a sulphide solution was prepared in analogy to the conservative tracer solutions, but sulphide was added to the Tedlar<sup>®</sup> bag until a concentration of 10 mM was reached. All tubings were gas-tight to avoid oxygen access and tracer emission.  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}_{\text{tot}}$ , sulphide and  $\text{S}_{\text{tot}}$  (in experiment S2 additionally sulphite, thiosulphate, sulphate) were measured at the column inlets and outlets and the experiment was continued until the sulphide concentration at the column outlets equalled the concentration at the column inlets. To determine the distribution of iron and sulphur species after the experiments, the columns were opened in a glove box containing an argon atmosphere. The column fillings were cut into six slices along the flow path and iron and sulphur species were assessed by wet chemical extractions (see below). Control samples consisting of the untreated column fillings were extracted in the same way, and all extractions were prepared within an argon atmosphere.

**Table 4-1: Lab column parameters**

Experiment No.	S1	S2	S3	S4
<b>Matrix</b>	Qtz-Sand + Ferrihydrite (10 mg/g)	Natural Sediment 9-10 m depth	Natural Sediment 10-11m depth	Natural Sediment 12-13m depth
<b>Experiment</b>	Sulphide tracer test	Sulphide tracer test	Sulphide tracer test	Sulphide tracer test
<b>Reductant</b>	Sulphide (10 mM)	Sulphide (10 mM)	Sulphide (10 mM)	Sulphide (10 mM)
<b>pH buffer</b>	Borax: pH 8	None: pH 12.5	Borax: pH 8	Borax: pH 8
<b>Sediment mass</b>	1857 g	2310 g	2054 g	2162 g
<b>Total mineral phase iron(III)</b>	148.2 mmol	18.6 mmol	18.1 mmol	19.4 mmol

### 4.3.3 Wet Chemical Extractions and analytical techniques

Total iron-content was determined using 5 M hydrochloric acid (Chao and Zhou, 1983), while acid volatile sulphide (AVS) content was ascertained using a boiling 6 M hydrochloric acid extraction (Cornwell and Morse, 1987) and chromium reducible sulphur (CRS) content was established by using a  $\text{CrCl}_2$  solution and 37 % hydrochloric acid (Canfield et al., 1986). Solid phase iron species were analysed in triplicate parallel extractions. Bromide, sulphate, sulphite and thiosulphate concentrations were analysed by ion chromatography (DIONEX DX 100). Total sulphur content was determined by ICP/AES (VARIAN) after oxidising the samples to sulphate by adding potassium permanganate. Total iron was also measured by ICP/AES and iron(II) was analysed by spectrophotometric methods (Stookey, 1970). The iron(III) content was established by were calculating the difference between total iron and iron(II). Hydrogensulphide content was determined by photometric analysis with the spectroquant-test (MERCK) using the methylene blue complex.

### 4.3.4 Tracer test evaluation

For evaluation of the performed tracer tests, sulphide oxidation was supposed to terminate with the formation of iron monosulphide elemental sulphur, and an iron to sulphur ratio of 2:3 was assumed according the equation 4-1.



This ratio is essential for evaluation of the sulphide mass balance in order to calculate the amount of iron(III) reduced from the liquid phase data of the tracer test only. As pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) formation occurs on the scale of years (Kasten and Jørgensen, 2000), the reactions occurring in the experiments are expected to terminate with the formation of iron monosulphide. Calculation of mass and electron balances of sulphur species in sulphide tracer solutions before the tracer test and of the recovered sulphur species after the tracer test allowed the determination of the aquifer's total oxidation capacity. Solid phase extractions of iron(II), iron(III), AVS and CRS species served to validate the hypothesis that these reaction products would form.

## 4.4 Results

### 4.4.1 Conservative tracer test phase

Generally, effective porosity determined by the conservative tracer tests was lower for natural samples than for well classified medium sand (table 4-2). Tracer residence times in column experiments were calculated on the basis of effective porosities and tracer pumping rate.

**Table 4-2: Effective porosities and tracer residence times**

Experiment No.	S1	S2	S3	S4
<b>Matrix</b>	Qtz-Sand + Ferrihydrite (10 mg/g)	Natural Sediment 9-10 m depth	Natural Sediment 10-11m depth	Natural Sediment 12-13m depth
<b>Effect. porosity</b>	31 %	14 %	23 %	15 %
<b>Flow velocity</b>	0.035 cm/min	0.090 cm/min	0.052 cm/min	0.11 cm/min
<b>Tracer residence time</b>	17 h	6.5 h	11 h	5.6 h

### 4.4.2 Reactive tracer test phase

Having determined hydraulic data for the experimental column fillings, sediment reduction was started with the sulphide tracer. The tracer tests were finished as soon as the outflowing sulphide concentration was equal to the inflowing sulphide concentration (10mM). Iron(III) reduction ceased after 6 weeks in experiment S1 (quartz sand – ferrihydrite), while it stopped in reduction experiments S2 to S4 (natural aquifer sand) within 6 days. During the experiments, reaction zones were few centimetres thick and were located between areas of reduced sediment, observable by the formation of black precipitates in the lower part, and the original sediment in the upper part of the columns (figure 4-1). A successive shift of the reaction zone towards the column exit during the experiment was visible in all the columns.

Determination of the sedimentary oxidation capacity with the redox reactive tracer sulphide in column experiments



**Figure 4-1: Snapshot of reaction column S3 (natural aquifer sand) showing the black, reduced section in the lower part and the untreated section in the upper part 24 h after the experiment began.**

Sulphide concentrations at the column outflows remained low during the experiments until the tracer breakthrough led to a rapid increase of sulphide at the column outlets (figure 4-2). In this way, fixation of sulphur reaction products was indicated both by a sulphide mass balance and by a change in sediment colour. The total masses of altered sulphide tracer according to sulphide mass balance between inflow and outflow of tracer is given in table 4-3.

Determination of the sedimentary oxidation capacity with the redox reactive tracer sulphide in column experiments

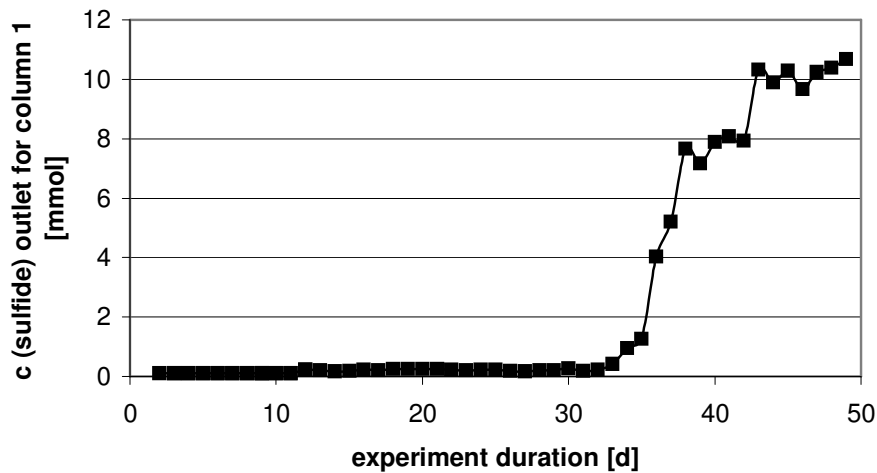


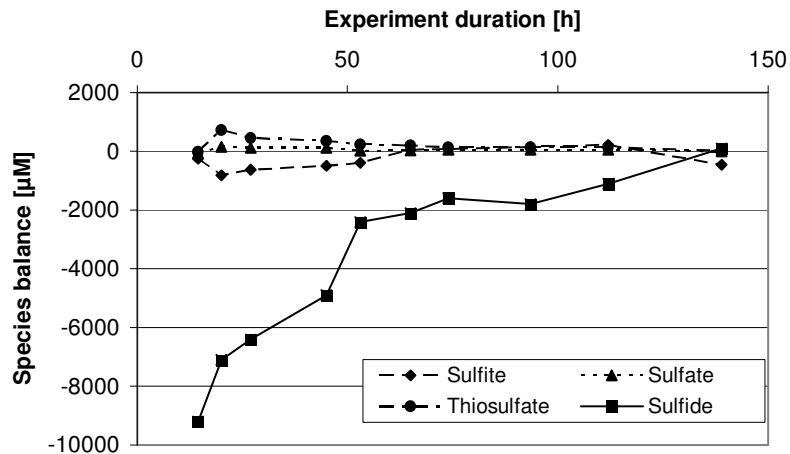
Figure 4-2: Sulphide breakthrough curve for experiment S1. Inflowing sulphide concentration was 10 mM.

Table 4-3: Sulphide tracer balance between inflow and outflow of sulphide.

Experiment No.	S1	S2	S3	S4
Matrix	Qtz-Sand + Ferrihydrite	Natural Sediment 9-10 m depth	Natural Sediment 10-11 m depth	Natural Sediment 12-13 m depth
First appearance of sulphide tracer at column outlet after beginning the tracer test	34 d	1 d	2 d	2 d
Time until iron(III) reduction complete	42 d	6 d	6 d	6 d
Altered sulphide tracer [ $\mu\text{mol/g}$ sediment]	113.8	2.92	8.81	7.91

Monitoring iron<sup>2+</sup> and total iron as well as sulphide species at the column outflows showed that only minor amounts of iron sulphides left the columns by advective transport, so that in general the reaction products were fixed in the columns. To have a closer look at the by-products of sulphide oxidation in experiment S2, sulphite, thiosulphate and sulphate were analysed. However, their relevance with respect to sulphur mass balance and potential electron transfers was minor in comparison to the amounts of sulphide fixed in the columns (figure 4-3). The sum of sulphur in the species sulphide, sulphite, thiosulphate and sulphate was equal to the amount of total sulphur (examined in experiment S2 only), so it can therefore be assumed that no elemental sulphur (S<sup>0</sup>) or further undetected sulphur species left column S2 by advective transport.





**Figure 4-3: Dissolved S-species balances in column S2. Positive values indicate production of species and negative amounts indicate fixation of species in the column. At the beginning of the experiment, minor amounts of sulphite were additionally to the sulphide detected in the tracer solution, but not in the column outflow.**

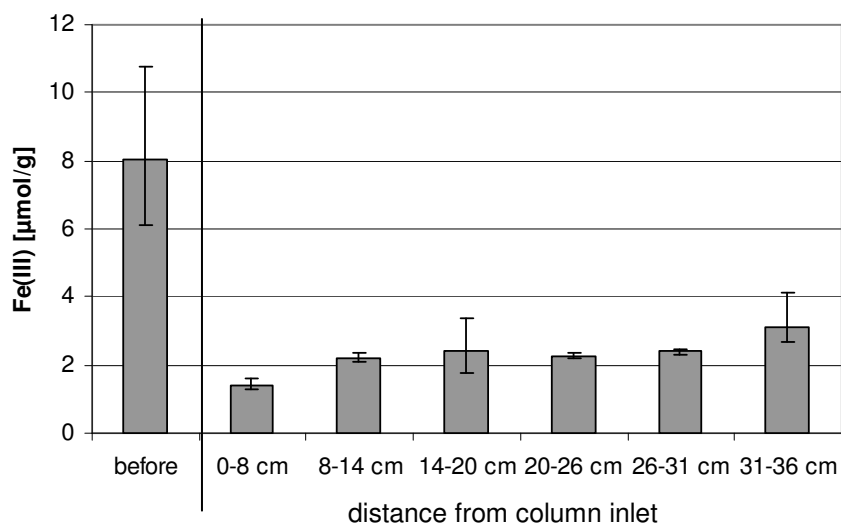
#### 4.4.3 Iron and sulphur extraction results

After cessation of the sulphide tracer test, the columns were opened in an argon-filled glovebox and the solid phase iron- and sulphur species were determined by wet chemical extractions (table 4-4). Low crystalline sulphide (chiefly FeS) was extracted using the AVS method, and while in those experiments with a tracer solution of pH 8, large amounts of fixed sulphide could be extracted, no sulphide was extracted from in column S2, where pH was approximately 12.5. On the other hand, total sulphide and elemental sulphur ( $S^0$ ) could be extracted from all columns with natural sediments using the CRS method regardless of their tracer solution's pH. The sediment colour changed from light brown before the tracer tests to black in columns of pH 8 and to olive green in column S2, which had a higher pH. This finding indicates that the tracer solution's pH level had an influence on the mineral phases formed during the tracer tests. Total iron(III) was determined before and after the tracer tests by 5 M hydrochloric acid extraction and the reduction in iron(III) was calculated by taking the difference between pre- and post- tracer test values. Figure 4-4 shows the total iron(III) content as well as its relatively homogeneous distribution within the column after the experiment.

Determination of the sedimentary oxidation capacity with the redox reactive tracer sulphide in column experiments

**Table 4-4: Laboratory sulphide tracer test results**

Experiment No.	S1	S2	S3	S4
Matrix	Qtz-Sand + Ferrihydrite	Natural Sediment 9-10 m depth	Natural Sediment 10-11m depth	Natural Sediment 12-13m depth
pH of tracer solution	8	12.5	8	8
AVS extractable sulphide produced [ $\mu\text{mol/g}$ ]	55.0	0.20	5.28	3.86
CRS extractable sulphide produced [ $\mu\text{mol/g}$ ]	70.9	3.40	6.96	6.94
Altered sulphide tracer [ $\mu\text{mol/g}$ ]	113.8	2.92	8.81	7.91
Total iron(III) according to 5 M HCl before the tracer tests [ $\mu\text{mol/g}$ ]	79.8	8.06	8.81	8.97
iron(III) reduced during sulphide tests [ $\mu\text{mol/g}$ ]	67.0	5.43	3.94	6.20
Percent of total iron(III) reduced	84 %	67 %	45 %	69 %
Sediment colour	black	olive green	black	black



**Figure 4-4: Iron(III) extracted by 5 M hydrochloric acid in experiment S2 (triplicate samples, error bars indicate maximum and minimum values) before and after the experiment along the flow direction in the column.**

#### **4.4.4 Reactive tracer test evaluation**

In the column with the ferrihydrite – quartz sand mixture, iron(III) was reduced by 84 %, while in the natural aquifer columns total iron(III) was reduced by 45 – 69 % (table 4-4). Especially noticeable was the olive green colour of the sediment in experiment S2 after the tracer test, while the sediments in the other experiments were black. The distinct pH of the tracer solution in experiment S2 obviously had an influence on mineral phase products. In experiments S2 - S4, the total sulphide tracer could be recovered in altered phases in the CRS extractions, while in experiment S1 about 35 % of the sulphide was missing in the final mass balance. It seems that in this case, the CRS extraction did not determine the total amount of present sulphide and elemental sulphur minerals.

### **4.5 Interpretation and discussion**

#### **4.5.1 Interpretation of tracer test results**

According to Rickard (1974), a ratio of 2 moles fixed iron(III) per 3 moles altered sulphide was assumed for the tracer test evaluation. In experiments S1, S3 and S4, this ratio of 0.67 was almost reached (table 4-5). In experiment S2, however, almost 2 iron(III) equivalents were fixed by 1 sulphide equivalent showing that the assumption of Rickard (1974) was not valid here. Reaction pathways and products at such high pH levels are rarely understood, because so far research has placed an emphasis either on systems with near-neutral pH levels like in marine environments (e.g. Kasten and Jørgensen, 2000) or on conditions of acid mine drainage problems (e.g. Nordstrom and Alpers, 1999). For the evaluation of experiment S2, the formation of elemental sulphur was assumed based on the examined Fe:S ratio of 2:1. As a further reaction product, Green Rust – presumably with OH<sup>-</sup> or sulphate anions in the interlayers - could have fixed Fe<sup>2+</sup> and could explain the olive green sediment colour in this experiment (Génin et al., 1998). Although a strong dependency of the reaction rate of lepidocrocite and sulphide on pH was proposed by Peiffer et al. (1992), no significant impact of reduced reactivity could be noted in the column experiment conducted at pH 12.5. Therefore, performance of a tracer test at such a high pH was possible. An electron balance calculation of the liquid phase sulphur compounds made it possible to calculate the amount by which iron(III) was

Determination of the sedimentary oxidation capacity with the redox reactive tracer sulphide in column experiments

reduced during the tracer tests. This calculated amount of iron(III) reduction was compared with the actual amount of reduced iron(III). The deviation between these methods ranged from 3 to 33 %.

**Table 4-5: Tracer test verification by solid phase analyses**

Experiment No.	S1	S2	S3	S4
Matrix	Qtz-Sand + Ferrihydrite	Natural Sediment 9-10 m depth	Natural Sediment 10-11 m depth	Natural Sediment 12-13 m depth
Tracer pH	8	12.5	8	8
Altered sulphide tracer [ $\mu\text{mol/g}$ ]	113.8	2.92	8.81	7.91
iron(III) reduced during tracer test [ $\mu\text{mol/g}$ ]	67.0	5.43	3.94	6.20
Iron(II) <sub>fix</sub> / sulphide <sub>altered</sub> ratio	0.59	1.86	0.45	0.78
Iron(III) reduced according tracer test evaluation [ $\mu\text{mol/g}$ ]	75.9	5.57	5.87	5.27
Deviation of iron(III) content according to tracer test evaluation in comparison to actually reduced iron(III)	13 %	3 %	33 %	15 %

#### 4.5.2 Implications for sulphide field tracer tests

The results of the laboratory tracer tests offer a good basis for an application of the redox reactive tracer sulphide in a field test. In three out of four column tests, deviations between the evaluation of the tracer test signal and actually reduced iron(III) in the tracer test were 15 % or less. Even a deviation of up to 33 % is within the range of precision postulated by Wiedemeier et al. (1999). So in a 1-D-homogeneous column system, the exactness of the presented tracer test matches that of traditional extraction methods. These results show that the sulphide tracer proved good in laboratory tests and that the sulphide tracer is a promising alternative to the traditional methods. The main advantage of these tracer tests is the production of an integral value of sedimentary OXC in a 3-D-heterogeneous aquifer. Future work should continue here and compare reaction rates of the sulphide tracer with the bioavailability of iron(III)(hydr)oxides at different pH levels. In this way, it may be possible to adjust the tracer reactivity in order to detect high amounts of amorphous or low crystalline, as well as easily bioavailable iron(III) minerals and low amounts of high crystalline iron(III) oxides. A crucial point in this discussion is the comparison of tracer pH levels and the points of zero charge (PZC) or the isoelectric point (IEP) of iron(III) minerals, because reaction rates of sulphide towards iron(III) minerals are strongly dependent on whether the pH of the sulphide solution is above or below the

mineral's PZC. Pyzik and Sommer (1981) pointed out that the first step in the reduction of mineral phase Fe(III) by sulphide is the adsorption of sulphide ions on the Fe(III)-mineral surface and the reduction of goethite by sulphide is favoured below the PZC. In environments with pH above the mineral's PZC, adsorption of the sulphide anions is hindered by coulomb forces, and reduction of iron(III) is possible only if the chemical energy released during the reduction exceeds the electrostatic repulsion. A low reactivity of the sulphide tracer, adjusted by a high tracer pH and a short reaction time, can help to prefer reduction of amorphous and low crystalline iron(III) minerals over high crystalline minerals. According to Cornell and Schwertmann (1996), PZC of ferrihydrite is between pH 7.8 and 7.9, while the PZC for goethite or hematite can be as high as 9.5. Sulphide tracer pH should be above all the minerals' points of zero charge, so that iron(III) in goethite or hematite is not overestimated compared to minerals like ferrihydrite in a field tracer test.

#### **4.6 Acknowledgements**

The work was funded by the German Ministry of Education and Research (Project RETZINA – No. 02WT0042). Many thanks to Dr. Sibylle Grandel, Dr. Dirk Schäfer and Kristin Nordskog for reviewing the manuscript and to Dirk Pautlitz for his help in the laboratory.

## **5 Determination of the sedimentary oxidation capacity with the redox reactive tracer sulphide in a field experiment**

*Frank Dethlefsen & Andreas Dahmke*

submitted to Ground Water

### **5.1 Abstract**

The determination of the sedimentary oxidation capacity (OXC) is essential for the evaluation of the natural attenuation potential of BTEX contaminated aquifers. Geochemical and hydraulic heterogeneities can cause an erroneous calculation of the sedimentary OXC when applying traditional wet chemical extraction techniques for quantifying iron(III) and manganese(IV) minerals in the aquifer. Because the aquifer volume used for determining the sedimentary OXC in a field tracer test can exceed the one in chemical extraction techniques by about 7 magnitudes, field tracer tests provide a better means of covering aquifer heterogeneities is given by using field tracer tests. Here we present the results of the first push-pull test with the redox reactive tracer sulphide for an integral determination of the sedimentary OXC. The tracer test result of 1.1 mg iron(III) equivalents per gram sediment exceeded the arithmetic mean of chemical extraction results by factor 2.5. The performance of the tracer test was much quicker and more practical in use than traditional extraction methods.

### **5.2 Introduction**

Many organic hazardous substances in aquifers, such as BTEX, can be degraded by microorganisms using mineral phase iron(III) as the terminal electron acceptor during natural attenuation (NA) processes (e.g. Lovley et al., 1989). According to one main point of NA assessment described in the "Lines of Evidence", it is important to quantify available terminal electron acceptors and donors in order to calculate the aquifer's NA potential (Wiedemeier et al., 1999). Iron(III) and manganese(IV) are the

solid compounds which contribute to the total oxidation capacity (OXC), and because iron(III) is by far the more abundant electron acceptor, research has focused on it. Traditional solid phase iron species analysis methods are based on wet chemical extraction techniques for determining the total, reducible or bioavailable ferric iron content in sediment samples gained from core drillings. These methods of using ferric iron in order to estimate the OXC of sediments have been widely discussed in literature (e.g. Phillips and Lovley, 1987; Heron et al., 1994; Kennedy et al., 1998; Wilson et al., 2003). The determination of sedimentary OXC requires regionalisation of the local data, and significant uncertainties can be generated by geochemical heterogeneities in the iron(III) mineral distribution (Kleineidam et al., 1999; Wachter et al., 2004). At the RETZINA test site in Zeitz (Sachsen-Anhalt, Germany), Dahmke et al. (2004) determined the iron(III) content in 180 analysed solid phase samples with a noticeably high variance ( $1.6 \pm 4.1$  mg Fe(III) per g sediment according to 5 M hydrochloric acid extraction and 1 standard deviation). Heterogeneities can cause severe misinterpretations in the quantification of sedimentary OXC. The scale of the heterogeneities and therefore a representative aquifer volume is supposed to arrive from the geological evolution of the aquifer concerned, so that a general value for the representative aquifer volume (RAV) cannot be given here. According to Brockman and Murray (1997), geological and hydrogeological as well as microbial heterogeneities exist at the pore, laminae, stratum and ecosystem scales. In denitrification experiments, they related 25-85 % of the microbial activity in a 100 g soil core to 0.4-0.08 % of the soil mass which contained a high fraction of organic matter. In this way, they determined the representative soil mass to be 10 to 15 kg, at least for the parameters organic matter and microbial activity. In contrast to this representative volume on the pore scale, the determination of the sedimentary OXC requires the determination of an RAV on the laminae scale, which may be 1 or 2 magnitudes larger in order to consider heterogeneities evolving from sedimentation processes.

Both the oxidation capacity as well as the reduction potential (RXC) of aquifer sediments can form the balance of the total aquifer's OXC or RXC (Barcelona and Holm, 1991). An integral approach used nitroaromatic compounds as redox reactive tracers for characterising the predominant reductants in an aquifer (Hofer et al., 1997; Rügge et al., 1998). The tracer tests were performed by continuously injecting the

tracer solution into 6 injection wells over 195 days. Samples were taken with multilevel samplers which were installed in several monitoring wells downgradient to the injection well. The analyses of these samples were then used to evaluate the redox reactions initiated by the reactive tracer.

Single well injection-withdrawal tracer tests, or so called “push-and-pull” tests, are performed by injecting (“pushing”) a prepared test solution into the aquifer. Thereafter, the test solution / groundwater is extracted (“pulled”) from the same location (Schroth et al., 2001a). So far, push-pull tests have been used for determining hydraulic properties of aquifer parameters such as the groundwater velocity and the effective porosity of the aquifer (Hall et al., 1991; Hall, 1993). In recent years, push-pull tests have also been applied to evaluate microbial reduction rates of hydrocarbons using aerobic respiration and denitrification (Schroth et al., 1998; Reusser et al., 2002) and sulphate reduction (Schroth et al., 2001b) as terminal electron accepting processes. In all of these experiments, a solution containing the specific electron acceptor and a conservative tracer were injected, and biodegradation rates were calculated after successive extraction of groundwater. Push-pull tests in the form of partitioning tracer tests were designed to quantify non-aqueous-phase-liquids (NAPL) in the aquifer (e.g. Istok et al., 2002).

A promising alternative to traditional extraction techniques is the use of reactive tracers for determining sedimentary oxidation capacities in the way Rügge et al. (1998) quantified the predominant reductants of an aquifer. Aspects like the reactive surface area of iron(III) minerals, surface passivation or the existence of preferential flow paths, where the best chance of contact between the contaminant and the iron(III) mineral exists, are not completely neglected as they are with chemical extraction techniques. So far, Veehmayer et al. (2000) and Dethlefsen et al. (submitted-b) demonstrated the first method to apply a reactive tracer for determining the bioavailable iron(III) representing sedimentary OXC by using phosphate as a sorptive reactive tracer. This approach was successful for artificially composed sediments containing quartz sand and ferrihydrite only. Following this method, the bioavailable iron(III) content was overestimated in a natural aquifer sediment, probably due to the sorptive properties of clay minerals, calcite or organic carbon, which could influence the tracer test's result (Dethlefsen et al., 2004). Thereupon,



sulphide was evaluated as a redox reactive tracer for determining the sedimentary OXC of artificially composed as well as natural sediments in column experiments (Dethlefsen et al., submitted-a). Sulphide was chosen because it is known to be a strong reductant which rapidly reacts with mineral phase iron(III) (e.g. Peiffer et al., 1992; Canfield et al., 1992; Kasten and Jørgensen, 2000,). In our laboratory experiments, the iron(III) content of the natural aquifer sediment used was determined to be  $0.31 \pm 0.02$  mg/g in comparison to  $0.44 \pm 0.06$  mg/g according to 5 M hydrochloric acid extraction. Although the application of sulphide as a reactive tracer consumes the sedimentary OXC in the aquifer volume influenced by the tracer, this approach offers a promising alternative to traditional extraction methods. Because the aquifer volume which is used for determining the sedimentary OXC in the field tracer test exceeds the one considered in chemical extraction techniques by about 7 magnitudes, the possibility of accounting for aquifer heterogeneities exists here.

This work represents the results of the first field test for determining the sedimentary OXC using a redox reactive tracer. Sulphide was chosen as the reactive tracer, and both the accuracy and applicability of this approach are evaluated here.

### **5.3 *Materials and methods***

#### **5.3.1 Field site**

Natural sand was collected from a core drilling (Saf Zz 28/02) at the fringe of the BTEX contaminated RETZINA-test site in Zeitz (Sachsen-Anhalt, Germany). At this location, the aquifer material had been influenced as little as possible in the past by microbial contaminant degradation. At the drilling location, the aquifer consists of fluvial medium to coarse sand (from 8.5 to 11.0 m below ground level) and fluvial coarse sand to fine gravel (from 11.0 to 13.0 m bgl.) (table 5-1). On top of the aquifer, there is a 3 m thick layer of clayey silt, and the aquifer base consists of a brown coal bed of at least 3 m thickness. After the drilling, a 4 inch monitoring well was installed and the screening tube was placed at a depth of 8.8 to 12.8 m below ground level. The well itself reaches to a depth of 14.8 m. A 15 cm thick ring around the well screen was filled with filter gravel. This well was used for a field tracer test with sulphide as the reactive tracer; the groundwater composition at this location is

displayed in table 5-1. Piezometric head in this confined part of the upper aquifer in that region was determined to 8.39 m below ground level before the beginning of tracer test.

**Table 5-1: Groundwater composition at well Saf Zz 28/02 determined after sampling campaign May 14, 2002. Concentrations of groundwater constituents are given in mmol/l.**

<i>pH</i>	<i>Redox</i>	<i>Alkalinity</i>	<i>C<sub>org</sub></i>	<i>Cl</i>	<i>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></i>	<i>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></i>	<i>HS<sup>-</sup></i>
6.65	-38 mV	4.01	0.40	1.15	1.02	6.48	< 0.005
<i>Ca</i>	<i>Fe</i>	<i>K</i>	<i>Mg</i>	<i>Mn</i>	<i>Na</i>	<i>Si</i>	<i>O<sub>2</sub></i>
6.07	0.04	0.12	1.73	0.05	1.11	0.21	0.10

### 5.3.2 Field sulphide tracer test

To conduct the field tracer test, a 500 l and a 50 l vessel were flushed with nitrogen and then filled with the groundwater pumped from well Saf Zz 28/02. The tracer compounds (6.7 moles [500 g] potassium chloride as the conservative tracer and 96 moles sulphide [12,500 g of 61% Na<sub>2</sub>S] as the reactive tracer) were added to the groundwater in the 50 l vessel, which was sealed gas tight thereafter. A Grundfos<sup>®</sup> MP1 submersible pump was placed inside the 500 l vessel and nitrogen overpressure was established in the 50 l vessel for a pneumatic tracer injection. The solutions from both vessels were simultaneously released, mixed outside the well in a mixing chamber and were injected into the aquifer (table 2) through a tube within 45 minutes. The tube was sealed at the bottom and perforated in the depth of the screen (8.8 to 12.8 m below ground level) to allow for a homogeneous tracer emission into the aquifer. After 2 days of reaction time, 1310 l of groundwater were extracted within 120 minutes from well Saf Zz 28/02. Concentrations of sulphide as well as the pH were immediately determined. Samples were then stored at 5°C and the concentrations of sulphate, sulphite, thiosulphate, sulphur<sub>tot</sub>, iron<sup>2+</sup>, iron<sub>tot</sub>, potassium, sodium and chloride were analysed in the laboratory in the following week. Apart from the gas-tight sealing of the sample vials, no procedures for conserving the samples were attempted. The oxidation of sulphide to sulphite, thiosulphate or sulphate while the samples were being stored was thought improbable, because such sulphur species would have been analysed twice, first as sulphide in the field and then as oxidised species in the lab. This would produce an increase in the sum of all sulphur species which was not observed.

**Table 5-2: Injected tracer compounds and tracer solution's pH level.**

Concentration of the non-reactive tracers	12.2 mM potassium and chloride 356 mM sodium
Concentration of the reactive tracer	178 mM sulphide
pH of injected tracer solution	12.5

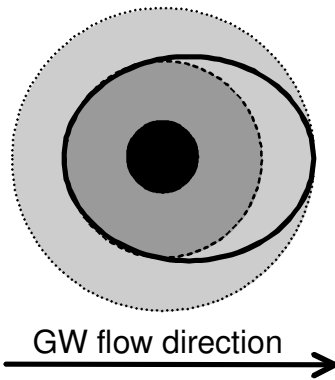
### 5.3.3 Analytical techniques

Chloride, sulphate, sulphite and thiosulphate concentrations were analysed by ion chromatography (DIONEX DX 100). Total sulphur was determined by ICP/AES (VARIAN) after oxidizing the samples to sulphate by adding potassium permanganate. Iron<sub>tot</sub>, potassium and sodium were also measured by ICP/AES and iron<sup>2+</sup> was analysed by the photometric ferrozine method (Stookey, 1970). Hydrogen sulphide was determined by photometric analyses with spectroquant tests (MERCK) using the methylene blue complex. Therefore, the samples were diluted by factors of 100 to 5000 and were analysed immediately after the dilution.

To compare the tracer test results with traditional extraction methods, the total iron(III) content of the solid phase for each metre of depth was determined using triplicate extractions with 5 M hydrochloric acid of the sediment samples gained in the drilling (Chao and Zhou, 1983). This material was stored and treated anaerobically until the iron<sub>tot</sub> and iron<sup>2+</sup> species were analysed.

### 5.3.4 Calculation of reduced aquifer volume

Estimation of the total aquifer mass, which was reduced by sulphide during the tracer test, is a crucial point for the OXC assessment normalised to a defined aquifer volume. In this approach, we assumed that the injected tracer solution spread into the aquifer using its effective porosity. The reduced aquifer volume was assumed to be a cylindrical body with an elongation in the direction of the groundwater flow (figure 5-1).



**Figure 5-1: Schematic injection and extraction areas during the tracer test under the assumption of a homogeneous aquifer. The black dot in the middle symbolises well Saf Zz 28/02, the dark grey area represents the aquifer volume with the injected tracer and the lightly shaded area depicts the aquifer volume with the extracted tracer solution. The bold line delineates the aquifer volume considered as reduced in mass calculations.**

The aquifer volume influenced by the tracer test, which is equivalent to the volume in which the sediment OXC was reduced was calculated according to equation 5-1:

**Equation 5-1**

$$V_{\text{aquifer}} = \frac{V_{\text{tracer}}}{n_{e,\text{aquifer}}} - V_{\text{well}} + V_{\text{elongation}}$$

The well correction volume and the correction of the tracer cloud elongation due to groundwater movement were calculated by equation 5-2 and equation 5-3.

**Equation 5-2**

$$V_{\text{well}} = \pi r_{\text{well}}^2 z$$

**Equation 5-3**

$$V_{\text{elongation}} = x_{\text{gw}} d_{\text{cloud}} z$$

*V<sub>aquifer</sub>*: volume of influenced aquifer [m<sup>3</sup>]; *V<sub>tracer</sub>*: tracer solution's volume [m<sup>3</sup>]; *n<sub>e,aquifer</sub>*: aquifer's effective porosity [-]; *V<sub>well</sub>*: volume of well over vertical injection thickness [m<sup>3</sup>]; *V<sub>elongation</sub>*: additional aquifer volume influenced due to advective groundwater flow during tracer's presence in the aquifer as an approximation of a cuboid [m<sup>3</sup>]; *r<sub>well</sub>*: radius of the well [m]; *z*: vertical thickness of injected tracer cloud [m]; *x<sub>gw</sub>*: distance of advective groundwater flow with tracer in the aquifer [m]; *d<sub>cloud</sub>*: diameter of the tracer cloud [m].

In this calculation, the tracer solution volume (*V<sub>tracer</sub>*), the volume of the well over the vertical injection thickness (*V<sub>well</sub>*) and the radius of the well (*r<sub>well</sub>*) were determined from measured data. The aquifer's effective porosity (*n<sub>e,aquifer</sub>*), the distance of the groundwater advective flow during the tracer test (*d<sub>gw</sub>*) and the tracer cloud's diameter were approximated. According to the three laboratory column experiments

with aquifer material of well Saf Zz 28/02, the average effective porosity of the aquifer material was determined to be 17 % by conservative tracer tests (Dethlefsen et al., submitted-a). The groundwater flow at the test site was calculated by Gödeke et al. (2004) and was approximately 10 cm/d at this location (Gödeke pers. comment), the tracer solution was estimated to have moved 20 cm in the direction of the groundwater flow during the 2 days of reaction time.

During the extraction phase, 1310 l of groundwater were pumped out of the aquifer until the tracer could no longer be distinguished from the background values in the groundwater. Because groundwater was used to prepare the tracer solution, background values of the tracer compounds, especially of the conservative tracers chloride, sodium and potassium, were subtracted from each analysed data point in the extracted tracer solution.

## 5.4 Results

### 5.4.1 Wet chemical extractions

The iron(III) distribution in the aquifer material (drilling Saf Zz 28/02) according to 5 M hydrochloric acid extraction was uniform within the 4 metres of the aquifer depth (table 5-3). The average iron(III) content determined was 0.43 mg/g sediment.

**Table 5-3: Iron(III) extracted from aquifer material using 5 M hydrochloric acid in triplicate analyses.**

	9 to 10 m depth	10 to 11 m depth	11 to 12 m depth	12 to 13 m depth
Fe(III) content [mg/g sediment]	0.45 ± 0.15	0.38 ± 0.08	0.39 ± 0.10	0.50 ± 0.15

### 5.4.2 Field tracer test

During the pull phase of the tracer test, the pumping rate first remained stable, and then decreased successively until the tracer extraction was completed. This was due to the decreasing power of the pump at the end of the extraction phase (figure 5-2). The pH-level of the extracted groundwater was between 10 and 11 with a decreasing trend compared to the pH-level of the injected tracer solution (data not shown).

## Determination of the sedimentary oxidation capacity with the redox reactive tracer sulphide in a field experiment

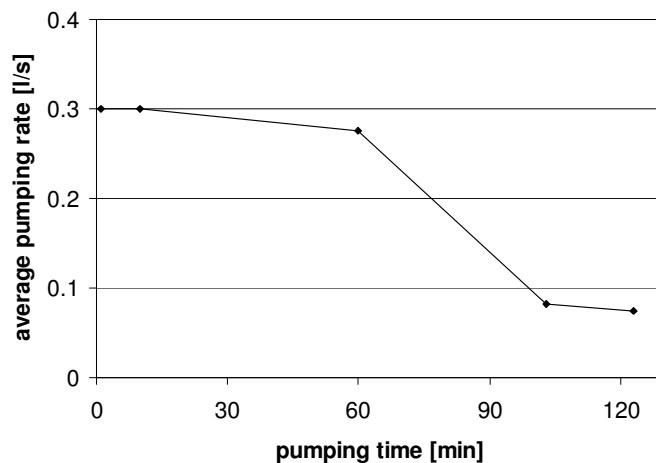


Figure 5-2: Decreasing pumping rate during pull phase of tracer test.

### 5.4.3 Conservative tracer evaluation

The masses of chloride, sodium and potassium, the three non-reactive (with regard to the sedimentary OXC) tracer compounds with, which were extracted from the well, were determined and compared to their injected masses. 95.8 % of the injected chloride tracer could be recovered (figure 5-3), while the cation non-reactive tracers were extracted by only 40 % ( $\text{Na}^+$ ) and 60 % ( $\text{K}^+$ ). The high pH level of the tracer solution may have caused significant cation sorption. Therefore, the anion ( $\text{Cl}^-$ ) tracer result was used for calculating the pumped mass of the tracer solution.

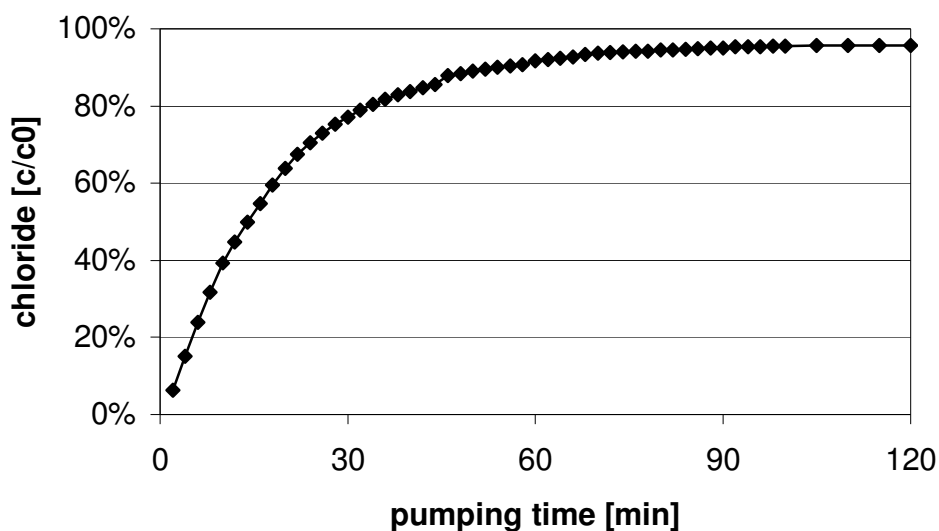


Figure 5-3: The sum of extracted chloride nearly reached the injected amount of 6.73 moles after 80 minutes of pumping time.

#### 5.4.4 Reactive tracer evaluation

Sulphate and thiosulphate were the only detected reaction products of the sulphide reactive tracer. Concentrations of the sulphide tracer and the reaction products declined over the course of the pumping phase (figure 5-4). The ratio of sulphate to thiosulphate remained stable at 0.5 for approximately 60 minutes of pumping, after which it decreased until the sulphate concentration reached its background value (figure 5-5). The ratio of the extracted sulphide tracer to the reaction products sulphate and thiosulphate remained stable around 1.5.

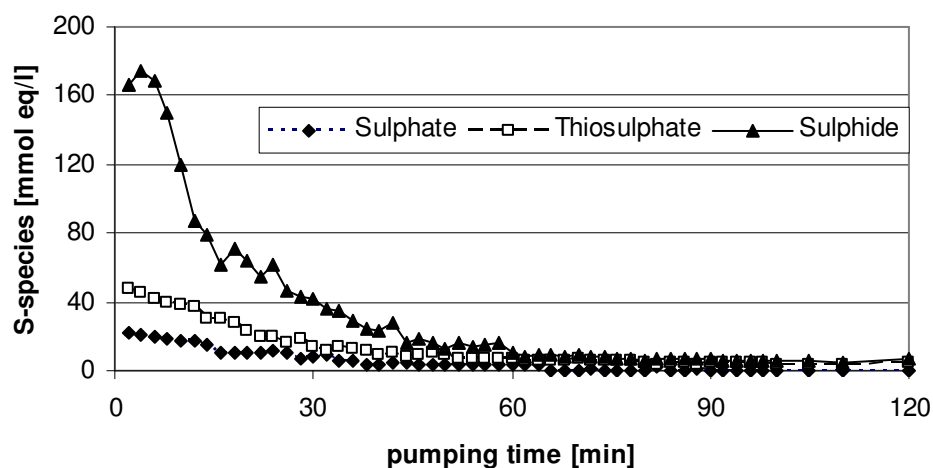


Figure 5-4: Concentrations of sulphate, thiosulphate and sulphide in the pumped groundwater in mmol eq/l.

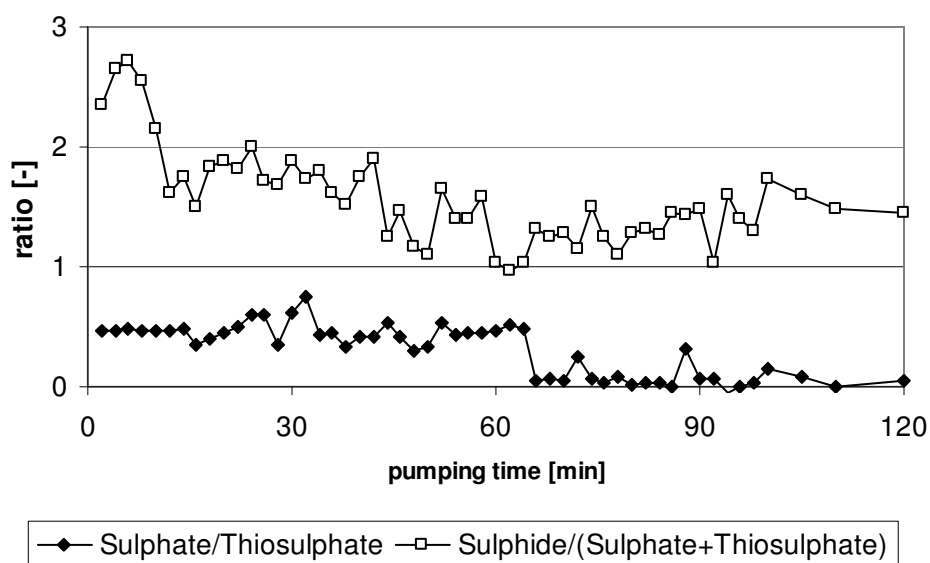


Figure 5-5: Ratios of extracted sulphur species.

The mass balance of injected and recovered sulphur species were roughly equivalent, which shows that the total amount of the injected sulphur species (97.6 moles of sulphide) could also be extracted. The extracted species were both the reaction products sulphate (sulphur: 9.0 moles) and thiosulphate (sulphur: 2 x 10.3 moles) and the unaltered sulphide tracer (sulphur: 66.0 moles), giving a total sum of 95.7 moles of sulphur (table 5-4). Obviously, no sulphur was fixed in the reaction zone and no iron was mobilised. The electron transfers occurred from sulphide to sulphate (9.0 moles times 8 electrons = 72 mol eq) and from sulphide to thiosulphate (20.7 moles sulphur as thiosulphate times 4 electrons = 82.8 moles eq). Therefore a total of 154.8 moles of iron(III) equivalents in the aquifer could be reduced to iron(II).

**Table 5-4: Results of reactive species analyses from push-pull test given in moles of sulphur and iron(II).**

	S as sulphide	S as sulphate	S as thiosulphate	Iron(II)
Background values in injected groundwater	not detectable	2.3	not detected	0.48
Species added before tracer injection to tank reservoir	97.6	not detectable	not detectable	not detectable
Pumped species (Background corrected)	66.0	9.0	20.7	0.32

#### 5.4.5 Calculation of aquifer OXC

The reduced iron(III) equivalents of approximately 155 moles (which is equivalent to 8.6 kg iron(III)) were present in the influenced aquifer volume of 4.0 m<sup>3</sup> in the tracer test. For this calculation, the following data were used:  $V_{\text{tracer}} = 0.55 \text{ m}^3$ ;  $n_{\text{e,aquifer}} = 0.17$ ;  $r_{\text{well}} = 0.05 \text{ m}$ ;  $z = 4 \text{ m}$ ;  $x_{\text{gw}} = 0.2 \text{ m}$ ;  $d_{\text{cloud}} = 1 \text{ m}$ . The 4.0 m<sup>3</sup> of calculated aquifer volume includes the well correction volume of 0.03 m<sup>3</sup> and the correction of 0.8 m<sup>3</sup> for groundwater movement. Assuming a mean density of 1.9 g/cm<sup>3</sup> for the aquifer, the 4.0 m<sup>3</sup> of aquifer volume resulted in an approximated mass of 7,600 kg of aquifer sediment. Assuming iron(III) was the only important oxidant, the amount of reduced iron(III) was 1.1 mg iron(III) / g sediment.



## **5.5 Interpretation and Discussion**

### **5.5.1 Sensitivity appraisal**

Three main aspects in the approach for evaluating the tracer test could have had major impacts on the experiment's results. Firstly, oxidants in the groundwater (oxygen: 0.10 mM and nitrate: 1.02 mM, table 5-1) were also present in significant amounts in the injected tracer solution. Assuming that the sulphide tracer consumed oxygen and reduced nitrate to ammonium, the sulphide tracer could have been oxidised by up to 4.1 moles eq due to these constituents in 550 l of groundwater. This amount is negligible in comparison to a total of 155 moles eq oxidised sulphide tracer. Secondly, sulphate and thiosulphate could have dissolved from the aquifer matrix. In this case, 783 g sulphate (0.1 g / kg sediment) and 2099 g thiosulphate (0.28 g / kg sediment) were dissolved from 7,600 kg of aquifer sediment. This supposition was rejected, however, since the sum of all sulphur species injected (97.6 moles sulphur) and extracted (95.7 moles sulphur) did not change significantly. Consequently, the oxidation of the sulphide tracer to sulphate and thiosulphate occurred during the reaction of the sulphide tracer with the aquifer matrix.

Third, an uncertainty with respect to the evaluative approach of push-pull tests evolves from the necessity of precisely determining the reduced aquifer volume. The estimation of the involved aquifer volume could be improved by applying an integral determination method for the aquifer's effective porosity in the vicinity of the well. For example, Hall et al. (1991) suggested determining the aquifer's effective porosity by evaluating the conservative tracer results after a push-pull test. We did not follow this approach because it was not possible to fulfil the necessary preconditions, which are a well-known and homogeneous permeability in the aquifer as well as a noted hydraulic gradient at the well location. Hall and co-workers determined the effective porosity of their test aquifer to be just 6 % and related this noticeably low value to areas with low hydraulic conductivity in the vicinity of the test well. Should the effective porosity of 17 % which we determined in column experiments overestimate the aquifer's actual effective porosity, the calculated amount of the reduced aquifer volume in the sulphide tracer test would increase. Consequently, the calculated sedimentary OXC would be overestimated as well. In general, effective porosities of sandy sediments are between 10 and 30 % (Hölting, 1995). The maximum error

range due to uncertainties in determining the effective porosity should therefore not exceed a factor of 1.5. A further aspect which should be discussed is the aquifer volume, which was additionally reduced due to an advective transport of the tracer cloud. Here, a groundwater flow of 10 cm/d was approximated, and this distance resulted in an additionally reduced aquifer volume of 0.8 m<sup>3</sup> within the 4.0 m<sup>3</sup> of totally reduced aquifer volume. Supposing the groundwater flow was underestimated or overestimated by a factor of 3, an additional aquifer volume of 2.4 m<sup>3</sup> or 0.27 m<sup>3</sup> instead of 0.8 m<sup>3</sup> could have been reduced. While the overestimation of the groundwater flow would have a minor influence on the calculated sedimentary OXC (iron(III) equivalents: 1.2 mg/g sediment instead of 1.1 mg/g sediment), an underestimation would reduce the firstly evaluated sediment OXC of 1.1 mg to 0.8 mg of iron(III) equivalents per gram sediment. Furthermore, it would be questionable whether the entire injected tracer volume could be reextracted if the tracer cloud departed significantly from the well.

Comprising all the uncertainties, the exactness of the sedimentary OXC's determination mainly depends on the accuracy of the calculated reduced aquifer volume. In the worst case scenario, including errors of factor 1.5 for the effective porosity and factor 3 for the groundwater velocity, the sedimentary OXC could be between 0.5 and 1.8 mg iron(III) equivalents per gram sediment. Because the data of the effective porosity and the groundwater flow which were used here were based on experiments (Dethlefsen et al., submitted-a) or groundwater modelling (Gödeke et al., 2004) an incidence of these maximum deviations is improbable.

### **5.5.2 Validation of iron(III) reduction in the aquifer**

The main disadvantage of the presented method is that no proof of an iron(III) reduction actually occurring in the aquifer can be provided: Reduced iron species were not present in the extracted groundwater in significant amounts and no solid phase samples were taken after the sulphide tracer test for the following reasons. Firstly, further drillings after the sulphide tracer test could only provide point based pieces of information. However, this article has shown that the appropriateness of point based pieces of information for evaluating aquifer properties is rather

questionable. Therefore, the analyses of solid phase samples after the tracer test could have supported a qualitative estimation but not a quantitative estimation of iron species mass balance. Secondly, before drilling is conducted in industrial areas in Germany, the weapon detection and extraction office (German: "Kampfmittelräumdienst") has to examine the drilling location for possible explosive materials. Unfortunately, the office could not approve to further drillings in the surrounding of well Saf Zz 28/02, since they could not definitively discount the presence of World War II dud bombs in or above the aquifer. For these reasons, lab experiments were performed to evaluate the extent of iron(III) reduction by the sulphide tracer.

### 5.5.3 Comparison to lab results and reaction mechanisms

The aquifer's sedimentary OXC determined by the push-pull field test (1.1 mg iron(III) equivalents per g sediment) exceeded the sedimentary iron(III) content determined by wet chemical extractions by a factor of 2.5 (table 5-3), although a fairly low reactivity of the sulphide tracer could be expected due to the high pH-level (10-11) of the extracted tracer solution (Peiffer et al., 1992). Also, the sedimentary OXC determined in the field test was approximately 3.5 times higher than in laboratory column experiments with a sulphide tracer, where the experiments were conducted at pH-levels between 8 and 12.5 (Dethlefsen et al., submitted b). On the other hand, the oxidation of sulphide by  $O_2$  had two kinetic maxima, at a pH around 7 and another around 11 (Chen & Morris, 1972). Perhaps, a second maximum at a high pH level also exists for the sulphide oxidation by ferric iron. However, the detected reaction products of the field tracer test described in this work consisted of sulphate and thiosulphate, which remained dissolved in the pumped groundwater, while in the lab column experiments iron monosulphide, elemental sulphur and green rust were presumably produced.

Disproportionation reactions of sulphur species are common in nature (Bak and Cypionka, 1987), and Riedel (1994) described the disproportionation of elemental sulphur happening only in alkaline solutions. Thiosulphate only disproportionates in acid solutions, and forms from polysulphur ( $S_8$ ) and sulphite comproportionation. Dithionite and sulphite can disproportionate in acid and alkaline solutions, while

sulphate is stable against disproportionation reactions. The disproportionation of elemental sulphur to sulphide and sulphate is known to occur in microbially mediated reactions (Canfield and Thamdrup, 1994; Böttcher et al., 2001), but the authors postulate that this disproportionation is impeded at dissolved sulphide concentrations exceeding 1 mM. In the cycle of marine sediments, Jørgensen (1990) described the disproportionation of thiosulphate to sulphide and sulphate. The oxidation states of the two sulphur atoms in the thiosulphate are +6 for the inner (sulphonate) and -2 for the outer (sulphane) atom, which promotes the disproportionation reaction. Further, microbial disproportionation is improbable due to the high pH-level of the tracer solution, which inhibits microbial growth, and the short incubation time in the aquifer of 2 days.

Catalytic and non-catalytic oxidation of sulphide to thiosulphate and sulphate with oxygen as the oxidant used can occur in the matter of hours (Pasiuk-Bronikoska et al., 1992), but oxygen is not likely to have been an available oxidant in this experiment. On the other hand, Gade (2003) found out that phthalic acid had a catalytic effect on the reduction of ferric hydroxides by hydrogen sulphide. In his experiments with phthalic acid, sulphide was rapidly oxidised to thiosulphate and sulphate in the presence of iron(III)hydroxides and in absence of oxygen. Unfortunately, Gade (2003) could not provide a reaction mechanism for this effect.

Our experiment results suggested that a disproportionation of elemental sulphur or polysulphides ( $S_nS^{2-}$ ) may have occurred in the aquifer during the tracer test. In this case, about  $\frac{2}{3}$  of the sulphide tracer was oxidised to elemental sulphur as the first reaction step. In the next step, the elemental sulphur (approx. 78 moles) disproportionated to 9 moles of sulphate (54 moles of electron transfer from elemental sulphur towards sulphate), 21 moles of sulphur as thiosulphate (41 moles of electron transfer) and the corresponding 48 moles of sulphide (95 moles of electron transfer). If a disproportionation of initially formed elemental sulphur was the reason for the thiosulphate and sulphate production, and if this process generally occurs during sulphide push-pull tests, it would have a positive impact on the evaluation of these tracer tests. Thiosulphate and sulphate are relatively stable species which are easy to quantify. The production either of iron sulphides, which

could be fixed in the solid phase in the aquifer and could impede an equated sulphur mass balance, or of elemental sulphur, which can take the form of various polysulphides and is fairly unstable and difficult to quantify (Pasiuk-Bronikoska et al., 1992), could cause further uncertainties in the evaluation of the tracer test.

#### **5.5.4 Conclusions**

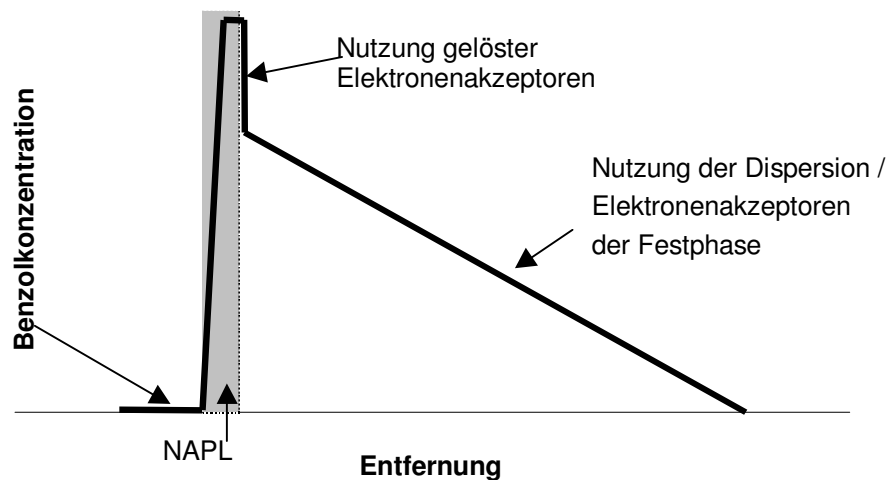
The uncertainty of the field tracer test's result (1.1 mg iron(III) / g sediment) compared to both wet chemical extraction and lab experiment results was about a factor of 2.5 to 3.5, and therefore exceeded the variance of the determination method for the wet chemical extractions (40 %). Nevertheless the tracer test's result is within the variance of all 5 M hydrochloric acid extraction results from the geochemically heterogeneous test site ( $1.6 \pm 4.1$  mg iron(III) / g sediment) (Dahmke et al., 2004). There is a good chance for successfully developing a field test with sulphide as the reactive tracer for determining the aquifer's sedimentary OXC, although not all of the open questions regarding this method have been clarified. Examples of this are the dependency of the sulphide reactivity on the tracer's concentration and pH-level, the reaction processes of the sulphide tracer and the effect of catalysts like phthalic acid. The sedimentary OXC could be determined by sulphide lab experiments regardless of the sediment used as well as by the field tracer test. The use of these reactive tracer field tests offers a quick and inexpensive method of acquiring a space integrated value for the sedimentary OXC, which is furthermore weighted with regard to the aquifer's permeability.

#### **5.6 Acknowledgements**

This work was done as a part of the RETZINA project (02WT0042) funded by the German Ministry of Education and Research (BMBF). We would like to acknowledge our project partners, the Center for Environmental Research (UFZ) in Halle/Leipzig and the Center for Applied Geosciences (ZAG) at the University of Tübingen. We would like to thank our colleague Thorsten Wachter as well as the lab personnel, in particular Dr. Dieter Garbe-Schönberg from the Institute for Geosciences at the University of Kiel. Special thanks to Ralf Trabitze and Werner Kletzander from the UFZ and Andreas Schoßland from GFE-Consult (Halle) for their help during the field work, and to Kristin Nordskog for reviewing the manuscript as a native speaker.

## 6 Synthese und Schlussfolgerungen

Für den RETZINA-Standort in Zeitz führten Dahmke et al. (2004) eine Abschätzung der zur vollständigen Oxidation des kontinuierlich von der Kontaminationsquelle emittierten Benzols benötigten Oxidationskapazität durch (Abbildung 6-1). Wenn die im Grundwasser gelösten Elektronenakzeptoren verbraucht sind, kann eine weitere Schadstoffoxidation im Abstrom der Kontaminationsquelle nur dann erfolgen, wenn weitere gelöste Elektronenakzeptoren über die Fahnenränder in die Schadstofffahne dispergieren oder die Fahne Elektronenakzeptoren der Festphase, hauptsächlich mikrobiell reduzierbare Eisen(III)-Minerale, erschließt.



**Abbildung 6-1: Schematischer Verlauf einer Grundwasser-Benzolkonzentration im quasi-stationären Zustand bei und nach dem passieren einer „non-aqueous-phase-liquid“ (NAPL) Schadstoffquelle (nach Dahmke et al., 2004).**

Die analysierten durchschnittlichen Eisen(III)-Gehalte der fluviatilen Sande und Kiese aller untersuchten Sedimentproben des Aquifers betragen am RETZINA-Standort Zeitz  $1,6 \pm 4,1$  mg Eisen(III) pro Gramm Sedimenttrockenmasse (nach Extraktion mit 5 M HCl und bei Angabe einer Standardabweichung) (Dahmke et al., 2004). Insbesondere wurde eine große Spannweite (< 0,01 bis 23,6 mg Fe(III) pro g Sediment) der Gehalte an heterogen verteilten Eisen(III)-Mineralen im Aquifersediment des Standortes festgestellt, und Wachter et al. (2004) zeigten, dass diese Aquiferheterogenitäten ein intrinsisches Problem bei der Regionalisierung der Punktanalysen von Festphasenproben darstellen. Daraus resultiert ein Bedarf an

integralen Bestimmungsmethoden, die in dieser Arbeit in Form von reaktiven Tracerversuchen realisiert wurden. Besonders an Standorten, bei denen die advektiv zur Schadensquelle transportierten, gelösten Elektronenakzeptoren nicht zum Abbau der Schadstofffracht ausreichen, ist die Kenntnis der Eisen(III)-Gehalte im Aquifer allerdings von entscheidender Bedeutung für die Beurteilung der OXC und damit der Effizienz der NA-Ansatzes.

Roden (2003) zeigte, dass über diese Problematik hinaus eine Diskrepanz zwischen chemischer und mikrobieller Verfügbarkeit von Eisen(III) in Mineralphasen besteht. Bisherige Laborversuche bestimmten den bioverfügbaren Anteil des Festphasenelektronenakzeptors Eisen(III) in künstlich zusammengesetzten Sedimenten mit Bioabbauversuchen (Liu et al., 2001a; Benner et al., 2002; Royer et al., 2002; Amirbahman et al., 2003; Zheng et al., 2002; Hansel et al., 2003). Keine dieser Arbeiten bestimmte die Bioverfügbarkeit des Eisen(III)-Gehaltes natürlicher Sedimente und/oder unter natürlichen Bedingungen. In der vorliegenden Arbeit wurde ein Bioabbauversuch mit natürlichem Aquifermaterial durchgeführt, wobei die Konzentrationen aller Inhaltsstoffe des Kulturmediums im Vergleich zu den Angaben von Widdel und Hansen (1992) auf ein Achtel reduziert wurden. Mit einer Reduktion von 57 % des in 5 M Salzsäure extrahierbaren Eisen(III) wurde ein deutlich höherer bioverfügbarer Anteil bestimmt als in Versuchen mit höher konzentrierten Kulturmedien. Eine Verminderung der Konzentration der Kulturmedien konnte zur Folge haben, dass weniger passivierende Oberflächenpräzipitate auf den Eisen(III)-Mineralen entstanden.

### **6.1 Phosphat als sorptionsreaktiver Tracer**

Der Säulenversuch mit Phosphat als sorptionsreaktivem Tracer bestätigte die Arbeit von Veehmayer (2000) bei Verwendung eines künstlich zusammengesetzten Ferrihydrit-Quarzsand-Gemisches. Als einziges in der Festphase festgelegtes Reaktionsprodukt wurde nach durchgeführtem Tracertest und Bioabbauversuch das Eisen(II)-Phosphat Vivianit identifiziert. Obwohl auch Fredrickson et al. (1998) von einer möglichen Vivianitbildung nach mikrobieller Eisen(III)-Reduktion berichten, ist dieses Reaktionsprodukt nach Bioabbauversuchen untypisch (Liu et al., 2001b; Benner et al., 2002; Hansel et al., 2003). Da durch Phosphatzugabe allein eine Reduktion von Eisen(III)-Oxiden nicht zu erwarten ist (Royer et al., 2002), liegt die

Vermutung nahe, dass während des Phosphatracerversuches sorbiertes oder im Kulturmedium des Bioabbauversuches vorhandenes Phosphat zur Bildung von Vivianit mit Eisen(II) aus der mikrobiellen Eisen(III)-Reduktion zur Verfügung stand.

Ein weiterer Säulenversuch mit natürlichem Aquifermaterial aus der Referenzbohrung Saf Zz 28/02 des RETZINA-Testfeldes ergab einen etwa 3fach höheren bioverfügbaren Eisen(III)-Gehalt als nach Extraktion von Sedimentproben mit 5 M Salzsäure. Eine Übertragung der Anwendbarkeit des sorptionsreaktiven Tracers von künstlichen auf natürliche Sedimente ist daher nicht ohne weiteres möglich. Neuere Untersuchungen zeigten die Bioverfügbarkeit von Eisen(III) in kristallinen Eisen(III)oxiden (Roden und Urrutia, 1999; Liu et al., 2001a) oder Tonmineralen (Kostka et al., 1999; Dong et al., 2003). Die Abhängigkeit des bioreduzierbaren Eisen(III)-Anteils von der spezifischen Oberfläche von Eisen(III)-Oxiden (Roden und Zachara, 1996; Abbildung 1-6) ist nicht auf Tonminerale übertragbar, da bei Tonmineralen das Verhältnis der Mineraloberfläche zum mikrobiell reduzierbaren Eisen(III)-Gehalt von dem der Eisenoxide abweicht. Mit dem Einsatz sorptionsreaktiver Tracer ist es jedoch bislang nicht möglich, zwischen der Sorption auf Eisen(hydr-)oxiden und der Sorption auf Tonmineralen zu unterscheiden. Dies hat zur Folge, dass die Bestimmung des bioverfügbaren Eisen(III)-Gehaltes von natürlichem Sediment, in welchem die Präsenz von Tonmineralen wahrscheinlich ist, bislang nicht erfolgreich war. Derzeit liegen darüber hinaus noch keine umfassenden Kenntnisse über den Umfang der Bioverfügbarkeit und der Reaktionsraten der Eisen(III)-haltigen Tonmineralen vor. Da sich die Nutzung des Elektronenakzeptors Eisen(III) im Aquifer im Zuge von NA-Prozessen jedoch über Jahrzehnte hinzieht, können diese Mineralphasen auch bei langsamer Kinetik und geringer Bioverfügbarkeit des Eisen(III) in Tonmineralen aufgrund ihrer weiten Verbreitung von Bedeutung sein.

## **6.2 Sulfid als redoxreaktiver Tracer**

In künstlichem Ferrihydrit-Quarzsand Sediment und in natürlichen Sedimenten wie auch bei unterschiedlichen pH-Werten (8 bis 12,5) konnte die OXC mit Sulfid als redoxreaktiven Tracer bestimmt werden. REM-Aufnahmen der Sedimente nach durchgeführten Sulfid-Tracerversuchen zeigten Eisensulfid-Präzipitate, aber keine kohärenten Oberflächen-Ummantelungen wie nach den Bioabbau-Experimenten.



Daraus lässt sich schließen, dass die Eisen(III)-Reduktion durch die Reaktion mit Sulfid nicht durch Oberflächenpassivierungen vorzeitig beendet wurde. Es wurde beobachtet, dass im Laborversuch die Reaktionsprodukte des Tracertests als Eisensulfide oder elementarer Schwefel im Sediment fixiert wurden, während diese im Feldversuch als gelöstes Thiosulfat und Sulfat auftraten. Der Mechanismus, der diesen Unterschied hervorrief, konnte bislang nicht geklärt werden, jedoch ist zu vermuten, dass schwefeldisproportionierende Bakterien oder abiotische Katalysatoren im Aquifer die Ursache waren.

Um die Ergebnisse des „push-and-pull“ Feldversuches dennoch überprüfen zu können, wurde Sulfid in einem 2-D Gerinneversuch mit einem Lepidokrokit-Quarzsand-Gemisch eingesetzt (Bathke, in Vorb.). Durch die Verwendung unterschiedlicher Korngrößen des Quarzsandes wurden in diesem Gerinne hydraulische Heterogenitäten geschaffen. Obwohl eine Reduktion des Lepidokrokits durch den Tracer Sulfid herbeigeführt wurde, konnte keine Abhängigkeit des reduzierten Eisen(III)-Anteils von den hydraulischen Eigenschaften der Sedimente festgestellt werden. Es ist zu vermuten, dass die Versuchsdauer von 4 Tagen für diese Fragestellung zu lang war, da genügend Masse des reaktiven Tracers auch in Sedimentbereiche mit niedriger Durchlässigkeit eindringen, und so die hydraulischen Unterschiede innerhalb des Gerinnes egalisieren konnte.

### **6.3 Schlussfolgerungen**

In der vorliegenden Arbeit wurden grundlegende Untersuchungen zu einer integralen Bestimmung der sedimentären OXC dargestellt. Eine erste Anwendung reaktiver Tracer für diese Fragestellung in Labor- und Feldversuchen zeigte, dass auf diese Weise die sedimentäre OXC ohne die intrinsischen Nachteile traditioneller Bestimmungsverfahren, die durch geochemische sowie hydraulische Aquiferheterogenitäten und Nichtberücksichtigung des Verhältnisses von Masse zu Oberfläche der Eisen(III)-Minerale entstehen, bestimmt werden konnte. Die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen an natürlichen Aquifersedimenten sind in Tabelle 6-1 zusammengefasst.

**Tabelle 6-1: Fe(III)-Gehalte bestimmt an Proben der GW-Messstelle Saf Zz 28/02**

	Fe(III) durchschnittlich	Fe(III) minimal/maximal
Extraktion mit 5 M HCl	0,43 mg/g	0,39 – 0,50 mg/g
Bioabbauversuche mit Toluol als Elektronendonator und <i>Geobacter metallireducens</i>	0,3 mg/g	-
Phosphat-Labortracertest	1,3 mg/g	-
Sulfid-Labortracertest	0,31 mg/g	0,29 – 0,33 mg/g
Sulfid-Feldtracertest	1,1 mg/g	-

Die Ergebnisse zeigten, dass der Einsatz sorptionsreaktiver Tracer zur Bestimmung des bioverfügbaren Eisen(III)-Gehaltes eines künstlichen Sedimentgemisches aus Ferrihydrit und Quarzsand geeignet war, jedoch der Eisen(III)-Gehalt in natürlichen Sedimenten überschätzt wurde. Daher ist die Anwendung des sorptionsreaktiven Tracers Phosphat nicht zu empfehlen. Der eingesetzte redoxreaktive Tracer Sulfid zeigte gute Ergebnisse bei der Bestimmung des sedimentären Eisen(III)-Gehaltes in Laborversuchen, und auch eine Verwendung im Feldversuch war möglich. Die Resultate des Feldversuches sind jedoch auf Einfluss von hydraulischen Aquiferheterogenitäten auf ein Tracertestergebnis zu überprüfen, und Ursachen für die Entstehung der unterschiedlichen Reaktionsprodukte in Labor- und Feldversuchen sind noch zu klären.

## 7 Literatur

- Afonso, M.d.S. und Stumm, W., 1992. Reductive Dissolution of Iron(III) (Hydr)oxides by hydrogen Sulfide. *Langmuir*, 8(6): 1671-1675.
- Alvarez, P.J.J., Cronkhite, L.A. und Hunt, C.S., 1998. Use of benzoate to establish reactive buffer zones for enhanced attenuation of BTX migration: Aquifer column experiments. *Environmental Science and Technology*, 32: 509-515.
- American Petroleum Institute, 1994. Transport and fate of dissolved methanol, methyl-tertiary-butyl-ether, and monoaromatic hydrocarbons in a shallow sandy aquifer.
- Amirbahman, A., Schönenberger, R., Furrer, G. und Zobrist, J., 2003. Experimental study and steady-state simulation of biochemical processes in laboratory columns with aquifer material. *Journal of Contaminant Hydrology*, 64: 169-190.
- Anderson, R.T. und Lovley, D.R., 2000. Anaerobic Bioremediation of Benzene under Sulfate-Reducing Conditions in a Petroleum-Contaminated Aquifer. *Environmental Science & Technology*, 34(11): 2261-2266.
- Anderson, R.T., Ronney-Varga, J.N., Gaw, C.V. und Lovley, D.R., 1998. Anaerobic Benzene Oxidation in the Fe(III) Reduction Zone of Petroleum-Contaminated Aquifers. *Environmental Science and Technology*, 32(9): 1222-1229.
- Baedecker, M.J. und Back, W., 1979. Modern marine sediments as a natural analog to the chemically stressed environment of a landfill. *J. Hydrol.*, 43: 393-414.
- Bak, F. und Cypionka, H., 1987. A novel type of energy metabolism involving fermentation of inorganic sulphur compounds. *Nature*, 326(30): 891-892.
- Ball, W.P., Buehler, C.H., Harmon, T.C., Mackay, C.M. und Robert, P.V., 1991. Characterization of a sandy material at the grain scale. *Journal of Contaminant Hydrology*, 5: 253-295.
- Barcelona, M.J. und Holm, T.R., 1991. Oxidation-Reduction Capacities of Aquifer Solids. *Environmental Science and Technology*, 25(9): 1565-1572.
- Barrett, E.P., Joyner, L.G. und Halenda, P.P., 1951. The determination of pore volume and area distribution in porous substances. I: Computation on nitrogen isotherms. *J. Amer. Chem. Soc.*, 73: 373-380.
- Beelen, P.V. und Keulen, F.V., 1990. The Kinetics of the degradation of chloroform and benzene in anaerobic sediment from the River Rhine. *Hydrobiol. Bull.*, 24(1): 13-21.

- Bekins, B.A. et al., 2001. Progression of natural attenuation processes at a crude oil spill site: II. Controls on spatial distribution of microbial population. *Journal of Contaminant Hydrology*, 53: 387-406.
- Benner, S.G., Hansel, C.M., Wielinga, B.W., Barber, T.M. und Fendorf, S., 2002. Reductive Dissolution and Biomineralization of Iron Hydroxide under Dynamic Flow Conditions. *Environmental Science & Technology*, 36(8): 1705-1711.
- Bliss, F., 2002. Anwendbarkeit des reaktiven Tracers Sulfid zur Bestimmung der mineralischen Oxidationskapazität von Fe(III)-(Hydr)oxiden. Diplomarbeit am Institut für Geowissenschaften, Christian-Albrechts-Universität Kiel, Kiel, 58 S.
- Borggaard, O.K., 1983. The influence of iron oxides on phosphate adsorption by soil. *Journal of Soil Science*, 34: 333-341.
- Böttcher, M.E., Thamdrup, B. und Vennemann, T.W., 2001. Oxygen and sulfur isotope fractionation during anaerobic bacterial disproportionation of elemental sulfur. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(10): 1601-1609.
- Brockman, F.J. und Murray, C.J., 1997. Subsurface microbiological Heterogeneity: current knowledge, descriptive approaches and applications. *FEMS Microbiology Reviews*, 20: 231-247.
- Broholm, M.M., Crouzet, C., Arvin, E. und Mouvet, C., 2000. Concurrent nitrate and Fe(III) reduction during anaerobic biodegradation of phenols in a sandstone aquifer. *Journal of Contaminant Hydrology*, 44: 275-300.
- Brunauer, S., Emmett, P.H. und Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Amer. Chem. Soc.*, 60: 309-316.
- Caldwell, M.E. und Suflita, J.M., 2000. Detection of Phenol and Benzoate as Intermediates of Anaerobic Benzene Biodegradation under Different Terminal Electron-Accepting Conditions. *Environmental Science & Technology*, 34(7): 1216-1220.
- Canfield, D.E., Raiswell, R. und Bottrell, S., 1992. The reactivity of sedimentary iron minerals toward sulfide. *Am. J. Sci.*, 292: 659-683.
- Canfield, D.E., Raiswell, R., Westrich, J.T., Reaves, C.M. und Berner, R.A., 1986. The use of chromium reduction in the analysis of reduced inorganic sulfur in sediments and shales. *Chemical Geology*, 54: 149-155.
- Chao, T.T. und Zhou, L., 1983. Extraction Technique for Selective Dissolution of Amorphous Iron Oxides from Soils and Sediments. *Soil Science Society of America Journal*, 47: 225-232.

- Chapelle, F.H., 1993. Ground-Water Microbiology and Geochemistry. John Wiley & Sons Inc., 424 S.
- Chapelle, F.H., Bradley, P.M., Lovley, D.R., O'Neill, K. und Landmeyer, J.E., 2002. Rapid Evolution of Redox Processes in a Petroleum Hydrocarbon-Contaminated Aquifer. *Ground Water*, 40(4): 353-360.
- Chen, K.Y. und Morris, J.C., 1972. Kinetics of Oxidation of Aqueous Sulphides by O<sub>2</sub>. *Environmental Science and Technology*, 6(6): 529-537.
- Chiang, C.Y., Salanitro, J.P., Chai, E.Y., Colthart, J.D. und Klein, C.L., 1989. Aerobic Biodegradation of Benzene, Toluene, and Xylen in a Sandy Aquifer- Data Analysis and Computer Modeling. *Ground Water*, 6: 823-834.
- Childers, S.E. und Lovley, S.C.D.R., 2002. *Geobacter metallireducens* accesses insoluble Fe(III) oxide by chemotaxis. *Nature*, 416: 767-769.
- Christensen, T.H., I.Bjerg, P., Jakobsen, S.A.B.R., Heron, G. und Albrechtsen, H.J., 2000. Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes. *Journal of Contaminant Hydrology* 45: 165-241.
- Coates, J.D. et al., 2001. Anaerobic benzene oxidation coupled to nitrate reduction in pure culture by two strains of *Dechloromas.*, 411: 1039-1043.
- Conrad, A., 2001. Korngrößenspezifische Quantifizierung von Fe(II)/Fe(III)-Bindungsformen in einem BTEX-kontaminierten Porengrundwasserleiter zur Ermittlung des NA-Potentials. Diplomarbeit am Institut für Geowissenschaften, Christian-Albrechts-Universität Kiel, Kiel, 70 S.
- Cornell, R.M. und Schwertmann, U., 1996. The iron oxides. VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 573 S.
- Cornwell, J.C. und Morse, J.W., 1987. The Characterization of Sulfide Minerals In Anoxic Marine Sediments. *Marine Chemistry*, 22: 193-206.
- Cozzarelli, I.M., Bekins, B.A., Baedecker, M.J., Eganhouse, G.R.A.R.P. and Tuccillo, M.E., 2001. Progression of natural attenuation processes at a crude-oil spill site I. Geochemical evolution of the plume. *Journal of contaminant Hydrology*, 53: 369-385.
- Cozzarelli, I.M., Eganhouse, R.P. und Baedecker, M.J., 1990. Transformation of Monoaromatic Hydrocarbons Organic Acid in Anoxic Groundwater Environment. *Environ. Geol. Water Sci.*, 16(2): 135-141.
- Dahmke, A., Dethlefsen, F. und Wachter, T., 2004. Geochemische Untersuchungen des Aquifers. Teil des BMBF-Projektendberichts RETZINA: REferenzTestfeld

- Zeit zur Implementierung des "Natural Attenuation" Ansatzes., Institut für Geowissenschaften, Kiel.
- Davis, J.W., Klier, N.J. und Carpenter, C.L., 1994. Natural biological attenuation of benzene in ground water beneath a manufacturing facility. *Ground Water*, 32: 215-226.
- Dethlefsen, F., Bliss, F., Wachter, T. und Dahmke, A., 2004. Reaktive Tracer zur Bestimmung der sedimentären Aquifer-Oxidationskapazität in Labor- und Feldversuch. *Grundwasser*, 9(1): 12-20.
- Dethlefsen, F., Bliss, F., Wachter, T. und Dahmke, A., submitted-a. Determination of the sedimentary oxidation capacity with the redox reactive tracer sulphide in column experiments. *Ground Water*.
- Dethlefsen, F., Meckenstock, R., Veehmayer, M. und Dahmke, A., submitted-b. Determination of bioavailable Fe(III) content in column experiments with the reactive tracer phosphate. *Environmental Geology*.
- Domenico, P.A. und Schwartz, F.W., 1990. *Physical and Chemical Hydrogeology*. John Wiley & Sons, Inc.
- Dong, H. et al., 2003. Microbial Reduction of Structural Fe(III) in Illite and Goethite. *Environ. Sci. & Technol.*, 37(7): 1268-1276.
- Dong, H. und Peacor, D.R., 1996. Exchange Reactions in the Ca-Mg-Na-Montmorillonite System. *Clays and Clay Minerals*, 44: 257-275.
- EPA, 1999. Monitored Natural Attenuation of Petroleum Hydrocarbons. EOA/600/F-98/021, United States Environmental Protection Agency, Washington.
- Everett, D.H. und Powl, J.C., 1976. Adsorption in silt-like cylindrical micropores in the Henry's Law region. *Transactions of the Faraday Society*, 72: 619-636.
- Ewald, W., 1996. Die Zuträglichkeit von Schichtzwischenräumen bei der Gasadsorption. Dissertation, Christian-Albrechts-Universität Kiel, Kiel.
- Förstner, U. und Grathwohl, P., 2002. *Ingenieurgeochemie*. Springer-Verlag, Berlin, 392 S.
- Fredrickson, J.K. et al., 1998. Biogenic iron mineralisation accompanying the dissimilatory reduction of hydrous ferric oxide by a groundwater bacterium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(19/20): 3239-3257.
- Gade, W., 2003. Kopplung der Oxidation von reduzierenden Schwefelverbindungen mit der Reduktion von Ferro(hydr)oxiden in anoxischen Sedimenten saurer Seen. Dissertation, Universität Bayreuth, Bayreuth, 93 S.

- Gelhar, L.W., Willits, C. und Rehfeldt, K.R., 1992. A critical review of data on field-scale dispersion in aquifers. *Water Resources Research*, 28(7): 1955-1974.
- Génin, J.-M.R. et al., 1998. Thermodynamic Equilibria in Aqueous Suspensions of Synthetic and Natural Fe(II)-Fe(III) Green Rusts: Occurrences of the Mineral in Hydromorphic Solids. *Environmental Science and Technology*, 32(8): 1058-1068.
- Gödeke, S. et al., 2004. Strömungs- und Tracer-Transportmodellierung am Natural Attenuation-Standort Zeitz. *Grundwasser*, 9(1): 3-11.
- Gödeke, S., Weiss, H., Vogt, C., Wachter, T., Trabitze, R. und Schirmer, M., 2003. Benzenabbau im Grundwasser unter verschiedenen Redox-Bedingungen - Fallbeispiel Zeitz (Sachsen-Anhalt). *Grundwasser*, 8(4): 232-237.
- Grathwohl, P. und Dahmke, A., 1998. Direkte Sanierung verschmutzter Grundwässer. *Spektrum der Wissenschaft*, 4: 89-94.
- Grbic-Galic, D. und Vogel, T.M., 1987. Transformation of Toluene and Benzene by Mixed Methanogenic Cultures. *Applied and Environmental Microbiology*, 53: 254-260.
- Gregg, S.J. und Sing, K.S.W., 1982. Adsorption, surface area and porosity. Academic Press, London.
- Gunten, U.v. und Zobrist, J., 1993. Biogeochemical Changes in Groundwater-Infiltration Systems: Column Studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57: 3895-3906.
- Hacherl, E.L., Kosson, D.S. und Cowan, R.M., 2003. A kinetic model for bacterial Fe(III) oxide reduction in batch cultures. *Water Resources Research*, 39(4).
- Hacherl, E.L., Kosson, D.S., Young, L.Y. und Cowan, R.M., 2001. Measurement of Iron(III) Bioavailability and Soils Using Anthraquinone-2,6-disulfonate Oxidation. *Environmental Science and Technology*, 35(24): 4886-4893.
- Hall, S.H., 1993. Single Well Tracer Tests in Aquifer Characterization. *GWMR*, 13(2): 118-124.
- Hall, S.H., Luttrell, S.P. und Cronin, W.E., 1991. A Method for Estimating Effective Porosity and Ground-Water Velocity. *Ground Water*, 29(2): 171-174.
- Hansel, C.M. et al., 2003. Secondary mineralization pathways included by dissimilatory iron reduction of ferrihydrite under advective flow. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(16): 2977-2992.

- Heron, G., Barcelona, M.J., Andersen, M.L. und Christensen, T.H., 1997. Determination of nonvolatile organic carbon in aquifer solids after carbonate removal by sulfurous acid. *Ground Water*, 35(6-11).
- Heron, G., Christensen, T.H. und Tjell, J.C., 1994a. Oxidation Capacity of Aquifer Sediments. *Environmental Science and Technology*, 28: 153-158.
- Heron, G., Crouzet, C., Bourg, A.C.M. und Christensen, T.H., 1994b. Speciation of Fe(II) and Fe(III) in Contaminated Aquifer Sediments Using Chemical Extraction Techniques. *Environmental Science and Technology*, 28: 1698-1705.
- Hodgson, J.F., 1960. Cobalt Reactions with Montmorillonite. *Soil Science Society Proceedings*, 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.
- Isenbeck-Schröter, M., 1995. Transportverhalten von Schwermetallkationen und Oxoanionen - Laborversuche in Säulen und ihre Modellierung, Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen No. 67, Bremen.
- Isenbeck-Schröter, M., Döring, U., Möller, A., Schröter, J. und Mattheß, G., 1993. Experimental approach and simulation of the retention processes limiting orthophosphate transport in groundwater. *Journal of Contaminant Hydrology*, 14: 143-161.
- Isenbeck-Schröter, M., Döring, U., Möller, A., Schröter, J. und Mattheß, G., 1994. Experimental approach and simulation of the retention processes limiting orthophosphate transport in groundwater. *J. Contaminat. Hydrol.*, 14: 143-161.
- Istok, J.D., 2002. Single-Well "Push-Pull" Partitioning Tracer Test for NAPL Detection in the Subsurface. *Environmental Science & Technology*, 36(12): 2708-2716.
- Jørgensen, B.B., 1990. A Thiosulfate Shunt in the Sulfur Cycle of Marine Sediments. *Science*, 249: 152-154.
- Jin, M. et al., 1995. Partitioning tracer test for detection, estimation, and remediation performance assessment of subsurface nonaqueous phase liquids. *Water Resources Research*, 31(5): 1201-1211.
- Käding, A., 1997. Porosität mariner Sediments und Adsorption organischer Substanz. Examensarbeit am Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität Kiel, Kiel, 81 S.



- Kasten, S. und Jørgensen, B.B., 2000. Sulfate Reduction in Marine Sediments. In: H.D. Schulz und M. Zabel (Editors), *Marine Geochemistry*. Springer-Verlag, Berlin, S. 263-281.
- Kennedy, L.G., Everett, J.W. und Ware, K.J., 1998. Iron and Sulfur Mineral Analysis Methods for Natural Attenuation Assessments. *Bioremediation*, 2: 259-276.
- Kim, H., Rao, P.S.C. und Annable, M.D., 1999. Consistency of the interfacial tracer technique: experimental evaluation. *Journal of Contaminant Hydrology*, 40: 79-94.
- Kinzelbach, W., 1986. Groundwater modelling - An Introduction with sample programs in Basic. *Developments in Water Science*, 25. Elsevier, Amsterdam, 333 S.
- Kleineidam, S., Rügner, H. und Grathwohl, P., 1999. Influence of petrographic composition / organic matter distribution of fluvial aquifer sediments on the sorption of hydrophobic contaminants. *Sedimentary Geology*, 129: 311-325.
- Kostka, J.E., Haefele, E., Viehweger, R. und Stucki, J.W., 1999. Respiration and Dissolution of Iron(III)-Containing Clay Minerals by Bacteria. *Environmental Science and Technology*, 33(18): 3127-3133.
- Kruse, H.-H. und Lagaly, G., 1988. Eine automatische Apparatur zu volumetrischen Gasadsorptionsmessungen. *GIT Fachzeitschrift für das Labor*, 32: 1096-1100.
- Landers, D.H., David, M.B. und Mitchell, M.J., 1987. Analysis of organic and inorganic sulfur constituents in sediments, soil and water. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 14: 245-256.
- Larsen, O. und Postma, D., 2001. Kinetics of reductive bulk dissolution of lepidocrocite, ferrihydrite, and goethite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(9): 1367-1379.
- Lippens, B.C. und DeBoer, J.H., 1965. Studies on pore systems in catalysts. *J. Catal.*, 4: 319-323.
- Liu, C., Kota, S., Zachara, J.M., Fredrickson, J.K. und Brinkman, C.K., 2001a. Kinetic Analysis of the Bacterial Reduction of Goethite. *Environmental Science and Technology*, 35(12): 2482-2490.
- Liu, C., Zachara, J.M., Gorby, Y.A., Szecsogy, J.E. und Brown, C.F., 2001b. Microbial Reduction of Fe(III) and Sorption/Precipitation on *Shewanella putrefaciens* strain CN32. *Environmental Science and Technology*, 35(7): 1385-1393.

- Lovley, D.R., 1990. Magnetite formation during microbial dissimilatory iron reduction. In: R.B. Frankel und R.P. Blakemore (Editors), *Iron Biominerals*. Plenum Press, New York.
- Lovley, D.R., 2000. Anaerobic benzene degradation. *Biodegradation*, 11: 107-116.
- Lovley, D.R. et al., 1989. Oxidation of aromatic contaminants coupled to microbial iron reduction. *Nature*, 339: 297-300.
- Lovley, D.R., Coates, J.D., Woodward, J.C. und Phillips, E.J.P., 1995. Benzene Oxidation Coupled to Sulfate Reduction. *Applied and Environmental Microbiology*, 61(3): 953-958.
- Lovley, D.R. und Phillips, E.J.P., 1986. Availability of Ferric Iron for Microbial Reduction in Bottom Sediments of the Freshwater Tidal Potomac River. *Applied and Environmental Microbiology*, 52(4): 751-757.
- Lovley, D.R. und Phillips, E.J.P., 1988. Novel Mode of Microbial Energy Metabolism: Organic Carbon Oxidation Coupled to Dissimilatory Reduction of Iron or Manganese. *Applied and Environmental Microbiology*, 54(6): 1472-1480.
- Lovley, D.R., Woodward, J.C. und Chapelle, F.H., 1994. Stimulated anoxic biodegradation of aromatic hydrocarbons using Fe(III) ligands. *Nature*, 370: 128-131.
- Lovley, D.R., Woodward, J.C. und Chapelle, F.H., 1996. Rapid anaerobic benzene oxidation with a variety of chelated Fe(III) forms. *Applied and Environmental Microbiology*, 62(1): 288-291.
- Lyngkilde, J. und Christensen, T.H., 1992. Redox zones of a landfill leachate pollution plume (Vejen, Denmark). *Journal of Contaminant Hydrology*, 10: 273-289.
- Mackay, D.M. und Cherry, J.A., 1989. Groundwater Contamination: Pump-and-Treat Remediation. *Environmental Science and Technology*, 23(6): 630-636.
- Mayer, K.U., Benner, S.G., Frind, E.O., Thornton, S.F. und Lerner, D.N., 2001. Reactive transport modeling of processes controlling the distribution and natural attenuation of phenolic compounds in a deep sandstone aquifer. *Journal of Contaminant Hydrology*, 53: 341-368.
- McGuire, J.T., Long, D.T., Klug, M.J., Haack, S.K. und Hyndman, D.W., 2002. Evaluating Behavior of Oxygen, Nitrate, and Sulfate during Recharge and Quantifying Reduction Rates in a Contaminated Aquifer. *Environmental Science & Technology*, 36(12): 2693-2700.

- Molson, J.W., Barker, J.F., Friend, E.O. und Schirmer, M., 2002. Modeling the impact of ethanol on the persistence of benzene in gasoline-contaminated groundwater. *Water Resources Research*, 38(1): 401-412.
- Nevin, K.P. und 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*. *Applied and Environmental Microbiology*, 66(5): 2248-2251.
- Nevin, K.P. und Lovley, D.R., 2000b. Potential for Nonenzymatic Reduction of Fe(III) via Electron Shuttling in Subsurface Sediments. *Environmental Science and Technology*, 34(12): 2472-2478.
- Nevin, K.P. und Lovley, D.R., 2002. Mechanisms for Accessing Insoluble Fe(III) Oxide during Dissimilatory Fe(III) Reduction by *Geothrix fermentans*. *Applied and Environmental Microbiology*, 68(5): 2294-2299.
- Newman, D.K. und Kolter, R., 2000. A role for excreted quinones in extracellular electron transfer. *Nature*, 405: 94-97.
- Nielsen, P.H., Christensen, T.H., Albrechtsen, H.-J. und Gillham, R.W., 1996. Performance of the In Situ Microcosm Technique for Measuring the Degradation of Organic Chemicals in Aquifers. *GWMR*, Winter: 130-140.
- Nordstrom, D.K. und Alpers, C.N., 1999. Geochemistry of acid mine waters. In: G.S. Plumlee und M.J. Logsdon (Editors), *The Environmental geochemistry of mineral deposits*, Littelton CO, S. 133-166.
- Ogata, R. und Banks, R.B., 1961. A solution of the differential equation of longitudinal dispersion in porous media. *US Geol. Surv. Professional Paper Nr. 411-A*.
- Pasiuk-Bronikoska, W., Ziajka, J. und Bronikowski, T., 1992. Autooxidation of sulphur compounds. Ellis Horwood Limited & PWN-Polish Scientific Publishers, New York, London, Toronto, Sydney, Tokyo, Singapore, Warschau, 187 S.
- Pedersen, J.K., Bjerg, P.L. und Christensen, T.H., 1991. Correlation of nitrate profiles with groundwater and sediment characteristics in a shallow sandy aquifer. *Journal of Hydrology*, 124: 263-277.
- Peiffer, S., Afonso, M.d.S., Wehrli, B. und Gächter, R., 1992. Kinetics and Mechanism of the Reaction of H<sub>2</sub>S with Lepidocrocite. *Environmental Science and Technology*, 26(12): 2408-2413.

- Phillips, E.J.P. und Lovley, D.R., 1987. Determination of Fe(III) and Fe(II) in Oxalate Extracts of Sediment. *Soil Science Society of America Journal*, 51: 938-941.
- Postma, D., 2003. Overall controls on the rate of iron oxide reduction: Iron oxide reactivity versus microbial rate control, Workshop on Biochemical Processes Involving Iron Minerals in Natural Waters. 16.-21. November 2003, Monte Verità, Schweiz.
- Postma, D. und Jakobsen, R., 1996. Redox zonation: Equilibrium constraints on the Fe(III)/SO<sub>4</sub>-reduction interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(17): 3169-3175.
- Ptak, T. und Teutsch, G., 1994. Forced and natural gradient tracer tests in a highly heterogeneous porous aquifer: instrumentation and measurements. *Journal of Hydrology*, 159: 79-104.
- Pyzik, A.J. und Sommer, S.E., 1981. Sedimentary iron monosulfides: Kinetics and mechanism formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45: 687-698.
- Reusser, D.E., Istok, J.D., Beller, H.R. und Field, J.A., 2002. In Situ Transformation of Deuterated Toluene and Xylene to Benzylsuccinic Acid Analogues in BTEX-Contaminated Aquifers. *Environmental Science & Technology*, 36(19): 4127-4134.
- Ribbons, D.W. und Eaton, R.W., 1992. Geochemical transformations of aromatic hydrocarbons that support the growth of microorganisms. In: R. Mitchell (Editor), *Environmental Microbiology*, New York.
- Rickard, D.T., 1974. Kinetics and Mechanism of the Sulfidation of Goethite. *American Journal of Science*, 274: 941-952.
- Riedel, E., 1994. *Anorganische Chemie*. de Gruyter, Berlin, New York, 921 S.
- Roden, E.E., 2003a. Fe(III) Oxide Reactivity Toward Biological versus Chemical Reduction. *Environ. Sci. & Technol.*, 37(7): 1319-1324.
- Roden, E.E., 2003b. Geochemical and microbiological controls on dissimilatory iron reduction, Workshop on Biochemical Processes Involving Iron Minerals in Natural Waters. 16.-21. November 2003, Monte Verità, Schweiz.
- Roden, E.E. und Urrutia, M.M., 1999. Ferrous Iron Removal Promotes Microbial Reduction of Crystalline Iron(III) Oxides. *Environmental Science and Technology*, 33(11): 1847-1853.

- Roden, E.E. und Zachara, J.M., 1996. Microbial Reduction of Crystalline Iron (III) Oxides: Influence of Oxide Surface Area and Potential for Cell Growth. *Environmental Science and Technology*, 30(5): 1618-1628.
- Royer, R.A. et al., 2002. Enhancement of Hematite Bioreduction by Natural Organic Matter. *Environmental Science & Technology*, 36(13).
- Rügge, K. et al., 1998. Characterization of Predominant Reductents in an Anaerobic Leachate-Contaminated Aquifer by Nitroaromatic Probe Compounds. *Environmental Science and Technology*, 32(1): 23-31.
- Ryden, J.C., Laughlin, J.R.M. und Syers, J.K., 1977. Mechanisms of Phosphate Sorption by Soils and Hydrous Ferric Oxide Gel. *Journal of Soil Science*, 28: 72-92.
- Schad, H. und Teutsch, G., 1994. Effects of the investigation scale on pumping test results in heterogeneous porous aquifers. *Journal of Hydrology*, 159: 61-77.
- Schäfer, D., Schäfer, W. und Kinzelbach, W., 1998. Simulation of reactive processes related to biodegradation in aquifers 2. Model application to a column study on organic carbon degradation. *Journal of Contaminant Hydrology*, 31: 187-209.
- Schäfer, D., Schlenz, B. und Dahmke, A., im Druck. Evaluation of exploration and monitoring methods for verification of natural attenuation using the virtual aquifer approach. *Biodegradation*.
- Scheffer, F. und Schachtschabel, P., 1998. *Lehrbuch der Bodenkunde*. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 494 pp.
- Schiedek, T., Grathwohl, P. und Teutsch, G., 1997. Literaturstudie zum natürlichen Rückhalt / Abbau von Schadstoffen im Grundwasser, Lehrstuhl für Angewandte Geologie der Universität Tübingen im Auftrag der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Tübingen.
- Schleyer, R. und Kerndorff, H., 1992. *Die Grundwasserqualität westdeutscher Trinkwasserressourcen*. VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge.
- 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.
- Schroth, M.H., Kleikemper, J., Bolliger, C. und Zeyer, J., 2001a. Quantification of Microbial Sulphate Reduction in a Petroleum-contaminated Aquifer. *Land Contamination & Reclamation*, 9(3): 293-300.

- Schroth, M.H., Kleikemper, J., Bollinger, C., Bernasconi, S.M. und Zeyer, J., 2001b. In situ assessment of microbial sulfate reduction in a petroleum-contaminated aquifer using push-pull tests and stable sulfur isotope analyses. *Journal of Contaminant Hydrology*, 51: 179-195.
- Schwertmann, U. und Cornell, R.M., 2000. *Iron Oxides in the Laboratory*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 188 S.
- Seelinger, S., Cord-Rudwisch, R. und 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. *Journal of Bacteriology*, 180(1): 3686-3691.
- Stookey, L.L., 1970. Ferrozine - A New Spectrophotometric Reagent for Iron. *Analytical Chemistry*, 42(7): 779-781.
- Teutsch, G., Rügner, H., Grathwohl, P. und Kohler, W., 2001. Entwicklung von Bewertungskriterien natürlicher Schadstoffabbauprozesse in Grundwasserleitern als Grundlage für Sanierungsentscheidungen bei Altstandorten, LfU Baden-Württemberg, Tübingen.
- Thamdrup, B., 2000. Bacterial Manganese and Iron Reduction in Aquatic Sediments. *Advances in Microbial Ecology*, 16: 41-84.
- Thamdrup, B., 2003. Microbial strategies to utilize Fe(III) as electron acceptor, Workshop on Biochemical Processes Involving Iron Minerals in Natural Waters. 16.-21. November 2003, Monte Verità, Schweiz.
- Thornton, S.F., Lerner, D.N. und Banwart, S.A., 2001. Assessing the natural attenuation of organic contaminants in aquifers using plume-scale electron and carbon balances: model development with analysis of uncertainty and parameter sensitivity. *Journal of Contaminant Hydrology*, 53: 199-232.
- Torrent, J., Barron, V. und Schwertmann, U., 1990. Phosphate Adsorption and Desorption by Goethites Differing in Crystal Morphology. *Soil Science Society of America Journal*, 54: 1007-1012.
- Ulrich, A.C. und Edwards, E.A., 2003. Physiological and molecular characterization of anaerobic benzene-degrading mixed cultures. *Environmental Microbiology*, 5(2): 92-102.
- Umweltbundesamt, 2000. Bundesweite Übersicht zur Altlastenerfassung. Umweltbundesamt.  
URL: [http://www.umweltbundesamt.de/altlast/web1/deutsch/1\\_6.htm](http://www.umweltbundesamt.de/altlast/web1/deutsch/1_6.htm)

- Urrutia, M.M., Roden, E.E. und Zachara, J.M., 1999. Influence of Aquous and Solid-Phase Fe(II) Complexants on Microbial Reduction of Crystalline Iron(III) Oxides. *Environ. Sci. Technol.*, 33(22): 4022-2028.
- Valocchi, A.J., 1985. Validity of the Local Equilibrium Assumption for Modeling Sorbing Solute Transport Through Homogeneous Soils. *Water Resources Research*, 21(6): 808-820.
- Veehmayer, M., 2000. Ein neuer Ansatz zur Ermittlung des Eisenoxid-Gehaltes von Aquiferen mit reaktiven Tracern. Dissertation, Christian-Albrechts-Universität, Kiel, 132 S.
- Veehmayer, M.K., Schulz-Gade, W. und Dahmke, A., 2000. Verwendung von Phosphat als Sorptionstracer zur Ermittlung der reaktiven Eisen(hydr)oxidoberfläche von Sanden. *Meyniana*, 52: 69-83.
- Vert, M., Ptak, T., Biver, P. und Vittori, J., 1998. Geostatistical generation of the three-dimensional aquifer realizations using the conditional SIS approach with direction trends imposed on variogram models. In: J. Gómez-Hernández, A. Soares und R. Froidevaux (Editors), *geoENV II - Geostatistics for environmental applications*. Kluwer Academic Publishers, Valencia (Spanien), S. 343-354.
- Wachter, T., Dethlefsen, F., Gödeke, S. und Dahmke, A., 2004. Räumlich-statistische Charakterisierung der Hydrogeochemie einer BTEX-Grundwasserkontamination am Standort "RETZINA"/Zeitz. *Grundwasser*, 9(1): 21-32.
- Wallmann, K., Kristof, H., König, I., Petersen, W. und Knauth, H.D., 1993. New procedure for determining reactive Fe(III) and Fe(II) minerals in Sediments. *Limnology and Oceanography*, 38(8): 1803-1812.
- Weiner, J.M. und Lovely, D.R., 1998. Anaerobic Benzene Degradation in Petroleum-Contaminated Aquifer Sediments after Inoculation with a Benzene-Oxidizing Enrichment. *Applied and Environmental Microbiology*, 64(2): 775-778.
- Widdel, F. und Hansen, T.A., 1992. The dissimilatory sulfate- and sulfur-reducing bacteria. In: A. Balows, H.G. Trüper, M. Dworkin, W. Harder and K.-H. Schleifer (Editors), *The Prokaryotes*. Springer-Verlag, Berlin.
- Widdel, F., Kohring, G.W. und 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.
- Wiedemeier, T.H., Rifai, H.S., Newell, C.J. und Wilson, J.T., 1999. Natural Attenuation of Fuels and Chlorinated Solvents in the Subsurface. John Wiley & Sons, New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto.
- Wiedemeier, T.H. et al., 1995. Patterns of Intrinsic Bioremediation at Two U.S. Air Force Bases. In: R.E. Hinchey (Editor), Intrinsic Bioremediation.
- Willett, I.R., Chartres, C.J. und Nguyen, T.T., 1988. Migration of phosphate into aggregated particles of ferrihydrite. Journal of Soil Science, 39: 275-282.
- Wilson, J., Lebrón, C. und Evans, P., 2003. Measurement of bioavailable iron at two hazardous waste sites, In Situ and On-Site Bioremediation. The 7th International Symposium, Orlando, Florida.
- Wilson, L.P. und Bower, E.J., 1997. Biodegradation of aromatic compound under mixed oxygen/denitrifying conditions. J. Ind. Microbiol. Biotechnol., 18: 116-130.
- Wisotzky, F. und Eckert, P., 1997. Sulfat-dominiertes BTEX-Abbau im Grundwasser eines ehemaligen Gaswerksstandortes. Grundwasser, 1: 11-20.
- Yerushelmi, L., Lascourreges, J.-F., Rhofir, C. und Guiot, S., 2001. Detection of intermediate metabolites of benzene biodegradation under microaerophilic conditions. Biodegradation, 12: 379-391.
- Zheng, Z., Aagaard, P. und Breedveld, G.D., 2002. Intrinsic biodegradation of toluene coupled to the microbial reduction of ferric iron: laboratory column experiments. Environmental Geology, 42: 649-656.



### **Veröffentlichungen im Rahmen der Arbeiten dieser Dissertation**

Im Rahmen dieser Dissertation sind folgende Beiträge veröffentlicht oder zur Veröffentlichung eingereicht:

#### **2004**

Dethlefsen, F. und Dahmke, A. (eingereicht): Determination of the sedimentary oxidation capacity with the redox reactive tracer sulphide in a field experiment. *Ground Water*.

Dethlefsen, F., Bliss, F.; Wachter, T. und Dahmke, A.. (eingereicht): Determination of the sedimentary oxidation capacity with the redox reactive tracer sulphide in column experiments. *Ground Water*.

Dethlefsen, F., Meckenstock, R.; Veehmayer, M. und Dahmke, A. (eingereicht): Determination of bioavailable Fe(III) content in column experiments with the reactive tracer phosphate. *Environmental Geology*.

Wachter, T., Dethlefsen, F., Gödeke, S. und Dahmke, A., (2004): Räumlich-statistische Charakterisierung der Hydrogeochemie einer BTEX-Grundwasserkontamination am Standort "RETZINA"/Zeitz. *Grundwasser*, 9 (1): 21-32.

Dethlefsen, F., Bliss, F., Wachter, T. und Dahmke, A., (2004): Reaktive Tracer zur Bestimmung der sedimentären Oxidationskapazität in Labor- und Feldversuch. *Grundwasser*, 9(1): 12-20.

#### **2003**

Dethlefsen, F. und Dahmke, A. (2003): Determination of bioavailable Fe(III) content in aquifers with reactive tracers. Workshop on Biochemical Processes Involving Iron Minerals in Natural Waters. 16.-21. November 2003, Monte Verità, Schweiz

Dethlefsen, F.; Bliss, F., Wachter, T. und Dahmke, A, (2003): Comparison of methods to evaluate the sedimentary oxidation capacity. Proceedings of: In-Situ and On-Site Bioremediation - 7th International Symposium, Orlando (Florida, USA), 2.-5. Juni 2003.

Dethlefsen, F. Bliss, F., Wachter, T., Meckenstock, R. und Dahmke, A. (2003): Determination of Bioavailable Fe(III) Content by Column and Field Experiments with Reactive Tracers. Proceedings of: ConSoil 2003 - 8th International FZK/TNO Conference on Contaminated Soil, Gent (Belgien), 12.-16. Mai 2003.

Dethlefsen, F. und Dahmke, A. (2003): Intrinsische hydro- und geochemische Faktoren bei natürlichen Abbauprozessen in Grundwasserleitern. Vortrag im interdisziplinären Arbeitskreis "Umweltbiotechnologie - Boden (IAK)". DECHEMA, Frankfurt am Main., 20./21. Februar.

## **2002**

Dethlefsen, F.; Jahn, M.; Meckenstock, R. und Dahmke, A. (2002): Bestimmung der Bioverfügbarkeit von Fe(III)-Mineralen. Poster Präsentation: Workshop der VAAM-Fachgruppe Umweltmikrobiologie: "Anaerober Abbau von Umweltschadstoffen", Stuttgart, 5./6. Dezember. 2002

Dethlefsen, F.; Wachter, T. und Dahmke, A. (2002): Determination of bioavailable Fe(III) content in column and field experiments with reactive tracers. Vortrag, European Symposium of Natural Attenuation, DECHEMA 2002, Heidelberg, 15.-17. Oktober 2002.

Dethlefsen, F.; Bliss, F.; Meckenstock, R. und Dahmke, A. (2002): Determination of bioavailable Fe(III) content in column experiments with reactive tracers. Poster Präsentation: International Symposium of Subsurface Microbiology, Kopenhagen 9.-13. September. 2002.

## **2001**

Dethlefsen, F.; Meckenstock, R.; Veehmayer, M. und Dahmke, A. (2001): Bestimmung des bioverfügbaren Fe(III)-Gehaltes mittels reaktiver Tracer. Poster Präsentation: 3. Symposium Natural Attenuation, DECHEMA 2001, Frankfurt a.M., 4./5. Dezember 2001.

## **Diplomarbeiten:**

Bathke, O. (in Vorb.): 2D-Gerinneversuch zur Bestimmung der Festphasenoxidationskapazität mit Sulfid als reaktivem Tracer. Diplomarbeit am Institut für Geowissenschaften der Universität Kiel.

Bliss, F. (2003): Anwendbarkeit des reaktiven Tracers Sulfid zur Bestimmung der mineralischen Oxidationskapazität von Fe(III)-(Hydr)oxiden. Diplomarbeit am Institut für Geowissenschaften der Universität Kiel, 59 S.

Conrad, A. (2001): Korngrößenspezifische Quantifizierung von Fe(II)/Fe(III)-Bindungsformen in einem BTEX-kontaminierten Porengrundwasserleiter zur Ermittlung des NA-Potentials. Diplomarbeit am Institut für Geowissenschaften der CAU Kiel, 70 S.