

Abiotische fröhdiagenetische Redoxprozesse mit Eisen



Jens Pracht
Dissertation
Universität Heidelberg
2001

Inaugural – Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der Naturwissenschaftlich- Mathematischen Gesamtfakultät

der

Ruprecht- Karls- Universität

Heidelberg

vorgelegt von

Diplom- Geologe Jens Pracht
aus Kaiserslautern

2001

Thema

Abiotische frühdiagenetische Prozesse mit Eisen

Gutachter: Prof. Dr. Margot Isenbeck- Schröter

Prof. Dr. Heinz Friedrich Schöler

Promotionsdatum: 26.04. 2001

„Vom Eise befreit sind Strom und Bäche.....“

W. Goethe
(Naturwissenschaftler und Dichter)

Frau Prof. Dr. M. Isenbeck- Schröter danke ich für die Möglichkeit der Promotion, für zahlreiche Anregungen sowie für die großzügig gewährte wissenschaftliche Freiheit, die diese Arbeit erst möglich machte.

Herrn Prof. Dr H.F. Schöler danke ich für die Anregungen und Diskussionsbereitschaft in dieser Zeit.

Zusammenfassung

Die Untersuchung von Redoxprozessen mit dem Element Eisen als ein wichtiges Element in natürlichen Systemen steht in dieser Arbeit im Vordergrund und schafft einen Rahmen, in dem sowohl die Darstellung von Laborversuchen als auch von limnischen Systemen Platz finden.

Neben der allgemeinen Übersicht über frühdiagenetische Prozesse von Eisen (Kap. 1) sind die Ergebnisse in jeweils eigenständigen Kapiteln zusammengefasst.

Kapitel 2, 3 und 4 beschäftigen sich überwiegend mit Redoxprozessen zwischen Eisen und organischer Substanz. Erstmals wurden dabei Prozesse untersucht, bei denen CO_2 und leichtflüchtige halogenorganische Kohlenwasserstoffe als Oxidationsprodukte entstehen. Das fünfte Kapitel behandelt rein anorganische Stoffkreisläufe in einem limnischen System und beschreibt die Bedeutung von Eisen und Mangan bei der Hydrogeochemie für das hydrogeochemische Verhalten des Urans.

Eine kurze Zusammenfassung der bearbeiteten Teile ist an dieser Stelle gegeben:

- Das Kapitel **„Abiotische Mineralisierung phenolischer Substanzen mit Eisen(III)“** zeigt, daß Redoxreaktionen zwischen Fe(III) und organischem Material zur vollständigen Oxidation bzw. Mineralisation der organischen Substanz in Böden und Sedimenten führen können. Die Katalyse durch Sonnenlicht oder Mikroorganismen ist hierfür nicht notwendig. Anhand verschiedener monomerer Einheiten von Huminstoffen wie Catechol, Guaiacol, Hydrochinon und Resorcin wurden Redoxprozesse mit Eisen(III) untersucht. Mit Ausnahme von Resorcin kann für alle angesetzten Substanzen eine Eisenreduktion festgestellt werden. Bei den Verbindungen Catechol und Guaiacol kann der Einfluß von Eisen(III) den vollständigen Abbau der Moleküle bewirken und zur Bildung von CO_2 führen. Das entscheidende Kriterium, ob eine Oxidation erfolgt oder nicht, ist dabei die Position der Hydroxy-Gruppen. Die ortho-Stellung erlaubt eine Spaltung der Ringstruktur, die para-Stellung lässt nur eine partielle Oxidation zu, die meta-Stellung der Hydroxy-Gruppen schließlich verhindert jegliche Redoxreaktionen mit Eisen(III).

- Im Kapitel „**Halogenorganische Verbindungen**“ wurde die Freisetzung von halogenierten organischen Verbindungen bei abiotischen Redoxprozessen zwischen Eisen und organischer Substanz untersucht. Hierfür wurden kontrollierte Laborversuche mit Catechol und Eisen(III) durchgeführt. In Gegenwart von Chlorid konnte die Entstehung einer Vielzahl volatiler halogenorganischer Komponenten nachgewiesen werden, z.B. Chlormethan, Chlorethan, Dichlormethan, Chlorpropan und Chloroform. Diese Verbindungen konnten auch in Versuchen mit kommerzieller Huminsäure und natürlichen Bodenproben nachgewiesen werden.
- Mit dem Kapitel „**Natürliche Freisetzung iodierter leichtflüchtiger Kohlenwasserstoffe aus Sedimenten des Hochmoores Rotwasser**“ werden die bisherigen Laborergebnisse auf ein natürliches System übertragen. Dabei wurde die Untersuchung auf die Freisetzung der leichtflüchtigen iodierten Kohlenwasserstoffe Iodmethan, Iodethan, Iodpropan, und Iodbutan fokussiert. Hierfür wurde das Rotwasser (Hessischer Odenwald) ausgewählt, da dessen Hydrochemie überwiegend durch organisches Material und Eisen geprägt wird. Bei der Untersuchung der Sedimentphase wurde eine natürliche Freisetzung von Alkyljodiden beobachtet. Die Produktion der Alkyljodide wird dabei maßgeblich durch den Gehalt an organischer Substanz, den Anteil an reaktivem Eisen und die Verfügbarkeit von Iodid gesteuert. Demnach gibt es eine terrigene Quelle für monoiodierte leichtflüchtige Verbindungen, die bisher nicht bekannt war. Über die Größenordnung und damit die Bedeutung dieses Prozesses kann zu Zeit nur spekuliert werden.
- Ein anderer Aspekt in dieser Arbeit wird in Kapitel 5 dargestellt. Im Rahmen des GRK- Schwerpunktes „**Willersinweiher**“ wurden „**Redoxinduzierte Stoffflüsse von Eisen und Mangan und deren Einflüsse auf die Hydrochemie von Uran**“ untersucht. Der Willersinweiher ist ein dimiktischer, saisonal sulfidischer, eutropher Hartwassersee, dessen Chemismus überwiegend durch Sulfatreduktion geprägt ist. Es bilden sich saisonale Redoxzyklen und redoxinduzierte Stoffflüsse aus. Die Grundannahme, daß das hydrochemische Verhalten von Uran in einem limnischen System maßgeblich von Eisen und Mangan gesteuert wird, konnte nicht verifiziert werden. Die Redoxzyklen und

Fällungsprozesse von Fe und Mn haben keinen deutlichen Einfluß auf die Verteilung von Uran im See- und Porenwasser des Willersinnweiher. Desweiteren konnte keine Reduktion durch Sulfid innerhalb der Wassersäule nachgewiesen werden. Gleichwohl wird deutlich, daß eine Uranakkumulation im Sediment erfolgt. Es treten demzufolge andere Prozesse im System auf, die die Konzentration von Uran im Seewasser steuern und für einen U- Massenfluß in das Sediment sorgen. Neben einer möglichen Kopräzipitation mit Karbonat stellt sich die organische Substanz in den zukünftigen Blickpunkt der Untersuchung. Inwiefern jedoch organisches Material und mikrobielle Aktivitäten bei frühdiagenetischen Prozessen einen Einfluß auf die Verteilung von Uran in limnischen Systemen haben, ist bisher unklar.

Gliederung

Einleitung und Zielsetzung.....	1
1.1 Frühdiagenetische Prozesse	3
1.2 Der Eisenkreislauf	8
1.2.1 Eisen- Redoxprozesse	10
2. Abiotische Mineralisierung phenolischer Substanzen mit Eisen(III)	14
2.1 Einleitung.....	14
2.1.1 Die Rolle der organischen Substanz	15
2.1.2 Phenolische Substanzen	16
2.2 Fragestellung und Zielsetzung	17
2.3 Methodik	18
2.3.1 Reagenzien und Lösungen	19
2.3.2 Geräte und Analytik	20
2.4 Ergebnisse und Diskussion	21
2.4.1 CO ₂ - Freisetzung	21
2.4.2 Fe(III)- Reduktion	23
2.4.3 Zeitlicher Verlauf der Redoxprozesse	25
2.4.4 Redoxreaktion mit Ferrihydrit	27
2.4.5 Abbauege und Reaktionsmechanismen	28
2.4.5.1 Catechol	29
2.4.5.2 Guaiacol	30
2.4.5.3 Hydrochinon	32
2.4.5.4 Resorcin	32
3. Halogenorganische Verbindungen	35
3.1 Einleitung und Fragestellung.....	35
3.2 Material und Methoden	39
3.2.1 Chemikalien	39
3.2.2 Analytische Methoden	40
3.3 Ergebnisse und Diskussion	43
3.3.1 Catechol	43
3.3.2 Huminsäure	46

4. Natürliche Freisetzung iodierter leichtflüchtiger Kohlenwasserstoffe aus Sedimenten des Hochmoores Rotwasser	50
4.1 Leichtflüchtige iodierte Kohlenwasserstoffe	50
4.2 Material und Methoden	51
4.2.1 Probenahme	51
4.2.2 Meßmethodik	52
4.2.3 Sedimentanalytik	54
4.3 Ergebnisse und Diskussion	55
4.3.1 Hydrogeochemie des Rotwassers	55
4.3.2 Sediment	60
4.3.2.1 C_{org} , Fe_{ges} , $Fe_{reaktiv}$	60
4.3.2.2 Halogenide in der Sedimentphase	62
4.3.2.3 AOX- Gehalt	63
4.3.3 Freisetzung von Alkyljodiden aus der Sedimentphase	66
4.3.4 Eisenreduktion	68
5. Redoxinduzierte Stoffkreisläufe- Die Bedeutung des Eisen- und Mangankreislaufes bei der Hydrogeochemie des Urans im limnischen System Willersinnweiher.....	70
5.1 Allgemeine Einführung und Zielsetzung	70
5.2 Hydrochemischer Kreislauf von Uran	72
5.3 Limnologie des Willersinnweihers	74
5.4 Probenahme und Analytik	76
5.5 Ergebnisse und Diskussion	77
5.5.1. Beschreibung der hydrogeochemischen Parameter	77
5.5.2 Sedimentzusammensetzung	82
5.5.3. Eisen, Mangan- und Uran im Seewasser	83
5.5.3.1 Eisen	84
5.5.3.2 Mangan	86
5.5.3.3 Uran	89
5.5.4 Uran- Akkumulationsprozesse im Seewasser	92
5.5.5 Porenwasser	94
6. Literatur.....	98

1. Einleitung und Zielsetzung

Diese Dissertation wurde während der letzten drei Jahre im Rahmen eines Stipendiums innerhalb des Graduiertenkolleg 273 „Einfluß fluider Phasen auf Locker- und Festgesteine“ angefertigt. Aufgrund der thematischen Vernetzung innerhalb des Teilbereichs A „Oberflächennahe Prozesse“ erfolgte eine enge Kooperation mit anderen Stipendiaten des GRK, im besonderen mit Herrn Frank Keppler (Organische Umweltgeochemie) und Herrn Stephan Laukenmann (Umweltphysik). Durch die interessante und produktive Zusammenarbeit entwickelten sich unterschiedliche Fragestellungen, die die Bedeutung von Eisen bei abiotischen frühdiagenetischen Prozessen betreffen.

Eine zentrale Bedeutung nimmt Eisen in der Hydrogeochemie ein. In aquatischen Systemen spielt es eine bedeutende Rolle innerhalb der (bio-)geochemischen Kreisläufe, die eine große Zahl von chemischen Reaktionen aller Art darstellen, welche sich durch Wechselwirkungen und Rückkoppelungen z.T. sehr stark beeinflussen. Dabei ist die Fe(III)- Fe(II) Redoxreaktion ein Teil der respiratorischen Redoxprozesse, die einen Teil der frühdiagenetischen Prozesse einnimmt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Aspekte der Frühdiagenese untersucht, die den geochemischen Redoxzyklus von Eisen in unterschiedlicher Weise betrachten. Die jeweiligen Zielsetzungen und ausführlichen Fragestellungen sind dabei in jedem Kapitel gesondert dargestellt. Eine Übersicht, die die Fragestellungen dieser Arbeit zusammenfassend darstellt, ist in Abb. 1 gegeben.

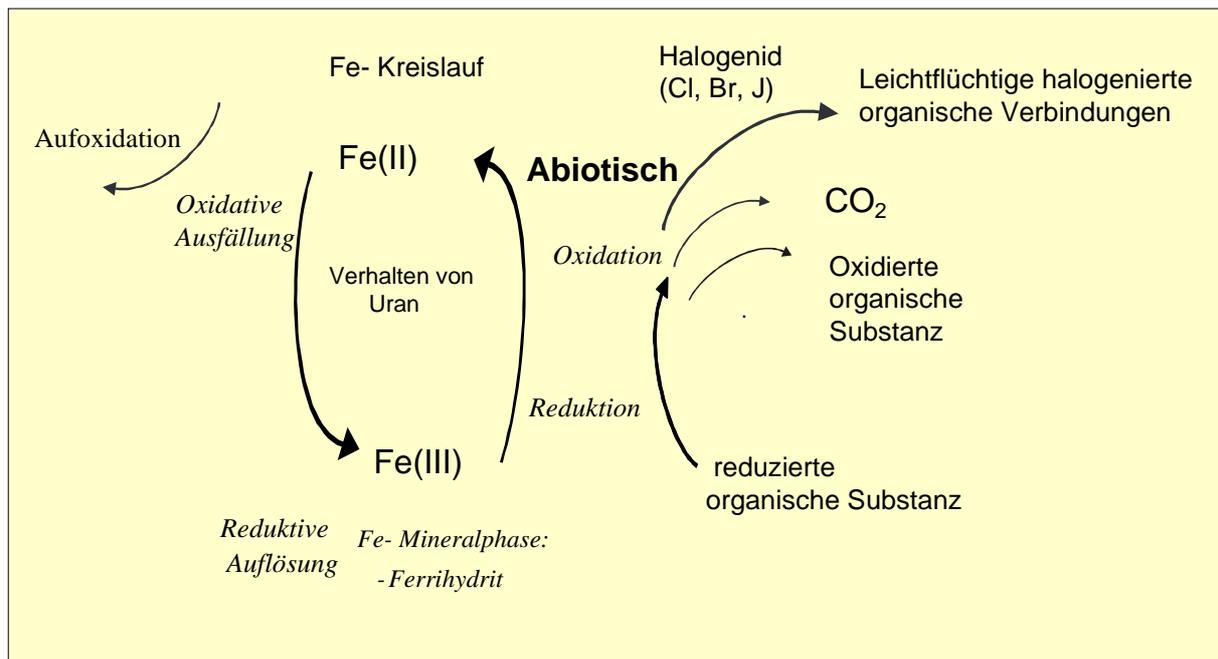


Abb. 1: Zusammenfassende Darstellung der Fragestellung in dieser Arbeit. Beim abiotischen Redoxprozess zwischen organischem Material und Eisen(III) wird reaktive organische Substanz aufoxydiert. Dabei kann sie entweder nur bis zu einem gewissen Grad aufoxydiert oder aber vollständig mineralisiert werden. Bei diesen Redoxprozessen können in Gegenwart von Halogenid auch leichtflüchtige halogenierte organische Verbindungen freigesetzt werden.

Der durch Redoxreaktionen in aquatischen Systemen hervorgerufene Fe- Kreislauf beeinflusst nicht nur die Hydrochemie, sondern hat auch großen Einfluß auf das Verhalten von Spurenelementen wie z. B. Uran.

Eisen ist das vierthäufigste Element der Erdkruste (nach O, Si und Al) (LEPP, 1975) und praktisch in allen natürlichen Systemen gegenwärtig. Betrachtet man die Erde in ihrer Gesamtheit (Kruste+ Mantel+ Kern), so ist dieses Element wahrscheinlich das am häufigsten vorkommende.

Eisen hat im Periodensystem die Position 26 und verfügt über ein Molekulargewicht von 55,847. Der Schmelzpunkt von elementarem Fe liegt bei 1535°C, der Siedepunkt bei 2800°C.

Es kommt hauptsächlich in 3 Oxidationsstufen, als elementares Eisen (Fe^0), in der sogenannten reduzierten 2- wertigen Form (Fe^{2+}) und in der oxidierten 3- wertigen Form (Fe^{3+}) vor. Es gibt eine größere Anzahl Eisenminerale, die sich in der Struktur des Gitters, in der Oxidationszahl des Eisens und in der Art des Anions unterscheiden.

Als Komponente in den Mineralen der Silikate kommt Eisen zumeist in der reduzierten Form zusammen mit Magnesium in vor, z.B. in Olivinen, Pyroxenen,

Amphibolen und Biotiten. In Sedimentgesteinen ist es zumeist als oxidiertes Eisen in den Mineralphasen Ferrihydrit, Lepidokrokit, Goethit, Hämatit und Magnetit zu finden. Zum Teil kann es als Fe^{2+} auch in Form von Sulfiden (Pyrit, Markasit) und Karbonat (Siderit) vorkommen.

Gelöst kann es in der Form verschiedenster Komplexe in zwei Oxidationsstufen vorliegen. Davon wiederum hängen die Effekte wie Transport, Adsorption an Oberflächen, Ausfällung und Auflösung, Bildung von Komplexen und Redox-Verhalten ab.

Im folgenden wird der Begriff der Frühdiagenese definiert und eine Übersicht über die Rolle des Eisenkreislaufes in aquatischen Systemen gegeben.

1.1 Frühdiagenetische Prozesse

Als Frühdiagenese werden alle Prozesse bezeichnet, die schon in der Wassersäule beginnen können und zwischen Ablagerung und Verfestigung von Sedimenten ablaufen. Diese können sowohl chemischer, physikalischer als auch biologischer Natur sein. Eine besondere Rolle nehmen dabei Redoxreaktionen ein. Diese wesentlichen hydrogeochemischen Prozesse kommen in allen aquatischen Bereichen vor und sind bei der Frühdiagenese sowohl in marinen und limnischen Systemen als auch in Grund- und Porenwässern ubiquitär.

Die Vorstellungen über Prozesse der Frühdiagenese entwickelten sich von der ursprünglichen Trennung in oxische und anoxische Prozesse (Abb. 2) über die Zonierung eines Systems ineinander greifender Redoxreaktionen hin zu heutigen komplexen Modellen (z.B. FROELICH et al., 1979, BERNER, 1980, BERNER, 1981, BENDER & HEGGIE, 1984, BURDIGE, 1993, POSTMA, 1993, LOVLEY et al., 1996). In diesen werden nicht nur die einzelnen chemischen Reaktionen betrachtet, auch Transportprozesse und der Einfluß biologischer Aktivität werden berücksichtigt.

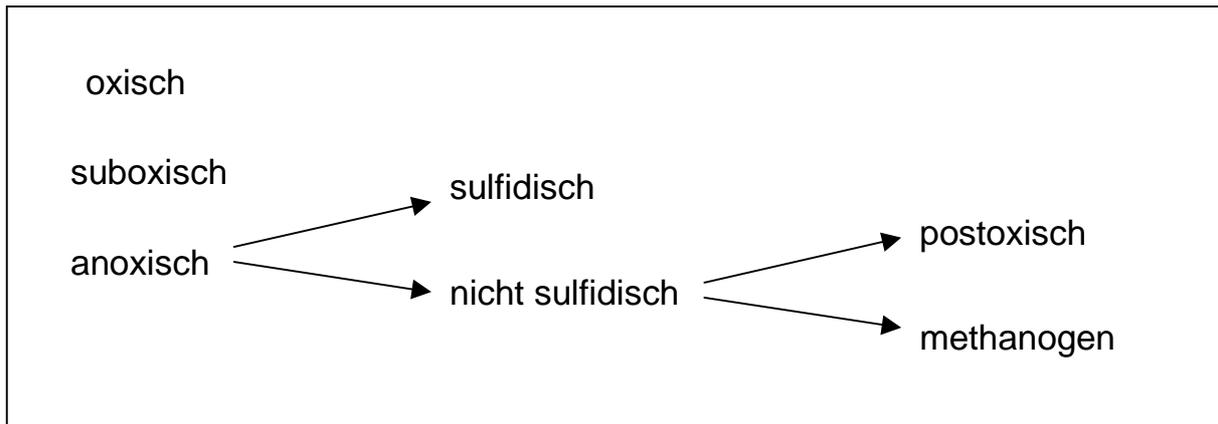


Abb.2: Klassifikation des geochemischen Milieus nach ihrem O_2 und dem H_2S/HS^- Gehalt (nach Berner, 1981).

Die Klassifikation des chemischen Milieus beruhte zunächst auf der An- oder Abwesenheit von gelöstem Sauerstoff und H_2S/HS^- . Beide Spezies sind aus thermodynamischen und kinetischen Gründen zusammen nicht stabil. Entsprechend wurde eine Einteilung in einen oxischen (O_2 -Gehalt $> 1 \mu M$), suboxischen, und anoxischen, sowie in einen sulfidischen (Sulfid- Gehalt $> 1 \mu M$) und nicht sulfidischen Bereich unternommen (Abb. 2).

Die Gliederung nach diesem Schema steht in Abhängigkeit des C_{org} -Angebotes, der Reaktivität des Substrates sowie des O_2 - Verbrauchs und dessen Nachlieferung. Ist die O_2 - Zehrung langsamer als die Nachlieferung, so dehnt sich die oxische Zone stark aus. Ein postoxisches Milieu ist in Bereichen mit hohem Fe- Gehalt und einer relativen geringen mikrobiellen Aktivität besonders ausgeprägt (CANFIELD, 1988). Ist das Angebot an organischer Substanz besonders hoch, so bilden sich schnell sulfidische und methanogene Zonen aus. In Sedimenten mit hohem TOC- Gehalten können diese Redoxmilieus eng zoniert bzw. sogar gleichzeitig in einem Horizont auftreten (z.B. JØRGENSEN, 1977, BECK, 1998).

Durch die enge Kopplung der aquatischen Geochemie an biologische, chemische und physikalische Prozesse mit ihren wechselwirkenden Reaktionen, Kreisläufen und Transportmechanismen wurden komplexere Modelle entwickelt, die die Zonierung anhand der dominierenden Redoxreaktionen beschreiben (z.B. BURDIGE, 1993).

Induziert werden diese Prozesse durch aeroben und/ oder anaeroben Abbau organischer Trägerphasen, z.B. Biodetritus planktischer Algen und/ oder anderes verfügbares reaktives C_{org} und dem gleichzeitigen Verbrauch der terminalen

Elektronenakzeptoren (=TEAP) Sauerstoff, Nitrat, Mangan(IV), Eisen(III), Sulfat, Hydrogencarbonat (BERNER, 1980, SANTSCHI et al., 1990).

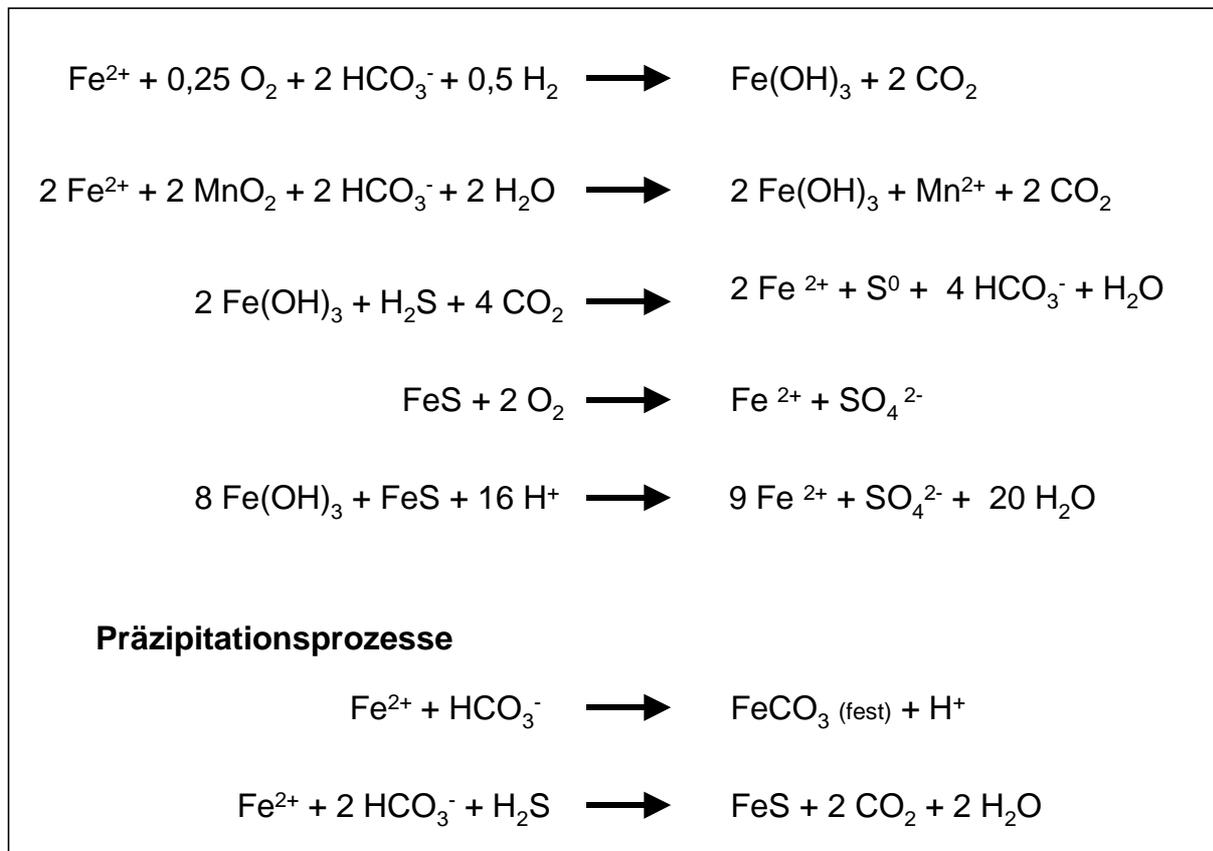
Dabei hat sich das Konzept der relativen Energieausbeute als treibende Kraft der Redoxprozesse in natürlichen Umgebungen als brauchbar erwiesen (BERNER, 1981, FROELICH, 1979). Aus thermodynamischen Gesichtspunkten entwickelte sich die Vorstellung, daß respiratorische Prozesse in Abhängigkeit ihrer freien Reaktionsenergie miteinander konkurrieren und diese sich deshalb gegeneinander abgrenzen. Es bilden sich Redoxzonen aus. Diese können als ein Bereich definiert werden, in welchem eine der Reaktionen dominiert. Dabei ergibt sich die Reihenfolge der einzelnen Redoxreaktionen von dem jeweiligen Energiegewinn, der von der Sauerstoffatmung bis zur Methanogenese abnimmt. Tabelle 1 beinhaltet die Reaktionen und die Änderung der Gibb'schen freien Energie (kJ mol^{-1}). Die angeführten Reaktionen beschreiben jedoch nicht die hinter den Reaktionen stehenden Mechanismen, sondern stellen nur die vereinfachten Stöchiometrien komplexer Reaktionsketten dar.

Tabelle 1: Biogeochemische Abbauprozesse (FROELICH et al., 1979, POSTMA & JAKOBSEN, 1996) und die daraus gewonnene Gibb'sche freie Energie. Die organische Substanz wird in den stark vereinfachten Reaktionsgleichungen durch die Summenformel von REDVIELD (1958) für organische Substanz von $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4)$ ausgedrückt.

		ΔG (kJ mol^{-1})
Aerober Abbau- oxisches Milieu		
$(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4) + 138 \text{ O}_2$	\longrightarrow	$106 \text{ CO}_2 + 16 \text{ HNO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 122 \text{ H}_2\text{O}$
		- 3190
Denitrifikation		
$(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4) + 94,4 \text{ NO}_3^-$	\longrightarrow	$106 \text{ CO}_2 + 55,2 \text{ N}_2 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 177,2 \text{ H}_2\text{O}$
		- 3030
Manganreduktion		
$(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4) + 236 \text{ MnO}_2$ $+ 472 \text{ H}^+$	\longrightarrow	$106 \text{ CO}_2 + 236 \text{ Mn}^{2+} + 8 \text{ N}_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$ $+ 366 \text{ H}_2\text{O}$
		- 2920
Eisenreduktion		
$(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4) + 424 \text{ FeOOH}$ $+ 848 \text{ H}^+$	\longrightarrow	$106 \text{ CO}_2 + 424 \text{ Fe}^{2+} + 16 \text{ NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$ $+ 742 \text{ H}_2\text{O}$
		- 1330
Sulfatreduktion		
$(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4) + 54 \text{ SO}_4^{2-}$	\longrightarrow	$106 \text{ CO}_2 + 54 \text{ S}^{2-} + 16 \text{ NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$ $+ 106 \text{ H}_2\text{O}$
		- 380
Fermentation (Methanogenese)		
$(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4)$	\longrightarrow	$53 \text{ CO}_2 + 53 \text{ CH}_4 + 16 \text{ NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$
		- 350

Die Vorstellung einer klaren räumlichen Trennung der einzelnen Prozesse konnte nicht aufrechterhalten werden. So sind durchaus Übergänge zwischen den einzelnen Zonen vorhanden, bzw. es können auch parallel Redoxprozesse ablaufen, wie z.B. die Sulfat- und die Eisenreduktion (POSTMA & JAKOBSEN, 1996, PEINE, 1998). Innerhalb dieser Prozessabfolgen kann es auch untereinander zu relevanten Sekundärreaktionen kommen wie dies in Tabelle 2 dargestellt ist.

Tabelle 2: Für den Fe- Kreislauf relevante Sekundärreaktionen (nach VAN CAPELLEN & WANG, 1996).



Dabei sind sowohl anorganische Redoxreaktionen wie z.B. die Oxidation von Fe(II) durch O₂ oder Mn(IV), als auch Präzipitationsprozesse (z.B. Ausfallen von Eisensulfid oder -karbonat) neben mikrobiell katalysierten Prozessen möglich.

Arbeiten aus dem Bereich der Mikrobiologie verändern und modifizieren das Verständnis über die komplexen Prozesse der Frühdiagenese als ein System zwischen Ökologie der Mikroorganismen und der einzelnen anorganischen Redoxprozesse. Nach POSTMA & JAKOBSEN (1996) ist die Voraussetzung für den Ablauf der Redoxreaktionen die Fermentation. Bei diesem Prozess werden große organische polymerisierte Verbindungen in kleine Moleküle wie H₂, Acetat und Formiat zersetzt (z.B. LOVLEY et al., 1995, JAKOBSEN et al., 1998). Erst diese Komponenten können mineralisiert werden. Tab. 3 zeigt die möglichen Reaktionen mit H₂ als Elektronendonator.

Tabelle 3: TEAP Reaktionen mit dem Fermentationsprodukt H₂ als Elektronendonator (aus POSTMA & JAKOBSEN, 1996).

	ΔG (kJ mol⁻¹ H₂)
$\text{H}_2 + 0,5 \text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$	-237
$5 \text{H}_2 + 2 \text{NO}_3 + 2 \text{H}^+ \longrightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-224
$\text{H}_2 + 2 \text{Fe}(\text{OH})_3 + 4 \text{H}^+ \longrightarrow 2 \text{Fe}^{2+} + 6 \text{H}_2\text{O}$	-50
$4 \text{H}_2 + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{HS}^- + 4 \text{H}_2\text{O}$	-38
$4 \text{H}_2 + \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \longrightarrow \text{CH}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$	-34

Bei anorganischen Prozessen der terminalen Elektronenakzeptoren werden die reduzierten organischen Komponenten in großen Mengen verbraucht. In natürlichen Systemen können diese Fermentationsprodukte jedoch nur in sehr geringen Konzentrationen nachgewiesen werden (z.B. LOVLEY et al., 1988, JAKOBSEN et al., 1998). Daraus kann man schließen, daß der fermentative Schritt die terminalen Elektronenakzeptorprozesse limitiert. Ist demgegenüber die Fermentation schneller als der TEAP, so können theoretisch alle Prozesse gleichzeitig ablaufen (BOESEN et al., 1988).

1.2 Der Eisenkreislauf

Die Transformation von Eisen im Zuge der Frühdiagenese stellt einen Schlüsselprozess dar (VAN CAPPELLEN & WANG, 1996). Die entscheidende Rolle spielt dabei die unterschiedliche Löslichkeit der Eisenspezies. Eisen hat eine sehr gut lösliche reduzierte Form, jedoch können sich unter bestimmten Bedingungen auch Fe(II) Minerale wie Siderit (FeCO_3), amorphe Eisensulfide (FeS) aber auch Eisenphosphate wie Vivianit ($\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$) bilden (DAVISON, 1993). Die oxidierte dreiwertige Spezies ist dagegen nur sehr schlecht löslich und liegt daher zumeist mineralisch gebunden in Form von Oxy- Hydroxiden vor. Daher kann Eisen durch Redoxreaktionen von einem partikulären Zustand in eine transportierbare mobile Form überführt werden. Dabei muß jedoch beachtet werden, daß mit zunehmender Kristallinität der Eisenoxy-/Hydroxide die Verfügbarkeit für respiratorische Redoxprozesse abnimmt. So ist z.B. der schlecht kristalline Ferrihydrit sehr gut verfügbar, der kristalline Goethit dagegen nur sehr schlecht. Eine Übersicht, welche Eisenminerale bei frühdiagenetischen Prozessen zur Verfügung stehen ist in LEVENTHAL & TAYLOR (1990) bzw. eine vergleichende Zusammenfassung in WALLMANN et al. (1993) gegeben.

Eine zusammenfassende Darstellung der Stabilitätsbeziehungen zwischen den Ionen und Verbindungen von Eisen mit seinen zwei Oxidationsstufen ist anhand von Eh-pH- Stabilitätsdiagrammen möglich (Abb. 3).

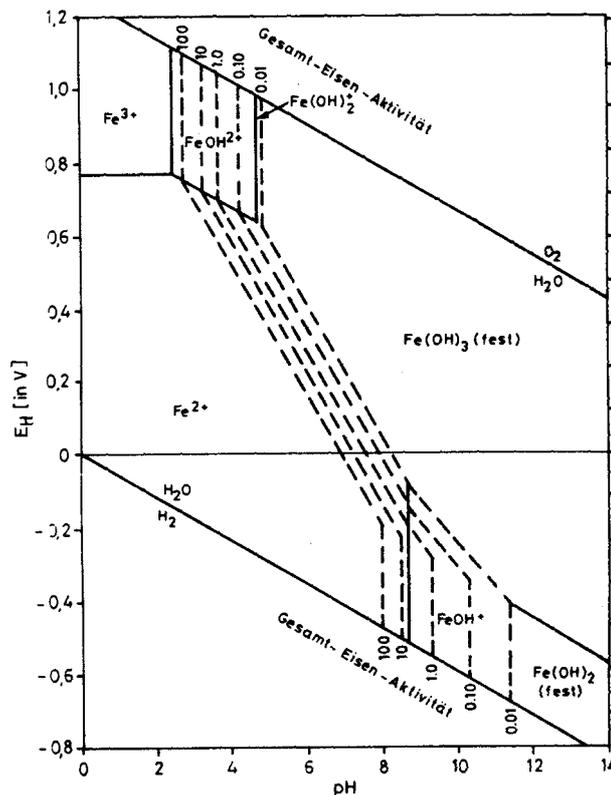


Abb. 3: Stabilitätsfelder für Eisen (II) und Eisen (III)- Spezies für Aktivitäten 0,01- 100 mg gelöstes Fe/kg (aus MATTHEß, 1994).

Eisen steht in wechselseitiger Abhängigkeit mit den Kreisläufen aller geochemisch und auch biochemisch relevanten Elemente bzw. deren Verbindungen (STUMM & SULZBERGER, 1992). So wird Fe(III) im Sediment überwiegend von Bakterien zur Oxidation von organischem Material gebraucht (BURDIGE, 1993). Jedoch wird nur ein geringer Teil an Fe(II) im Sediment eingelagert oder an die Wassersäule abgegeben. Reaktionen im Porenwasser können z.B. mit gelöstem Sauerstoff zur sofortigen Reoxidation der zweiwertigen Eisen- Spezies führen. Es kommt zur Ausfällung von amorphen, bis schlecht kristallinen Eisen(III) Oxy-/ Hydroxiden, die dem Sediment erhalten bleiben und wieder zur Reduktion verwendet werden können. Auf diese Weise wird ein Redoxkreislauf aufrecht erhalten, den das Eisen durchläuft.

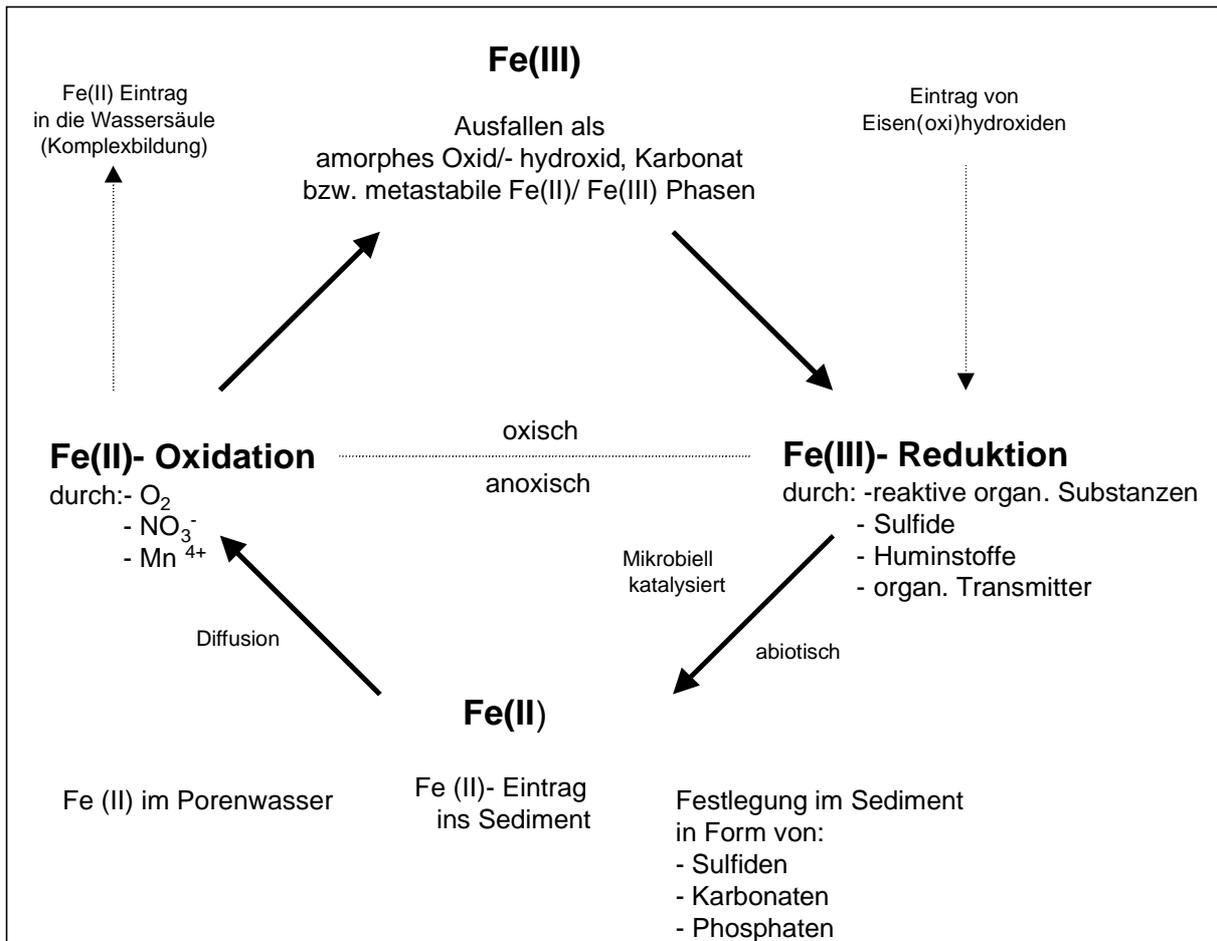


Abb.4: Schematischer Eisenkreislauf: Je nach Lage der Grenze zwischen oxischer und anoxischer Zone kann der Kreislauf in der Wassersäule liegen oder im Sediment stattfinden (nach VAN CAPPELLEN & WANG, 1996, LOVLEY, 1996, LOVLEY & PHILLIPS, 1987, BERNER & WESTRICH, 1985, STUMM & SULZBERGER, 1992, REID et al., 1993).

1.2.1 Eisen- Redoxprozesse

Oxidation

Die abiotische Oxidation der reduzierten Form des Eisens kann durch O₂, Mn(IV) sowie durch NO₃⁻ erfolgen (DAVISON, 1993). Jedoch gibt es auch vage Hinweise in der Literatur, daß eine Aufoxidation durch eine CO₂- Reduktion erfolgen könnte (z.B. OHTA et al., 2000).

Die durch gelösten Sauerstoff hervorgerufene Oxidation ist auf die oxische Zone begrenzt und wird daher durch den O_2 -Gehalt bzw. dessen Nachlieferung limitiert.

Das im Sediment vorkommende Eisen ist überwiegend partikelgebunden und nur in geringem Maße im Porenwasser gelöst. Deshalb ist es nötig, bei der Aufoxidation bzw. bei der Bestimmung der Reaktionskinetik zwischen diesen Bindungsformen zu unterscheiden. So zeigen beispielsweise VAN CAPPELLEN & WANG (1996) in dänischen Küstensedimenten, daß die Oxidation des im Porenwasser befindlichen Fe^{2+} durch O_2 nur 3% ausmacht, 16% werden durch Mn(IV) oxidiert, für den überwiegenden Teil von 81% kann keine exakte Zuordnung erfolgen.

Da Mn(IV) nur sehr schlecht löslich ist und daher in der oxidierten Form überwiegend in mineralischer Form vorliegt, spielen Mn-Oxide eine wichtige Rolle im Eisen-Redoxkreislauf (ALLER, 1994). So wird z.B. der Hauptanteil der Mn(IV)-Reduktion im Sediment durch im Porenwasser gelöstes Fe^{2+} übernommen (VAN CAPPELLEN & WANG, 1996).

Die Rolle der mikrobiellen Aktivität bei der Redoxreaktion zwischen Eisen und Mangan wird bei MYERS & NEALSON (1990) hervorgehoben, wobei aber auch hier die Rolle von H_2S berücksichtigt werden muß.

Neben Sauerstoff und Mangan-Hydroxiden können auch Stickstoffverbindungen an der Oxidation von Eisen(II) beteiligt sein. Dabei ist die Reduktion von NO_2^- , NO_3^- und N_2O durch Fe^{2+} von mehreren Parametern wie pH-Wert, Temperatur, aber auch von der Stabilität der Fe(II)-Verbindungen abhängig (MORAGHAN & BURESH, 1977, SUMMERS & CHANG, 1993).

Reduktion

Es gibt zahlreiche Stoffe, die in der Lage sind, die Rolle des Elektronendonators zu übernehmen und damit Eisen (III) zu reduzieren. Wie in Abb. 3 zu sehen ist, kommen in natürlichen aquatischen Systemen dafür vor allem reaktive organische Substanzen (z.B. die Fermentationsprodukte Acetat, H_2 , Formiat, u.a.), Huminstoffe bzw. organische Transmitter und vor allem das Sulfid in Betracht.

Nach CANFIELD (1988) müssen diese Hydrogensulfide gar als die wichtigsten Elektronendonatoren für die Eisenreduktion in aquatischen Systemen angesehen werden.

Die bei der Eisenreduktion ablaufenden Mechanismen können sehr unterschiedlich und vielfältig sein. Ein zusammenfassender Überblick ist in der Arbeit von SUTER (1989) gegeben, in der die Faktoren, welche die reduktive Auflösung von Eisenhydroxiden steuern und beeinflussen, eingehend beschrieben werden.

Die mikrobielle Eisen(III) Reduktion wird zum einen durch die Verfügbarkeit der Fermentationsprodukte, zum anderen durch Bindungsform und Reaktivität der Eisenoxide gesteuert (CANFIELD, 1988). Die Eisenreduktion ist zwar hauptsächlich auf den anaeroben Bereich beschränkt, jedoch kann auch bei Anwesenheit von O₂ eine Fe(III) Reduktion erfolgen. Da es in diesem Fall zu einer sofortigen Reoxidation kommt, sind in diesem Bereich jedoch nur äußerst geringe Konzentrationen meßbar (MYERS & NEALSON, 1990).

Als weitere Fe(III)- Reduktionsmittel in natürlichen Systemen sind Huminstoffe bzw. deren funktionelle Gruppen anzusehen. Es handelt sich bei diesen organischen Substanzen um große, polymere Moleküle. Auf diese Verbindungen wird ausführlicher in Kap. 2 eingegangen.

Besonders spezialisierte Organismen sind in der Lage, Huminstoffe als Elektronenakzeptoren bzw. als sog. „Elektronenvermittler“ zu nutzen. In dem von LOVLEY et al. (1996) beschriebenen Modell sind Huminsäuren in der Lage, Elektronen aufzunehmen, um sie dann an diese Mikroorganismen weiterzugeben. Somit können Huminsäuren zum einen als Elektronendonatoren, im zweiten Schritt als Elektronenakzeptoren fungieren und beschleunigen so die biogene Fe(III)-Reduktion. Bei dieser Art der Elektronenvermittlung ist die abiogene Elektronenaufnahme der Huminstoffe mit der biogenen Fe(III)- Reduktion durch metallreduzierende Bakterien verknüpft (Abb. 5).

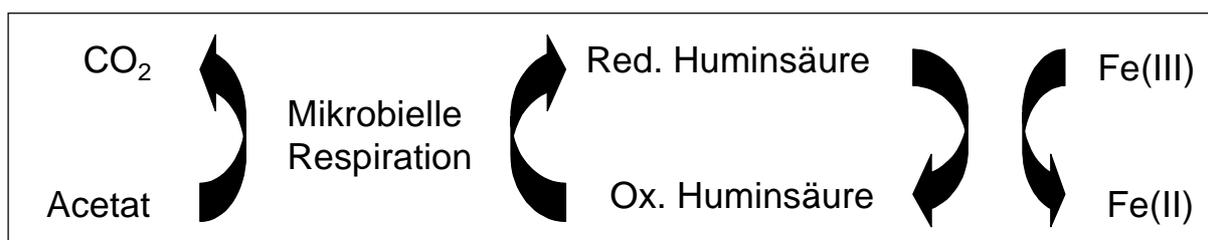


Abb. 5: Elektronenübertragungsmodell mit Huminsäure als „Elektronenshuttle“ (nach LOVLEY et al., 1996).

Photo- Redox- Kreislauf von Eisen

Einen weiteren wichtigen Zyklus von Eisen stellt der Photo- Redox- Kreislauf dar (Abb. 6). Dieser kann in Böden, Sedimenten und oberflächennahen Gewässern ablaufen (STUMM & MORGAN, 1995). Dabei vollzieht sich eine photochemisch katalysierte reduktive Auflösung von Fe(III)- Oxiden/ - Hydroxiden durch organische Liganden in oxischen Milieus. Das Eisen wird sofort wieder durch gelösten Sauerstoff aufoxidiert und steht daher unmittelbar wieder für den Prozess zur Verfügung. Somit kann dieser Kreislauf den Abbau organischer Substanz auch im oxischen Milieu progressiv unterstützen.

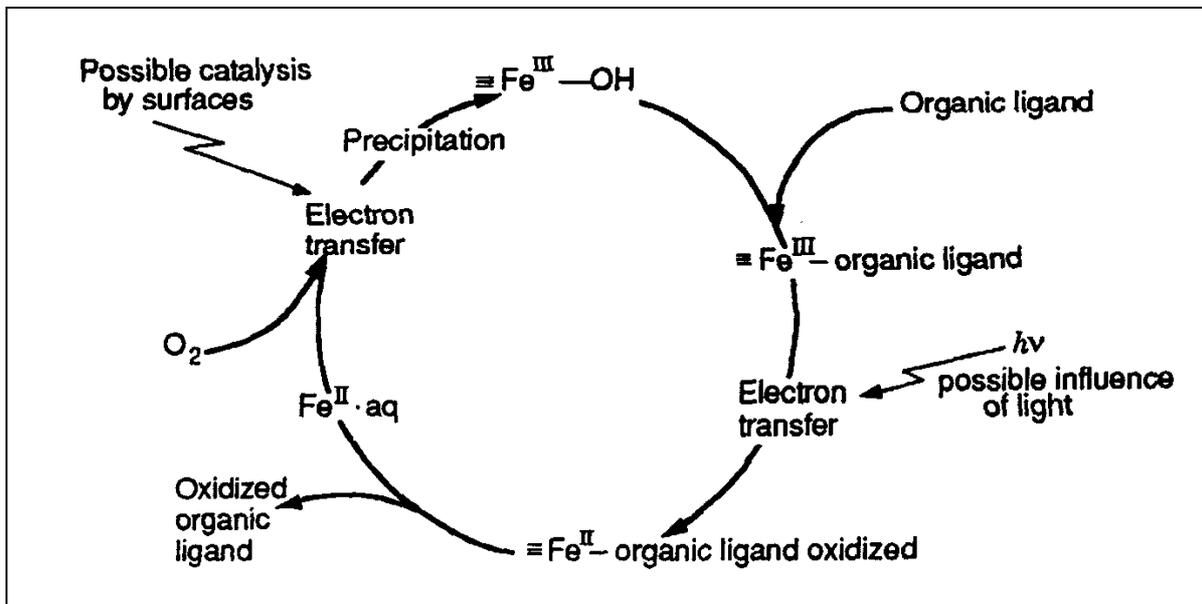


Abb. 6: Schematische Darstellung des Eisen- Photo- Redox- Zyklus (nach STUMM & MORGAN, 1995).

2. Abiotische Mineralisation phenolischer Substanzen mit Eisen(III)

2.1 Einleitung

Die Prozesse, die in Böden und Sedimenten zwischen Eisen und organischem Material ablaufen, sowie die Rolle der mikrobiellen Aktivität wurden bereits intensiv untersucht (z.B. ALLER, 1994, BERNER, 1980, BURDIGE, 1993, FROELICH et al., 1979, LOVLEY et al., 1996, STUMM & MORGAN, 1995, VAN CAPPELLEN & WANG, 1996). Der überwiegende Teil dieser Untersuchungen beschäftigt sich mit den anorganischen Redoxpartnern und deren Rolle beim Abbau organischen Materials. Auch die Kristallinität der Fe- Mineralphasen und damit zusammenhängend die Verfügbarkeit als Elektronenakzeptor und deren gekoppelte Reaktionsmechanismen sind gut untersucht (z.B. DENG, 1992, DENG & STUMM, 1993, WALLMANN et al., 1993).

Wenig Beachtung findet bei diesen Untersuchungen jedoch die Rolle der organischen Substanz als Oxidationsmittel, die in natürlichen Systemen zumeist in Form von großen, polymeren Molekülen vorliegt.

Betrachtet man den aktuellen Stand der Forschungsergebnisse muß festgestellt werden, daß die Trennung zwischen biotischen bzw. mikrobiell katalysierten Prozessen von rein abiotisch ablaufenden Prozessen in Böden und Sedimenten noch unklar ist. Es ist zwar generell bekannt und akzeptiert, daß die meisten Redoxprozesse nur mit nennenswerten Umsatzraten ablaufen, wenn sie durch mikrobielle Aktivitäten katalysiert werden (z.B. MYRS & NEALSON, 1990, LOVLEY, 1996). Jedoch ist es schwierig, in natürlichen Systemen zwischen rein abiotischen bzw. mikrobiell katalysierten Prozessen und deren Raten zu unterscheiden. Viele Arbeiten, die sich mit abiotischen Prozessen beschäftigen, betrachten zumeist die Rolle der Eisenoxide bzw. der Hydroxide bei Redoxprozessen (DENG, 1992, DENG & STUMM, 1993). Die organische Substanz ist in Publikationen zumeist nur dann von Interesse, wenn diese einen Schadstoff darstellt (z.B. ANDROULAKI et al., 2000, KAWAGUCHI & ATSUSHI, 1994, MAZELLIER & BOLTE, 1997).

Daher stellt sich die Frage, welche Bedeutung abiotische Prozesse zwischen Eisen und organischen Substanzen in Böden und Sedimenten haben und welchen Aufbau reaktive organische Substanz hat (Abb. 7).

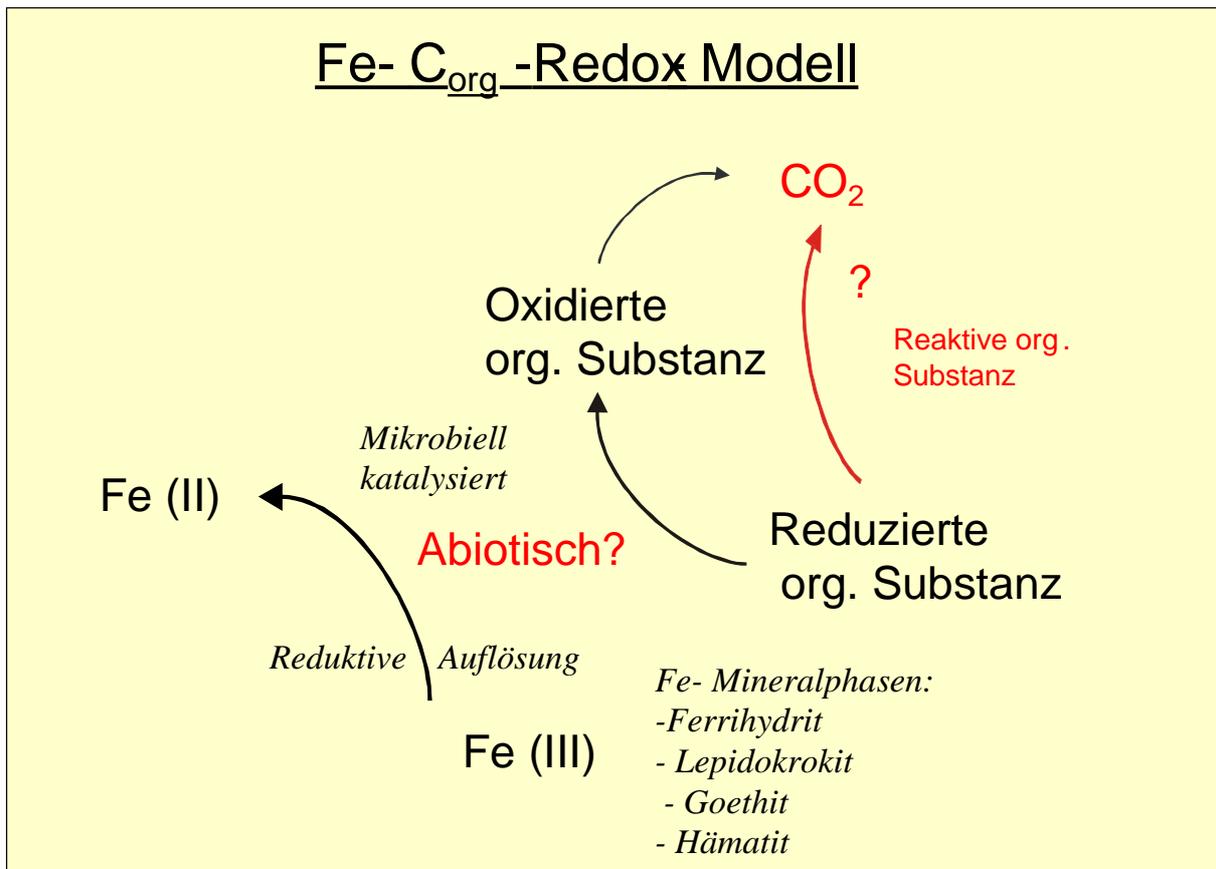


Abb. 7: Schematische Darstellung der Fe- C_{org}- Redoxreaktion in Böden und Sedimenten. Eisen (III) als terminaler Elektronenakzeptor wird reduziert unter gleichzeitiger Aufoxidation von organischer Substanz.

2.1.1 Die Rolle der organischen Substanz

Zur organischen Substanz gehören alle abgestorbenen pflanzlichen und tierischen Stoffe und deren organische Umwandlungsprodukte, zu denen auch Huminstoffe zählen (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL, 1998). Es sind stark umgewandelte, hochmolekulare Substanzen ohne makroskopisch erkennbare Gewebestrukturen (HAIDER, 1996).

Huminstoffe enthalten eine ganze Reihe von Bausteinen, aus denen sie zusammengesetzt sein können, wie z.B. Spaltstücke von Lignin, Polysacchariden

und Proteinen. Im besonderen Maße bestehen sie jedoch aus hydroxylhaltigen Carbonsäuren, Chinonen und langkettigen aliphatischen Strukturen.

Diese Makromoleküle sind hochpolymer und besitzen komplexe Strukturen (Abb. 8). Deswegen ist es schwierig, Reaktionen zwischen diesem organischen Material und anderen Komponenten im Detail zu erklären. Hilfreich ist es daher, Modellsubstanzen zu benutzen, welche als reaktive Grundbausteine von Huminsäuren anzusehen sind.

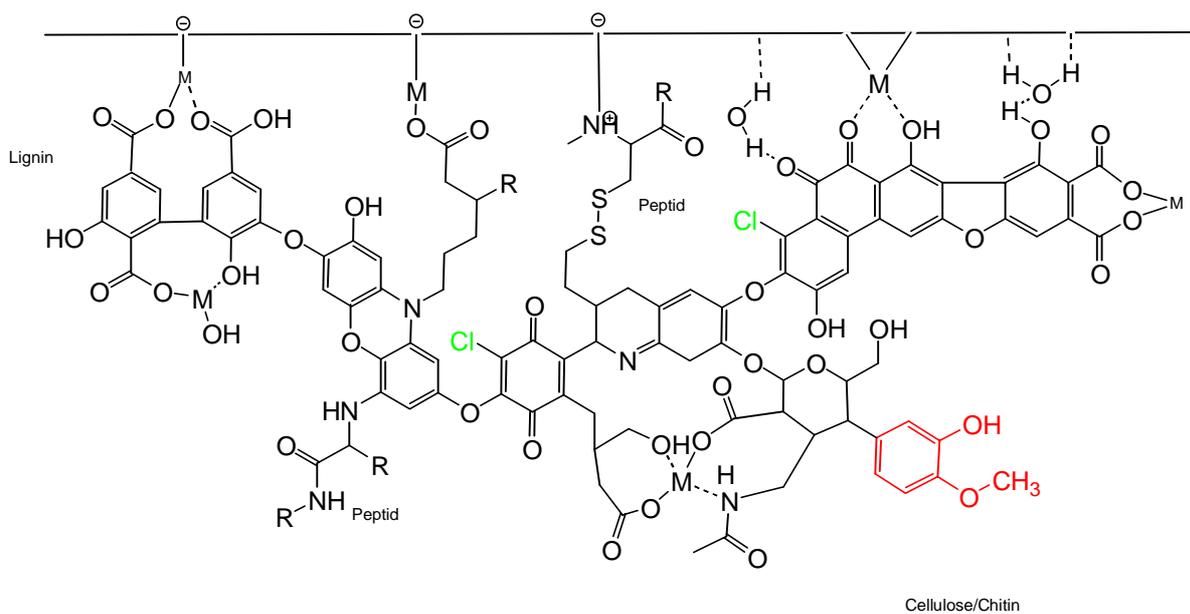


Abb. 8: Schematische Struktur eines Huminstoffmoleküls (aus SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL, 1998).

2.1.2 Phenolische Substanzen

Bekannte Modellsubstanzen, die als aromatische Grundbausteine von Huminstoffen anzusehen sind, sind Catechol, Guaiacol, Hydrochinon und Resorcin (Abb. 9). Diese Substanzen sind als monomere Komponenten nachweisbar (NORWOOD et al., 1980) und kommen auch in natürlichen Systemen vor. Dort z.B. als mikrobielle Abbauprodukte von Lignin (SPOSITO, 1984) und als Stoffwechselprodukte von Pilzen (GOODELL et al., 1997).

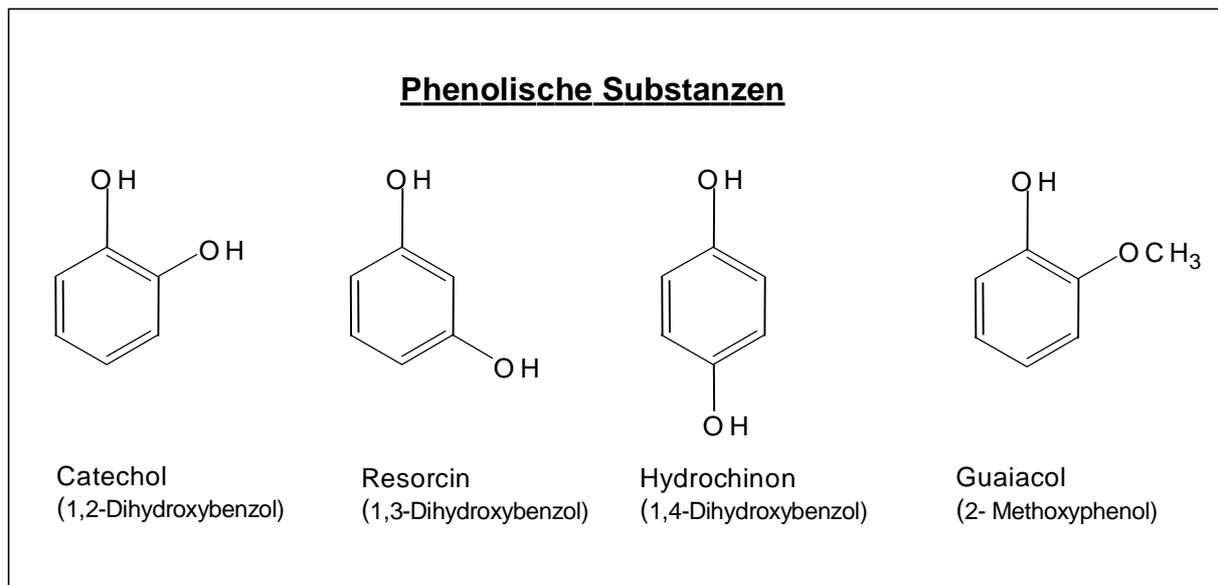


Abb. 9: Phenolische Substanzen als monomere reaktive Bausteine von Huminstoffen.

Guaiacol ist ein Methoxyphenol, Catechol, Resorcin und Hydrochinon hingegen sind Dihydroxybenzene. Sie unterscheiden sich durch die Position der Hydroxygruppen voneinander (Abb. 9).

2.2 Fragestellung und Zielsetzung

Im folgenden Kapitel werden Ergebnisse dargelegt, die sich aus der Betrachtung abiotischer Redoxprozesse zwischen den ausgewählten phenolischen Substanzen und Eisen(III) ergaben.

Aus diesen Ergebnissen sind Aussagen über natürliche abiotische Prozesse zwischen Huminstoffen und der Eisenphase in Böden und Sedimenten möglich.

Es werden Reaktionsschritte im Detail beschrieben und daraus schlussfolgernd Feststellungen getroffen, unter welchen Voraussetzungen abiotische Prozesse zwischen den phenolischen Komponenten und Fe(III) ablaufen, welche Faktoren steuernd eingreifen und unter welchen Voraussetzungen eine Freisetzung von CO₂, also eine Mineralisation, erfolgt.

Um diese Feststellungen belegen zu können, wurden Untersuchungen und Messungen mit einer Eisen(III)-Lösung und mit dem Eisenmineral Ferrihydrit (5 Fe₂O₃ * 9 H₂O) durchgeführt. Durch die Messung des produzierten Fe(II) und der CO₂-Freisetzung konnten die transferierten Elektronen bestimmt und damit die

Größenordnung der Mineralisation nachvollzogen werden. Mögliche Reaktionen und Abbaumechanismen aus dieser Versuchsreihe werden aufgezeigt und beschrieben.

2.3 Methodik

Die Durchführung der Experimente erfolgte mit der Headspace- Methode. Hierbei wurde die vorgesehene Menge der phenolischen Substanzen und Fe(III) in eine 20 ml- Headspace- Flasche gegeben und auf 5 ml aufgefüllt, so daß 15 ml Gasvolumen verfügbar waren. Die Gebinde wurden gasdicht verschlossen und in Abhängigkeit der Reaktionszeit bei Raumtemperatur geschüttelt. Um Einflüsse durch Licht und sonstige photochemische Reaktionen ausschließen zu können, wurden die Flaschen mit Aluminiumfolie eingewickelt.

Nach einer definierten Reaktionszeit erfolgte die CO₂- Messung mittels Gaschromatographie mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) am Institut für Umweltphysik (Arbeitsgruppe I.Levin).

Das produzierte Fe(II) wurde parallel zur CO₂- Messung gemessen (Abb. 10).

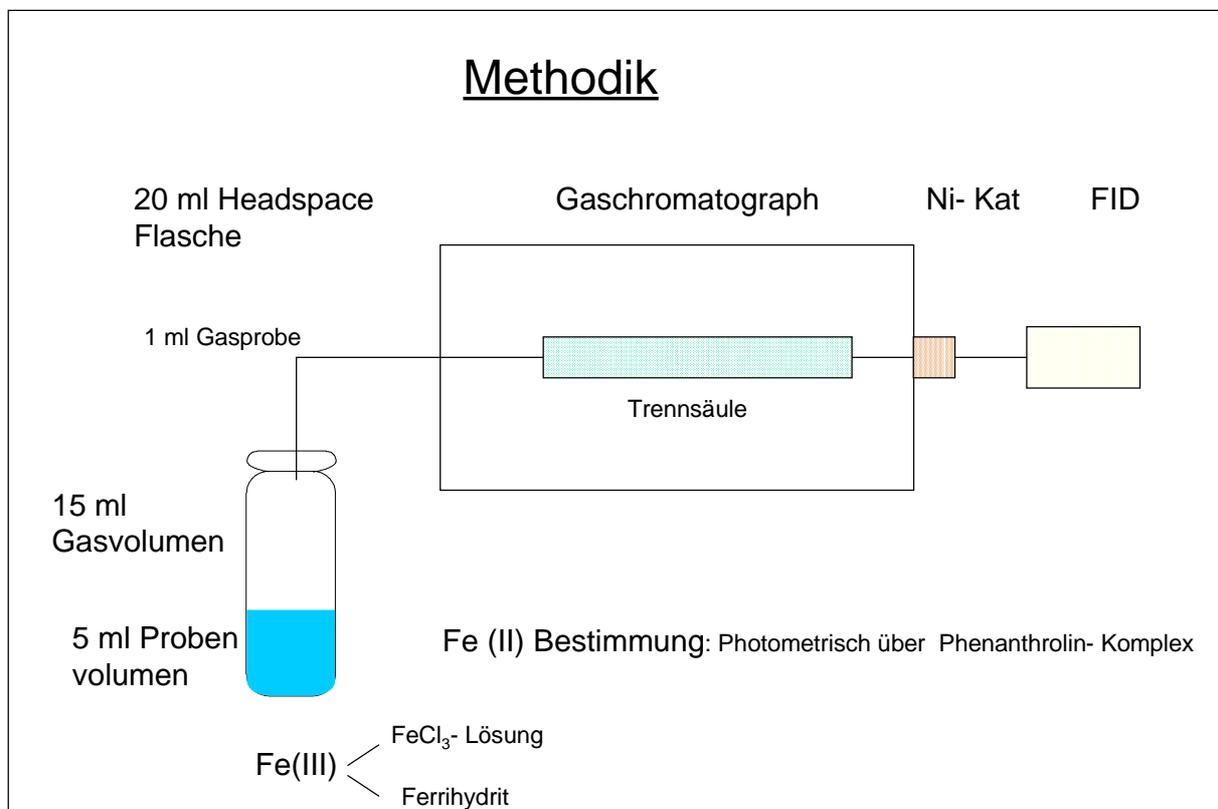


Abb. 10: Schematische Darstellung des Versuchsablaufes und der Meßmethoden.

2.3.1 Reagenzien und Lösungen

Folgende Reagenzien und Lösungen kamen bei der Versuchsreihe zum Einsatz:

Eisen(III)- Lösung

Die verwendete FeCl_3 - Lösung ist ein Riedel-de Haen Produkt. Aus einer Stammlösung (10 g/l Fe) wurden die für jeden Versuch vorgesehene, spezifische Menge herausgenommen und den Proben zugesetzt.

Ferrihydrit

Das Eisenoxihydroxid ($5 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$) wurde nach der von SCHWERTMANN & CORNELL (1991) beschriebenen Methode hergestellt. Hierzu wurden 40 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ in bidestilliertem Wasser aufgelöst und mit 330 ml M KOH versetzt, um so den pH in einen Bereich zwischen 7-8 zu bringen. Es erfolgte der Niederschlag aus rötlich braunem schlecht kristallinen Ferrihydrit mit einer spezifischen Oberfläche von 200- 300m²/g (nach SCHWERTMANN & CORNELL, 1991). Die Mineralphase wurde anschließend gewaschen und gefriergetrocknet.

Phenolische Substanzen

Die phenolischen Substanzen Catechol, Guaiacol und Hydrochinon sind Aldrich Produkte, Resorcin ist von der Firma Merck. Alle Lösungen wurden mit bidestilliertem Wasser angesetzt.

Eine Übersicht der Standardlösungen und der Anfangskonzentrationen in der jeweiligen Versuchsreihe ist in Tabelle 4 gegeben.

Tabelle 4: Standardlösungen und Anfangsbedingungen der Versuchsreihen. Die entsprechenden Mengen an phenolischen Substanzen und Fe(III) wurden in die Headspace Flaschen gegeben und mit bidestilliertem Wasser auf 5 ml aufgefüllt.

Stammlösungen									
Catechol	0,044g in 20ml H ₂ O			Guaiacol	0,0321g in 10ml H ₂ O				
Hydrochinon	0,044g in 20ml H ₂ O			Resorcin	0,044g in 20ml H ₂ O				
				Fe (III)- chlorid	10,0g in 1000ml H ₂ O				
Catechol	µl	Fe Lösung µl	H ₂ O dest µl	init pH	Hydrochinon	Fe Lösung µl	H ₂ O dest µl	init pH	
500	0		4500	5,91	500	0	4500	6,72	
500	56		4444	1,56	500	56	4444	1,61	
500	559		3941	0,72	500	559	3941	0,73	
500	1118		3382	0,42	500	1118	3382	0,42	
500	2795		1705	0,13	500	2795	1705	0,11	
Guaiacol	µl	Fe Lösung µl	H ₂ O dest µl	init pH	Resorcin	µl	Fe Lösung µl	H ₂ O dest µl	init pH
473	0		4527	7	500	0	4500	6,63	
473	56		4471	1,61	500	56	4444	1,55	
473	559		3968	0,72	500	559	3941	0,66	
473	1118		3409	0,39	500	1118	3382	0,4	
473	2795		1732	0,14	500	2795	1705	0,13	
Ferrihydrit									
Catechol	µl	Ferrihydrit mg	H ₂ O dest µl	init pH	Guaiacol	µl	Ferrihydrit mg	H ₂ O dest µl	init pH
500	0		4500	5,9	500	0		4500	7
500	1		4499	4,21	500	1		4499	5,14
500	9,6		4490	3,32	500	9,6		4490	3,7
500	19,2		4481	3,3	500	19,2		4481	3,41
500	48		4452	3,04	500	48		4452	3,27
500	96		4404	3,06	500	96		4404	3,31

2.3.2 Geräte und Analytik

Eisen(II) Analytik

Die Bestimmung des Eisen (II) erfolgte nach DIN 38 406- E1 photometrisch über den Phenantronlin- Komplex. Dabei kam ein Photometer Dr. Lange CADAS 100 bei einer Wellenlänge von 510 nm zum Einsatz. Der Meßfehler wurde durch vergleichende Messungen eines Standards ermittelt und lag bei 2- 5%.

CO₂- Bestimmung

Die Bestimmung des entstandenen CO₂ erfolgte durch einen Gaschromatographen Siemens Sichromat 1, ausgestattet mit einem Flammenionisationsdetektor (FID). Als Trennsäule wurde eine Millipore Porapak QS Säule verwendet.

Da der Detektor des Gerätes nur in der Lage ist, Kohlenwasserstoffe zu messen, war es notwendig, CO₂ zu CH₄ zu reduzieren. Daher wurde am Ausgang der Säule ein Ni-Katalysator (H₂) installiert. Das verwendete Trägergas war N₂, die Ofentemperatur betrug 100°C.

Der Fehler wurde mit Standardmessungen ermittelt und lag bei 5- 20%.

Eine vollständige Beschreibung der Meßmethode kann in den Ausführungen von BORN (1995) nachgelesen werden.

2.4 Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zum ersten mal die oxidative Mineralisierung zwischen den phenolischen Substanzen Catechol, Guaiacol, Hydrochinon, Resorcin und Fe(III) untersucht. Die die daraus resultierenden Ergebnisse, die bereits zur Veröffentlichung akzeptiert sind (PRACHT et al., 2001) dienen dazu, abiotische Redoxprozesse zwischen Eisen(III) und reaktiver organischer Substanz verständlicher zu machen.

Im Folgenden werden die Ergebnisse dieser Untersuchungen im Einzelnen dargelegt.

2.4.1 CO₂- Freisetzung

Während der Versuchsreihe wurde zunächst die Konzentration der phenolischen Substanzen zwischen 0,1- 10 µmol variiert und die Menge des zugegebenen Eisen (III) konstant bei 100 µmol gehalten. Die Reaktionszeit betrug 4 Stunden.

Eine Freisetzung von CO₂ konnte bei den Substanzen Catechol und Guaiacol beobachtet werden. Hydrochinon und Resorcin zeigten hingegen keine Mineralisation. Desweiteren konnte dargestellt werden, daß mit zunehmender Konzentration der Modellsubstanz auch die Menge des CO₂ im Gasraum der Proben zunahm.

Diese lagen bei einem Molverhältnis von 1:10 bei 1053 ppm CO₂ für Catechol bzw. 248 ppm CO₂ für Guaiacol. Die beschriebenen Ergebnisse sind in Abb. 11 dargestellt.

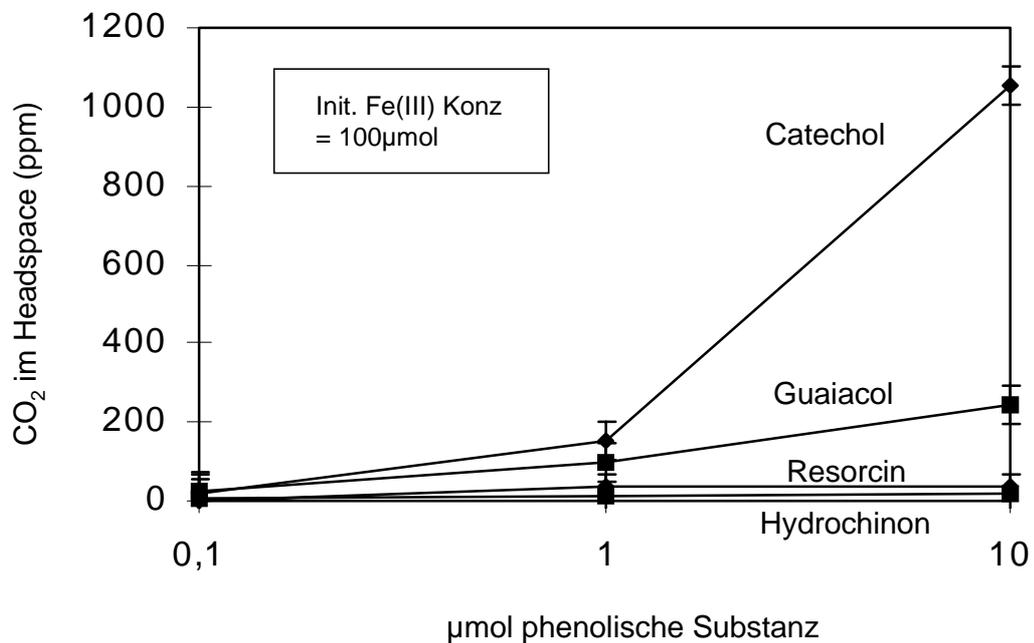


Abb. 11: CO₂ Entstehung im Headspace bei der Umsetzung der phenolischen Substanzen (Konzentrationen zwischen 0,1 und 10 µmol) mit Eisen (III). Catechol und Guaiacol zeigen eine Mineralisation, für Resorcin und Hydrochinon ist jedoch keine Mineralisierung nachweisbar (n=3, Reaktionszeit: 4h).

Im folgenden wurde die zugegebene Menge der phenolischen Substanzen konstant bei 10 µmol gehalten und die Zugabe an Fe(III) zwischen 0,1 und 500 µmol variiert. In Abb. 12 werden die Ergebnisse ersichtlich. Auch bei dieser Versuchsanordnung erfolgte für Guaiacol und Catechol eine CO₂- Freisetzung, für die übrigen Substanzen jedoch nicht. Auch eine sehr hohe Fe(III) Konzentration in der Lösung hatte keinen Einfluß auf eine mögliche Mineralisierung für Hydrochinon bzw. Resorcin.

Desweiteren wurde deutlich, daß eine optimale Reaktion für Catechol bei einem Molverhältnis von 10 : 1 erfolgt. Daher wurden die folgenden Versuche in diesem Mol- Verhältnis angesetzt.

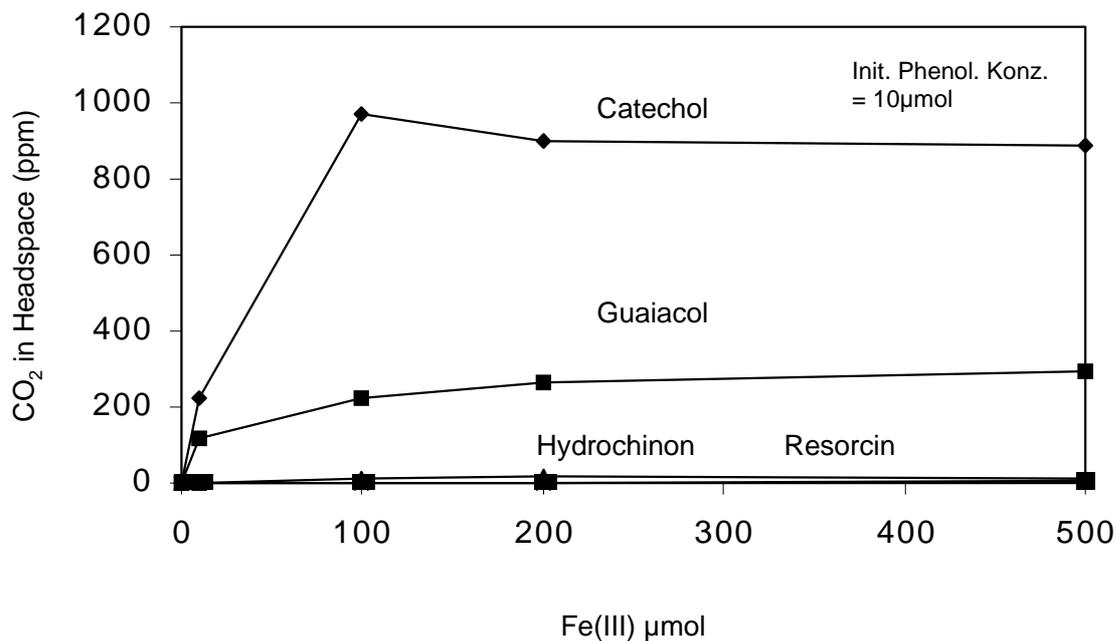


Abb. 12: CO₂ Entstehung im Headspace bei der Umsetzung der phenolischen Substanzen bei einer konstanten Konzentration von 10 µmol und Variationen der Eisen(III)- Konzentrationen zwischen 0,1 und 500 µmol. Catechol und Guaiacol zeigen eine Mineralisation, für Resorcin und Hydrochinon ist jedoch keine Mineralisierung nachweisbar (n=3, Reaktionszeit: 4h).

2.4.2 Fe(III)- Reduktion

Bei der Eisenreduktion handelt es sich um einen Ein- Elektronen- Schritt. Durch die Messung des entstandenen Fe(II) können daher die transferierten Elektronen bestimmt werden.

Zunächst wurde die Menge des zugegebenen Eisens konstant bei 100 µmol gehalten und die phenolischen Substanzen zwischen 0,1 und 10 µmol variiert. Aus Abb. 13 wird ersichtlich, daß nach der Reaktionszeit von 4 Stunden durch Catechol das meiste Fe(III) reduziert wurde. Vergleicht man das Molverhältnis, so wird deutlich, daß pro Mol Catechol etwa 5 Mol Fe(III) reduziert wurden und dementsprechend auch die Anzahl der transferierten Elektronen bei 5 liegt. Guaiacol zeigte einen ähnlichen Verlauf, es wurde jedoch deutlich weniger Fe²⁺ freigesetzt. Nach der Reaktionszeit von 4 Stunden wurden pro µmol Guaiacol 3,2 µmol Fe(III) reduziert.

Für Hydrochinon konnte eine Eisenreduktion nachgewiesen werden. Die Anzahl der übertragenen Elektronen lag bei 2 pro Hydrochinon. Somit ist Hydrochinon in der Lage, Fe(III) zu reduzieren, jedoch ist keine CO₂- Freisetzung und daher keine Mineralisierung erkennbar. In den Versuchen mit Resorcin war keine Eisenreduktion erkennbar.

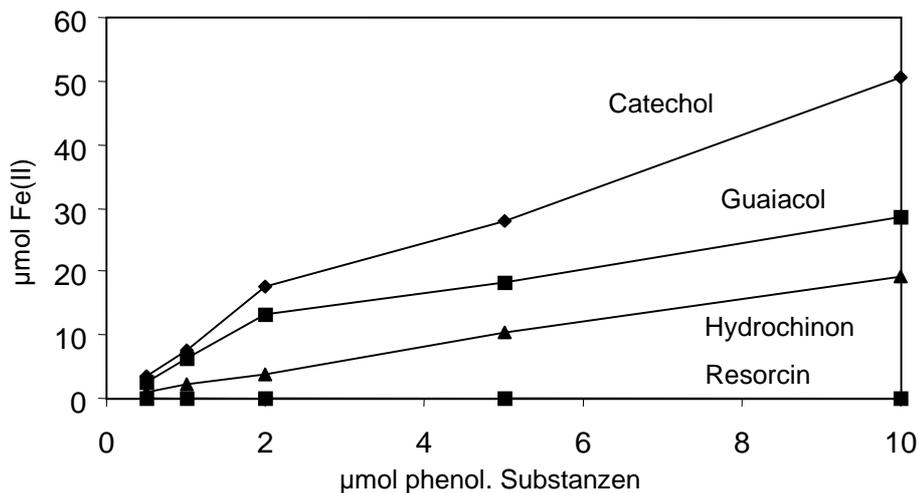


Abb. 13: Eisen(II) Entstehung bei der Umsetzung der phenolischen Substanzen, initiale Fe(III) Konzentration: 100µmol (n=3, Reaktionszeit: 4h).

Im folgenden wurde die Menge an Eisen(III) zwischen 0,1 und 100 µmol variiert und die Menge der phenolischen Substanzen konstant bei 10 µmol gehalten. Es zeigte sich, daß Catechol bei geringeren Eisen(III)- Konzentrationen die gesamte Menge innerhalb der Reaktionszeit reduzierte. Erst bei Mengen, die deutlich über 50 µmol Fe(III) liegen, ist der Bedarf gedeckt (Abb.14).

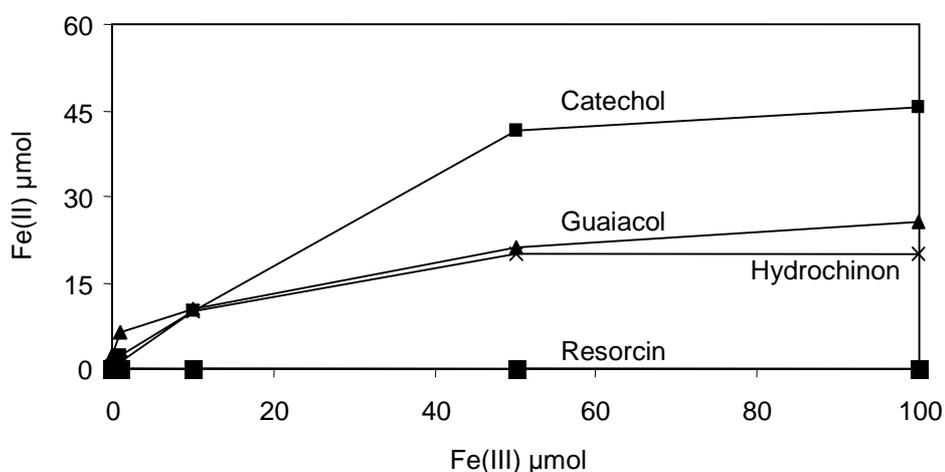


Abb.14: Eisen(II) Entstehung bei der Umsetzung von 10 µmol phenolischer Substanzen bei variierenden initialen Fe(III) Konzentrationen zwischen 0,1 und 100µmol (Reaktionszeit: 2h, n=3).

2.4.3 Zeitlicher Verlauf der Redoxprozesse

CO₂- Freisetzung

In den sich nun anschließenden Versuchsreihen wurde der zeitliche Verlauf der Mineralisation bzw. der Reaktion für die phenolischen Substanzen über einen längeren Zeitraum untersucht.

Bei Startbedingungen von 10 µmol phenolischer Substanzen und 100 µmol Fe(III) zeigte sich, daß eine CO₂ Produktion und damit die Redoxreaktion innerhalb der ersten 4 Stunden für Catechol und Guaiacol sehr rasch verlief (Abb. 15). Mit zunehmender Zeitdauer nahm die Produktion ab. Nach der Reaktionszeit von 21 Stunden war im Catechol Headspace eine CO₂ Konzentration von 1637 ppm oder insgesamt 1,1 µmol angereichert. Guaiacol zeigte einen geringeren Umsatz, nach der Reaktionszeit von 21 Stunden wurden 409 ppm CO₂ oder etwa 0,22 µmol freigesetzt

Weder bei den phenolischen Substanzen Hydrochinon noch bei Resorcin konnte unter Laborbedingungen eine Mineralisation erzielt werden. Es erfolgte keine CO₂ Freisetzung durch Hinzusetzen des Eisen(III) (Abb. 15). Gleichwohl konnte für Hydrochinon eine Fe(III) Reduktion nachgewiesen werden (Abb. 14).

Für Resorcin war keine Reaktion nachweisbar. Durch die Untersuchung aus den voran gegangenen Experimenten bestätigte sich, daß keine Redoxreaktion und damit auch keine Mineralisierung dieser Substanz durch Eisen(III) erfolgt.

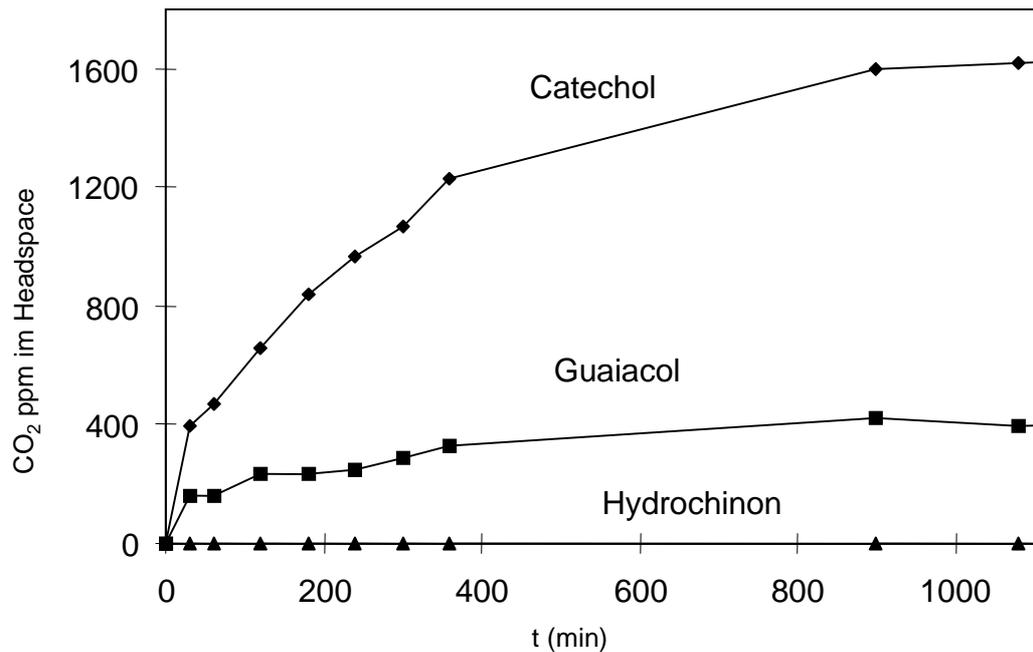


Abb. 15: Zeitlicher Verlauf der CO₂ Freisetzung bei der Reaktion zwischen den phenolischen Substanzen und Eisen(III). Initiale Konzentrationen: 10 µmol phenolische Substanzen, 100 µmol Fe(III) (n=2).

Eisen(III)- Reduktion

Entsprechend den vorhergehenden Untersuchungen wurden im folgenden der zeitliche Verlauf der Eisenreduktion über einen längeren Zeitraum untersucht. Eine rasche Fe(II) Bildung war in den ersten Reaktionsminuten feststellbar, danach verlangsamte die Eisenreduktion deutlich (Abb. 16). Beim Vergleich zwischen der Eisenreduktionsrate (Abb. 16) und der Mineralisierungsrate (Abb. 15) wird deutlich, daß beide Kurven stark voneinander abweichen. Bereits nach etwa 240 min ist der überwiegende Teil der Redoxreaktion abgelaufen und nur noch sehr wenig Eisen(II) wird bei der Umsetzung mit Catechol und Guaiacol im weiteren Verlauf freigesetzt. Gleichwohl nimmt die CO₂- Konzentration im Headspace kontinuierlich zu. Demnach erfolgt der Elektronentransfer sehr schnell, die eigentliche Mineralisation jedoch verläuft zeitlich verzögert.

Desweiteren wurde deutlich, daß Catechol bereits in den ersten Minuten sehr rasch das Eisen(III) reduzierte. Nach Ablauf der Reaktionszeit (1080 min) lagen 54 µmol als Fe(II) vor.

Guaiacol zeigte einen harmonischeren Verlauf der Eisen(II) Entstehung. Nach der Reaktionszeit konnte die Reduktion von 35 μmol Fe(III) festgestellt werden.

Für Hydrochinon zeigte sich wiederum, daß nur 20 μmol Fe(III) reduziert werden können und somit pro Hydrochinon 2 Elektronen übertragen werden. Eine weitere Aufoxidation konnte auch über einen längeren Versuchszeitraum nicht nachgewiesen werden. Keine Redoxreaktion mit Eisen(III) konnte bei der Substanz Resorcin beobachtet werden.

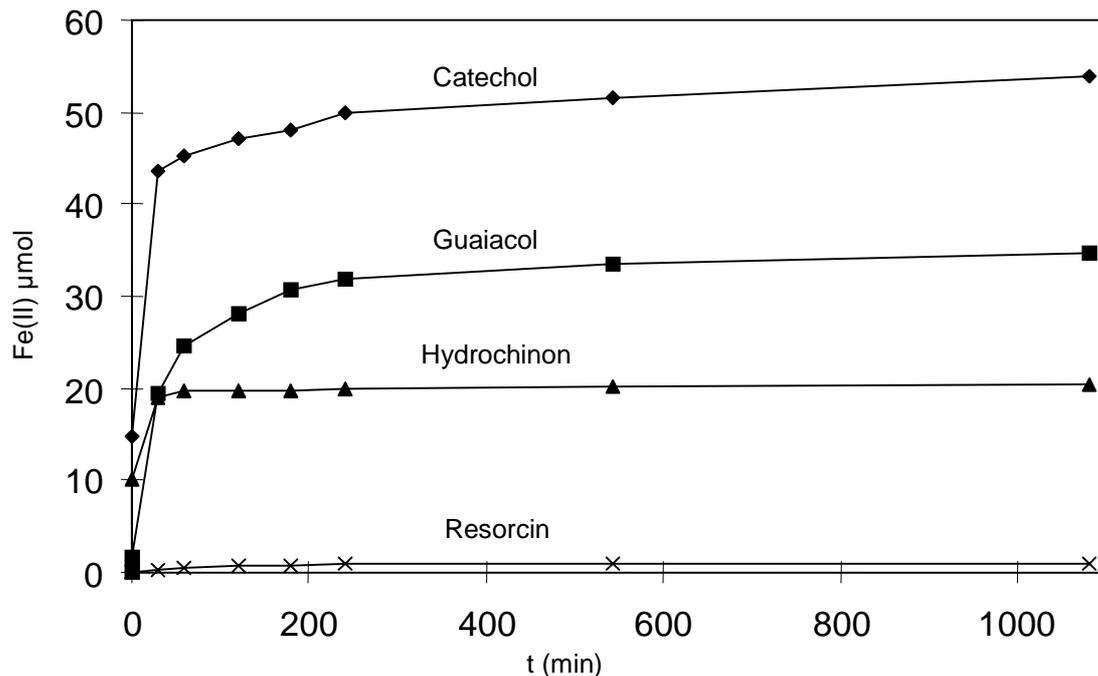


Abb. 16: Zeitlicher Verlauf Eisen(II) Entstehung bei der Reaktion zwischen den phenolischen Substanzen und Eisen(III). Initiale Konzentrationen: 10 μmol phenolische Substanzen, 100 μmol Fe(III) (n= 3).

2.4.4 Redoxreaktion mit Ferrihydrit

In natürlichen Systemen liegt Eisen (III) überwiegend in mineralischer Form als Oxid/ Hydroxid vor. Aus diesem Grund wurden auch Versuche mit dem Fe(III) Mineral Ferrihydrit ($5 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$) durchgeführt, der in der Natur am häufigsten vorkommenden initialen Eisenpräzipitationsphase. In Anbetracht der Ergebnisse aus den vorangegangenen Untersuchungen ist zu erwarten, daß keine Mineralisation der Substanzen Hydrochinon bzw. Resorcin durch Eisen(III) erfolgt. Daher wurden die nun anstehenden Versuche lediglich mit Guaiacol und Catechol durchgeführt.

Aus Abb. 17 geht hervor, daß auch der schlechtkristalline Ferrihydrit in der Lage ist, diese Substanzen effektiv zu oxidieren bzw. zu mineralisieren. Mit zunehmender Konzentration der Eisenphase ist auch eine steigende CO₂ Freisetzung feststellbar. Die Ergebnisse zeigen, daß die Mineralisationsraten verglichen mit der Reaktion mit Fe(III)_{gelöst} um etwa den Faktor 4 verringert sind. Es ist zu vermuten, daß die eigentliche Redoxreaktion nur mit gelöstem Fe(III) möglich ist und die Ablösung von der Mineralphase daher als der limitierende Faktor angesehen werden kann.

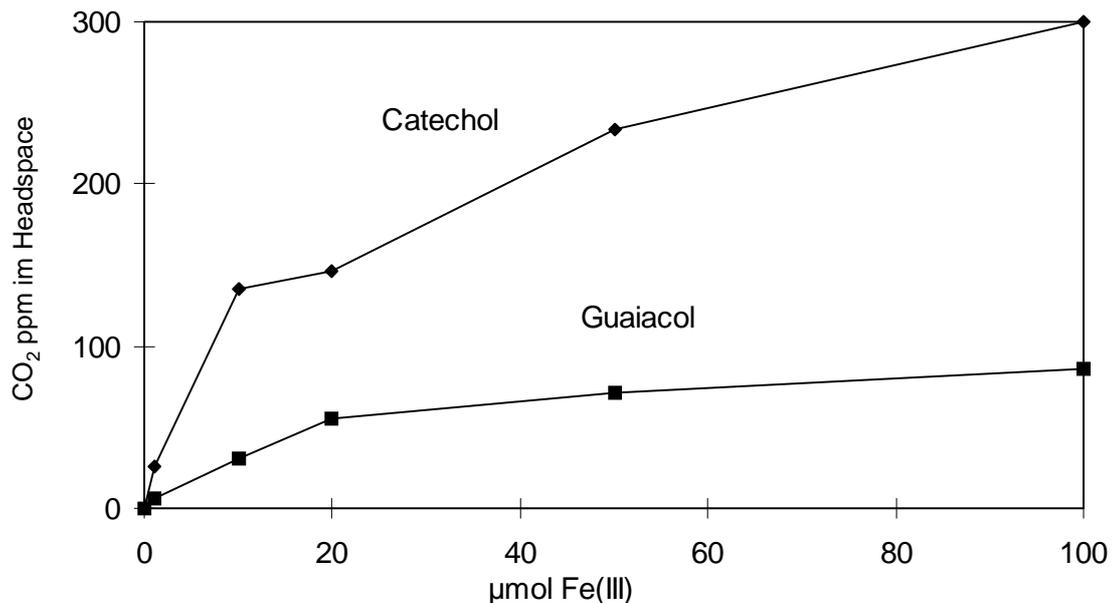


Abb. 17: CO₂ Freisetzung während der Reaktion zwischen der Fe- Mineralphase Ferrihydrit und Catechol bzw. Guaiacol. Initiale Konzentration der phenolischen Substanzen: 10 µmol, Reaktionsdauer: 4h (n=2).

2.4.5 Abbauewege und Reaktionsmechanismen

Um eine CO₂- Entstehung zu ermöglichen ist es nötig, die Ringstruktur der Substanzen aufzubrechen, um über entstandene Zwischenprodukte die vollständige Aufoxidation zu erreichen.

Durch die vorangegangenen Ausführungen konnte verdeutlicht werden, daß die phenolischen Substanzen Catechol und Guaiacol durch Fe(III) zu einem gewissen Teil mineralisiert werden. Hydrochinon ist dagegen nur in der Lage, eine bestimmte Menge an Eisen(III) zu reduzieren. Aufgrund dieser Ergebnisse lassen sich Theorien

zu Abbauwegen und Reaktionsmechanismen entwickeln, die im folgenden dargestellt werden.

2.4.5.1 Catechol

Wie aus Abb. 15 hervorgeht, sind nach der Reaktionszeit von 1280 min etwa 1,1 μmol CO_2 freigesetzt. Dies bedeutet, daß während der Reaktionszeit in etwa jedes 55. C-Atom des Catechols zu CO_2 oxidiert wurde. Es ist nicht möglich, Aussagen darüber zu treffen, ob alle Catecholstrukturen partiell oxidiert bzw. teilweise mineralisiert wurden oder aber nur jede 9. Ringstruktur aufgebrochen wurde, um danach vollständig zu oxidieren. Während des Ablaufs der Reaktion konnte eine deutliche Trübung bzw. im weiteren Verlauf eine Schwarzfärbung beobachtet werden. Daher ist davon auszugehen, daß zahlreiche Ringstrukturen aufgebrochen wurden und über Zwischenprodukte polymere Komponenten entstanden. Diese riefen vermutlich den Niederschlag hervor.

Ein möglicher Abbauweg für Catechol bei der Umsetzung mit Fe(III) ist in Abb. 18 dargelegt.

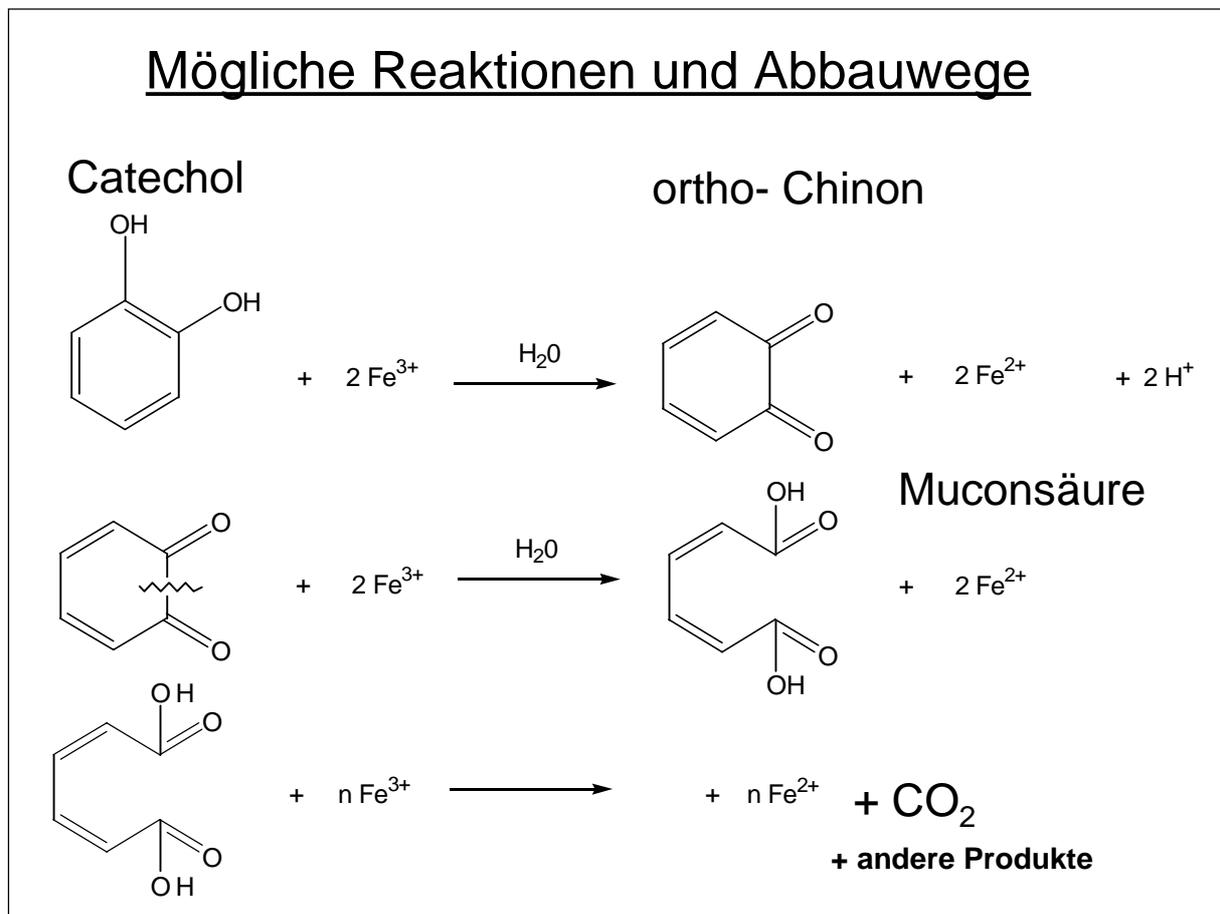


Abb. 18: Möglicher Abbauweg für Catechol bei der Umsetzung mit Eisen (III).

Ein Aufbrechen der Ringstruktur durch Fe(III) kann erst erfolgen, wenn im ersten Oxidationsschritt ortho-Chinon gebildet wird. Diese Substanz konnte photometrisch zumindest qualitativ nachgewiesen werden. Die folgende Ringspaltung kann nun an der „Sollbruchstelle“ zwischen den beiden Ketogruppen oder aber an den benachbarten Positionen erfolgen. Ist ersteres der Fall, so bildet sich Muconsäure, eine Substanz, die auch in zahlreichen natürlichen Systemen vorkommt, so zum Beispiel als Produkt beim mikrobiellen Abbau aromatischer Verbindungen. Diese Muconsäure kann nun durch Eisen(III) weiter oxidiert und damit CO₂ freigesetzt werden. Ein Hinweis, daß Muconsäure relativ schnell und intensiv gebildet wird, ist aus Abb. 16 zu entnehmen. In den ersten Minuten der Reaktion wurden bereits etwas mehr als 40 µmol Eisen reduziert, dementsprechend wurden pro Mol Catechol 4 Elektronen übertragen. Die weitere Reduktion des Eisens und damit verbunden auch der Elektronentransfer zwischen der anorganischen und der organischen Komponente erfolgt mit weitaus verminderter Kinetik.

Alternativ ist es auch möglich, daß das Aufbrechen der Ringstruktur an den benachbarten Positionen der Ketogruppen erfolgt. Dies hätte die Bildung einer doppelt ungesättigten β-keto ω-Hydroxycarbonsäure zur Folge (SCHÖLER, pers. Mitteilung), die sehr einfach weiter aufoxidiert werden kann.

2.4.5.2 Guaiacol

Guaiacol wird ebenfalls mineralisiert, demnach muß auch für diese Substanz eine oxidative Spaltung der Ringstruktur mit Eisen(III) erfolgen. Ein möglicher Reaktionsweg vom Guaiacol zu CO₂ ist in Abb. 19 dargestellt.

Mögliche Reaktionen und Abbauwege

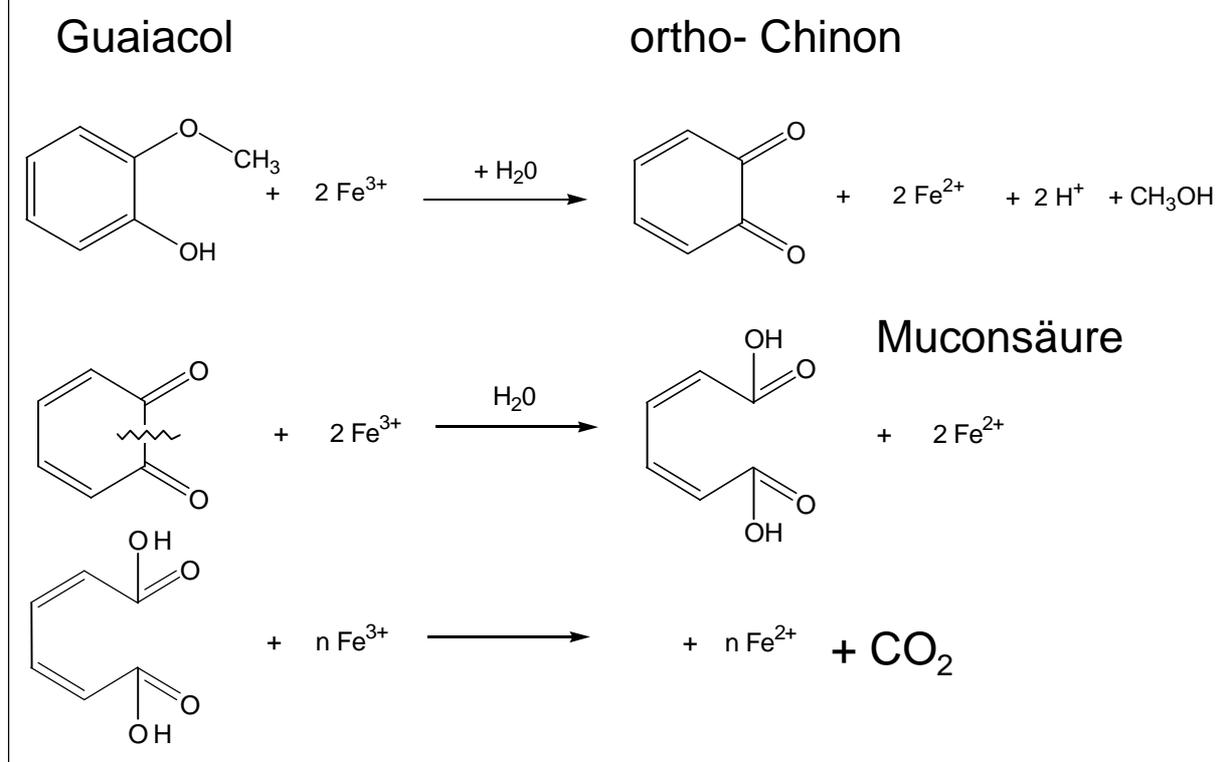


Abb. 19: Möglicher Abbauweg für Guaiacol bei der Umsetzung mit Eisen (III).

Der erste Schritt der Oxidation ist die Abspaltung der Methoxygruppe und ebenfalls die Bildung von ortho-Chinon. Dieses wiederum bildet unter Aufspaltung der Ringstruktur Muconsäure, um danach bei weiterer Oxidation mit Eisen(III) CO_2 freizusetzen. Den Hinweis, daß bei diesem Prozeß Methanol abgespalten wird, geben KEPPLER et al. (2000). Bei Versuchen mit Guaiacol und Ethoxyphenol bzw. Propoxyphenol konnte gezeigt werden, daß das entsprechende Carbokation mit den Halogeniden zum Alkylhalogenid abreagiert.

Die beschriebenen Reaktionswege des Guaiacols sind dem des Catechols sehr ähnlich. Jedoch ist die Mineralisation beim Umsatz von Guaiacol im Vergleich zu Catechol etwa um den Faktor 4 geringer. Der Grund dafür dürfte im ersten Reaktionsschritt festzumachen sein. Es ist zu vermuten, daß sich die Abspaltung der Methoxygruppe langsam vollzieht und dadurch die Kinetik, ortho-Chinon zu bilden, begrenzt wird. Infolge dessen kommt es zu einer niedrigen CO_2 Freisetzung.

2.4.5.3 Hydrochinon

Hydrochinon reduziert Eisen, wird jedoch nicht mineralisiert. Demnach erfolgt die Oxidation dieser Substanz nur bis zu einem gewissen Grad. Dies bedeutet, daß sich eine stabile oxidierte Form bildet. Wie aus Abb. 16 hervorgeht, werden pro Mol Hydrochinon 2 Mol Fe(III) reduziert. Daraus läßt sich schlussfolgern, daß nach dem Übertrag von 2 Elektronen die oxidierte Phase, d.h. das para-chinon gebildet wird (Abb. 20). Diese dargestellte Reaktion und ihr Produkt wurde bereits von LAKIND & STONE (1989) untersucht und beschrieben.

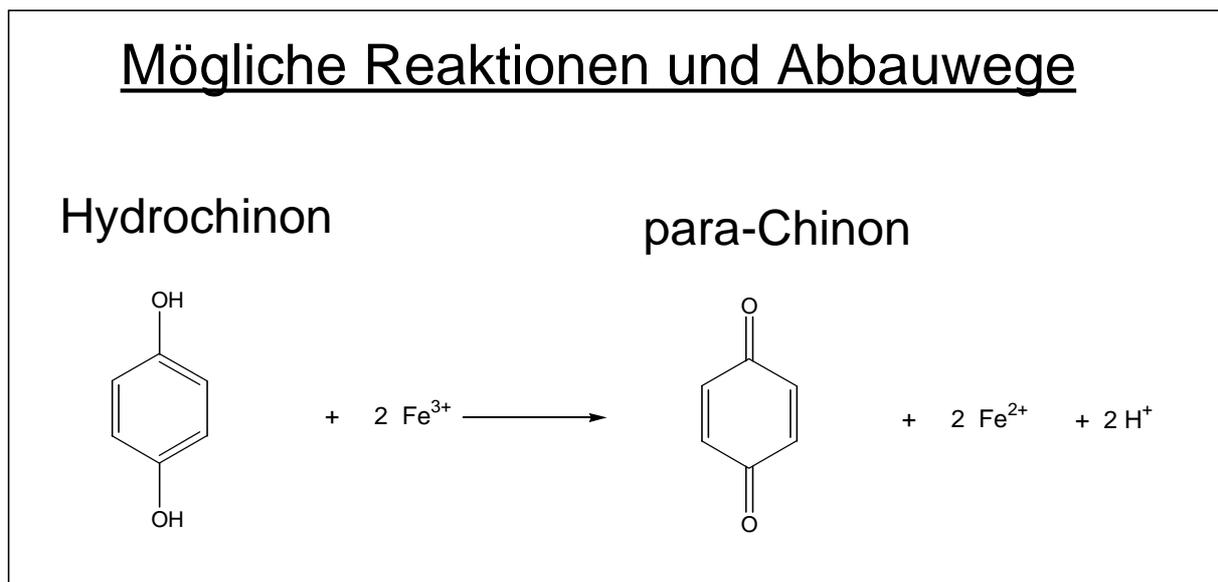


Abb. 20: Oxidationsreaktion von Hydrochinon bei der Umsetzung mit Fe(III).

Der entscheidende Grund, weswegen eine Mineralisation phenolischer Substanzen erfolgt, dürfte in der Position der Hydroxygruppen liegen. Die para-Stellung der funktionellen Gruppen verhindert bei der initialen Oxidation die Bildung von ortho-Chinon. Damit ist das Ausbilden einer Schwachstelle innerhalb der Ringstruktur unterbunden, die ansonsten oxidativ aufbrechen könnte.

2.4.5.4 Resorcin

Für Resorcin konnte keine Redoxreaktion mit Eisen(III) nachgewiesen werden. Eine Begründung hierfür lässt sich in der Position der Hydroxygruppen in meta-Position festmachen. Diese Stellung verhindert die Ausbildung eines chinoiden Systems, wodurch eine sich anschließende Reaktion verhindert wird (Abb. 21).

Mögliche Reaktionen und Abbauwege

Resorcin

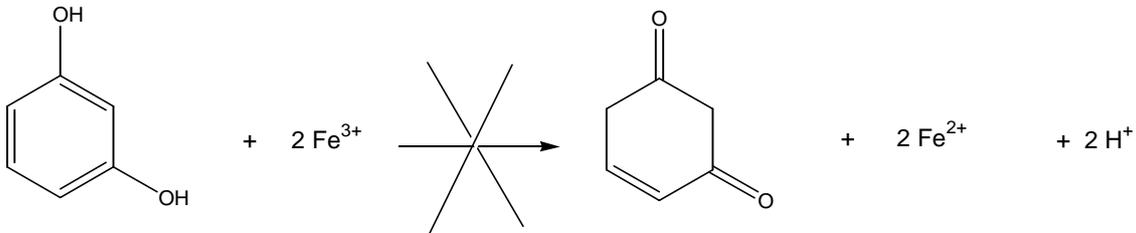


Abb. 21: Resorcin zeigt keine Redoxreaktion mit Eisen(III), da die Position der Hydroxygruppen in meta-Stellung das Ausbilden eines chinoiden Systems verhindert.

Abschließend können einige wichtige Aussagen getroffen werden, die sich auf die Untersuchungen und Versuchsreihen beziehen.

Mit Ausnahme von Resorcin konnte bei allen Substanzen eine Fe(III) Reduktion festgestellt werden, eine Mineralisation indes vollzieht sich nur bei den Verbindungen Catechol und Guaiacol. Mit Ausnahme von Guaiacol sind alle Substanzen Dihydroxybenzene. Sie haben die gleiche Summenformel ($\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2$) und zeigen jedoch, wie sich in den Versuchsreihen beweisen lässt sehr unterschiedliche Redoxreaktionen mit Fe(III).

Die Position der Hydroxy- bzw Keto- Gruppen ist das entscheidende Kriterium, ob eine Oxidation erfolgt oder nicht. Die ortho-Stellung erlaubt eine Spaltung der Ringstruktur, die para-Stellung lässt nur eine partielle Oxidation zu. Die meta-Stellung der Ketogruppen schließlich verhindert jegliche Redoxreaktion.

Eisen(III) und phenolische Substanzen kommen überall in der Umwelt vor, daher können diese abiotischen Redoxreaktionen eine relativ bedeutende Rolle beim Abbau organischer Substanz in Böden und Sedimenten spielen.

Es bleibt jedoch zu erwähnen, daß die gezeigten Reaktionen unter extrem sauren Bedingungen durchgeführt wurden (vergl. Tab. 3). Um die Einfachheit und somit die

Durchführbarkeit der Experimente (nur phenolische Substanzen und Fe(III) in wässriger Lösung) zu bewahren, wurde auf die Verwendung von pH- Puffern verzichtet. Jedoch zeigen auch die Reaktionen mit der Fe(III) Mineralphase selbst unter moderaten pH- Bedingungen zwischen 7 und 3 eine Mineralisation. Demnach ist davon auszugehen, daß die beschriebenen Prozesse auch natürlich ablaufen und einen gewissen Beitrag zum Abbau organischer Substanz liefern.

3. Halogenorganische Verbindungen

3.1 Einleitung und Fragestellung

In der Umwelt gibt es eine Vielzahl von halogenorganischen Verbindungen. Es handelt sich bei diesen Substanzen um Kohlenwasserstoff- Verbindungen, bei denen ein oder mehrere H- Atome durch Halogene (F, Cl, Br, I) substituiert werden.

Von großem wissenschaftlichen Interesse sind halogenierte leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe aus umweltgeochemischer Sicht, da sie eine entscheidende Rolle in den Prozessen der Ozonerstörung und der globalen Klimaveränderung spielen. Die Abnahme des Ozons zum Beispiel ist ohne Zweifel auf photochemische Reaktionen mit reaktiven Chlorverbindungen in der Stratosphäre zurückzuführen (z.B. ANDERSON et.al. 1991, CRUTZEN & ARNOLD, 1986, LOVELOCK et al., 1973, LOVELOCK et al., 1974, SOLOMON, 1990, WEVER, 1988). Diese reaktiven Komponenten bilden sich durch die Einwirkung der UV- Strahlung auf leichtflüchtige halogenorganische Verbindungen (LHOV).

Der aktuelle Wissenstand über LHOV, deren Quellen, Vorkommen und Verbreitung, divergiert stark. Neben rein anthropogenen Substanzen, die sehr gut bekannt und beschrieben sind (z.B. BUTLER et al., 1999), gibt es Verbindungen die auch natürlichen Ursprungs sein können. So konnte z.B. in Lufteinschlüssen an antarktischen Eiskernen gezeigt werden, daß verschiedene Verbindungen, wie z. B. Chlormethan, auch in Tiefen nachweisbar sind, die eindeutig präindustriell sind (BUTLER et al., 1999). Dies läßt darauf schließen, daß eine signifikante Quelle für diese Substanz bereits vor der Einführung und dem Gebrauch durch den Menschen im Laufe des letzten Jahrhunderts existiert (z.B. KRYSELL & WALLACE, 1988).

Aus diesen Erkenntnissen läßt sich herleiten, daß es auch eine natürliche Produktion von leichtflüchtigen halogenorganischen Verbindungen und deren Emission in die Atmosphäre geben muß.

Die Suche nach natürlichen Quellen wurde erst in den letzten Jahren forciert, nachdem sich nach und nach herausstellte, daß die Budgetierung der in der Atmosphäre befindlichen halogenorganischen Substanzen ein sehr großes Defizit aufweist. Für viele Substanzen wird eine bedeutende, bisher aber noch unbekannte Quelle vermutet (z.B. GRIBBLE, 1994).

Als Beispiel hierfür soll im folgenden Chlormethan betrachtet werden. CH_3Cl ist die am häufigsten vorkommende Organohalogenverbindung in der Atmosphäre und mit etwa 10- 15% an der Ozonzerstörung beteiligt (MONTZKA et al., 1999).

Schätzungsweise 10% an Chlormethan werden anthropogenen Quellen zugerechnet, 90% sind auf natürliche Prozesse zurückzuführen (BUTLER, 2000). Die zugrundeliegenden Prozesse können dabei sehr divers sein, wie in Abb. 22 dargestellt ist. Eine dominierende Quelle stellen Waldbrände dar (z.B. ANDREAE et al., 1996), wobei sich die Budgetierung über die in der Rauchgasphase gemessenen CH_3Cl und der Schätzung der bei Waldbränden verbrannten Biomasse ergibt (nach CRUTZEN & ANDREAE, 1990, HAO et al., 1990, LAURSEN et al., 1992). Als weitere große Quelle werden die Ozeane betrachtet, wobei hier besonders die biotische Freisetzung durch marine Makroalgen diskutiert wird (z.B. MOORE et al., 1996, MOORE et al., 1995, MOORE & TOKARCZYK, 1993, MANLEY & DASTOOR, 1987). Jedoch sind die Mengen solcher Freisetzungen nur schlecht abschätzbar.

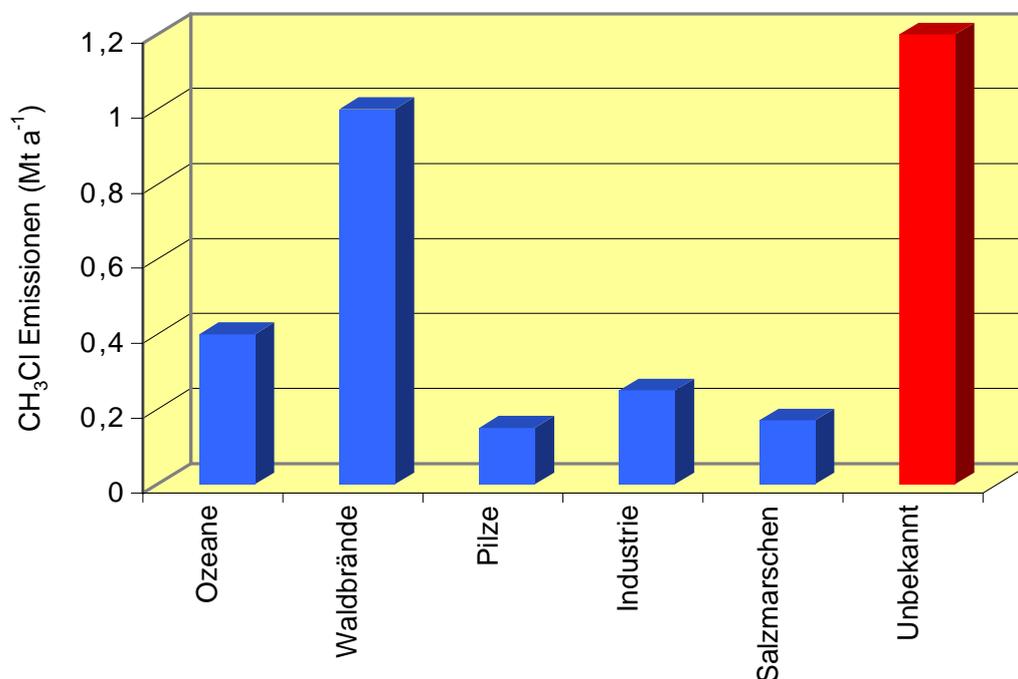


Abb: 22: „The mystery of the missing gases“ (aus BUTTLER, 2000). Dargestellt sind die globalen jährlichen Chlormethan- Emissionen aus unterschiedlichen Quellen. Das Budget- Defizit, errechnet aus der Subtraktion aller bekannten Senken von der Summe aller identifizierten Quellen zeigt, daß es sehr bedeutende, bisher nicht beschriebene Prozesse in der Natur geben muß.

Methylchlorid kann auch in größeren Mengen durch holzabbauende Pilze gebildet werden (HARPER, 1985, HARPER & HAMILTON, 1988).

Aktuelle Arbeiten zeigen, daß Salzmarschen in der Lage sind, CH_3Cl zu emittieren um damit bis zu 10 % des globalen Budgets zu stellen (RHEW et al., 2000). Eine weitere, wenn auch relativ unbedeutende Quelle stellen zudem vulkanogene Exhalationen dar (z.B. HARNISCH et al., 2000, JORDAN et al., 2000).

Dennoch reichen alle bisher bekannten und oben beschriebenen Quellen nicht aus, um das Vorhandensein von Chlormethan in der Atmosphäre zufriedenstellend zu erklären (Abb. 22). Demnach muß es eine noch nicht identifizierte Quelle in der Natur geben, die in der Lage ist, dieses Defizit auszufüllen.

Eine Möglichkeit stellt das terrestrische Ökosystem dar. Einen Hinweis darauf geben YOKOUCHI et al. (2000) und RHEW et al. (2000), die hohe Chlormethan-Konzentrationen über terrestrischen Küstengebieten gemessen haben.

Die zugrundeliegenden Prozesse, die zu dieser Emission führen können, sind Gegenstand aktueller Untersuchungen im Rahmen des Graduiertenkollegs. In enger Kooperation mit Herrn F. Keppler wurde diese Fragestellung untersucht, ob abiotische Redoxprozesse zwischen Eisen und organischem Material in der Lage sind, unter bestimmten Bedingungen Methylhalogenide freizusetzen. Die Ergebnisse der Untersuchungen führten zur Publikation von KEPPLER et al. (2000), in der eine neue terrestrische LHOV- Quelle beschrieben wird. In Böden und Sedimenten werden Halogenidionen bei der Oxidation von organischem Material durch den Elektronenakzeptor Fe(III) alkyliert. Ein Modell der abiotischen Bildung von Alkylhalogeniden ist in Abb. 23 gegeben.

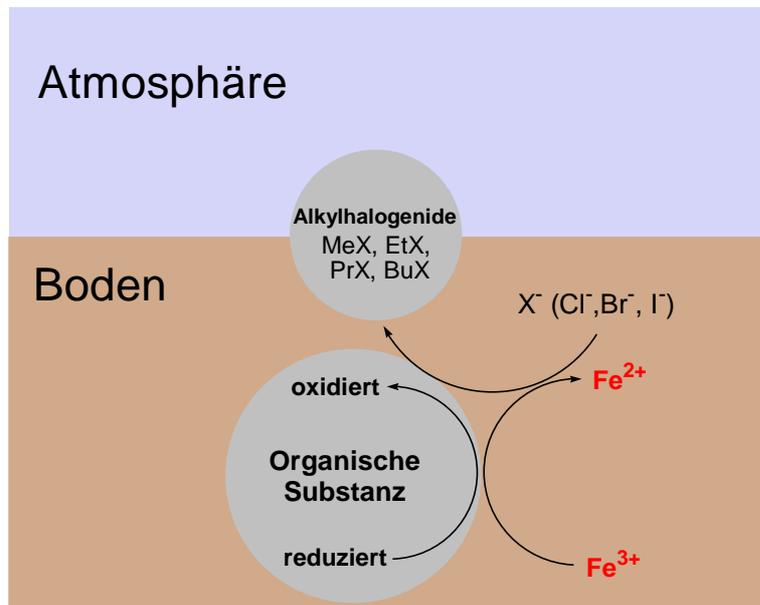


Abb. 23: Modell des abiotischen Redoxprozesses zwischen reaktivem organischem Material und Eisen(III). Dabei kann es zur Bildung von Methylhalogeniden kommen (nach KEPPLER et al., 2000)

Dieser Prozess stellt eine völlig neue Möglichkeit der Halogenierung organischen Materials dar und könnte ein wichtiger Transformationsprozess zwischen organischem Material, Fe(III) und Halogenid sein. Da diese Reaktionen fröhdiagenetische Prozesse sind, könnten sie bei bestimmten Voraussetzungen (reaktive organ. Substanz, reaktives Fe(III), Anwesenheit von Halogenid) ubiquitär sein und haben daher ein sehr großes Potential, eine Erklärung für die bisher noch unbekanntenen Quellen zu sein.

Die Entstehung von LHOV in Böden und die dahinter stehenden Prozesse sind noch weitgehend unerforscht. Das Ziel dieses Kapitels soll es sein, den Bezug zwischen abiotischen fröhdiagenetischen Prozessen mit Eisen(III) in Böden und Sedimenten und der Bildung von LHOV herzustellen.

KEPPLER et al. (2000) zeigen, daß monomere Huminstoffstrukturen, wie z.B. Guaiacol, bei der Oxidation durch Eisen(III) in Anwesenheit von Halogenid Methylhalogenide freisetzen. Bei diesem Prozess erfolgt eine oxidative Abspaltung der Methylgruppe, die halogeniert werden kann.

Durch PRACT et al. (2001) wurde die oxidative Ringaufspaltung phenolischer Substanzen (Catechol/ Guaiacol) durch Eisen(III) beschrieben (siehe auch Kapitel 2). Im Zuge dieses Prozesses kommt es zur Freisetzung von CO₂. Daher stellt sich die

Frage, ob bei diesen Redoxreaktionen in Gegenwart von Halogenid auch Alkylhalogenide freigesetzt werden könnten.

Um dieser Fragestellung nachgehen zu können, wurde eine Versuchsreihe angeordnet, bei der Redoxprozesse mit Fe(III) und Catechol und der damit einhergehenden Freisetzung von LHOV untersucht wurden. Desweiteren wurde kommerzielle Huminsäure auf die Freisetzung von chlorierten leichtflüchtigen Verbindungen untersucht.

Im folgenden wird zunächst eine Beschreibung der Versuchsanordnung gegeben,

3.2 Material und Methoden

3.2.1 Chemikalien

Die in dieser Versuchreihe benutzten Materialien und Reagenzien sind:

Catechol der Firma Aldrich, Huminsäure der Firma Fluka, FeCl₃-Lösung (10,0 g/L) ist ein Riedel-de-Haen-Produkt. Weiter wurde Kaliumchlorid (Merck) und bidestilliertes Wasser (milli-Q Wasser) verwendet.

Für die Herstellung der LHOV-Standardlösungen wurden folgende Chemikalien (p.A.) verwendet: Chlormethan, Chlorethan, 1-Chlorpropan, 2-Chlorpropan, Dichlormethan, Chloroform, Methanol der Firma Baker.

Folgende Startbedingungen wurden für die Versuchsreihen gewählt:

Catechol-Versuchsreihe: 22 mg Catechol wurden mit 750 mg Kaliumchlorid und 10 ml FeCl₃-Lösung versetzt. Das Gefäß wurde verschlossen und bei Raumtemperatur in Abhängigkeit der entsprechenden Reaktionszeit im Ultraschallbad permanent entgast.

Huminsäure: 1000 mg Huminsäure wurden in 10 ml milli-Q Wasser in einer Headspace-Flasche suspendiert, verschlossen und ebenfalls während der vorgesehenen Reaktionszeit im Ultraschallbad entgast.

Die bei den Reaktionen ablaufende Fe(III)-Reduktion wurde bestimmt, indem jede Probe doppelt angesetzt wurde und somit parallel die Fe(II)-Konzentration in der Suspension bestimmt werden konnte.

3.2.2 Analytische Methoden

Eisen(II) Bestimmung

Die Fe^{2+} - Bestimmung wurde photometrisch gemäß DIN 38 406- E1 durch Farbreaktion mit Phenantrolin bei einer Wellenlänge von 510 nm an einem Photometer CADAS 100 der Firma Dr. Lange durchgeführt.

GC- MS- Methode

Die Bestimmung der leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffe erfolgte mit Hilfe eines GC- MS am Max- Plank- Institut Institut für Aeronomie in Lindau/ Harz.

Das GC- MS ist mit einer besonderen Kühlfalle ausgestattet, die es ermöglicht, die gesamte Probe sehr schnell auf die Säule zu transferieren. Dadurch werden extrem niedrige Nachweisgrenzen möglich. Eine schematische Darstellung der Apparatur ist in Abb. 24 verdeutlicht. Ein Gasvolumen von 1 ml wurden mittels Injektionsspritze nach der Reaktionszeit aus dem Headspace des Reaktionsgebundes entnommen und eingespritzt. Durch das Trägergas (He) wurde die Probe auf die Kühlfalle (Stahlrohr, gefüllt mit Glasstaub), die mit Flüssigstickstoff auf -196°C gekühlt wurde, geleitet und dort festgelegt. Nachdem die permanenten Gase durch Evakuierung des Systems entfernt wurden, erfolgte der Transfer der Gasprobe durch schnelles Erhitzen auf 80°C in die zweite Kühlfalle, die sich direkt vor dem Injektor befand. Die Probe wurde danach in den GC injiziert, indem die zweite Kühlfalle ebenfalls schnell erhitzt wurde.

GC- MS- Parameter:

GC: Varian GC

MS: Varian Saturn

Trennsäule DB5, 60 m, 0,32 mm ID, 0,5 μm FD

Trägergas: Helium, 100 ml/ min

Initiale Ofentemperatur: -65°C

Temperaturprogramm: $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bis 175°C , 5 min isotherm

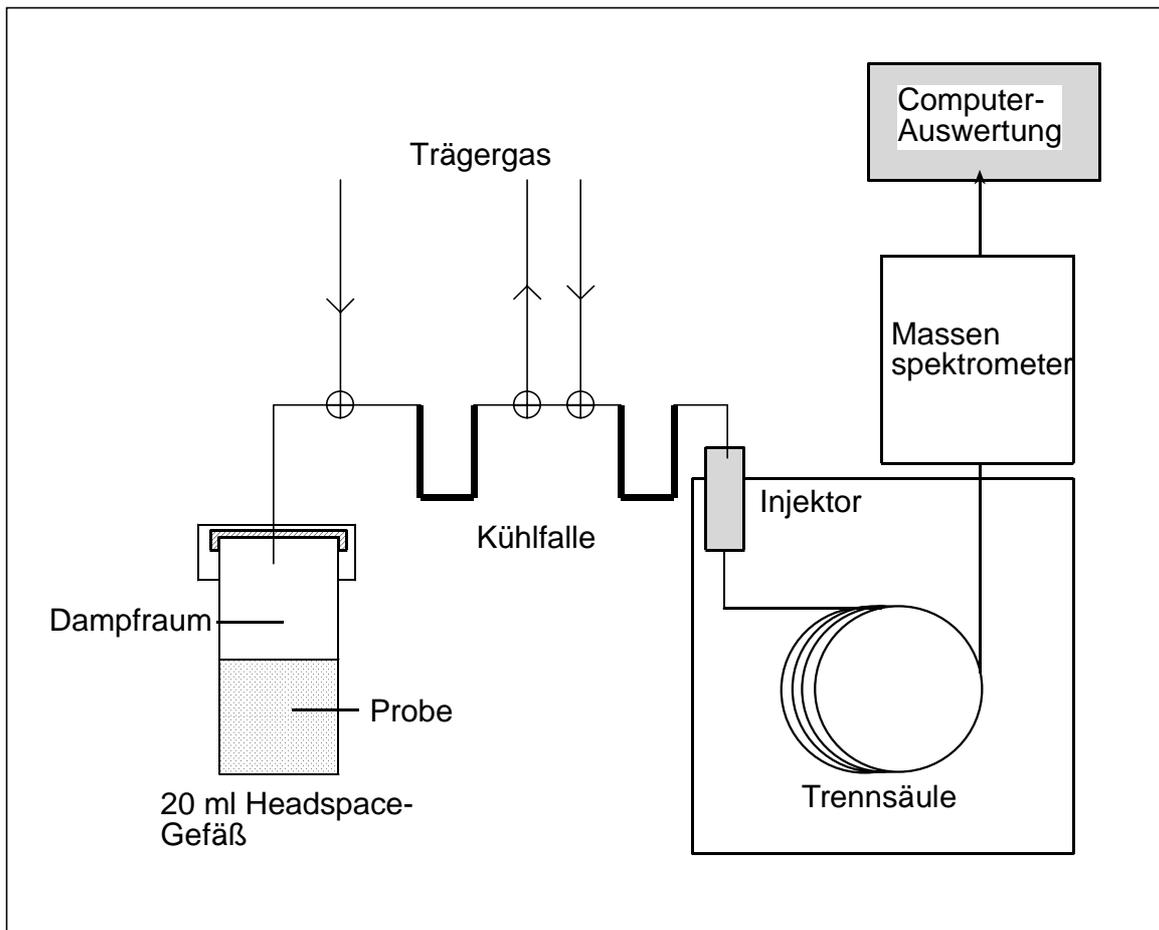


Abb. 24: Schematische Darstellung des GC- MS mit einem 2- Kühlfallen- System.

Abb. 25 zeigt ein typisches GC- MS Chromatogramm Die Massenbestimmung erfolgte über einen Scan- Range von 48 bis 200 amu, die Quantifikation wurde über das am häufigsten vorkommende Ionenfragment durchgeführt. Tab. 5 zeigt die Substanzen mit den Retentionszeiten und der Hauptmasse der Fragmente, die zur Bestimmung verwendet wurden.

Tabelle 5: Übersicht der Retentionszeit und Hauptmasse der jeweiligen Verbindungen.

Verbindung	Retentionszeit (sec)	Hauptmasse (amu)
Chlormethan	426	50
Chlorethan	656	49
2- Chlorpropan	799	63
Dichlormethan	860	49
1-Chlorpropan	896	63
Chloroform	1045	83

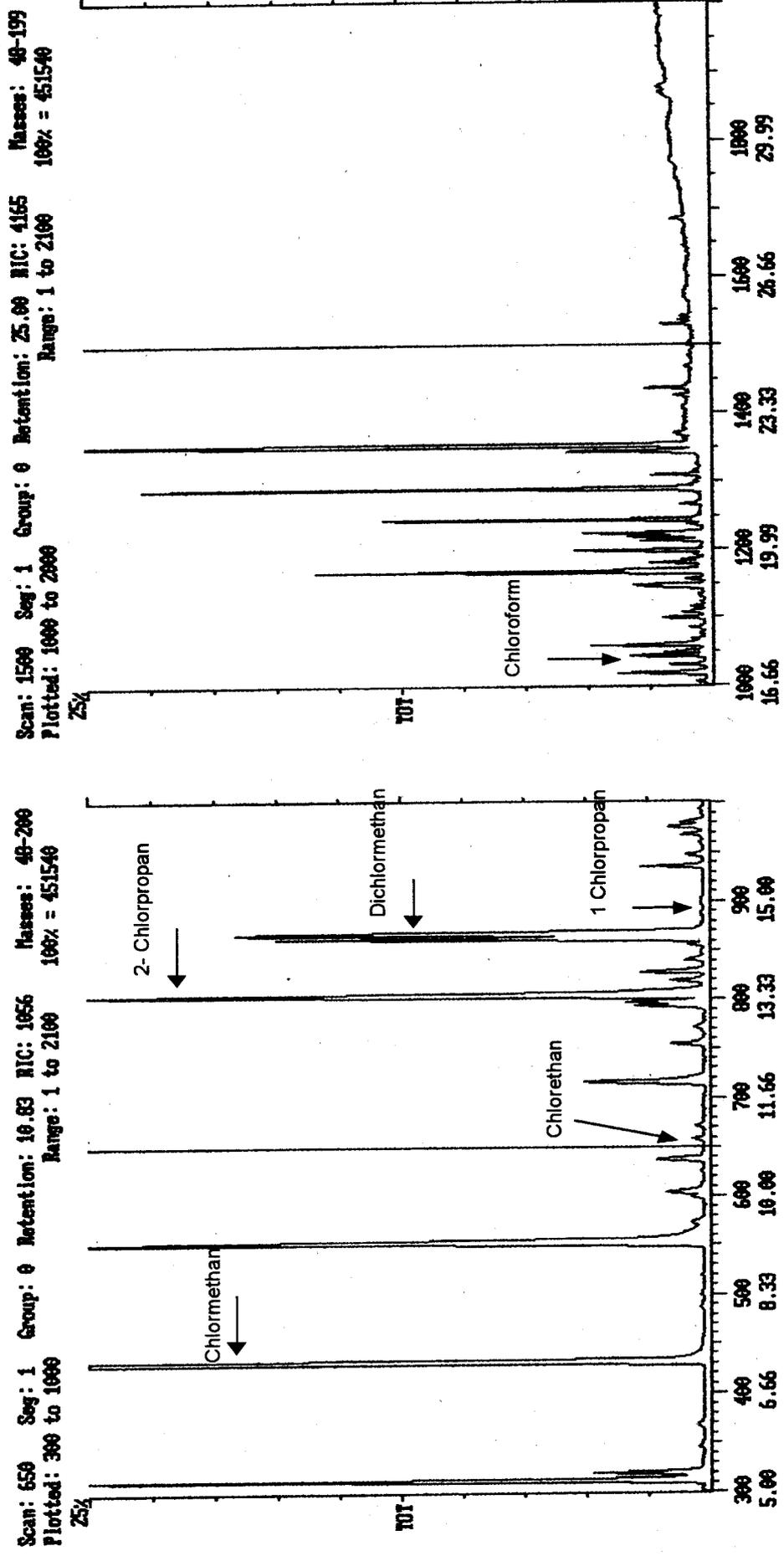


Abb. 25. Typisches GC- MS Chromatogramm einer Probe (hier: 1000 mg Huminsäure/ 10 ml H₂O, Reaktionszeit 5 min)

3.3 Ergebnisse und Diskussion

Die Untersuchung zur Freisetzung von LHOV durch abiotische Redoxprozesse zwischen Eisen(III) und Catechol bzw. Huminsäure als reaktive organische Substanz wurden auf bestimmte Verbindungen beschränkt. Es handelt sich dabei um Chlormethan, Dichlormethan, Chlorethan, 1-Chlorpropan, 2-Chlorpropan und Chloroform.

Im folgenden werden die Ergebnisse dargestellt.

3.3.1 Catechol

Bei der Modellreaktion von Catechol mit Eisen(III) und Halogenid konnten Fe(II) und Alkylhalogenide bestimmt werden.

Im Verlauf der Untersuchungen wurde deutlich, daß bei der Redoxreaktion zwischen Eisen(III) und Catechol neben CO₂ (Kap. 2) auch LHOV freigesetzt werden (Abb. 26a und 26b). Mit zunehmendem Reaktionsverlauf ist auch eine Zunahme der Konzentrationen in der Gasphase erkennbar. Folglich existiert ein abiotischer Redoxprozess, der zur Bildung von LHOV führt.

Durch die Verwendung des Ultraschalls wurde erreicht, daß sich im Headspace-Raum sofort ein stationäres System zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase einstellte. Somit ist davon auszugehen, daß die gebildeten Analyten sofort detektierbar sind und der Verlauf der Konzentration im Headspace die Reaktionskinetik und nicht die diffusive Gleichgewichtseinstellung beschreibt.

Da die Analyten stark unterschiedliche Konzentrationen zeigten, wurde die Graphik in 2 Teile gegliedert, um den Konzentrationsverlauf der einzelnen Substanzen zu verdeutlichen.

Die Reaktionskinetik zeigt einen ähnlichen Verlauf für alle Analyten. Zunächst verläuft die Freisetzung linear, nach etwa 20 min Reaktionszeit erfolgt eine exponentielle Freisetzung

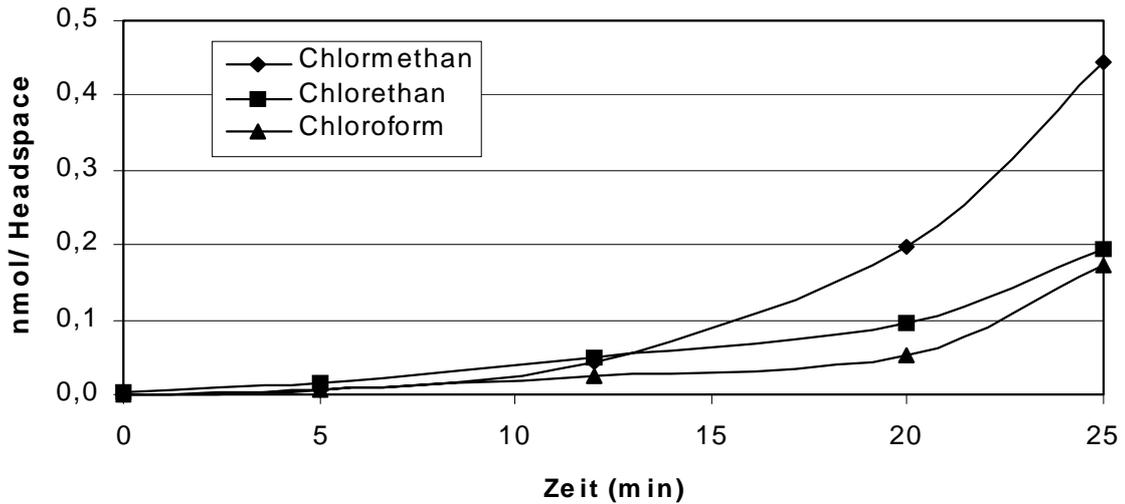


Abb. 26a: Abiotische Bildung von LHOV bei der Reaktion von Catechol mit Fe(III) und Kaliumchlorid.

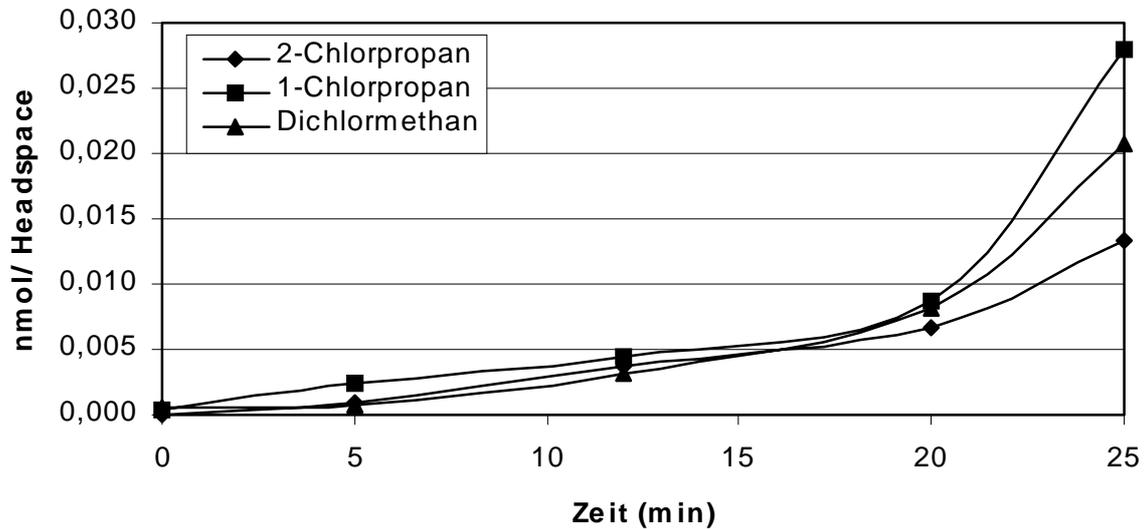


Abb. 26b: Abiotische Bildung von LHOV bei der Reaktion von Catechol mit Fe(III) und Kaliumchlorid.

Wie aus den Graphiken hervorgeht, sind deutliche Konzentrationsunterschiede bei den Substanzen erkennbar. Chlormethan ist die am stärksten gebildete Substanz, Chlorethan und Chloroform werden in geringerem Maße freigesetzt (Abb. 26a). 2-Chlorpropan, 1-Chlorpropan und schließlich Dichlormethan sind nur in relativ geringen Konzentrationen (<0,05 nmol) nachweisbar (Abb. 26b).

Ein Zusammenhang läßt sich erkennen, wenn man die Größe und die Halogenierung der Substanzen betrachtet. So wird das einfachste monohalogenierte Molekül Chlormethan am häufigsten freigesetzt, die Entstehung der längerkettigen halogenierten Substanzen Chlorethan, 1-Chlorpropan, 2-Chlorpropan bzw. der

mehrfach halogenierten Substanzen Dichlormetan und Trichlormethan indes ist deutlich geringer.

Der Verlauf der Eisenreduktion ist in Abb. 27 dargestellt. In den ersten Minuten ist eine sehr intensive Reduktion erkennbar, danach wird die Freisetzung geringer.

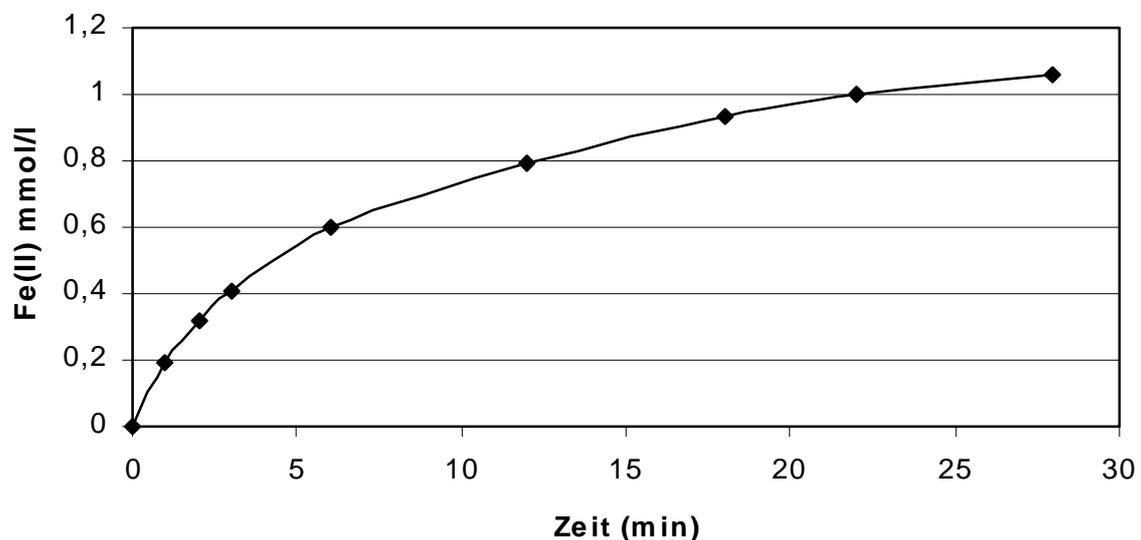


Abb. 27: Fe(II) Entstehung bei der Umsetzung mit Catechol. Startbedingungen: 1,8 mmol Fe(III), 0,2 mmol Catechol, 1 mmol KCl.

Ein Vergleich der Abb. 26 und 27 zeigt, daß beim Redoxprozess zwischen Eisen(III) und Catechol eine signifikante Eisenreduktion bereits nach 5 min erkennbar ist (Abb. 27). Eine intensive Steigerung der LHOV- Freisetzung tritt jedoch erst zeitlich verzögert im Zeitraum zwischen 20- 25 Minuten auf.

Demnach ist zu vermuten, daß der eigentliche Redoxprozess, der Transfer der Elektronen von der organischen Komponente auf das anorganische Oxidationsmittel, nicht der eigentliche Halogenierungsprozess zu sein scheint.

Daraus ergibt sich, daß zuerst die oxidative Aufspaltung des Ringes erfolgt, wie dies in Kapitel 2 ausführlich dargestellt ist. Die darauf folgende Spaltung des Ringsystems produziert schließlich Intermediate, die unter diesen Bedingungen relativ schnell halogeniert und freigesetzt werden.

Interessanterweise werden bei diesen Prozessen nicht nur einfach halogenierte Substanzen freigesetzt, es kommt auch zur Bildung von polyhalogenierten Verbindungen wie Dichlormethan und Chloroform. Über die Reaktionsmechanismen, die zur Freisetzung dieser Verbindungen führen, läßt sich zur Zeit keine Aussage machen. Bisher ist lediglich bekannt, daß diese Substanzen aus organischem

Material in Böden und Sedimenten durch enzymatische Prozesse produziert werden können. So wurden bereits Chloroperoxidasen in organikreichen Böden nachgewiesen (z.B ASPLUND et al., 1993). LATURNUS et al. (1995) berichten von einem hohen Chlorierungspotential im Oberboden von Nadelwäldern, was die Hypothese der enzymatischen Halogenierung unterstützt. Darüber hinaus wurde von HASELMANN et al. (2000) die natürliche Bildung und Freisetzung von Chloroform in dänischen Nadelwäldern festgestellt. Weitere, von HOEKSTRA et al. (1998) untersuchten halogenierenden Reaktionsmechanismen stellen metabolische Prozesse dar, die von holzabbauenden Pilzen erzeugt werden.

Zur Bildung und Freisetzung von Chloroform führt desweiteren die Decarboxylierung von Trichloressigsäure (FRANK et al., 1989), die durch die atmosphärische Oxidation von Tri- und Tetrachlorethen entstehen kann.

Über die Bildung von polychlorierten Substanzen durch abiotische Redoxprozesse zwischen Eisen (III) und organischem Material sind bisher jedoch keine Publikationen erschienen. Demnach stellt dieser Prozess eine neue Möglichkeit dar, diese Substanzen auf natürlichem Weg zu produzieren und in die Umwelt abzugeben.

Auch sucht man in der Literatur vergebens nach Untersuchungen, die sich mit natürlichen Prozessen zur Darstellung von Chlorethan, Dichlormethan, 2-Chlorpropan und 1-Chlorpropan in Böden und Sedimenten beschäftigen.

Es zeigt sich, daß solche abiotischen Prozesse, wie sie in der Publikation von KEPPLER et al. (2000) und in dieser Arbeit beschrieben wurden, bislang noch keine Beachtung in der Forschung gefunden haben und neue Ergebnisse und ein neues Forschungsfeld auf diesem Gebiet darstellen.

3.3.2 Huminsäure

Wie in Kapitel 2 bereits dargestellt, kommt organisches Material in natürlichen Systemen zumeist in polymerer Form als Huminsäure vor. Diese enthält jedoch nicht nur zahlreiche unterschiedliche organische Bausteine, sondern ist zum Teil auch aus anorganischen Komponenten aufgebaut. So besteht die verwendete Huminsäure zu etwa einem Gewichtsprozent aus Eisen und hat einen Chlorid- Gehalt von 1,5 Gew.%. Jedoch steht vom Fe- Gehalt der Huminsäure nur ein bestimmter Anteil, der sogenannte reaktive Anteil, zur Verfügung (Kap. 1.2). Daher wurde eine Extraktion

des reaktiven Eisengehaltes nach der Methode von LEVENTHAL (1990) durchgeführt und ein Anteil von 0,86 Gew.% an reaktivem Eisen ermittelt. In welcher mineralischen Form das Eisen vorliegt, konnte jedoch nicht bestimmt werden.

In der verwendeten Huminsäure sind alle Komponenten enthalten (Fe_{reaktiv} , C_{org} , Halogenid), die für den abiotischen Redoxprozess zur LHOV- Produktion benötigt werden.

Durch die Zugabe von milli-Q- Wasser konnte im Headspace die Entstehung von Chlormethan, 2-Chlorpropan, Chloroform, Dichlormethan, Chlorethan und 1-Chlorpropan nachgewiesen werden, wie dies in Abb. 28a und 28b dargestellt ist.

Der Verlauf der Fe(II) Freisetzung ist in Abb. 29 dargestellt.

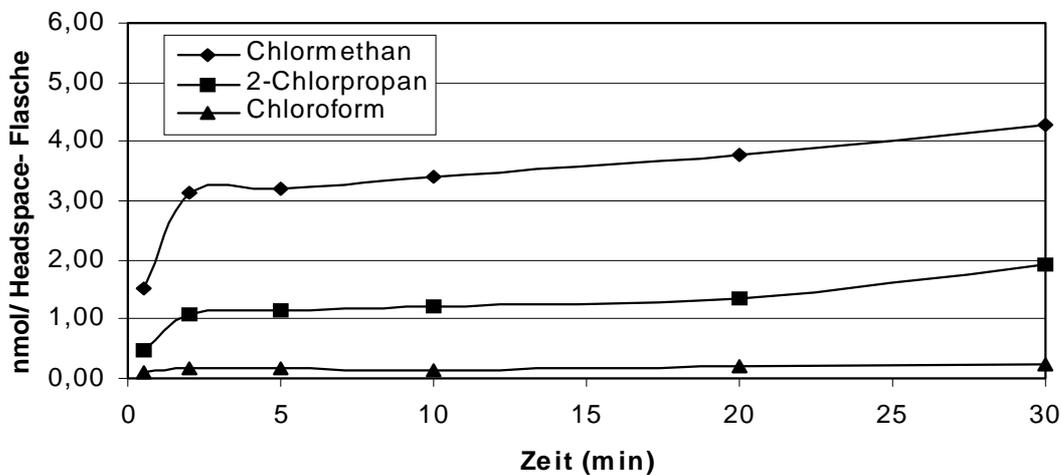


Abb 28a: LHOV- Freisetzung im Headspace von Huminsäure.

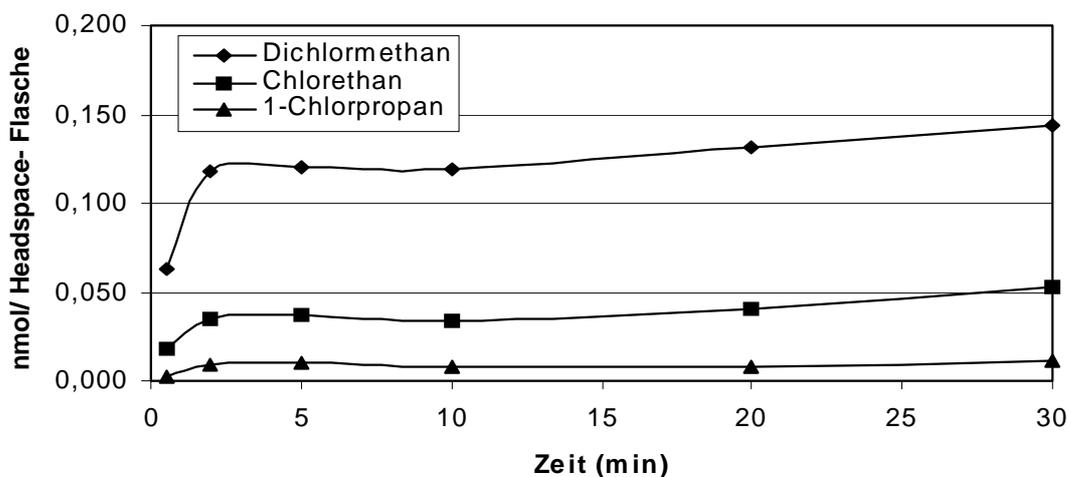


Abb. 28b: LHOV- Freisetzung im Headspace von Huminsäure.

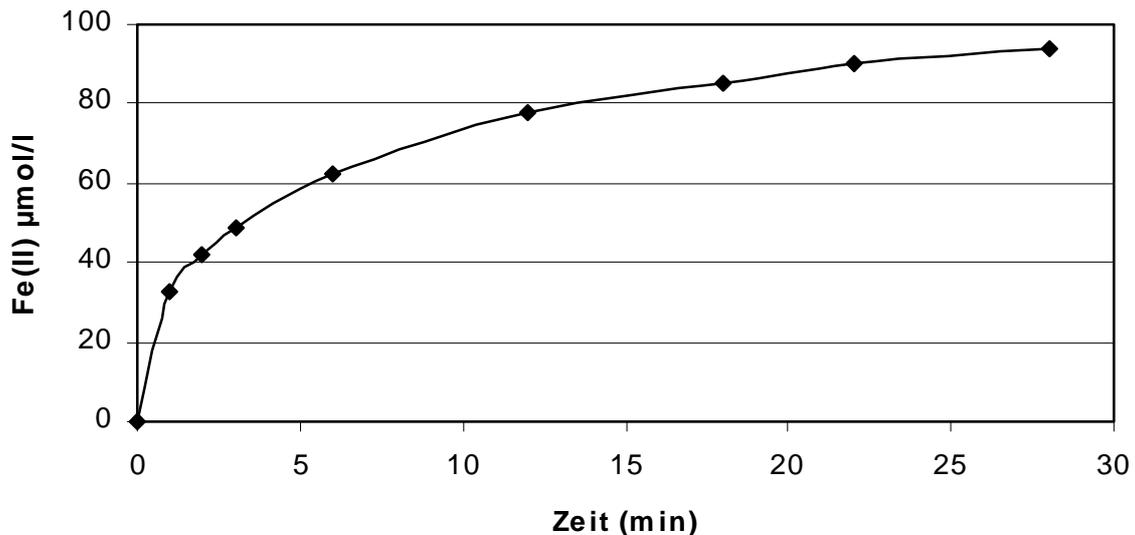


Abb. 29: Fe(II) Entstehung bei der Umsetzung mit Huminsäure.

Wie die Versuche zeigen, findet auch bei der Huminsäure eine Eisen(III)- Reduktion und die Bildung von LHOV statt. Das Entstehen von Alkylhalogeniden und deren Freisetzung kann auch ausgehend von Huminsäure durch den abiotischen Redoxprozess von organischem Material und Eisen(III) gezeigt werden.

Der Verlauf der Huminsäurereaktion ist bei allen Analyten ähnlich (Abb. 28a und 28b). Interessanterweise wird der überwiegende Teil bereits in den ersten Minuten freigesetzt, danach verläuft die Freisetzung moderater.

Vergleicht man die Reaktionen von Huminsäure und Catechol miteinander, so wird deutlich, daß sowohl die Kinetik als auch die Größenordnung der LHOV- Freisetzung stark voneinander abweichen. Besonders die schnelle Freisetzung der LHOV bei der Umsetzung mit Huminsäure ist bemerkenswert. Im Unterschied zur Reaktion mit Catechol, bei der zuerst die Ringstruktur gebrochen werden muß, ehe eine Halogenierung der Intermediate und deren Freisetzung erfolgt, sind bei der Huminsäure wahrscheinlich andere Substanzen verfügbar, die eine schnelle Halogenierung und Freisetzung ermöglichen. Über Aufbau und Zusammensetzung dieser hoch reaktiven Vorläufersubstanzen kann im Moment jedoch noch keine Aussage gemacht werden.

Die Versuche zeigen, daß sowohl bei der Modellsubstanz (Catechol) als auch bei der Huminsäure unter gleichzeitiger Fe(III)- Reduktion LHOV freigesetzt werden.

Abiotische Redoxprozesse zwischen Eisen und reaktiver organischer Substanz sind also in der Lage, sowohl eine intensive oxidative Spaltung durchzuführen als auch neben der Mineralisation leichtflüchtige halogenierte Verbindungen freizusetzen.

4. Natürliche Freisetzung iodierter leichtflüchtiger Kohlenwasserstoffe aus Sedimenten des Hochmoores Rotwasser/ Hessischer Odenwald

Die im Kapitel 3 der Arbeit diskutierte Entstehung der leichtflüchtigen halogenorganischen Verbindungen wird im folgenden an einem natürlichen System gezeigt, wobei hier die Betrachtung leichtflüchtiger iodierter Verbindungen im Vordergrund steht.

Untersuchungen, die in gleicher Weise durchgeführt wurden wie die Versuche mit Huminsäure (Kap. 3), haben gezeigt, daß auch organikreiche Schwebstoffe aus der Wassersäule des Hochmoores Rotwasser in der Lage sind, LHOV zu bilden. Die Entstehung der Substanzen Chlormethan, Dichlormethan, Chloroform, Chlorethan, 1-Chlorpropan und 2-Chlorpropan konnte nachgewiesen werden.

Das besondere an den Sediment- und Schwebstoffproben des Rotwassers sind neben den hohen C_{org} - und Fe- Gehalten die hohen Halogenidgehalte, wobei die Iodkonzentration besonders bemerkenswert ist.

Im folgenden wird nach dem Überblick von iodierten leichtflüchtigen Substanzen in der Umwelt die hydrogeochemische Situation des Rotwassers beschrieben und die Freisetzung speziell der monoiodierten leichtflüchtigen organischen Verbindungen aus den Proben eines Sedimentkernes gezeigt und diskutiert.

4.1 Leichtflüchtige iodierte Kohlenwasserstoffe

Im Gegensatz zu den chlorierten und bromierten Verbindungen, die nachgewiesenermaßen eine sehr große Rolle beim Abbau des Ozons in der Stratosphäre spielen, ist der Einfluß der iodierten Verbindungen aufgrund der geringen Verweildauer in der Atmosphäre von weniger als 10 Tagen (ZAFIROU, 1975) umstritten (z.B. GIESE et al., 1999).

Es wird in der Wissenschaft jedoch generell akzeptiert, daß leichtflüchtige iodierte Kohlenwasserstoffe eine signifikante Rolle im globalen Iodkreislauf spielen (MANLEY, 1994). Der überwiegende Teil dieser Substanzen ist auf natürliche Quellen zurückzuführen. Die dominierende Quelle stellt dabei die biogene Produktion durch marine Makroalgen (z.B. EKDAHL et al., 1998, LATURNUS et al., 2000) bzw. durch Phytoplankton (MOORE & TOKARCZYK, 1992, MOORE & TOKARCZYK,

1993) dar. Dadurch ist die Freisetzung durch saisonale, geographische und klimatische Faktoren beeinflusst (KLICK, 1992, GIESE et al., 1999). Daher ist es sehr schwierig, sowohl eine gute Abschätzung der Emissionsraten an iodierten leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen von den Ozeanen in die Atmosphäre zu machen als auch eine zuverlässige Bilanzierung zu geben (EKDAHL et al., 1998).

Im Gegensatz zu den bekannten Quellen des ozeanischen Bereichs sind nur wenige natürliche terrestrische Quellen bekannt, wie z.B. die Freisetzung durch Nutzpflanzen (AMIRO & JOHNSTON, 1989, WUOSMAA & HAGER, 1990) oder auch durch Holz zersetzende Pilze (HARPER, 1985). Auch können vulkanogene Emissionen eine, wenn auch geringe, Rolle spielen (JORDAN et al., 2000).

Eine zusätzliche Möglichkeit, diese leichtflüchtigen iodierten Substanzen freizusetzen, sind abiotische Redoxprozesse zwischen Eisen(III) und reaktiver organischer Substanz. Wie aus Abb. 23 hervorgeht, können bei diesen Prozessen auch iodierter Verbindungen gebildet werden und es stellt sich die Frage, ob dieser Prozess eine zusätzliche terrestrische Quelle für diese Verbindungen darstellen kann.

Im folgenden wird die Freisetzung der iodierten Verbindungen Iodmethan, Iodethan, 1-Iodpropan 2-Iodpropan, 1-Iodbutan und 2-Iodbutan als Produkte dieser abiotischen Redoxprozesse zwischen organischem Material und Eisen(III) an natürlichen Proben untersucht.

4.2 Material und Methoden

4.2.1 Probenahme

Die Proben wurden aus dem Rotwasser im Hessischen Odenwald entnommen. Diese erfolgte im September 1999, wobei sowohl das Freiwasser als auch die Schwebstoffe und ein Sedimentkern gewonnen wurde.

Das Rotwasser ist ein entlegenes Hochmoor, etwa 5 km nordöstlich der Stadt Waldmichelbach gelegen bei der Ortschaft Olfen. Es handelt sich hierbei um ein Landschaftsschutzgebiet, das Anfang der 50er Jahre renaturiert wurde. Das Hochmoor liegt auf einer Anhöhe im Odenwald und wird ausschließlich durch Regenwasser gespeist. Da das Gebiet sehr entlegen ist und in der Umgebung keine

landwirtschaftliche Nutzung erfolgt, kann angenommen werden, daß das Feuchtgebiet nicht durch anthropogene Belastung beeinflusst ist.

Der Sedimentkern wurde mit Hilfe eines Stechzylinders (Plexiglasrohr, \varnothing 8cm) aus einer Wassertiefe von 35 cm genommen. Aufgrund des hohen Wassergehaltes wurden die ersten 5 cm zusammengefasst. Im weiteren wurde der Kern in 2 cm große Scheiben aufgeteilt. Die einzelnen Sedimentproben wurden im Labor gefriergetrocknet und anschließend mit einer Achatmühle gemahlen.

Mit Hilfe eines Siebes, dessen Maschenweite 500 μm betrug, konnten die Schwebstoffe aus der Wassersäule herausgefiltert werden, um dann ebenfalls im Labor gefriergetrocknet und gemahlen zu werden

Das Porenwasser wurde gewonnen, indem die jeweiligen Sedimentabschitte sofort nach der Probenahme mit einer Handzentrifuge abzentrifugiert wurde. Dieses gewonnene Porenwasser wurde dann gefiltert ($< 0,45 \mu\text{m}$).

Das Freiwasser wurde mit Hilfe einer Lanze entnommen, die in 5 cm Abständen dünne PVC Schläuche besitzt, über die man die Proben mit einer Spritze entnehmen konnte. Diese Art der Probenahme erlaubt eine sehr hohe Auflösung der Wassersäule. Die gewonnenen Proben wurden ebenfalls gefiltert ($< 0,45 \mu\text{m}$).

4.2.2 Meßmethodik

Die Bestimmung der iodierten leichtflüchtigen Substanzen erfolgte mittels GC-ECD. Hierzu wurden jeweils 250 mg des gefriergetrockneten Sediment- Materials in 10 ml milli-Q-Wasser in einer Headspace-Flasche suspendiert und nach der Reaktionszeit von einer Stunde auf die LHOV hin untersucht.

Die Kapillarsäulen- Gaschromatographie in Verbindung mit einer Elektroneneinfangdetektion (ECD) an Headspace Proben ist eine sehr effektive Standard- Methode zur Bestimmung halogenierter Verbindungen. Die Gasprobe wird aus dem Headspace über einer Wasserprobe nach Gleichgewichtseinstellung bei definierter Temperatur entnommen und auf die Säule zur gaschromatographischen Trennung geführt. Ein Temperaturprogramm ermöglicht es, durch die Headspace-

GC- ECD- Methode, Verbindungen mit einem Siedepunkt bis zu 150°C zu erfassen.

Das verwendete GC- ECD- System ist folgendermaßen ausgestattet:

GC: Fision HRGC 8265

ECD: Carlo- Erba HT25, ⁶³Ni, 300°C, make- up Gas: Argon/ Methan (95:5)

Injektor: 150°C, Split/ Splitlos im Split- Betrieb 1: 10, 1 ml

Trennsäule: BPX5, 75 m, 0,22 mm ID, 1,0 µm FD, (SGE, Weiterstadt)

Trägergas: Stickstoff, 130 kPa

Programm: 30°, 28 min isotherm; 30- 180°C, 5°C/min, 180°C, 10 min isotherm

Die Identifizierung der gebildeten LHOV wurde mit externen Standards vorgenommen, indem methanolische Standardlösungen hergestellt wurden. Die Chromatogramme wurden unter den gleichen Headspace- und GC- Bedingungen aufgenommen wie das untersuchte Probenmaterial. Ein typisches Chromatogramm ist in Abb. 30 dargestellt.

Die Versuche an den Proben wurden 3 mal wiederholt. In den Graphiken werden die Mittelwerte ersichtlich. Die Standardabweichung lag je nach Konzentration zwischen 5- 30%.

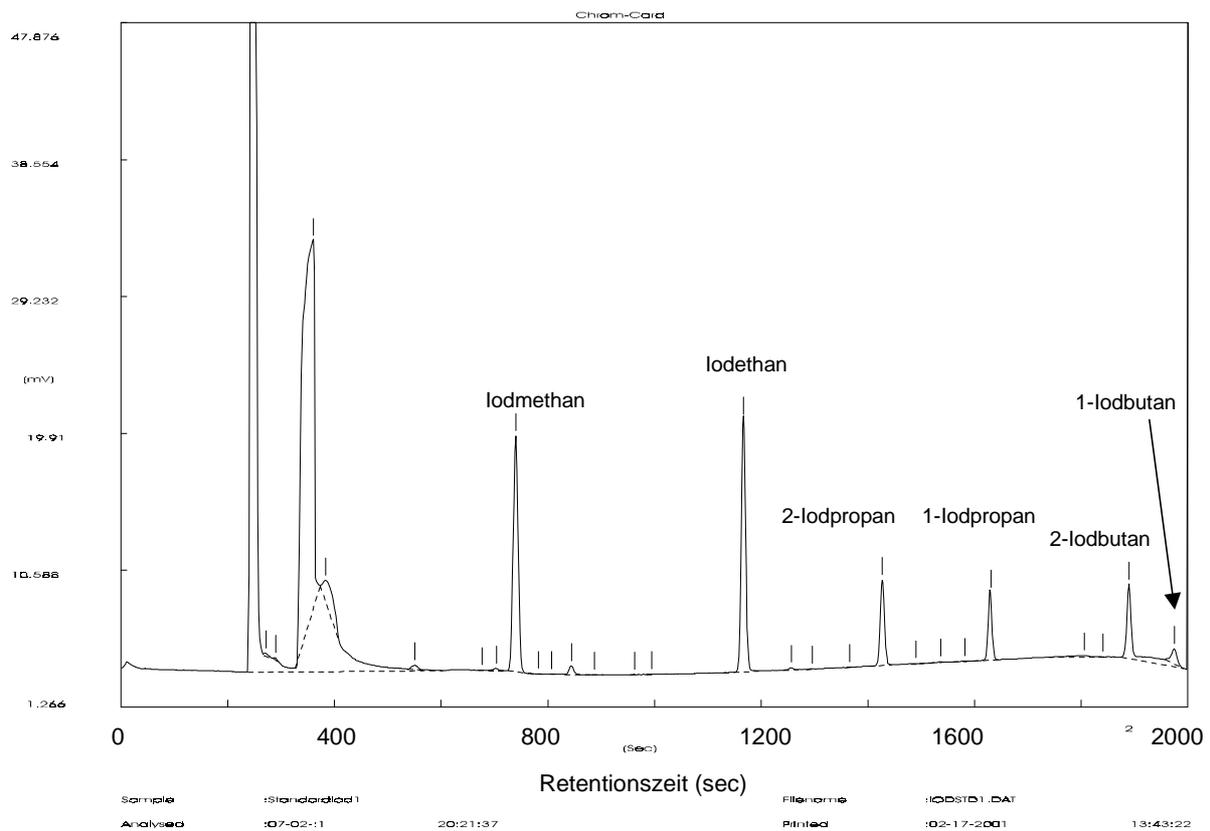


Abb. 30 Chromatogramm der Organoiodverbindungen einer Standardlösung am GC- ECD.

4.2.3 Sedimentanalytik

Die Gesamtgehalte an Kohlenstoff (TC) in den Proben wurde am C-Analyzer 225 LECO mit Infrarotdetektor gemessen. Die anorganische Kohlenstoffbestimmung (IC) erfolgte in der sogenannten „Karbonatbombe“ nach MÜLLER & GASTNER (1971). Die Bestimmung des Gesamteisens wurde nach Königswasseraufschluß an einem Flammen-Atom-Absorptionsspektrometer (Perkin Elmer 4100 AAS) durchgeführt. Die Messung des reaktiven Eisens erfolgte indes gemäss der Methode von LEVENTHAL & TALOR (1990) nach HCL- Aufschluß (1N HCl, 24 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur) am AAS.

Der AOX- Gehalt wurde nach der Standardmethode mittels Pyrolyse-Mikrocoulometer der Firma Euroglas bestimmt.

Die Halogenidgehalte der Proben wurden mittels Instrumenteller Neutronenaktivierungsanalyse (INAA) am Institut für Kernchemie in Mainz bestimmt. Bei dieser Bestimmungsmethode werden die Proben in einem Reaktor mit Neutronen bestrahlt, wodurch aus den stabilen Atomkernen durch Neutroneneinfang instabile Isotope gebildet werden. Bei deren radioaktiven Zerfall werden Strahlungen emittiert, die es erlauben, Rückschlüsse auf die Art und Menge der Elemente in der Probe zu ziehen. Eine ausführliche Beschreibung der Methode ist in den Arbeiten von HOFFMANN (1992), HEINRICH et al., (1996) und SCHLÖSSER et al., (1999) gegeben.

Der pH- Wert und der Eh- Wert wurden mit einem pH- Meter WTW 330 und einer pH- bzw. Eh-Sonde der Firma Mettler- Toledo bestimmt.

4.3 Ergebnisse und Diskussion

4.3.1 Hydrogeochemie des Rotwassers

Die hydrogeochemische Situation während der Probenahme im September 1999 ist in den Abbildungen 31 und 32 dargestellt. Das Rotwasser ist ein minerogenes Moorgebiet, das sehr flach ist. Im Bereich der Probenahme beträgt die Wassertiefe gerade einmal 35 cm. Daher wird das Rotwasser sehr schnell durchmischt, so daß sich keine stabile Schichtung einstellt. Der pH- Bereich liegt im Freiwasser bei 3,9 bis 4,2, steigt aber direkt an der Sediment- Wassergrenze sehr steil bis auf 6,4 an. Das Redoxpotential, das im Freiwasser im Bereich bei etwa 400 mV liegt, fällt im Sediment stark ab und nimmt im unteren Bereich negative Werte an (bis -80 eV). Interessanterweise zeigt der Eh-Bereich im freien Wasser trotz Sauerstoffabwesenheit (Abb. 32) hochoxidierende Bedingungen (Abb. 31). Diese Bedingungen führen zu der Frage nach den beeinflussenden Hauptredoxpartnern, die diesen Wert zustandekommen lassen. Neben dem nach HAIBER (1996) abgeschätzten Standard- Redoxpotential von organischer Substanz (Modellsubstanz Phloroglucin) von etwa 500 eV kommen hierfür im besonderen die anorganischen Redoxpartner $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ und $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{2+}$ in Betracht. Diese weisen ein E_0 von 0,77 eV bzw. 1,23 eV auf. Da die Konzentration von Mn(II) in der Wassersäule jedoch sehr gering ist ($<0,3$ ppm), kann davon ausgegangen werden, daß das

Redoxpotential im überwiegenden Maße durch Eisen und die organische Phase bestimmt wird.

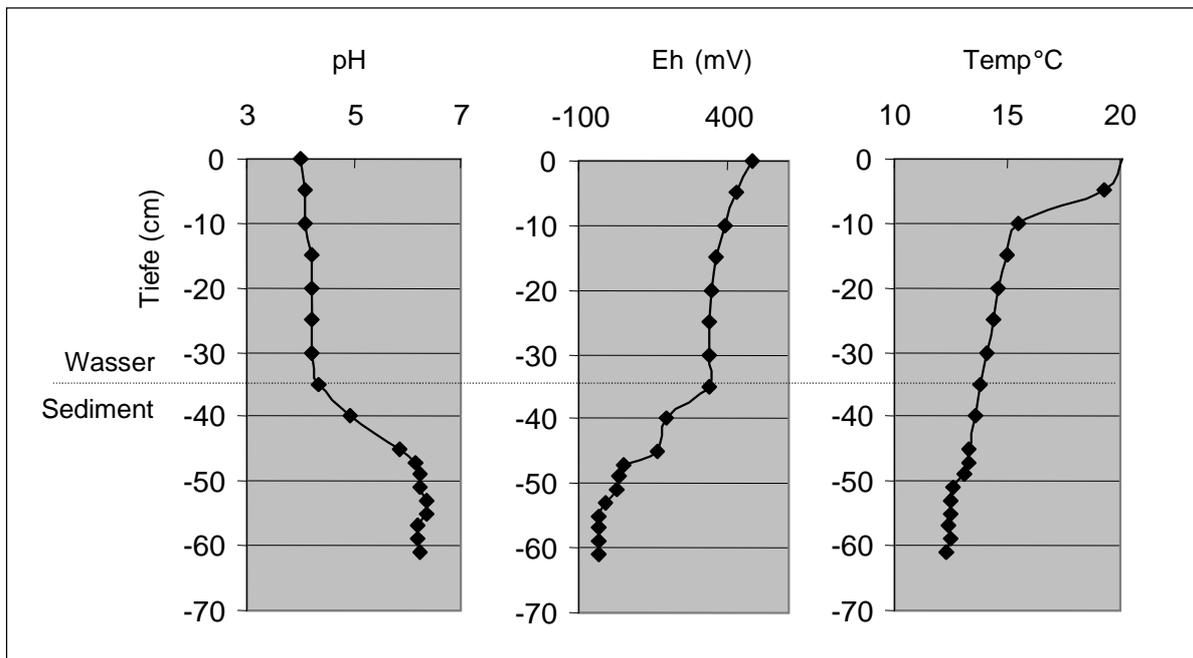


Abb. 31: Tiefenprofile von pH- Wert, Eh- Wert und Temperatur im Rotwasser (See + Porenwasser).

Wie aus Abb. 32 hervorgeht, ist der Bereich, in dem gelöster Sauerstoff nachweisbar ist, auf die oberen 20 cm der Wassersäule beschränkt (mit einer Maximalkonzentration von 1,8 mg/l). Darunter herrschen anoxische Verhältnisse. Das Eisen(II) Profil zeigt, daß sich neben dem Sauerstoff auch reduziertes Fe in der Wassersäule befindet. Mit abnehmender Sauerstoffkonzentration nimmt die Menge an gelöstem Fe(II) zu.

Dies läßt vermuten, daß in den oberen 20 cm neben eventuellen mikrobiellen Atmungsprozessen der Sauerstoff auch in großem Maße durch die Aufoxidation des Eisens verbraucht wird. Jedoch konnte in der Wassersäule konkret kein Fe(III) nachgewiesen werden. Vielmehr stimmte die Gesamt- Eisen- Konzentration mit der Menge an Fe(II) überein. Somit ist davon auszugehen, daß neben der Sauerstoffreduktion auch gleichzeitig eine Eisenreduktion in der Wassersäule stattfindet.

Der Verlauf der Fe(II) Konzentration (Abb. 32) zeigt zwei deutliche Konzentrationsgradienten. Zum einen von der Sediment- Wasser- Grenze zur Oberfläche, zum anderen von der Sedimentoberfläche in tiefere Bereiche. Dies bedeutet, daß an der Sedimentoberfläche eine Eisenreduktion und damit die

Freisetzung von Fe(II) erfolgt. Die Abnahme im Porenwasser deutet auf eine Senke im Sediment bei etwa -45 cm hin. Vermutlich wird Eisen(II) in diesem Bereich mineralisch gebunden, z.B. als Eisensulfid oder Karbonat (Siderit).

Der Gradient in der Wassersäule läßt vermuten, daß an der Wasseroberfläche des Rotwassers eine Aufoxidation und die Umsetzung in die partikuläre Phase erfolgt. Diese wird dem Sediment zugeführt, wo es erneut als Elektronenakzeptor zur Verfügung steht. Somit stellt sich im Rotwasser ein Eisenkreislauf ein, der den „Elektronentransfer“ von der Oberfläche zum anoxischen Sediment übernimmt. Besonders deutlich wird dieser Prozess bei der Betrachtung der Zusammensetzung der Schwebstoffe und Sedimente. Wie aus Abb. 33 hervorgeht, sind über 11 Gew.% der Schwebstoffphase aus Eisen aufgebaut. Auch die Sedimentoberfläche hat einen sehr hohen Eisengehalt (8 Gew.%). Die Untersuchungen zur Reaktivität verdeutlichen, daß der überwiegende Teil in Form von Fe_{reaktiv} und somit als Elektronenakzeptor zur Verfügung steht. Die Untersuchung zur Mineralzusammensetzung ergaben, daß es sich hierbei überwiegend um amorphe Phasen handelt.

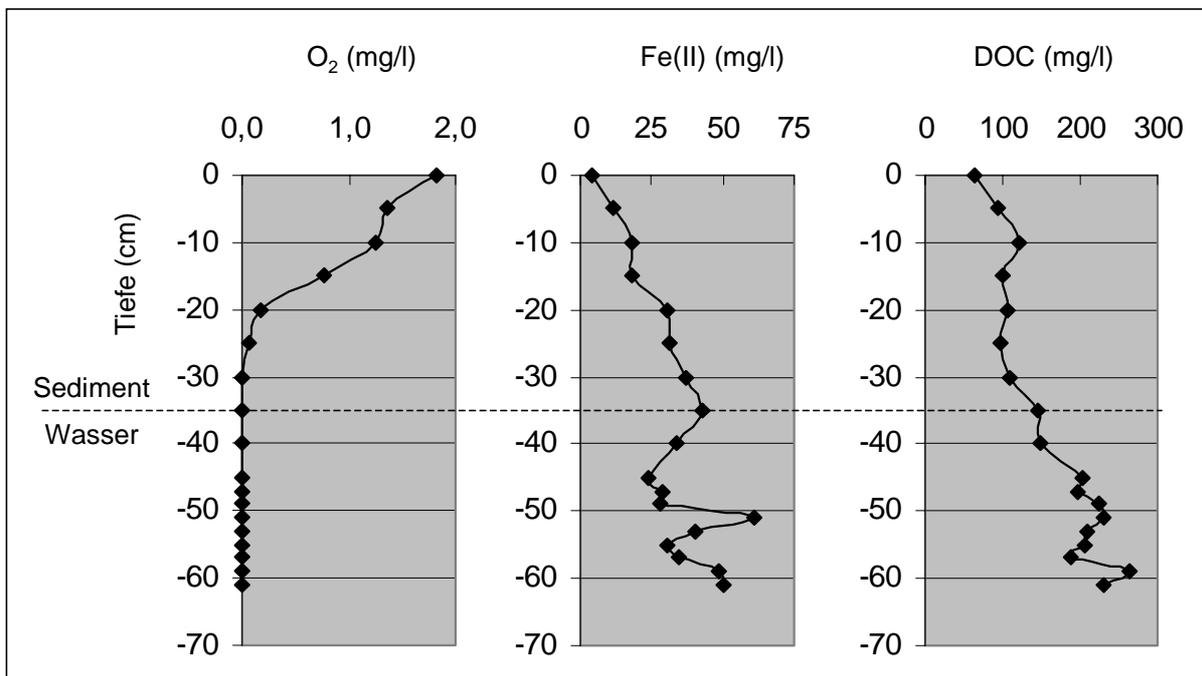


Abb. 32: Tiefenprofile von Sauerstoff, Fe(II) und DOC im Rotwasser (See- und Porenwasser).

Interessanterweise sind im DOC- Profil (Abb. 32) zwei Zonen feststellbar, in denen ein deutlicher Gradient festzustellen ist. Zum einem ist dies der obere Bereich, in

dem sich noch gelöster Sauerstoff befindet, zum anderen die Sediment- Wasser-Grenze.

Doch läßt sich die Beobachtung, die Abnahme des DOC, nicht automatisch durch einen Abbau erklären. DOC liegt zumeist in Form von Huminstoffen vor, deren Löslichkeit stark vom pH- Wert abhängt. Daher kann die intensive Abnahme der Konzentration z.B. im Übergang vom Porenwasser zum Freiwasser (Abb. 32) auch mit der Verschiebung des pH- Wertes erklärt werden.

Ähnliches gilt auch für die oberen 10 cm im Freiwasser. Es ist bekannt, daß bei partieller Oxidation von gelöstem organischen Material eine Polymerisierung erfolgen kann. Dies kann zu Ausfällungsprozessen führen und somit ebenfalls eine Abreicherung der gelösten Phase hervorrufen

Vermutlich ist jedoch davon auszugehen, daß sowohl ein Abbau als auch eine Festlegung in das Sediment erfolgt.

Die Verläufe der pH-und Eh- Werte als Indikatoren für Redoxprozesse sowie die Konzentrationen der Oxidationsmittel Sauerstoff und Eisen zeigen, daß intensive Redoxprozesse im Rotwasser zu beobachten sind.

Berechnung des diffusiven Stoffflusses von Eisen im Freiwasser

Um eine Vorstellung von der Größenordnung des Eisenkreislaufes im Rotwasser zu gewinnen, wird im folgenden eine Berechnung des molekular- diffusiven Stofftransportes nach dem 1. Fick`schen Gesetz durchgeführt.

Gleichung I

$$I = \frac{\delta_c}{\delta_x} * D_0$$

I = Flußdichte (mg * s⁻¹ * cm⁻²)

$\frac{\delta_c}{\delta_x}$ = Konzentrationsgradient (mg * cm⁻⁴)

D₀ = Diffusionskonstante (cm² * s⁻¹)

Der Diffusionsgradient wurde aus der Differenz der Elementkonzentration, die in Abb. 32 dargestellt sind, ermittelt Die Diffusionskonstante für Eisen beträgt nach BOUDREAU (1996)

$$D_0 = (3,31 + 0,15 * T (°C)) * 10^{-6}$$

Dabei wird davon ausgegangen, daß das gelöste Fe(II) von der Sedimentoberfläche zur Wasseroberfläche diffundiert, durch den Sauerstoff aufoxidiert und als Eisen(III)-Hydroxid wieder dem Sediment zugeführt wird, um dort erneut als Elektronenakzeptor reduziert zu werden.

Der Berechnung liegen folgende Annahmen zugrunde:

- Eine signifikante Eisenreduktion läuft nur während der Vegetationsphase (200 Tage) ab.
- In diesem Zeitraum herrschen die gleichen stationäre Verhältnisse im Rotwasser wie dies zur Zeit der Probenahme der Fall war.
- Die Wasserfläche beträgt 200m², die durchschnittliche Tiefe 35 cm, die durchschnittliche Temperatur 18°C.

Nach der Berechnung mit Hilfe der o. a. Formel ergeben sich folgende Ergebnisse. Innerhalb der 200 Tage vollzieht sich ein Stofffluß von etwa 0,11 mg Fe(II) pro cm² Seeoberfläche. Auf die Gesamtfläche bezogen bedeutet dies eine Menge von etwa 225 g Eisen

Das Resultat ist jedoch stark vereinfacht und stellt nur die Größenordnung des Eisenkreislaufs dar. Bedeutende Parameter wie etwa die turbulente Durchmischung durch Wind, welche die Aufoxidation stark beschleunigen würde, sind dabei nicht berücksichtigt. Somit ist davon auszugehen, daß die errechnete Größe nur den Mindestumsatz darstellt. Vermutlich ist dieser Wert jedoch weit größer.

Betrachtet man nun die Zusammensetzung des Sedimentes (Abb. 33), so wird deutlich, daß das Eisenhydroxid durch die Aufoxidation in der Wassersäule im Sediment akkumuliert. Eine besonders hohe Anreicherung von 8 Gew.% ist in den oberen 5 cm des Sedimentes feststellbar. Dabei handelt es sich ausschließlich um ein reaktive, amorphe Eisenphase (Abb. 33), die als Elektronenakzeptor zur

Verfügung stehen kann. Somit steht im Rotwasser ein sehr großes Potential an diesem Oxidationsmittel zur Verfügung.

Um eine Abschätzung darüber geben zu können wird im folgenden eine Berechnung des in der Sedimentphase befindlichen Eisen(III)- Hydroxides mit folgenden Annahmen durchgeführt :

- Die im Rahmen der frühdiagenetischen Prozesse ablaufenden signifikanten Eisenredoxprozesse laufen nur in den ersten 5 Zentimetern des Sedimentes ab.
- Dieser Sedimentabschnitt hat einen durchschnittlichen Fe- Gehalt von etwa 8 Gew.% (Abb. 33) und eine Dichte von 2.
- Die Porosität dieses Sedimentabschnittes beträgt 0,95.

Somit ergibt sich, auf die Oberfläche des Rotwassers bezogen, eine Menge von etwa 80 kg Eisen, das in den obersten 5 cm akkumuliert ist.

Vergleicht man diese Menge mit den errechneten Umsatzraten, so wird deutlich, daß nur ein Bruchteil des zur Verfügung stehenden Eisens in den Eisenkreislauf eingebunden ist und somit weit größere Mengen als Oxidationsmittel zur Verfügung stehen, als tatsächlich umgesetzt werden.

4.3.2 Sediment

4.3.2.1 C_{org} , Fe_{ges} , $Fe_{reaktiv}$

Der gewonnene Sedimentkern hatte eine Gesamtlänge von 35 cm mit einer autochtonen Sedimentauflage von 23 cm. Diese ging in einem 2 cm großen Übergang in einen tonigen Bereich über, der das Rotwasser zur Basis hin abschließt. Da für die Untersuchungen nur der organikreiche Horizont von Bedeutung ist, wurde nur der obere Bereich des Kernes beprobt und analysiert. Die für die abiotische Freisetzung von Alkylhalogeniden wichtigen Parameter C_{org} , Fe_{ges} , $Fe_{reaktiv}$, und Halogenid, bzw. AOX sind in den Abbildungen 33, 34 und 35 dargestellt.

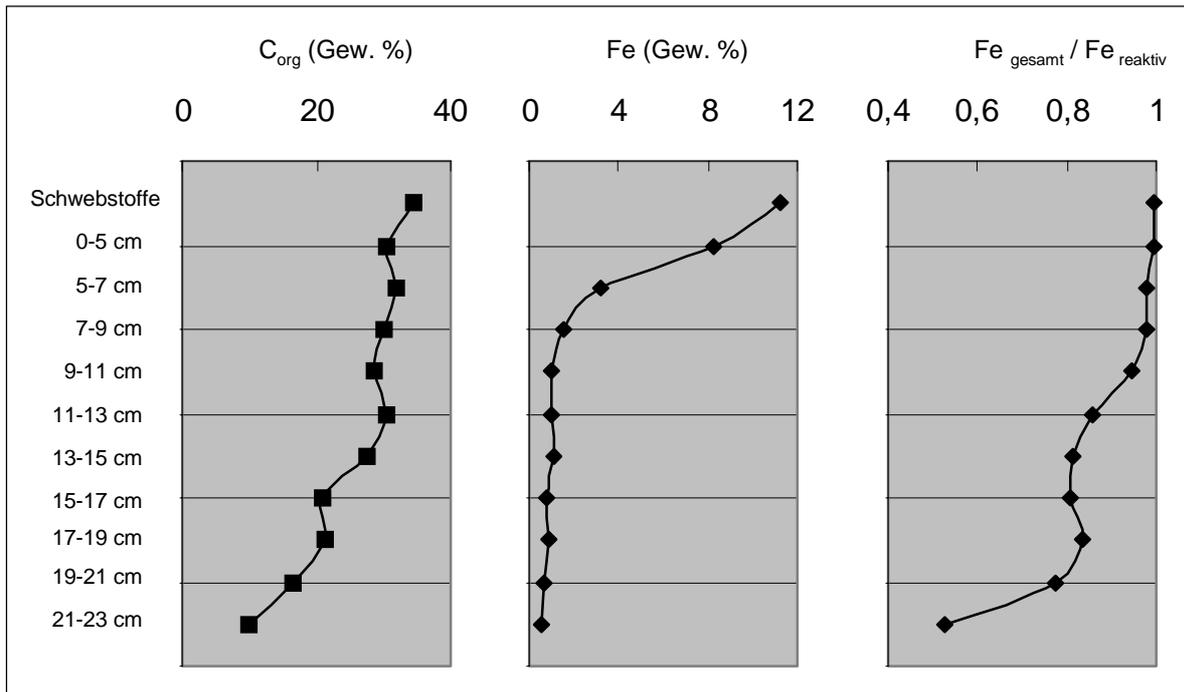


Abb. 33: Dargestellt sind die C_{org} - Gehalte, die Gesamt- Eisen (Gew.%)- Konzentrationen sowie das Verhältnis zwischen Gesamteisen und dem reaktiven Anteil der Sedimentphase.

Es wird deutlich, daß das Sediment zum überwiegenden Teil aus den Hauptkomponenten organische Substanz und Eisen aufgebaut ist. Besonders der obere Bereich weist C_{org} – Konzentrationen > 30 Gew.% auf. Bei den anorganischen Moormineralen handelt es sich überwiegend um Eisenverbindungen. Die in der Literatur angegebenen Durchschnittswerte der Eisenkonzentrationen variieren und liegen in Hochmoorgebieten je nach Umgebungsgestein bei etwa 1-3 Gew. % (GROSSE- BRAUCKMANN, 1990). Unter bestimmten Bedingungen wie z.B. saisonale Trockenphasen, können aber auch Anreicherungen von mehreren 10er Gew. % erreicht werden. Jedoch ist die Konzentration von bis zu 12 Gew. % in den Schwebstoffen und obersten Sedimentbereichen für ein Gebiet mit permanenter Wassersättigung ungewöhnlich hoch.

Desweiteren wird deutlich, daß der Anteil des reaktiven Eisens mit zunehmender Tiefe deutlich abnimmt, was vermutlich durch die Umwandlung der amorphen Eisenphase in stabile Fe- Mineralformen wie Goethit und Lepidokrokite hervorgerufen wird.

4.3.2.2 Halogenide in der Sedimentphase

Interessant sind die sehr hohen Konzentrationen der Halogenide in den Schwebstoffen und in den obersten Sedimentproben, also in dem Bereich, in welchem der überwiegende Teil der fröhdiagenetischen Prozesse abläuft.

Halogenide gelangen überwiegend über atmosphärische Deposition in Böden und Sedimente. Die Menge des Eintrages ist dabei von der Entfernung vom Meer und von der Niederschlagsmenge abhängig. Die durchschnittlichen Konzentrationen der Halogenide in Böden liegen nach REDEKER et al. (2000) für Chlorid bei 35- 20000 ppm, für Bromid bei 0,3- 100 ppm und für Iodid bei <0,5- 43 ppm. Eigene Untersuchungen zeigen jedoch (Tab. 6, Abb. 34), daß diese Werte nur auf Böden und Sedimente mit sehr geringem C_{org} - Gehalt beschränkt sind und stark mit dem Anteil organischer Substanz zusammenhängen.

Es ist keineswegs außergewöhnlich, daß Halogenidwerte in Böden mit hohen C_{org} - Gehalten gemessen werden, die zwischen dem 10- bis 100- fachen der Maximalkonzentrationen von REDEKER et al. (2000) liegen.

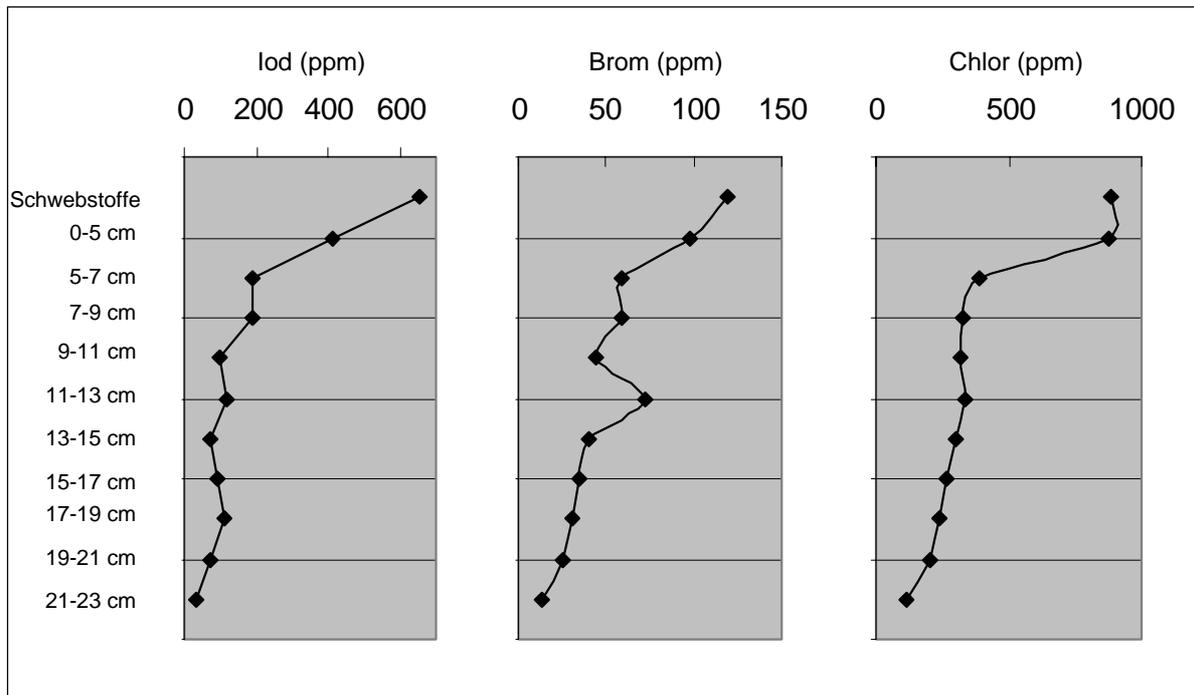


Abb. 34: Dargestellt sind die Konzentrationen der Halogenide Iod, Brom und Chlor im Sedimentkern des Rotwassers (in ppm).

Besonders bemerkenswert ist die Anreicherung von Bromid und Iodid gegenüber Chlorid. Dies wird besonders deutlich wenn man das molare Verhältnis von Cl : Br : I der Schwebstoffe (4,83 : 0,29 : 1) mit dem Verhältnis der Halogenide im Meerwasser (500 000 : 1000 : 1). vergleicht. Die dahinterstehenden Prozesse, die zu so deutlichen An- bzw. Abreicherungen führen können, sind bisher jedoch noch nicht untersucht bzw. bekannt

4.3.2.3 AOX- Gehalt

Die in Abb. 33 dargestellten Profile stellen nur den Gesamtgehalt der Halogene dar. Eine Aussage über die Bindungsform, organisch gebunden oder mineralisch gebunden, läßt sich jedoch nicht treffen.

Eine Möglichkeit, den Anteil an organisch gebundenem Halogen zu bestimmen, stellt der AOX- Wert dar. Der AOX Wert gilt als Summenparameter für die adsorbierte organische Halogenverbindungen. Ursprünglich wurde er als Parameter für den anthropogenen Verschmutzungsgrad in Böden und Sedimenten eingeführt. Zahlreiche neue Untersuchungen zeigen jedoch, daß die AOX Bildung nicht

unbedingt auf menschliche Einflüsse zurückzuführen ist. Es gibt auch zahlreiche natürliche Prozesse, die die Bildung von AOX hervorrufen (z.B. NIEDAN, 1998). Somit stellt die Bindung der Halogene an organisches Material eine weitere Möglichkeit dar, Chlor, Brom, und Iod in Böden und Sedimenten zu speichern. In Abb. 35 wird deutlich, daß die Proben des Rotwassers, besonders im oberen Bereich, zum Teil sehr hohe AOX- Werte aufweisen.

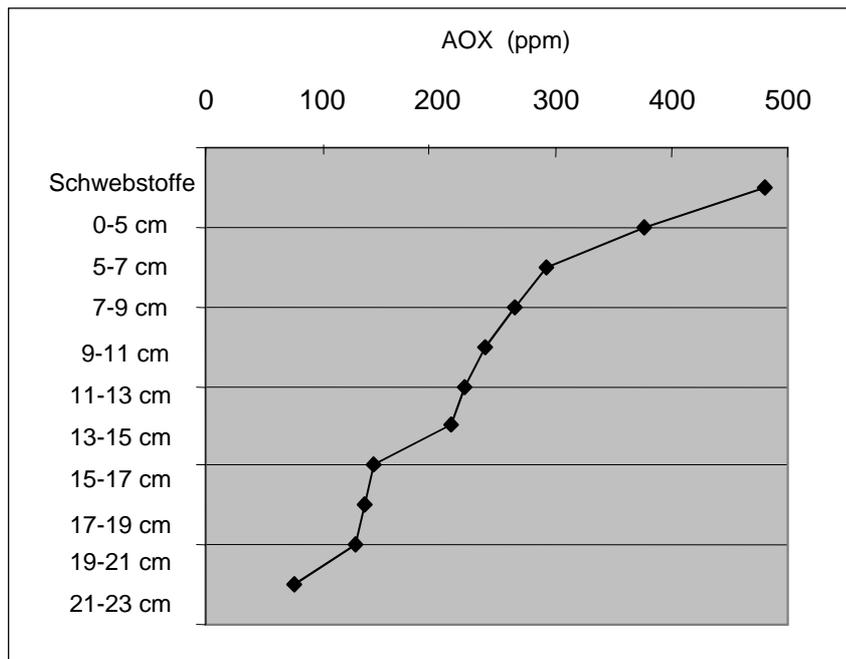


Abb. 35: AOX- Gehalt im Sedimentkern des Rotwassers (in ppm).

In Tabelle 6 sind die AOX- Werte mit den Halogenidkonzentrationen vergleichend dargestellt. Es zeigt sich, daß im oberen Bereich nur 37- 43% der Halogenide an organische Substanz gebunden sind, der überwiegende Rest liegt mineralisch vor. Eine Aufschlüsselung, welche Elemente bevorzugt in die Organik eingebunden werden, ist jedoch nicht möglich, da die Analytik nur einen AOX- Gesamtwert (bezogen auf Chlorid) hervorbringt.

Tabelle 6: AOX- und Halogenid- Gehalt im Sedimentkern des Rotwassers.

Sediment (cm)	AOX mmol/ kg	I mmol/ Kg	Br mmol/ kg	Cl mmol/ kg	I+ Br+ Cl mmol/kg
Schwebstoff	13,52	5,16	1,49	24,93	31,58
0-5	10,62	3,26	1,22	24,60	29,08
5-7	8,25	1,48	0,73	10,92	13,13
7-9	7,46	1,49	0,73	9,31	11,53
9-11	6,79	0,79	0,55	9,08	10,43
11-13	6,25	0,91	0,90	9,42	11,23
13-15	5,94	0,55	0,51	8,49	9,55
15-17	4,06	0,71	0,43	7,36	8,50
17-19	3,83	0,90	0,38	6,74	8,02
19-21	3,61	0,55	0,31	5,67	6,53
21-23	2,17	0,27	0,17	3,21	3,64

Mit zunehmender Tiefe verschiebt sich das Verhältnis deutlich zu organisch gebundenen Komponente. Jedoch ist dabei zu beachten, daß der AOX- Wert nur ein Parameter der Halogenidkonzentration in der organischen Substanz ist.

Die dahinterstehenden Prozesse, also die natürliche Halogenierung bzw. Dehalogenierung, werden erst bei dem AOX/ C Verhältnis erkennbar (Abb. 36). Es wird deutlich, daß mit zunehmender Tiefe eine signifikante Abnahme des Verhältnisses erfolgt. Dies könnte dahingehend interpretiert werden, daß im Rahmen der Frühdiagenese zunächst eine natürliche Halogenierung der organischen Substanz stattfindet. Im späteren Stadium, unter sich verändernden Redoxparametern, erfolgt eine Dehalogenierung.

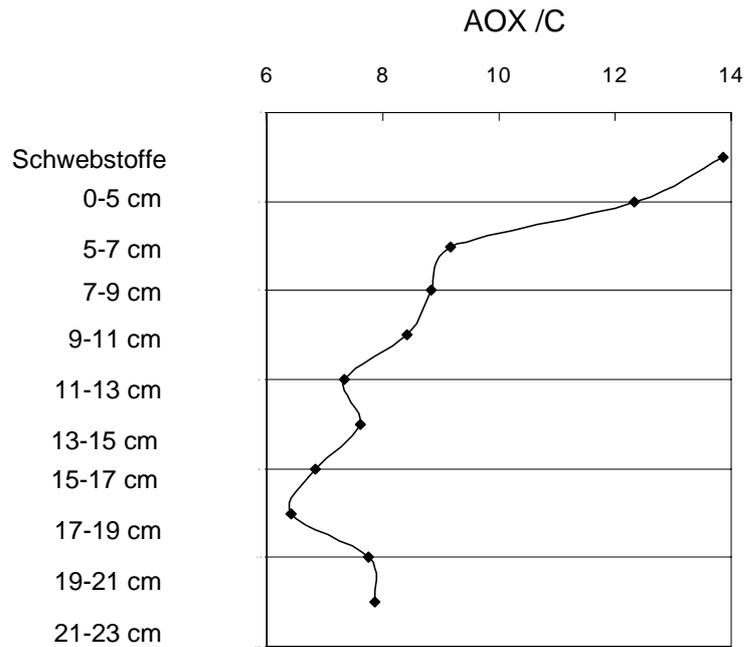


Abb. 36: AOX/ C- Verhältnis in den Schwebstoff- und Sedimentproben des Rotwassers.

4.3.3 Freisetzung von Alkyljodiden aus der Sedimentphase

Unter der Annahme, daß ein Zusammenhang zwischen der Freisetzung von iodierten Verbindungen und der Reduktion von Fe(III) besteht, wurden an den Sedimentproben mittels GC- ECD- Methode die Verbindungen Iodmethan, Iodethan, 1-Iodpropan, 2-Iodpropan, 1-Iodbutan und 2-Iodbutan gemessen. Gleichzeitig wurde in der Lösung die entstandene Menge an Fe(II) bestimmt.

Die Untersuchungen zeigen, daß leichtflüchtige iodierte Verbindungen emittiert werden (Abb. 37).

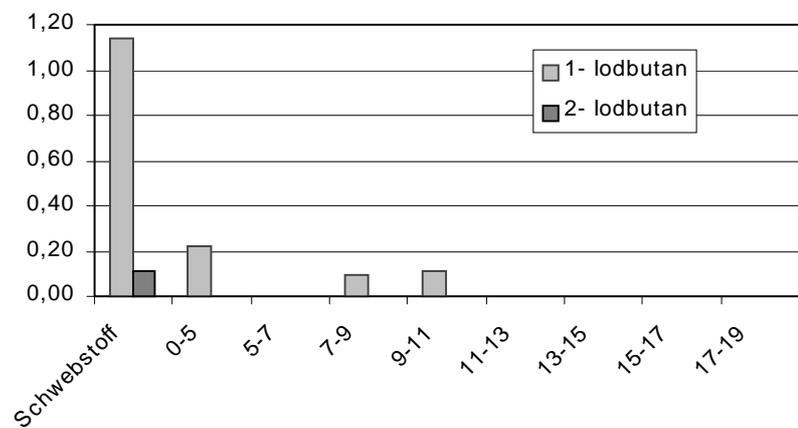
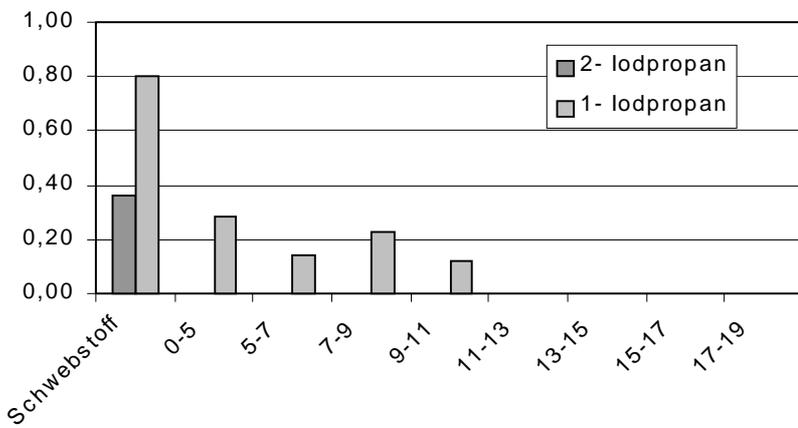
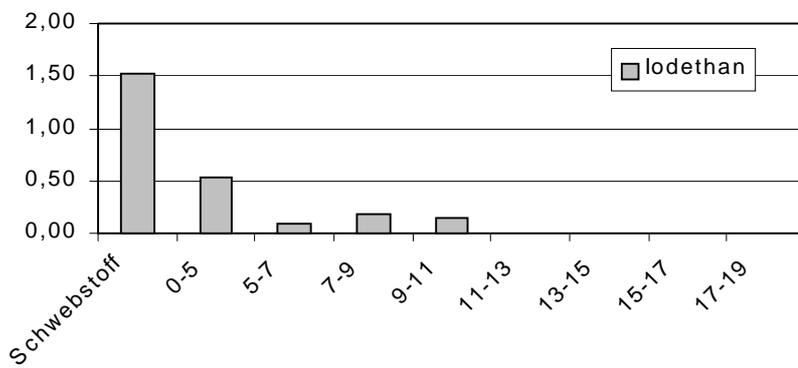
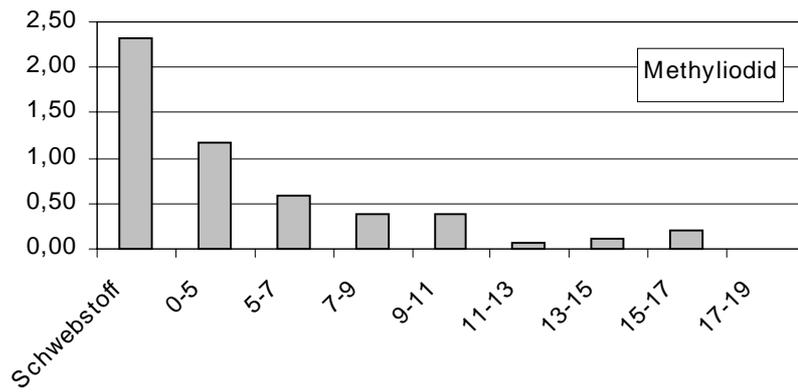


Abb. 37: Emission von Alkyljodiden aus der Schwebstoffprobe und dem Sedimentkern (Reaktionszeit: 1h).

Es ist charakteristisch, daß die Konzentrationen mit folgender Reihenfolge abnehmen: Iodmethan > Iodethan > Iodpropan > Iodbutan.

Desweiteren wird deutlich, daß die Menge der freigesetzten Substanzen, beginnend bei den Schwebstoffen mit zunehmender Tiefe abnimmt. Unterhalb von 15 cm Sedimenttiefe ist schließlich keine Freisetzung mehr feststellbar. Interessanterweise konnten nur in der Schwebstoffprobe die gesamten Alkyl iodide nachgewiesen werden. 2-Iodpropan und 2-Iodbutan waren in den Sedimentproben bereits nicht mehr meßbar.

Von großer Bedeutung könnte die Zusammensetzung und das Alter der organischen Substanz sein, älteres und oxidiertes C_{org} kann nicht mehr zur Bildung von Alkyl iodiden beitragen. Die Schwebstoffproben stellen im Rotwasser das junge organische Material dar, das einen hohen Anteil an reaktiven funktionellen Gruppen aufweist. Diese können nun unter Fe(III)- Reduktion oxidiert und alkyliert werden. Mit zunehmendem Alter verringert sich die Reaktivität, was sich in der verringerten Freisetzung der leichtflüchtigen Substanzen widerspiegelt.

Ein Zusammenhang scheint zwischen den Gehalten an C_{org} , $Fe_{reaktiv}$ (Abb. 33) und der Iodkonzentration (Abb. 34) der Sedimentabschnitte zu bestehen. Befinden sich hohe Konzentrationen dieser Parameter in den Proben, steigt das Potential, Alkyl iodide freizusetzen. Mit zunehmender Tiefe nehmen die Konzentrationen deutlich ab. Gleichzeitig wird die Freisetzung der iodierten Verbindungen geringer.

4.3.4 Eisenreduktion

In Abb. 38 wird deutlich, daß in allen Proben eine deutliche Eisen(II)- Freisetzung festgestellt werden kann.

Die Fe(II)- Bildung ist von zwei entscheidenden Faktoren abhängig. Zum einen vom Gehalt an reaktiver organischer Substanz und zum anderen von der Verfügbarkeit des Eisens. Aus Abb. 33 wird ersichtlich, daß im oberen Bereich des Sedimentkerns sehr hohe C_{org} - Konzentrationen nachweisbar sind und das Eisen überwiegend in reaktiver Form vorliegt. Im unteren Bereich (ab ca. 17 cm) nehmen beide Komponenten deutlich ab. Diese Tendenz zeigt sich auch in der Freisetzung von Eisen (II) (Abb. 38).

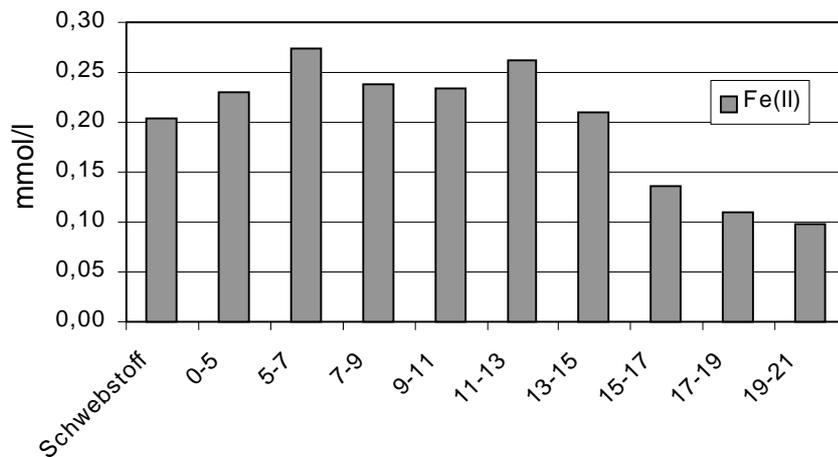


Abb. 38: Fe(II)- Entstehung in den Sedimentproben und der Schwebstoffprobe (Reaktionszeit: 1h).

Während im oberen Bereich nach der Reaktionszeit von 1h die Fe(II) Freisetzung relativ konstant zwischen 21 und 26 mmol/l liegt, nimmt sie ab ca. 17 cm Tiefe deutlich ab.

In Bereichen, in denen eine Freisetzung von leichtflüchtigen iodierten Substanzen festgestellt wurde, konnte auch eine Fe(III) Reduktion beobachtet werden. Mit zunehmender Tiefe wird der Anteil an C_{org} und an Iodid in der Sedimentphase geringer, der Anteil an verfügbarem, reaktiven Fe(III) nimmt ab. Gleichzeitig tritt eine deutliche Abnahme der Alkylididemission ein.

Dies deutet auf einen gemeinsamen Bildungsmechanismus hin, bei welchem ein Redoxprozess zwischen reaktivem Eisen(III) und reaktivem organischen Material in der Gegenwart von Iodid Alkylidide freisetzt.

Daher können abiotische frühdiagenetische Prozesse in natürlichen Systemen in der Lage sein, diese Substanzen zu bilden und in die Atmosphäre abzugeben.

5. Redoxinduzierte Stoffkreisläufe- die Bedeutung des Eisen- und Mangankreislauf bei der Hydrogeochemie des Urans im limnischen System Willersinnweiher/ Ludwigshafen

Im Rahmen des Graduiertenkollegs wurde dieses Projekt in enger Kooperation mit anderen Stipendiaten, im besonderen mit Stephan Laukenmann (Institut für Umweltphysik) durchgeführt. Die Aufteilung der Untersuchung erfolgte in die Analytik und Beschreibung von Eisen und Mangan, die von mir durchgeführt wurde, sowie die Bestimmung von Uran, die durch Stephan Laukenmann erfolgte. Da man die Ergebnisse und deren Interpretation jedoch nicht voneinander trennen kann, wird im folgenden der komplette bisherige Datensatz dargestellt.

Innerhalb eines Jahres wurde der See an einer Probenstelle in unterschiedlichen Tiefen beprobt und auf die für diese Fragestellung wichtigen Parameter hin untersucht.

Im folgenden wird ein Überblick über das hydrochemische Verhalten von Uran gegeben und nach den analytischen Methoden und Probenahme die Limnologie des Willersinnweihers beschrieben bzw. der Datensatz diskutiert.

5.1 Allgemeine Einführung und Zielsetzung

Durch redoxinduzierte Prozesse, besonders Fällungs- und Auflösungsprozesse, kommt es zu Stoffkreisläufen, die die Hydrogeochemie maßgeblich beeinflussen.

Während das Verhalten von Hauptelementen (z.B. C, N, S, O₂, Mn, Fe) in limnischen Systemen schon weitgehend beschrieben und verstanden wird, ist der Kenntnisstand über die redoxsensitiven Spurenstoffe noch sehr diffus.

In aquatischen Systemen treten Spurenelemente wie z.B. Uran in Konzentrationen <0,1 µM auf, wobei diese stark vom geologischen Umfeld abhängen. Zumeist ist die Regulierung der Spurenelemente in aquatischen Systemen an abiotische und biotische Kreisläufe gekoppelt, wie dies in Abb. 39 dargestellt ist. Sie werden in partikulärer und gelöster Form über die Atmosphäre (Regen, Aerosole, Staub) und Hydrosphäre (Zufluß, Grundwasser) in das aquatische System eingetragen und unterliegen dort vielfältigen Wechselwirkungen mit Partikeln und gelösten Liganden. Gelöste Spurenelemente können adsorptiv an die überwiegend negativ geladenen

Geochemie. Der Ansatz der Untersuchung ist es, Aussagen über Verbleib und Freisetzung von Uran sowie dessen frühdiagenetisches Verhalten zu geben. In diesem Kapitel soll nun untersucht werden, welchen redoxinduzierten Kreislauf Eisen und Mangan in einem saisonal sulfidischen Baggersee (Willersinnweiher) unterliegen und wie sich diese auf das hydrochemische Verhalten von Uran in diesem aquatischen System auswirken.

5.2 Hydrochemischer Kreislauf von Uran

Uran liegt unter oxidischen Bedingungen als anionischer Spurenelementkomplex vor, der im Gegensatz zu vielen anderen Metallionen in Lösung kaum partikelreaktiv ist und sich relativ konservativ verhält (z.B. LANGMUIR, 1978, BRULAND, 1983). Die hohe Mobilität verliert dieses redoxsensitive Element, wenn es unter reduzierende Bedingungen gelangt und aufgrund von Fällungsreaktionen bzw. Sorptionsprozessen in die partikuläre Phase überführt und damit dem Kreislauf im Wasser entzogen wird (z.B. VAN DER WEIJDEN et al., 1990).

Unter oxidierenden Bedingungen liegt Uran als gelöstes UO_2^{2+} in Form des thermodynamisch sehr stabilen $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ -Komplexes vor. Im reduzierten Zustand ist Uran nahezu unlöslich und liegt als partikuläres U(IV)O_2 vor, das Standardpotential (E_0) von U^{6+} - U^{4+} liegt bei 0,33 eV.

Somit können Änderungen des Redoxmilieus die Mobilität des Urans steuern, wobei das Mobilitätsverhalten entgegengesetzt zu Eisen und Mangan (löslich in der reduzierten Form, nahezu unlöslich im oxidiertem Zustand) ist.

Auch andere biogeochemische Prozesse können in den Uran- Kreislauf eingreifen wie Arbeiten aus dem marinen Bereich zeigen. So kann es zur aktiven Uran- Aufnahme von Organismen bzw. zur Komplexbildung mit polymeren organischen Komponenten kommen. Auch die chemisch/mikrobielle Reduktion von gelöstem Uran(VI) sowie die Akkumulation in anoxischen Sedimenten durch Diffusion ins Porenwasser und reduktive Fällung ist möglich (z.B. ANDERSON et al., 1989, KLINKHAMMER & PALMER, 1991, LOVLEY et al., 1991, LOVLEY et al., 1993). Die Kenntnisse im limnischen Bereich sind jedoch noch sehr lückenhaft, gerade das Verhalten von Uran bei frühdiagenetischen Prozessen im See- und Porenwasser ist

bisher wenig untersucht (ZEILER, 1996) und wirft noch viele Fragen auf. Ein Überblick über den aktuellen Kenntnisstand ist in Abb. 40 gegeben.

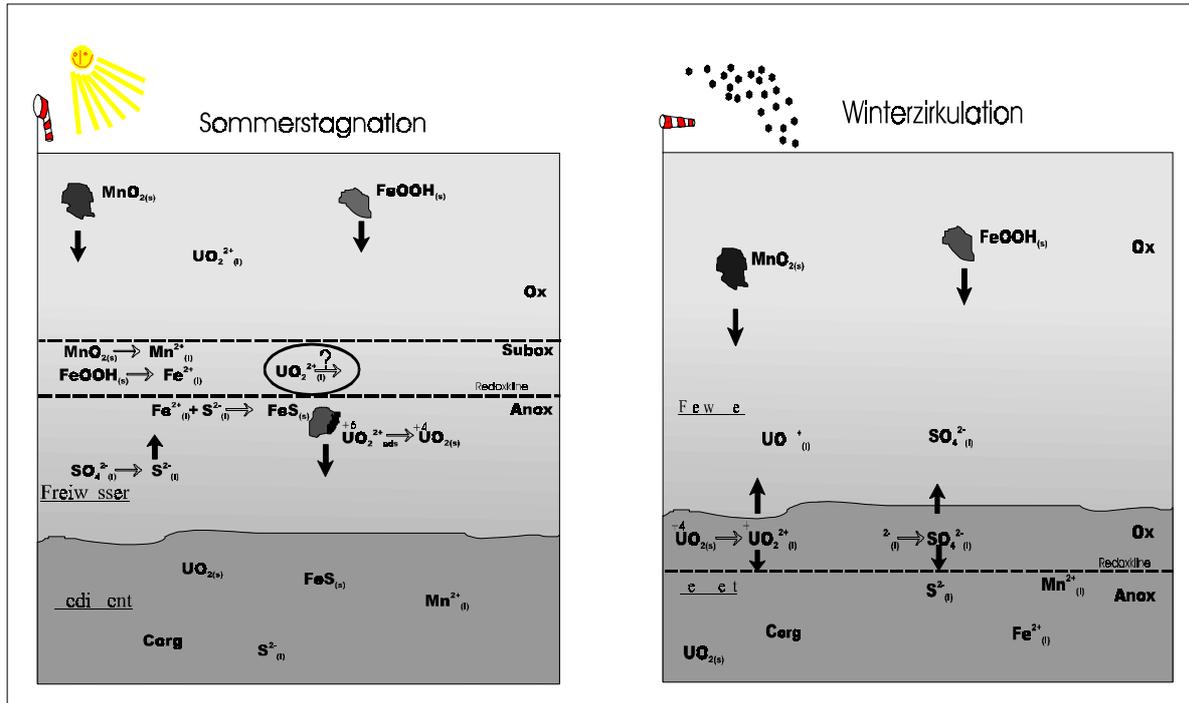


Abb. 40: Redox- und Mineralphasen in einem See, dessen Redoxverhältnisse jahreszeitlichen Schwankungen unterworfen sind. Schematisch dargestellt sind die typischen Situationen zum einen während der Sommerstagnation und zum anderen während der Winterzirkulation.

Während der Stagnation befindet sich die Redoxkline, die Grenze zwischen dem oxischen und anoxischen Milieu, innerhalb der temperaturgeschichteten Wassersäule. Während der relativ isothermen Zirkulationsphasen wird diese Grenze bis an die Sedimentoberfläche oder ins Sediment verlagert. Während der Stagnation kann bereits innerhalb der Wassersäule Eisen und Mangan, evtl. auch Uran reduziert werden. Bei auftretenden Fällungsprozessen z.B. von Eisensulfid kann eine Adsorption und daher eine Akkumulation ins Sediment erfolgen.

Während Zirkulationsphasen gelangt O_2 bis an die Sediment- Wasser- Grenze und diffundiert in den oberen Bereich des Sediments. Dadurch findet eine Oxidation von organischem Material, Metallsulfiden und eventuell auch von Uran statt. Diese oxidative Mobilisierung führt zu einer Freisetzung des gelösten U^{6+} -Komplexes ins Porenwasser, das aufgrund von Konzentrationsgradienten ins Freiwasser und in tiefere Sedimentbereiche diffundiert. Im Gegensatz dazu bleiben Eisen und Mangan als (Hydr)Oxide im Sediment fixiert.

5.3 Limnologie des Willersinweiher

Der Willersinweiher ist ein eutropher Hartwassersee, der fast ausschließlich durch das Grundwasser und zu minimalen Teilen durch Niederschlag gespeist wird. Er liegt in der Oberrheinischen Tiefebene zwischen Ludwigshafen/ Rhein und Frankenthal (Abb. 41).

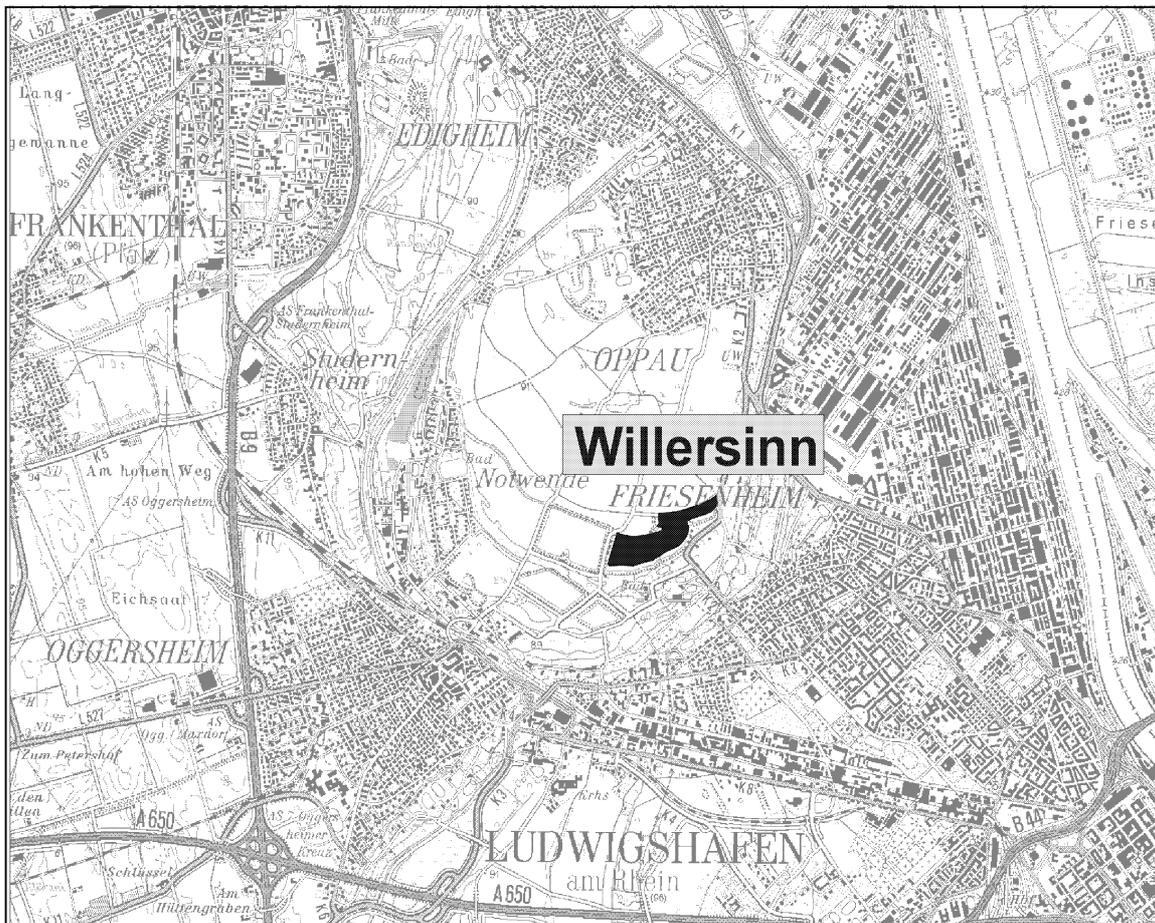


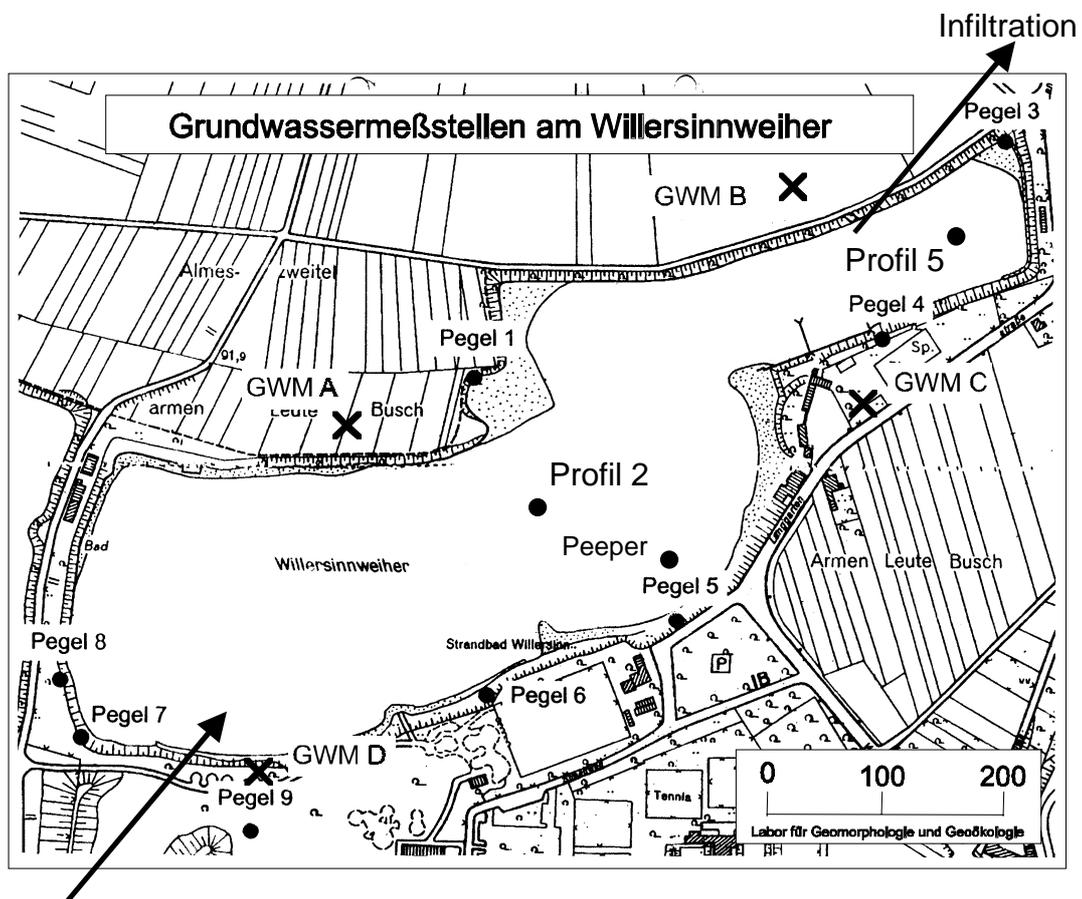
Abb. 41: Lage des Willersinweiher

Für den See, der auf etwa 90 m ü.NN liegt, ergibt der GW- Gleichenplan eine Zuflußrichtung von SW und ein Abstrom nach NO. Die Entfernung des Sees zum Rhein, der den natürlichen Vorfluter darstellt, beträgt ca. 3 km. Der See umfasst eine

Fläche von ca. 16 ha und hat eine maximale Wassertiefe von 20 m, das Wasservolumen beträgt etwa 1,3 Mio m³.

Der Willersinnweiher entstand in den 30er Jahren durch Kies- und Sand-Baggertätigkeiten im oberen GW- Leiter, der in diesem Bereich eine Mächtigkeit von ca 18- 23 m aufweist. Der darunter liegende Zwischenton bildet die natürliche Basis. Durch die GW- Flutung entstand der See, der seit Ende der 60er Jahre als Freizeitsee genutzt wird.

Zur intensiven Grundwasser- Probenahme wurde der Weiher mit insgesamt 8 oberflächennahen Pegeln sowie 4 voll verfilterten Grundwassermeßstellen ausgebaut, welche sich sowohl im An- als auch im Abstrom des Sees befinden. Darüberhinaus wird das Seewasser auch an 2 Profilen untersucht (Abb. 42).



Exfiltration

Abb. 42: Grundwassermeßstellen, Pegel und Profile zur Probenahme am Willersinnweiher.

Die Probenahme des in diesem Abschnitt diskutierten Datensatzes erfolgte am Profil 2 des Weihers, das Porenwasser wurde etwa 20 m nördlich des Pegel 5 bei 6 m Wassertiefe genommen (Abb. 42). Da die Zusammensetzung des Sedimentes sehr große Aufschlüsse über die Prozesse innerhalb der Wassersäule geben, wurde im Rahmen dieser Probenahme auch ein Sedimentkern entnommen, der in unmittelbarer Nähe zum Meßpunkt 2 lag.

5.4 Probenahme und Analytik

Im bisherigen Untersuchungszeitraum wurde an 6 Terminen an der tiefsten Stelle (Profil 2, 20 m) Wasserproben entnommen. Die Proben bestanden je aus einer ungefilterten Gesamtfraktion und einer gefilterten Fraktion (0,45 µm), die jeweils mit HNO₃ angesäuert wurden. Die Differenz der beiden Fraktionen bildet die partikuläre Phase. Zusätzlich wurde ein Porenwasserprofil mit Hilfe eines „Peepers“ genommen. Der nach dem Prinzip des Dialysekammern- Verfahrens arbeitende 1 m lange und ca. 20 cm breite Peeper aus Plexiglas besitzt im Abstand von 1 cm zwei ca. 4 ml große Kammern, die mit destilliertem Wasser (ELGA- Wasser) gefüllt sind. Diese sind mit einer 0,2 µm Polycarbonatmembran (COSTAR nucleopore membrane) gegen die Umgebung abgegrenzt, sodaß kein Wasser eindringen kann. Durch diffusiven Austausch stellt sich mit der Umgebung ein Gleichgewicht ein. Das Wasser in den Kammern entspricht nach der Equilibrationszeit (ca. 6 Tage) der chemischen Zusammensetzung des Porenwassers.

Die Fe und Mn- Analytik der Proben wurde mit einer Graphitrohr AAS (Zeiss AAS 5) bzw. Flammen- AAS (Perkin- Elmer AAS 4100) durchgeführt, die Uran- Gehalte wurden mittels ICP- MS Messung am Institut für Geowissenschaften, Universität Kiel und am Institut F-A. Forel, Universität Genf ermittelt. Die limnologischen Parameter (Temperatur, pH, Eh, Leitfähigkeit, Sauerstoffgehalt) wurden mittels Meßset der Firma WTW- MP3 durchgeführt. Die Sulfatgehalte wurden ionenchromatographisch (Dionex 4000i) ermittelt.

Der 23 cm lange Sedimentkern wurde mit einem Plexiglas- Einstechzylinder (Durchmesser 8 cm) genommen und in 2 cm mächtige Bereiche unterteilt. Diese wurden gefriergetrocknet und gemahlen. Die Bestimmung von C_{org} und S_{ges} erfolgte am CS Analyzer der Firma Leco, Fe und Mn wurden nach Königswasseraufschluß

am Flammen- AAS bestimmt. Der Karbonatgehalt wurde mit der sog. „Karbonatbombe“ nach MÜLLER & GASTNER (1971) bestimmt.

Die Bestimmung von Fe(II) erfolgte photometrisch über den Phenantrolin- Komplex bei 510 nm am Dr. Lange Photometer CADAS 100.

5.5 Ergebnisse und Diskussion

5.5.1 Beschreibung der hydrogeochemischen Parameter

Da der See keine oberirdischen Zu- und Abflüsse besitzt, kommt dem GW eine bedeutende Rolle in Bezug auf die Wasserqualität zu (SANDLER, 2000). Im Anstrom des Gebietes befindet sich ein sehr großer Bereich, in welchem nach dem 2. Weltkrieg große Mengen an Bauschutt (Gips) abgelagert wurden, die die GW-Beschaffenheit maßgeblich beeinflussen. Besonders die hohen Sulfatkonzentrationen von bis zu 400 mg/l sind hier bemerkenswert.

Der Willersinnweiher ist ein dimiktischer See mit zwei ausgeprägten Stagnationsphasen im Sommer bzw. Winter und zwei Zirkulationsphasen im Frühjahr und im Spätherbst.

Durch die Redoxzonierung kommt es zu Lösungs- und Fällungsprozessen, die sowohl die Hydrogeochemie als auch die Zusammensetzung des Sedimentes nachhaltig beeinflussen. Typische Profile der limnologischen Parameter des Willersinnweihers (Temp, pH, Lf, O₂) während einer Stagnationsphase sind in Abb. 43 gegeben.

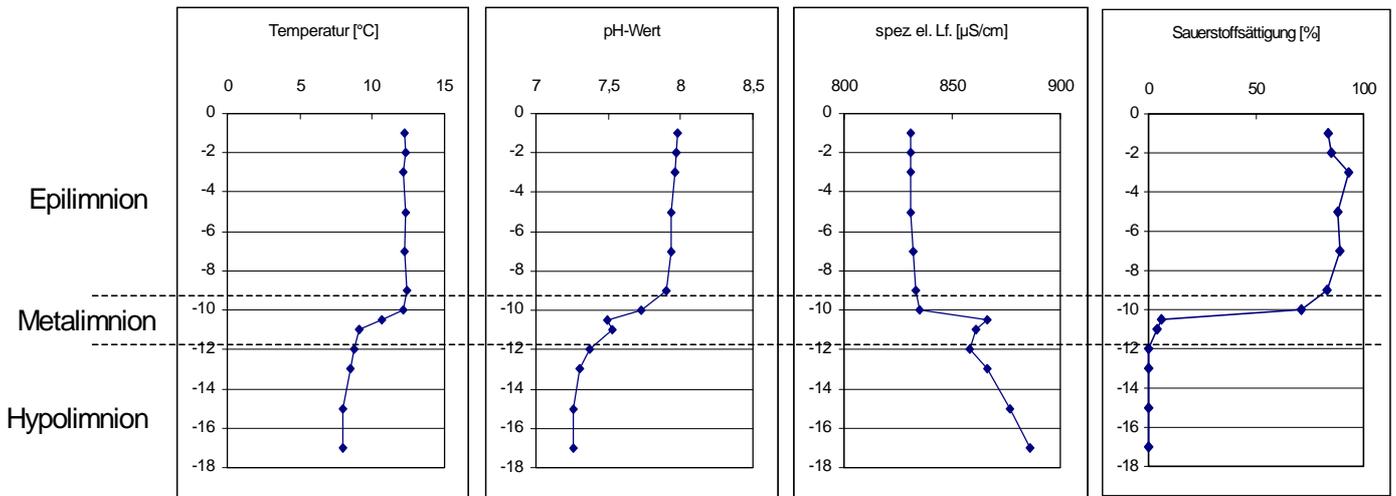


Abb. 43: Limnologische Parameter des Willersinnweihers im Oktober `99.

Deutlich erkennbar ist in Abb. 43, daß das ca. 9 m ausgeprägte, homogene Epilimnion über das Metalimnion mit einem steilen Temperaturgradienten vom Hypolimnion abgegrenzt ist. Innerhalb der Sprungschicht kommt es zu gravierenden Veränderungen von oxidierenden zu stark reduzierenden Bedingungen. Die Leitfähigkeit als Parameter für die in Lösung befindlichen Ionen deutet darauf hin, daß in diesem Bereich deutliche Lösungs- und Fällungsprozesse sowie Adsorptions- und Desorptionprozesse an Schwebstoffen und Partikeln stattfinden können.

Die Entwicklung der physiko- chemischen Parameter im Verlauf einer Saison sind in den Abbildungen 44, 45, 46 und 47 dargestellt. Sie indizieren, daß im See jahreszeitliche Zirkulations- und Schichtungsphasen auftreten. Die Temperaturprofile zeigen, daß im Spätherbst eine vollständige Zirkulation abgelaufen ist, die eine homogene Temperaturverteilung hervorruft und auch im Tiefenwasser aerobe Verhältnisse schafft. Zu Beginn des Frühjahrs stellt sich dann langsam wieder eine Schichtung ein, die jedoch noch sehr schwach ausgeprägt ist und auch noch Sauerstoff im tiefen Bereich des Sees zeigt. Volle Stagnationsverhältnisse sind während des Sommers vorzufinden. Durch die Sauerstoffzehrung kommt es zur Bildung eines anaeroben Hypolimnions, das sich am 09.06.00 bereits bei etwa 9 m eingestellt hat. Mit fortschreitendem Sommer bildet sich ein ca. 4 m mächtiges Epilimnion aus, das Hypolimnion beginnt nun bei ca. 10 m. Ein sehr scharfer und markanter Übergang vom Epilimnion zum Hypolimnion ist im November feststellbar.

Der Bereich von vollständig oxidierenden zu sauerstofffreien und damit reduzierenden Bedingungen ist auf max. ein Meter begrenzt und befindet sich in einer Tiefe von ca. 9,5 bis 10,5 m.

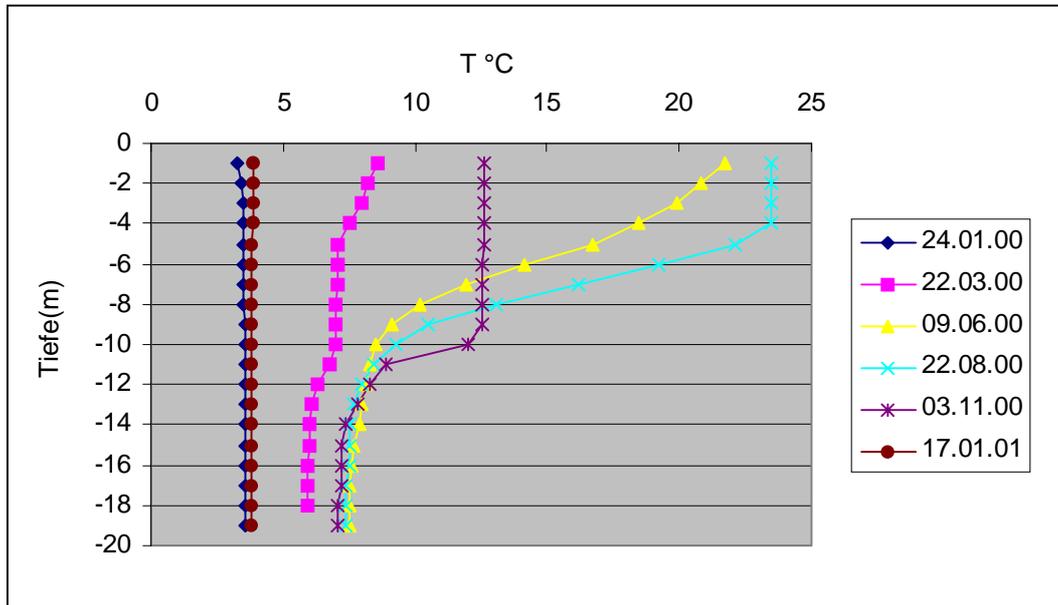


Abb. 44: Temperaturprofile des Willersinnweiher im Jahresgang (Januar 2000 bis Januar 2001).

Die Sauerstoffwerte (Abb. 45) bestätigen diesen Trend: In den Wintermonaten ist der Wasserkörper gut durchmischt und belüftet. Am 09.06 zeigt das Profil, daß, vermutlich aufgrund von Algenblüten, eine sehr hohe O_2 -Konzentration in etwa 5 m Tiefe auftritt. Dieser Sauerstoff wird im unteren Bereich jedoch sehr schnell aufgezehrt, bis schließlich anerobe Verhältnisse existieren. Am 22.8 ist der aerobe Bereich des Weiher noch geringer mächtig und die Redoxkline liegt bei ca. 11 m. Demnach ergibt sich ein langsamer Übergang vom oxischen zum anoxischen im Frühsommer und ein sehr ausgeprägter, scharfer Übergang im Spätherbst, direkt vor der Vollzirkulation.

In den Stagnationsphasen kommt es zur Bildung eines sehr stark ausgeprägten sulfidischen Hypolimnions mit S^{2-} Gehalten von bis zu 30 mg/l (SANDLER, 2000). Dieses ausgeprägte Sulfidmilieu kann sich bis weit in den Herbst aufrecht erhalten, bis schließlich zum 17.01.01 wieder oxidierende Verhältnisse im ganzen Wasserkörper nachweisbar sind.

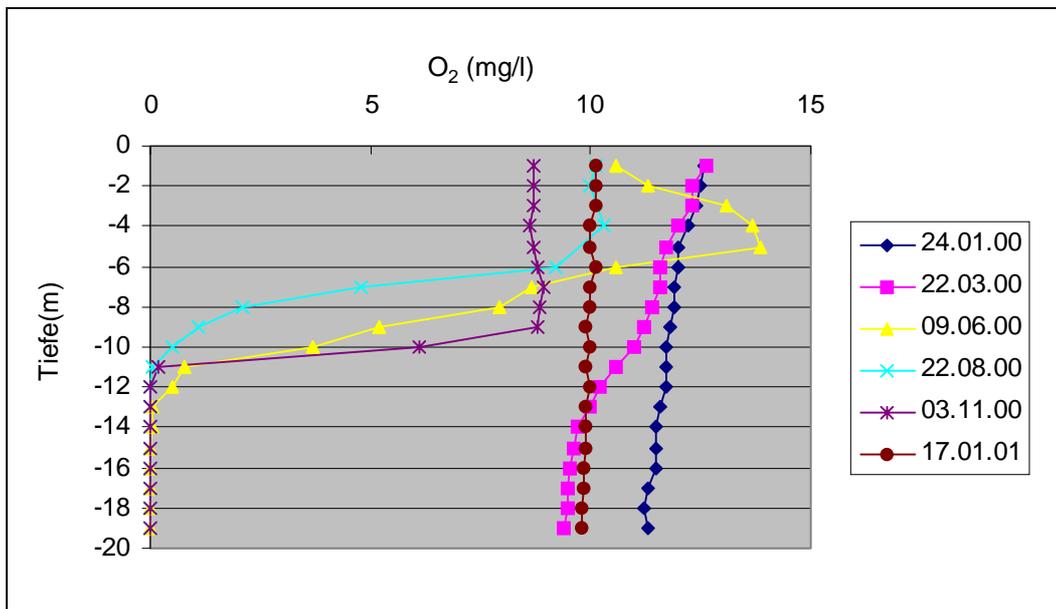


Abb. 45: Sauerstoffprofile des Willersinnweiher.

Die Leitfähigkeit des Willersinnweiher (Abb. 46) zeigt während der Stagnationsphasen eine deutlich ausgeprägte Differenz zwischen dem Epilimnion und dem Hypolimnion. Während im oberen gut durchlüfteten Bereich die Werte zwischen 880 bis 910 μS liegen, treten ab der Redoxkline im unteren Bereich Maxima von bis zu 970 μS auf.

Die Leitfähigkeit als Parameter der Ionenkonzentration im Wasser zeigt, daß zum einen die biotische Aktivität im Epilimnion einen Ionenentzug verursacht, unterhalb der Redoxkline jedoch wieder Rücklösungsprozesse stattfinden, welche die Leitfähigkeit signifikant ansteigen lassen.

Vergleicht man die Leitfähigkeit der Januar- Daten miteinander, so ist auffällig, daß sich dieser Parameter von etwa 870 μS auf 950 μS erhöht hat. Demnach hat sich die Ionenkonzentration innerhalb dieses Zeitraumes signifikant erhöht. Dies könnte zum einen durch erhöhte Zuflüsse, oder aber durch verstärkte Rücklösungs- bzw. Remobilisierungsprozesse aus dem Sediment in die Wassersäule hervorgerufen werden.

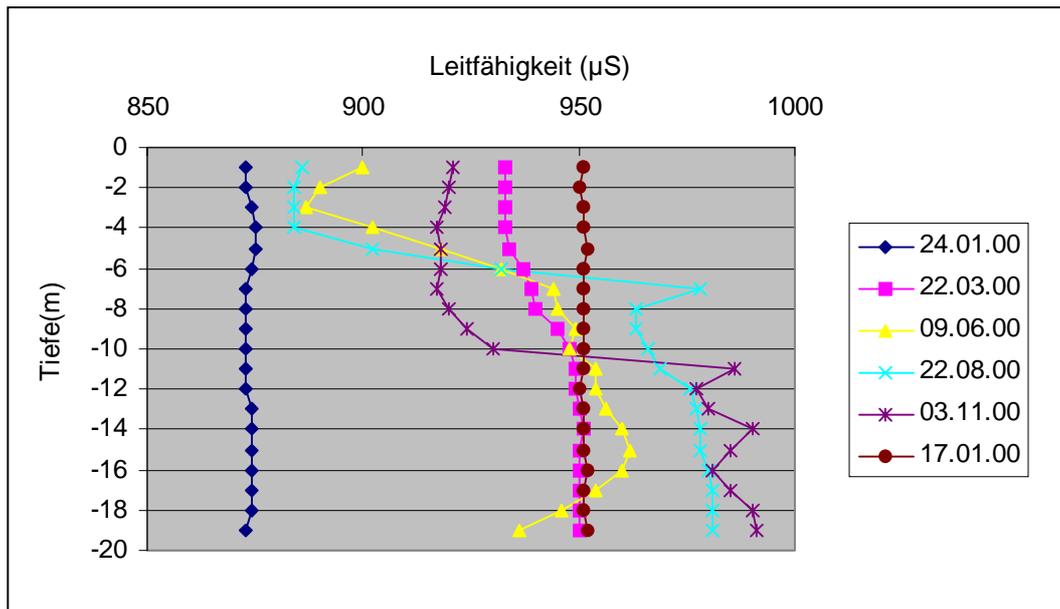


Abb. 46: Leitfähigkeitsprofile des Willersinnweiher.

Abb. 47 zeigt, daß im Epilimnion im Sommer pH Werte von deutlich über 8 auftreten, während im Hypolimnion meist geringere Werte festzustellen sind.

Der pH- Wert des Willersinnweiher wird maßgeblich von zwei Parametern beeinflusst. Zum einen sind dies die geologischen Faktoren des Umgebungsgesteins, zum anderen seeinterne Prozesse, die den Wert verändern können.

Die den oberen Bereich des Rheintals aufbauenden Terrassenschotter sind überwiegend aus kalkreichem Material aufgebaut, welches die leicht alkalischen Verhältnisse des Sees hervorruft.

Daneben sind jedoch auch vor allem biotische Faktoren für die pH- Werte im Epilimnion verantwortlich. Durch photosynthetische Prozesse des Phytoplanktons kommt es zum Protonenentzug. Dies zeigt sich am deutlichsten in den Sommermonaten (Abb. 47), in denen der pH- Wert bis zu 8,8 ansteigen kann und die Eutrophie des Willersinnweiher in den Sommermonaten sehr stark ausgeprägt ist.

Im Winter, also in Phasen mit sehr geringer biologischer Produktivität innerhalb der Wassersäule, stellen sich wieder Werte von 7,5 bis 7,8 ein.

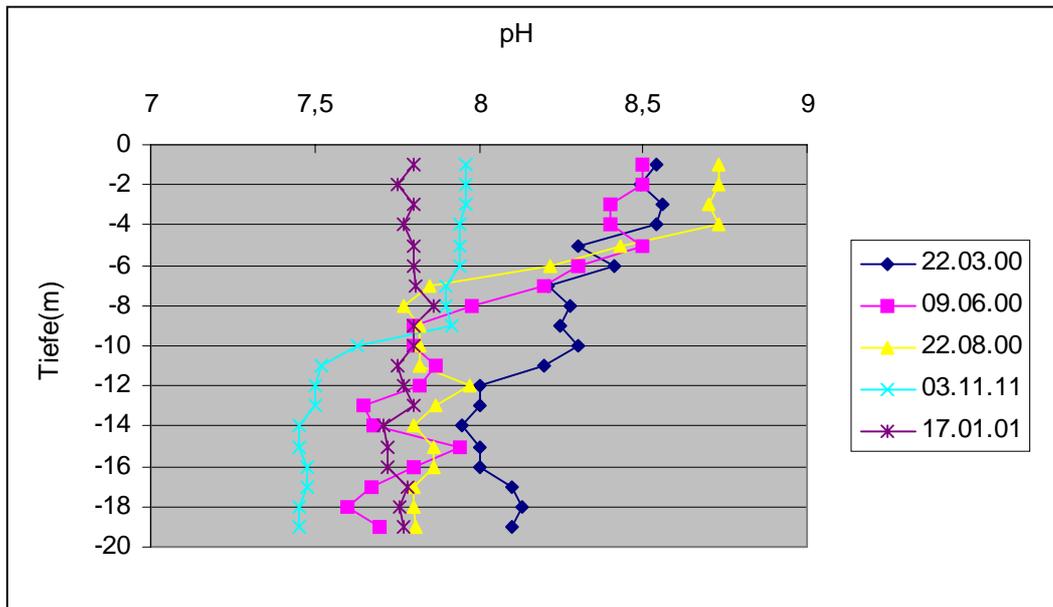


Abb.47: pH – Profile des Willersinnweiher.

5.5.2 Sedimentzusammensetzung

Der Willersinnweiher hat als eutropher See eine hohe Gesamtprimärproduktion. Die Sedimentzusammensetzung ist daher besonders durch biotische Prozesse und durch redoxinduzierte Fällungsprozesse innerhalb der Wassersäule geprägt. Kennzeichnend sind die hohen C_{org} -Gehalte die dem Sediment die dunkelbraune bis schwarze Farbe verleihen. Als weitere Hauptkomponenten sind neben Karbonat vor allem Eisen und Schwefel zu nennen, die vermutlich überwiegend in der reduzierten Form als Eisensulfide vorliegen. Die durchschnittliche Zusammensetzung des Sedimentes in den obersten 10 cm ist in Abb. 42 dargestellt.

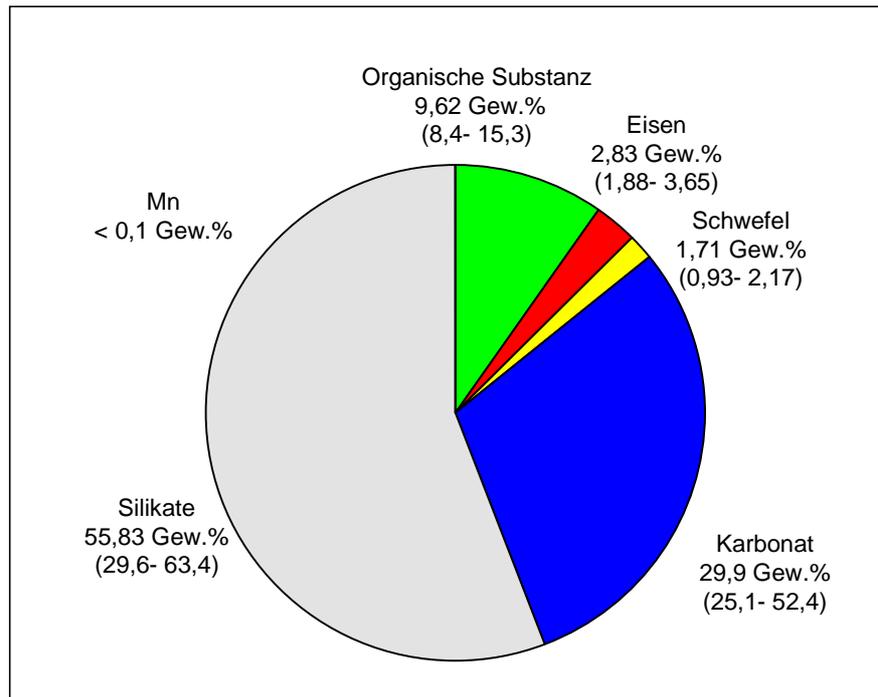


Abb. 48: Hauptelementzusammensetzung des Sedimentkerns in den oberen 10 cm. Dargestellt sind die Durchschnittsgehalte, die jeweiligen Minimal- und Maximalwerte sind in der Klammer angegeben.

5.5.3 Eisen, Mangan- und Uran im Seewasser

Neben den Wechselwirkungen mit biogeochemischen Kreisläufen unterliegen Mangan und Eisen einem ausgeprägten Redoxkreislauf in Seen, der in oberflächennahen Bereichen der Wassersäule durch photochemische Reaktionen bzw. in größeren Tiefen und Oberflächensedimenten von produktiven Seen durch ein saisonales anoxisches Milieu um Hypolimnion induziert wird. (DAVISON, 1993, DE VITRE et al., 1994). Sollten diese Prozesse den Urankreislauf im Willersinnweiher steuern, so sollten eindeutige Korrelationen zwischen den Profilen der Elemente auftreten.

Da für die Elemente sowohl ein Fluß bzw. ein Transport über gelöste als auch über die partikuläre Phase möglich ist, die z.B. durch Fällungsprozesse hervorgerufen werden können, werden hier beide Möglichkeiten betrachtet. Durch die Analyse des ungefilterten Wassers werden die Gesamtgehalte bestimmt, die Bestimmung der gelösten Fraktion erfolgte nach dem Filtrieren (0,45 µm).

5.5.3.1 Eisen

Da der Chemismus des Willersinnweiher im besonderen Maße sulfatgeprägt ist, kommt dem Eisen nur eine geringe Bedeutung innerhalb der Redoxsequenzen zu. Der Eisenredoxkreislauf im Willersinnweiher wird zum einen durch die Zirkulationsphasen und zum anderen durch das temporäre sulfidische Hypolimnion maßgeblich beeinflusst. Dies zeigt sich in den Konzentrationsverläufen.

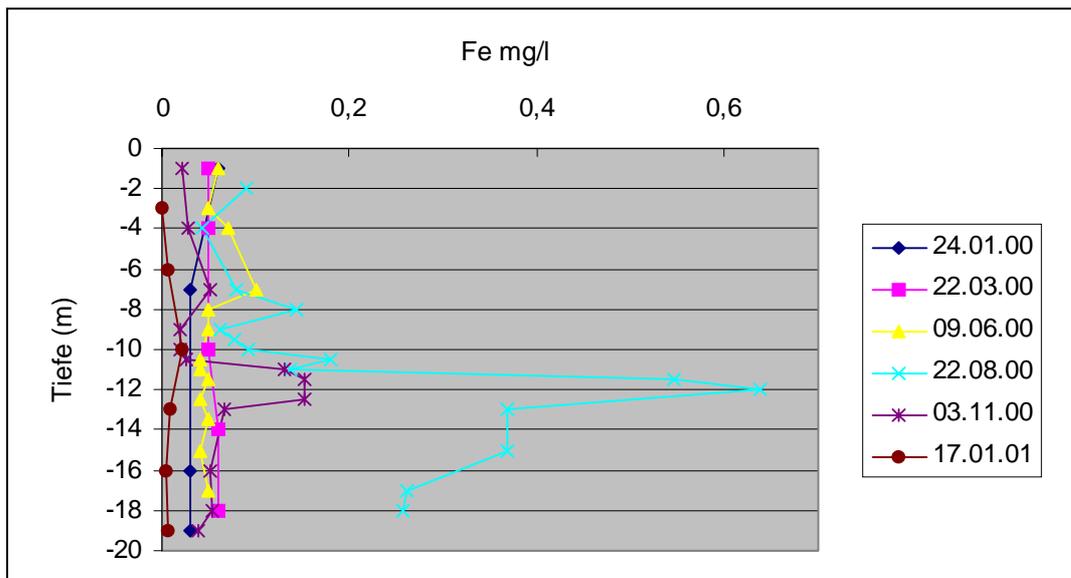


Abb. 49: Fe- Profile der ungefilterten Proben im Willersinnweiher (Fehler 2-20%) Die Konzentrationen stellen die Gesamtgehalte (gelöst + partikulär) dar.

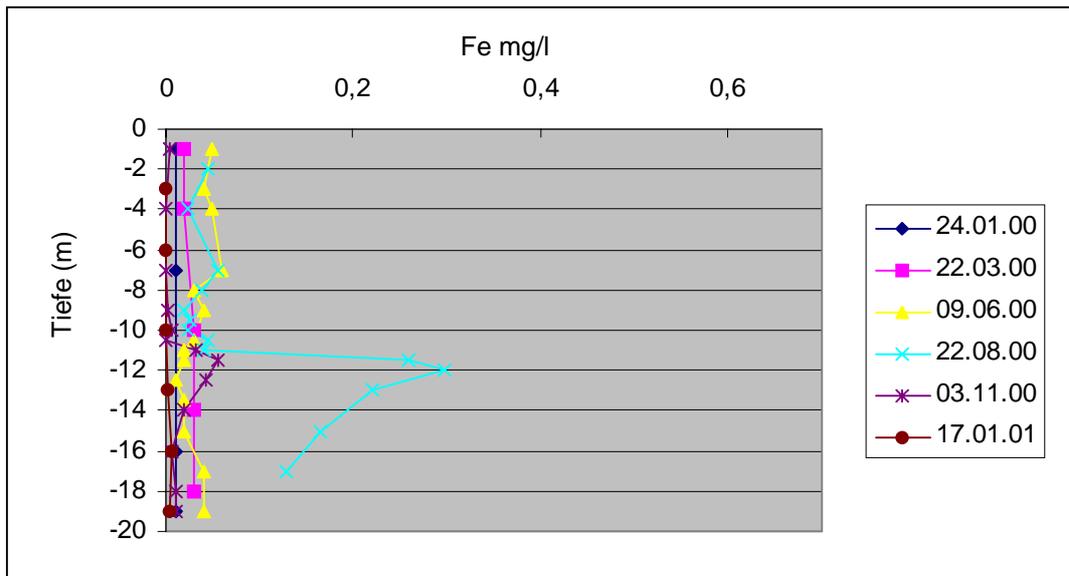


Abb. 50: Tiefenprofil des gelösten Fe im Willersinnweiher (Fehler 2-20%).

Aus Abb. 49 und 50 wird deutlich, daß Eisen innerhalb der Wassersäule nur während der Sommerstagnation in nennenswerten Konzentrationen auftritt. Im oxischen Bereich liegen die Gehalte zwischen 10 und 60 ppb, während sie im suboxischen bzw. anoxischen Milieu auf bis zu 800 ppb ansteigen können. Eine deutliche Eisenreduktionszone bildet sich während der Sommerstagnationsphase aus. Am 22.08.00 ist diese bei etwa 12 m Wassertiefe zu beobachten. Diese Freisetzung führt zur Diffusion entlang der Konzentrationsgradienten sowohl zum Hypolimnion als auch zum Epilimnion. Dort kann eine Aufoxidation durch gelösten Sauerstoff und somit die Überführung in die partikuläre Phase erfolgen. Aufgrund eines kurzgeschalteten Redoxkreislaufs wird Fe(II) aus dem anoxischen Hypolimnion in der (sub)oxischen Redoxzone reoxidiert. Die entstandenen partikulären Fe(III) Phasen können nun absinken und stehen dann im Bereich der Eisenreduktionszone wieder als Oxidationsmittel zur Verfügung. Somit kann durch diesen Recycling- Prozess ein seeinterner Eisenkreislauf aufgebaut werden.

Zum anderen gelangt Fe aber auch durch diffusive Prozesse ins sulfidische Hypolimnion, wo es als amorphe Eisensulfidphase gefällt und als partikuläre Phase ins Sediment eingebracht wird. Dies wird besonders an der Zusammensetzung des Sedimentes deutlich, das aus 1- 3 Gew.% aus Eisensulfid aufgebaut ist. Vergleicht man die Fe- Gesamtgehalte mit der Menge des gelösten Eisens, so wird deutlich, daß während der Sommerstagnation etwa die Hälfte in gelöster Form im Hypolimnion vorliegt. Im Epilimnion bzw. in Zeiten volloxischer Verhältnisse kommen durchschnittlich 10- 30% des Gesamteisens in gelöster Form vor.

Interessant ist die Tatsache, daß trotz hoher Sulfidgehalte (bis 30 mg/l) im Hypolimnion noch 0,1 bis 0,2 ppm gelöstes Fe in der Wassersäule zu finden ist, was Fragen hinsichtlich der ausgefallenen Eisensulfidphase aufwirft. Zumeist ist in eutrophen Seen das Ausfallen von Eisenmonosulfid als initiale Präzipitationsphase zu beobachten (z.B. PEIFFER, 1997).

Einen Hinweis, daß diese Beobachtung auch im Willersinnweiher nachvollziehbar ist, ergibt sich, wenn man das Löslichkeitsprodukt betrachtet. Nach DAVISON (1991) liegt dies für amorphes FeS bei -2,95, für Pyrit bei -16,4. Die Konzentrationen für Eisen und Sulfid liegen weit über dem Löslichkeitsprodukt von Pyrit, jedoch gerade unterhalb der amorphen Phase. Somit ist davon auszugehen, daß die Konzentration von Sulfid und Fe(II) überwiegend durch das amorphe Eisenmonosulfid gesteuert wird.

Während Zirkulationsphasen erfolgt eine fast vollständige Aufoxidation des im Wasser befindlichen Eisens. Das in den unfiltrierten Proben bestimmte Gesamteisen befindet sich zum überwiegenden Teil in der partikulären Phase. So ist davon auszugehen, daß in den Zeiträumen mit oxischem Bodenwasser teilweise eine Aufoxidation der Fe- Sulfide stattfindet.

5.5.3.2 Mangan

Vergleicht man die Konzentrationsverläufe von Eisen mit denen von Mangan, so treten deutliche Unterschiede auf. Die Verläufe der Mangankonzentrationen sind in Abb. 51 und 52 dargestellt.

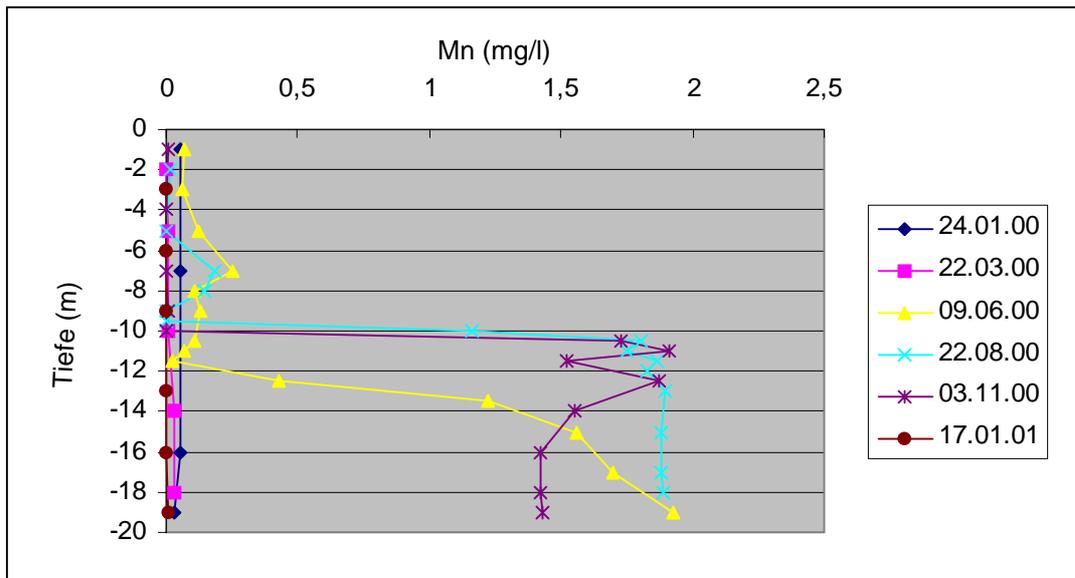


Abb. 51: Mn- Profile der ungefilterten Proben des Willersinnweiher. (Fehler 2-20%).

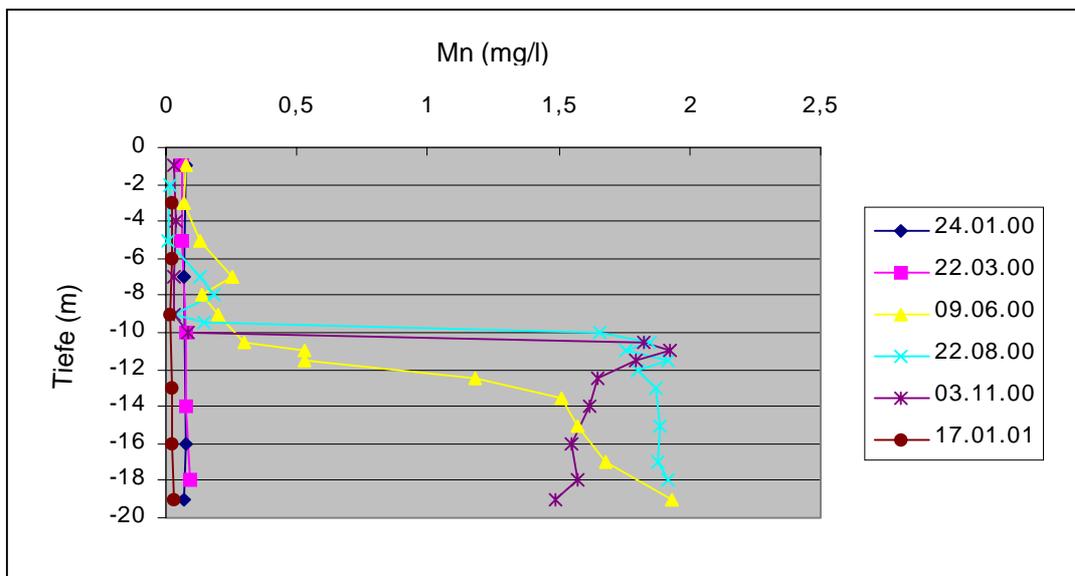


Abb. 52: Tiefenprofile des gelösten Mn im Willersinnweiher (Fehler 2-20%).

Es zeigt sich, daß in Zirkulationsphasen nur Spuren Mengen (± 10 ppb) an Mn im Wasser zu finden sind. Somit liegt in diesen Phasen das Mn vermutlich ausschließlich in Form von Mn- (Hydr)Oxiden im Sediment vor. Zu Beginn der Stagnationsphase erfolgt eine Reduktion der mineralischen Mn- Phase und eine Abgabe ins Freiwasser. Dies wird am Verlauf des Konzentrationsprofil vom 09.06.00 deutlich. Mit einsetzender Stagnation ist eine Mn- Anreicherung im unteren Bereich des Hypolimnions erkennbar, die stetig bis zur Redoxkline reicht. Im weiteren Verlauf der Stagnationsphase wird so das ganze Mangan reduziert und an das Freiwasser abgegeben. Dies erklärt, weshalb in der Sedimentphase kein Mangan nachzuweisen

ist (Abb. 48). Ist das ganze Mangan reduziert, ist der Mn- Fluß rückläufig, es stellen sich im Hypolimnion stabile Konzentrationsverhältnisse ein. Der Vergleich der Mn-Gesamtgehalte mit dem des gelösten Anteils zeigt, daß kaum partikuläres Mn im Freiwasser zu finden ist. Der im Bereich der Redoxkline auftretende Mangan- Peak zeigt an, daß in diesem Bereich ebenso wie beim Eisen ein Recycling- Prozess stattfindet, der zu einer Anreicherung im Metalimnion führt

Diffundiert das freigesetzte Mn ins Epilimnion, so kommt es unter oxidierende Verhältnisse, was zu einer Reoxidation der gelösten Mn- Spezies führt. Da praktisch kein partikuläres Mn in diesem Bereich gefunden werden konnte, ergibt sich die Annahme, daß die oxidierte Spezies sofort wieder reduziert wurde. Somit stellt sich in diesem Bereich ein Elektronentransfer vom Epilimnion zum Metalimnion ein, indem reduziertes Mangan(II) zur Redoxkline diffundiert, zum Mn(IV) oxidiert und in den sub- bis anoxischen Bereich sedimentiert. Innerhalb des Metalimnions kann es als terminaler Elektronenakzeptor wieder reduziert und als Mn(II) freigesetzt werden.

Als Reduktionsmittel kommen sowohl organische als auch anorganische Komponenten in Frage Dabei spielen neben reaktivem organischem Material besonders Fe(II) und S^{2-} eine bedeutende Rolle.

Es ist bekannt, daß Manganoxide sehr rasch durch Sulfid reduziert werden. So konnten z.B. BURDIGE & NEALSON (1986) in Laborstudien zur Kinetik dieser Redoxprozesse zeigen, daß $574 \mu\text{mol/l MnO}_2$ mit $150 \mu\text{mol/l S}^{2-}$ so schnell miteinander reagierten, daß bereits nach 10 min das Sulfid vollständig oxidiert war, begleitet von einer Mn(II) Freisetzung.

Da Mangan im Gegensatz zu Eisen kein ausgeprägter Sulfidbildner ist, erfolgt keine Festlegung der reduzierten Spezies ins Sediment. Dies wird besonders deutlich beim Vergleich der Konzentrationsverteilung. Es zeigt sich, daß Mangan mit etwa 10- fachen höheren Gehalten im Metalimnion einen wesentlich stärker ausgeprägten Redoxzyklus aufweist als Eisen.

Daher dient im besonderen das Mangan als Elektronenüberträger zwischen dem oxidischen Bereich und dem sulfidischen Hypolimnion und trägt zum Elektronenfluß zwischen diesen separierten Bereichen bei.

Die Größenordnung dieses Kreislaufes wird deutlich, wenn man den diffusiven Stofffluß von Mangan in diesem Bereich nach dem 1. Fick'schen Gesetz berechnet. (vergl. Kap.4, Gleichung I).

Dabei kann von folgenden Bedingungen ausgegangen werden:

- 70% des Willersinnweihers weisen eine Tiefe von >12 m auf (= 11,2 ha), in der sich das Hypolimnion ausgebildet hat.
- die sulfidischen Verhältnisse haben eine Dauer von etwa 5 Monaten (150 Tage)
- in diesem Zeitraum bleibt der aus Abb. 46 ermittelte Diffusionskoeffizient (am 22. 8 und 3. 11) konstant bei 2 mg/ 50 cm.
- Der Diffusionsgradient beträgt nach BOUDREAU (1996) $5,8 * 10^{-6}$.

Somit ergibt sich im Willersinnweiher im Zeitraum von 150 Tagen ein Manganfluß von etwa 3,48 kg zwischen dem oxischen und dem sulfidischen Bereich.

Obwohl nur relativ geringe Mengen von Mn im Seewasser zu finden sind (bis 2 mg/ l) wird deutlich, daß doch enorme Mengen umgesetzt werden und dem Kreislauf eine bedeutende Rolle innerhalb der hydrogeochemischen Prozesse im Willersinnweiher zukommt. Dabei liegt die Vermutung nahe, daß der redoxinduzierte Manganfluß zum überwiegenden Teil durch abiotische Sekundärreaktionen, die Reduktion durch Sulfid und die Reoxidation durch Sauerstoff hervorgerufen wird.

5.5.3.3 Uran

Uran liegt unter oxidierenden Verhältnissen als sehr gut lösliches UO_2^{2+} vor, im reduzierten Zustand ist es jedoch nahezu unlöslich. Daher sollte neben der Interaktion mit anderen seeinternen Fällungs- bzw. Lösungsprozessen die Änderung des geochemischen Milieus einen Einfluß auf die Verteilung des Elementes in der Wassersäule haben. Der Verlauf der Konzentrationsprofile der Gesamt- Urans, bzw. des gelösten Anteils sind in Abb. 53 und 54 dargestellt.

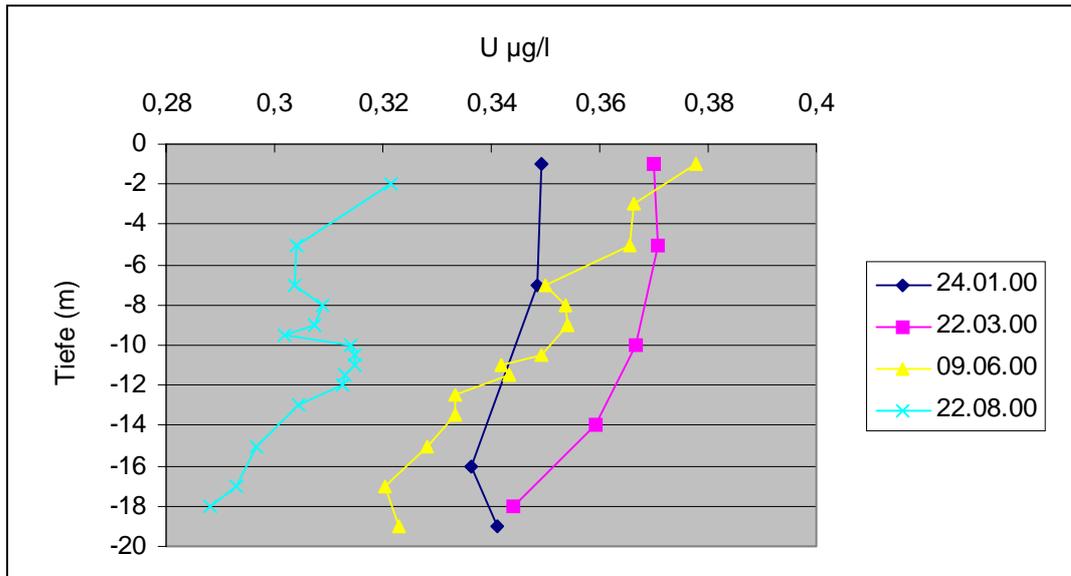


Abb. 53: U- Profile der ungefilterten Proben des Willersinnweiher. (Fehler 2%).

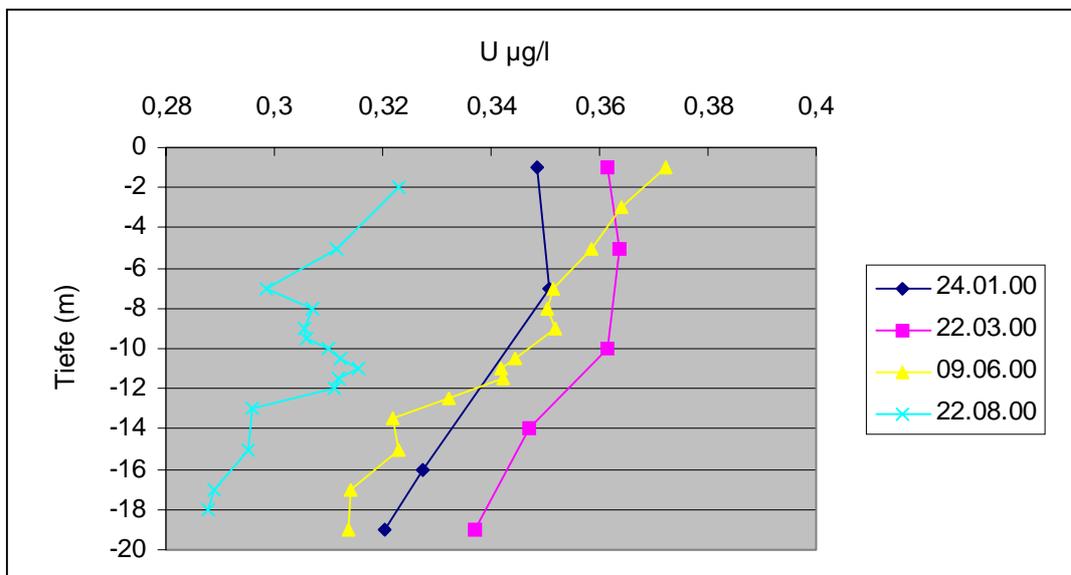


Abb. 54: Tiefenprofile des gelösten Urans im Willersinnweiher (Fehler 2%).

Es wird deutlich, daß im Rahmen des Fehlers nur sehr geringe bzw. keine Unterschiede zwischen der gefilterten und der ungefilterten Probe erkennbar sind. Somit liegt das Uran im Freiwasser des Willersinnweiher zum größten Teil in gelöster Form vor und ist nicht partikelgebunden.

Die Uran- Gehalte im Freiwasser zeigen im Winter bzw. zu Beginn des Frühjahrs (24.01.00, 22.3.00) kaum eine Abhängigkeit mit der Tiefe. Vergleicht man jedoch die Konzentrationen miteinander, so zeigt sich, daß vom Januar bis März ein Zunahme von etwa 10% erkennbar ist. Dies deutet darauf hin, daß entweder eine Freisetzung

von Uran aus dem Sediment ins Freiwasser erfolgt ist oder aber Zufluß von Grundwasser mit höheren U- Konzentrationen stattfand.

Im Juni nehmen die Uran- Konzentrationen von 0,37 ppb auf 0,32 ppb mit zunehmender Tiefe ab, es findet offenbar eine Festlegung im Sediment statt. Der Gradient im Profil vom 22.08.00 bestätigt, daß ein Uran- Fluß vom Epilimnion ins Hypolimnion bzw. ins Sediment erfolgt. Vergleicht man die Konzentrationen in den Sommermonaten, so wird deutlich, daß innerhalb des Zeitraumes vom 09.06.00 bis zum 22.08.00 wiederum etwa 10% des Urans der Wassersäule entzogen wurden.

Die Zusammensetzung des Sedimentes belegt die Annahme, daß das Sediment eine Senke für Uran darstellt, im Durchschnitt wurde 1 ppm Uran im Sediment nachgewiesen (LAUKENMANN et al., 2000). Bezieht man den sedimentären Fluß von Uran auf die Sedimentationsrate (ca. 1 cm/a), Trockenraumdichte (ca. 2 g/ cm³) und die Porosität (ca.80%) des Sedimentes, so kann nach LAUKENMANN et al. (2000) jährlich etwa 0,4 µg/ cm² abgelagert werden. Geht man davon aus, daß nur während der Sommerstagnation (etwa 6 Monate lang) eine Uranakkumulation auftritt so ergibt sich in dieser Zeitspanne ein durchschnittlicher Fluß von etwa 0,035 µg/ cm² pro Monat. Der aus den Profilen errechnete tatsächliche Wert liegt bei 0,046 µg/ cm².

5.5.4 Uran- Akkumulationsprozesse im Seewasser

Die ursprüngliche Annahme, daß redoxinduzierte saisonale Stoffflüsse von Eisen und Mangan steuernde Parameter für die Verteilung von Uran im Seewasser sind, werden im folgenden an den Profilen während der Sommerstagnation (09.06.00, 22.08.00) diskutiert. In Abb. 55 und 56 sind die Gehalte von Mangan, Eisen und Uran sowohl der gefilterten als auch der ungefilterten Proben dargestellt.

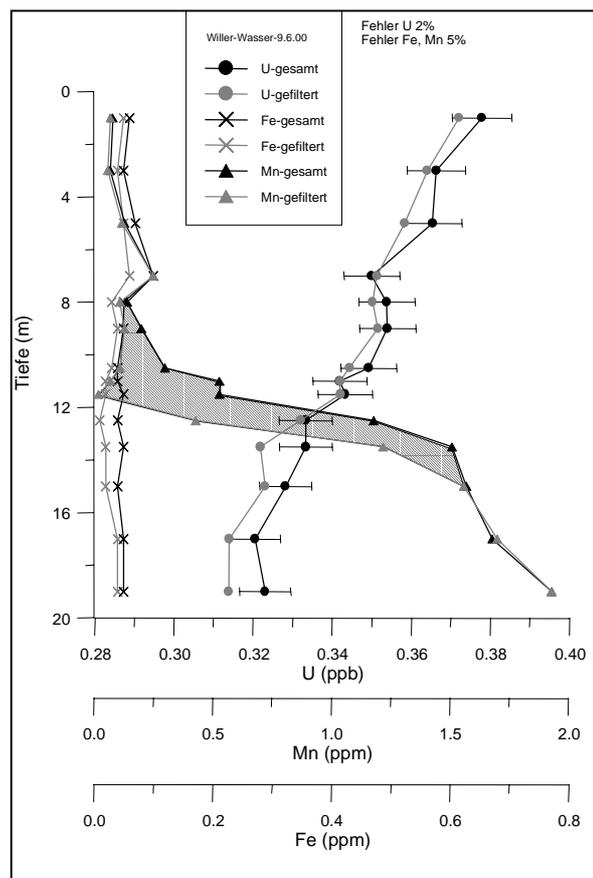


Abb.: 55: Mangan-, Eisen- und Uranprofile am 09.06.00. im Willersinnweiher, jeweils gefiltert bzw. ungefiltert.

Vergleicht man die Daten vom 09.06.00 (Abb. 55) mit den physiko- chemischen Parametern (Abb. 44- 47) so zeigt sich, daß sich bereits ein anoxisches Hypolimnion eingestellt hat, jedoch fand noch keine Fe- Mobilisierung statt. Die Eisenkonzentrationen sind auf einem konstant niedrigen Niveau innerhalb der ganzen Wassersäule. Im Gegensatz dazu findet bereits eine Manganreduktion und damit eine Freisetzung aus dem Sediment in das Freiwasser statt. Dieses diffundiert entlang des Konzentrationsgefälles und wird im Bereich der Redoxkline durch

Sauerstoff aufoxidiert und damit in die partikuläre Phase überführt. Die Differenz zwischen den gefilterten und ungefilterten Proben stellt den Anteil an partikulärem Mangan in der Wassersäule dar, der in Abb. 55 schraffiert dargestellt ist. Würde eine Affinität zwischen dem gelösten Uran und der partikulären Manganphase bestehen, so müßte in diesem Bereich die gelöste U- Konzentration deutlich abnehmen. Dies kann jedoch nicht beobachtet werden. Vielmehr ist nur ein Diffusionsgradient von der Oberfläche zum Sediment erkennbar, der jedoch im Bereich des Mangan-Redoxkreislaufs keine signifikante Veränderung erfährt.

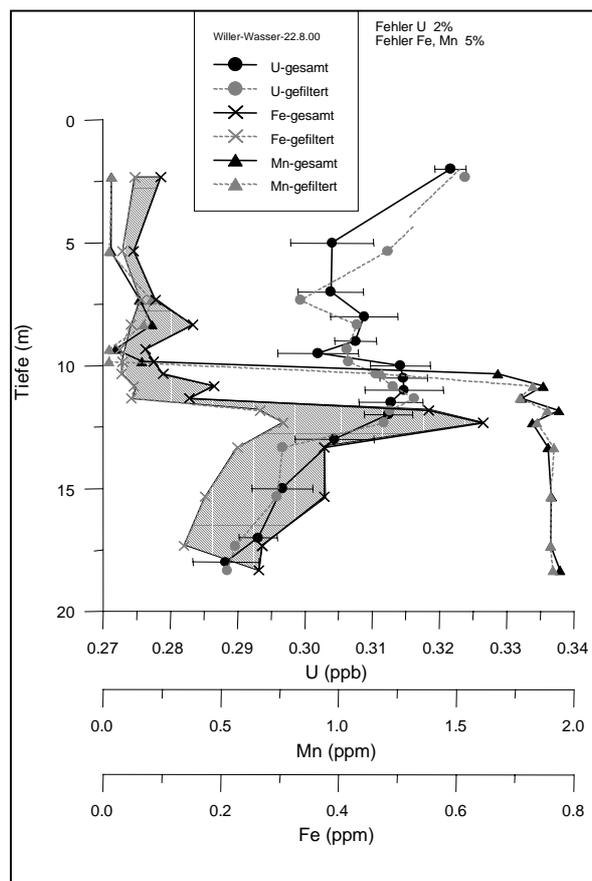


Abb. 56: Mangan-, Eisen- und Uranprofile am 22.08.00 im Willersinnweiher, jeweils gefiltert bzw. ungefiltert.

Am 22.08.00 ist nun auch eine deutliche Fe- Redoxzone erkennbar (Abb. 56). Auch hier ergibt der Vergleich zwischen gelöster und ungelöster Phase, daß ein sehr großer Teil des Eisens partikelgebunden vorliegt. Auch die Eisenreduktionszone ist in Abb. 56 sehr deutlich erkennbar. (Da Eisen im Vergleich zu Mangan bereits bei der Gegenwart von sehr geringen Mengen an Sauerstoff aufoxidiert, befindet sich die Eisenoxidationszone etwas unterhalb von Mangan bei ca. 11 m). Jedoch zeigt auch

hier der Verlauf der Urankonzentration, daß die Lösungs- und Fällungsreaktionen von Eisen keinen Einfluß auf das hydrochemische Verhalten von Uran haben.

Eine Copräzipitation von Uran mit Eisensulfid kann ebenfalls nicht nachgewiesen werden. Im Bereich des Hypolimnions, in dem die Eisensulfidfällung stattfindet (Abb. 56), liegt der Anteil des partikulären Eisens bei fast 50%. Obwohl unter solchen Verhältnissen eine Adsorption von U an FeS- Partikel erwartet wird (z.B. LOVELY et al., 1993), ist auch hier keine deutliche Abnahme erkennbar, vielmehr zeigt sich in diesem Bereich lediglich ein deutlich ausgeprägter diffuser Stofffluß von der Redoxkline zum Sediment.

Demnach kann ein Entzug von Uran aus der Wassersäule durch Fällungsprozesse von Eisen und Mangan nicht nachgewiesen werden, obwohl das Sediment eine Senke für Uran darstellt.

Im sulfidischen Hypolimnion herrschen stark reduzierende Bedingungen mit einem Redoxpotential von $-0,11$ bis $-0,18$ eV. Wo genau die eigentliche Sulfatreduktion stattfindet, im Freiwasser oder im Sediment, ist bisher nicht bekannt und Gegenstand aktueller Untersuchungen.

Uran sollte durch S^{2-} reduziert und damit in die unlösliche Phase überführt werden. Es ist jedoch keine signifikante Abnahme erkennbar. Eine besondere Bedeutung kommt dabei dem U(VI)- Karbonatkomplex zu. So konnte z.B. ABDELOUAS et al. (1998) in einem Aquifer zeigen, daß die Komplexbildung von U(VI) durch Karbonat die Reduktion durch Sulfid verhindert und somit die Fällung von UO_2 unterbindet. Dieser bedeutende Zusammenhang wird durch DUFF et al. (1999) bestätigt. Erst bei sehr geringen Karbonatkonzentrationen konnte eine durch Sulfid hervorgerufene abiotische Uranreduktion beobachtet werden.

5.5.5 Porenwasser

Um das Verhalten von Uran auch im Austausch mit der Sedimentphase untersuchen zu können, wurde mit Hilfe eines Peepers ein Porenwasserprofil aus etwa 6 m Wassertiefe entnommen. Das Sediment befindet sich in einem Bereich, der

ganzjährig oxische Verhältnisse aufweist. In Abb. 57 sind die Porenwasserprofile von Eisen, Mangan und Uran vom 01.11.99 dargestellt.

Es zeigt sich, daß die Manganreduktion und damit die Freisetzung bereits im oberen Bereich des Sedimentes stattfindet. Die Eisenreduktion findet erwartungsgemäß im unteren Bereich des Sedimentes statt. Interessanterweise zeigt Uran einen sehr steilen Konzentrationsgradienten vom Freiwasser ins Porenwasser. Eine Abnahme von 0,3 ppb auf etwa 0,08 ppb in den ersten Zentimetern zeigt deutlich, daß eine Interaktion zwischen der Sedimentphase und dem gelösten Uran existiert. Jedoch kann auch hier kein Zusammenhang zwischen der Verteilung von Eisen, Mangan und Uran hergestellt werden.

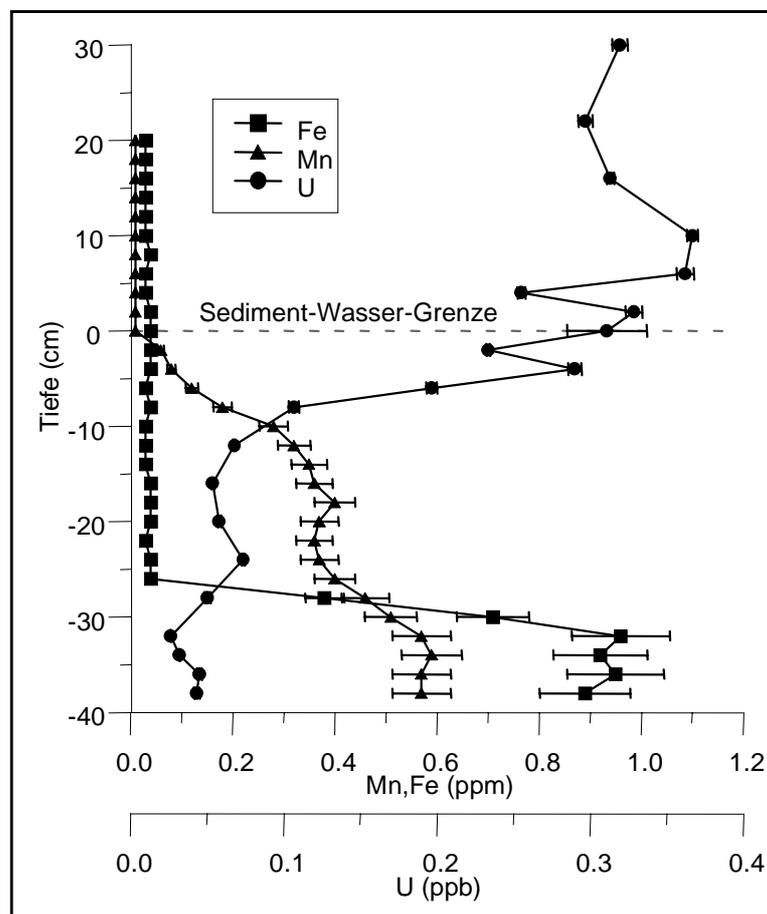


Abb. 57: Uran-, Eisen- und Mangan- Porenwasserprofile.

Wie die Untersuchungen in der Wassersäule gezeigt haben, ist kein Zusammenhang zwischen den Redoxreaktionen von Eisen und Mangan mit der Konzentrationsverteilung von Uran festzustellen. Da innerhalb des Porenwasserprofils jedoch eine deutliche Abnahme der Urankonzentration erkennbar ist, müssen andere Reaktionen/ Komponenten für die Akkumulation

verantwortlich sein. Eine mögliche Erklärung besteht darin, daß Redoxprozesse, die Uran von der mobilen oxidierten Phase in die reduzierten partikulären Zustand

überführen, erst im Sediment ablaufen. Dadurch kann sich im Porenwasser ein Konzentrationsgradient einstellen, über den weiteres gelöstes Uran ins Sediment diffundiert. Somit wird die Wassersäule über diffusive Prozesse ins Sediment abgereichert.

Der dadurch entstehende Konzentrationsgradient verursacht einen U- Fluß ins Sediment von ca. $0,002 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ pro Jahr (LAUKENMANN et al., 2000). Dies reicht bei weitem jedoch nicht aus, um die beobachtete Abnahme in der Wassersäule zu erklären. Dies bedeutet, daß es noch weitere Prozesse geben muß, die für die U-Akkumulation verantwortlich sind.

Eine wichtige Rolle könnte bei diesem Prozess dem organischen Material in der Wassersäule und im Sediment zukommen. Durch Bildung von C_{org} , aber auch durch Biomineralisation und abiotische Karbonatfällungsprozesse in der Wassersäule und deren Akkumulation ins Sediment, können Stoffflüsse hervorgerufen werden. Daher stellt sich die Frage, welche dieser Prozesse möglich sein können um Uran dem Freiwasser zu entziehen. Ein eventuell wichtiger Prozess, der diese Abnahme erklären könnte, wird von ABDELOUAS et al. (1998) beschrieben. Bei Untersuchungen zur Uranreduktion im Grundwasser wurde beobachtet, daß U(VI) zum Teil durch Aragonit/ Calzit mitgefällt werden konnte und die weitere Möglichkeit der Adsorption von Uran an organischem Material besteht.

Somit könnte neben der Karbonatfällung (biotisch oder abiotisch) die Bioproduktion im Willersinnweiher eine wichtige Rolle spielen, um Uran an Partikel zu binden und dem Sediment zuzuführen.

Eine weiterer interessanter Aspekt ist in diesem Zusammenhang die mögliche Uranreduktion durch Mikroorganismen. Neuere Arbeiten auf diesem Gebiet (z.B. GANESH et al., 1999) zeigen die Möglichkeit, daß spezielle sulfatreduzierende Bakterien (*Desulfovibrio desulfuricans*) in der Lage sind, enzymatisch Uran zu reduzieren und somit in die partikuläre Phase zu überführen.

Die hohen Sulfatgehalte und das sulfidische Hypolimnion weisen zweifelsohne darauf hin, daß im Willersinnweiher sulfatreduzierende Prozesse ablaufen. Nimmt man an, daß der Ort der eigentlichen Sulfatreduktion im Sediment zu finden ist, so

könnte man darauf schließen, daß dort auch eine enzymatische Uranreduktion stattfindet. Dies würde zu einer Akkumulation führen und das Sediment als Senke für Uran darstellen. Somit wäre dieser mikrobielle/ enzymatische Reduktionsprozeß eine plausible Erklärung, um den Diffusionsgradient vom Freiwasser ins Sediment zu erklären.

6. Literatur

Abdelouas, A., Lu, Y.M., Lutze, W., Nuttall, H.E., 1998. Reduction of U(VI) to U(IV) by indigenous bacteria in contaminated ground water. *Journal of Contaminant Hydrology*, 35, (1-3), 217- 233.

Amiro, B.D., Johnston, F.L., 1989. Volatilisation of iodine from vegetation. *Atmospheric Environment*, 23 (3), 533- 538.

Andreae, M.O., Atlas, E., Harris, G.W., Helas, G., Kock, A., Koppmann, R., Maenhout, W., Mano, S., Pollock, W.H., Rudolph, J., Scharffe, D., Schebeske, G., Welling, M., 1996. Methylhalide emissions from savannah fires in southern Africa. *J. Geophys. Res.*, 101, 23603- 23613.

Androulaki, E., Hiskia, A., Dimotikali, D., Minero, C., Calza, P., Pelizzetti, E., Papaconstantinou, E., (2000) Light induced elimination of mono- and polychlorinated phenols from aqueous solutions -. The Case of 2,4,6-Trichlorophenol., *Environ. Sci Technol.*, 34, 20224- 2028.

Aller, R. C., 1994. The sedimentary Mn cycle in Long Island Sound: Its role as intermediate oxidant and the influence of bioturbation, O₂ and C_{org} flux on diagenetic reaction balances. *J. Mar. Res.*, 52, 259- 295.

Andersen, A.A., Sarmiento, J., 1994. Redfield ratios of remineralisation determined by nutrient data analysis. *Global Biogeochem. Cycles*, 8, 65- 80.

Anderson, J.G., Toohey, D.W., Brune, W.H., 1991. Free radicals within the antarctic vortex: the role of CFCs in the antarctic ozone loss. *Science*, 251, 39- 46.

Anderson, R.F., Fleisher, M.Q., Murray, J.W., 1989. Concentration, oxidation state and particulate flux of uranium in the Black Sea. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 53, 2205- 2213.

Asplund, G., Christiansen, J.V., Grimvall, A., 1993. A chloroperoxidase- like catalyst in soil. Detection and characterization of some properties. *Soil Biology and Biogemistry*, 25, 41-46.

Beck, D., 1998. Untersuchung der Eisenredoxübergänge in ausgewählten Sedimenten der Tiefsee. Diplomarbeit am Institut für Geowissenschaften, Christian-Albrechts- Universität, Kiel.

Bender, M.L., Heggie, D.T., 1984. Fate of organic carbon reaching the deep sea floor: a status report. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 977- 986.

Berner, R.A., 1980. *Early Diagenesis. A theoretical Approach*, Princetown University Press. , Princetown.

Berner, R.A., 1981. A new geochemical classification of sedimentary environments. *J. Sed. Petrol.*, 51, 0359- 0365.

Berner, R.A., Westrich, T., 1985. Bioturbation and early diagenesis of carbon and sulfur. *Amer. J. Sci.*, 285, 193- 206.

Boesen, C., Postma, D., 1988. Pyrit formation in anoxic environments of the Baltic. *Amer. J. Sci*, 288, 193- 206.

Boudreau, B., 1996. *Diagenetic models and their implementation*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.

Born, M.U., 1995. Aufbau eines gaschromatographischen Meßsystems. Dissertation, Institut für Umweltphysik, Heidelberg.

Bruland, K.W., 1983. Trace elements in seawater. In: Riley, J., Chester, R, (eds), *Chemical Oceanography*, Vol. 8, Academic Press, London, 157- 220.

Burdige, D.J., Nealson, K.H., 1986. Chemical and microbiological studies of sulfide-mediated manganese reduction. *Geomicrobiological Journal*, 4, 361- 387.

Burdige, D.J., 1993. The biogeochemistry of manganese and iron reduction in marine sediments. *Earth- Science Reviews*, 35, 249- 284.

Butler, J.H., Battle, M., Bender, M.L., Monzka, S.A., 1999. A record of atmospheric halocarbons during the twentieth century from polar firn air. *Nature*, 399, 749- 755.

Butler, J.H., 2000. Better budgets for methyl halides? *Nature*, 403, 260- 261.

Canfield, D.E., 1988. Reactive iron in sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 619- 632.

Crutzen, P., Arnold, F., 1986. Nitric acid clouds formation in the cold antarctic stratosphere: a major source for the springtime „ozone hole“. *Nature*, 324, 651- 655.

Crutzen, P.J., Andreae, M.O., 1990. Biomass burning in the tropics: Impact on atmospheric chemistry and biogeochemical cycles. *Science*, 259, 1669- 1678.

Davison, W., Heaney, S.I., Talling, J.F., Rigg, E., 1980. Seasonal transformations and movements of iron in a productive English lake with deep water anoxia. *Schweizerische Zeitschrift für Hydrologie*, 42, 196- 224.

Davison, W., 1991. The solubility of iron sulfides in synthetic and natural waters at ambient temperatures. *Aquatic Sciences*, 53/ 54, 309- 329.

Davison, W., 1993. Iron and manganese in lakes. *Earth- Science Reviews*, 34, 119- 163.

Deng, Y., 1992. Formation and dissolution of aquatic iron(III) (hydr)oxides. Ph.D.-Thesis, Swiss Federal Inst. of Technol. Zurich, ETH Zurich, No 9724.

Deng, Y., Stumm, W., 1993. Kinetics of redox cycling of iron coupled with fulvic acid. *Aquatic Science*, 55, 105- 111.

De Vitre, R.R., Sulzberger, B., Buffle, J., 1994. Transformations of iron at redox boundaries. In: Buffle, J., De Vitre, R.R., (eds), Chemical and biological regulation of aquatic systems. Lewis Publishers, Boca Raton- Ann Harbor- London- Tokio, 89-135.

Duff, M.C., Hunter, D.B., Bertsch, P.M., Amrhein, C., 1999. Factors influencing uranium reduction and solubility in evaporation pond sediments. *Biogeochemistry*, 45 (1), 95- 114.

Ekdahl, A., Pedersen, M., Abrahamsson, K., 1998. A study of the diurnal variation of biogenic volatile halocarbons. *Marine Chemistry*, 63, 1-8.

Frank, H., Frank, W., Thiel, D., 1989. C₁ – and C₂- Halocarbons in soil- air of forest. *Atmospheric Environment*, 23, 1333- 1335.

Froehlich, P.N., Klinkhammer, G.P., Bender, M.L., Luedtke, N.A., Heath, G.R., Cullen, D., Dauphin, P., Hammond, D., Hartman, B., Maynard, V., 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial atlantic: suboxic diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 1075- 1090.

Ganesh, R., Robinson, K.G., Chu, L.L., Reed, G.D., 1999. Reductive precipitation of uranium by *Desulfovibrio desulfuricans*: Evaluation of contaminant effects and selective removal. *Water Research*, 33 (16), 3447- 3458

Giese, B., Laternus, F., Adams, F., Wiencke, C., 1999. Release of Volatile Iodinated C₁-C₄ Hydrocarbons by marine macroalgae from various climate zones. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 2432- 2439.

Goodell, B., Jellison, J., Liu, L., Daniel, G., Paszcynski, A., Fekete, F., Krishnamurthy, S., Jun, L., Xu, G., 1997. Low molecular weight chelators and phenolic compounds isolated from wood decay fungi. *J. Biotechnol.*, 53, 133-162.

Gribble, G. W., 1994. The natural production of chlorinated compounds. *Environ. Sci. & Technol.*, 28, 310- 319.

Gribble, G.W., 1994. Natural organohalogens. *J. Chem. Edu.*,71, 907- 911.

Grosse- Brauckmann, G., 1990. Ablagerungen der Moore. In: Göttlich, K. (Hrsg.), *Moor- und Torfkunde*. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung Stuttgart, 1990.

Haiber, G., 1996. Untersuchungen zur Verbreitung und zur Analytik Polychlorierter Biphenyle, Chlorphenoxyalkancarbonsäuren, Bentazon und Trichloressigsäure. Dissertation, Univ. Heidelberg 1996.

Hao, W.M., Liu, M.H., Crutzen, P.J., 1990. Estimates of annual and regional releases of CO₂ and other trace gases to the atmosphere from fires in the tropics, based on the FAO statistics for the period 1975-1980. In: Goldammer J., G.(ed.), *Fire in the tropical biota: Ecosystem processes and global challenges*. Springer Verlag, New York, 440- 462.

Haider, K. , 1996. *Biochemie des Bodens*. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.

Harnisch, J., Frische, M., Borchers, R., Eisenhauer, A., Jordan, A., 2000. Fluorinated organics in igneous and metamorphic rocks. *Geophys. Res. Let.* zur Puplicaton akzeptiert.

Harper, D.B., 1985. Halomethane from halide ion- a highly efficient fungal conversion of environmental significance. *Nature*, 315, 55- 57.

Harper, D.B., Hamilton, J.T.G., 1988. Biosynthesis of chloromethane in *Phellinus pomaceus*. *J. Gen. Microbiol.*, 137, 2831- 2839.

Haselmann, K.F., Ketola, R.A., Laturnus, F., Lauritsen, F.R., Groen, C., 2000. Occurrence and formation of chloroform at Danish forest sites. *Atmospheric Environment*, 34, 187- 193

Heinrich, E., Schmidt, G., Kratz, K.-L., 1996. Determination of platinum group elements (PGE) from catalytic converters in soil by means of docimasy and INAA. *Fres. J. Anal. Chem.*, 354, 883- 885.

Hoekstra, E.J., Verhagen, F.J.M., Field, J.A, de Leer, E.W.B., Brinkmann, U.A.T., 1998. Natural production of chlorophorm by fungi. *Phytochemistry*, 49 (1), 91- 97.

Hoffmann, E.L., 1992. Instrumental neutron activation in geoanalysis. *J. Geochem. Explor.*, 44, 297- 319.

Jakobsen, R., Albrechtsen, H.J., Rasmussen, M., Bay, H., Bjerg, P.L., Christensen, T.H., 1998. H₂ concentrations in a landfill leachate plume (Grinsted, Denmark): In situ energetics of terminal electron acceptor processes. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 2142- 2148.

Jørgensen, B.B., 1977. Bacterial sulfate reduction within reduced microniches of oxidised marine sediments. *Marine Biology*, 14, 7- 17.

Kawaguchi, H., Atsushi, I., 1994. Kinetics of ferric iron promoted photodecomposition of 2- chlorophenol. *Chemosphere*, 28, 57- 62.

Jordan, A., Harnisch, J., Borchers, R., Le Guern, F., Shinohara, H., 2000. Volcanogenic halocarbons. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 1122-1124.

Keppler, F., 2000. Abiotische Bildung leichtflüchtiger Organohalogenverbindungen im Boden. Dissertation. Universität Heidelberg.

Keppler, F., Eiden, R., Niedan, V., Pracht, J., Schoeler, H.F., 2000. Halocarbons produced by natural oxidation processes during degradation of organic substances. *Nature*, 403, 298- 301.

Klick, S., 1992. Seasonal variations of biogenic halocarbons in sea water from a costal site. *Limnol. Oceanogr.*, 37, 1579- 1585.

Klinkhammer, G.P., Palmer, M.R., 1991. Uranium in the Oceans: Where does it go and why. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 1799- 1806.

Krysell, M., Wallace, D.W.R., 1988. Arctic ventilation studied with a suite of anthropogenic halocarbon tracers. *Science*, 242, 746- 749.

LaKind, J.S., Stone, A.T., 1989. Reduktive dissolution of goethite by phenolic reductants. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 961- 971.

Langmuir, D., 1978. Uranium solution- mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 571- 580.

Laternus, F., Mehrtens, G., Groen, C., 1995. Haloperoxidase- like activity in spruce forest soil- A source of volatile halogenated organic compounds? *Chemosphere*, 31, 3709- 3719.

Laternus, F., Giese, B., Wiencke, C., Adams, F.C., 2000. Low molecular- weight organoiodine and organobromine compounds released by polar macroalgae- The influence of abiotic factors. *Fres. J. Anal. Chem.*, 368, 297- 302.

Laukenmann, S., Strobl, C., Christl, M., Pracht, J., Mangini, A., Ilmberger, J., Isenbeck. Schröter, M., 2000. Geochemisch induzierte Transportprozesse von Uran in Seen: Austausch zwischen Freiwasser und Sediment im Willersinnweiher.

Tagungsband Deutsche Limnologische Gesellschaft, Jahrestagung 2000.

Laursen, K.K., Hobbs, P.V., Radke, L.F., Rasmussen, R.A., 1992. Some trace gas emissions from north american biomass fires with an assessment of regional and global fluxes. *J. Geophys. Res.*, 97, 20687- 20701.

Lepp, H., (Ed.), 1975. Geochemistry of iron. *Benchmark Papers in Geology*, Vol. 18, Dowden, Hutchinson & Ross, Stroudsburg, Penn.

Leventhal, J., Taylor, C., 1990. Comparison of methods to determine degree of pyritization. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 2621- 2625.

Lovelock, J.E., Maggs, R.J., Wade, R.J., 1973. Halogenated hydrocarbons in and over the Atlantic. *Nature*, 241, 194- 196.

Lovelock, J. E., 1974. Atmospheric Halocarbons and Stratospheric Ozone. *Nature*, 252, 292- 294.

Lovley, D.R., & Phillips, E.J., 1987. Rapid assay for microbially reducible ferric iron in aquatic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 154- 161.

Lovley, D.R., & Goodwin, S., 1988. Hydrogen concentrations as an indicator of the predominant terminal electron- accepting reactions in aquatic environments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 2993- 3003.

Lovley, D.R., Phillips, E., Gorby, Y.A., Landa, E.R., 1991. Microbial reduction of uranium. *Nature*, 350, 413- 416.

Lovley, D.R., Roden, E.E., Phillips, E., Woodward, J.C., 1993. Enzymatic iron and uranium reduction by sulfate- reducing bacteria. *Marine Geology*, 113, 41- 53.

Lovley, D., Chapelle, F.H., 1995. Deep surface microbial processes. *Rev. Geophys.*, 33, 365- 381.

Lovley, D.R., Coates, J.D., Blunt- Harris, E.L., Phillips, J.P., Woodward, J.C., 1996. Humic substances as electron acceptors for microbial respiration. *Nature*, 382, 445- 448.

Manley, S.L., Dastoor, M.N., 1987. Methyl halide production from giant Kelp, macrocystis, and estimates of global CH₃X production by Kelp. *Limnol. Oceanogr.* 32, 709- 715.

Manley, S.L., 1994. The possible involvement of methylcobalamin in the production of methyl iodide in the marine environment. *Marine Chemistry*, 46, 361- 369.

Mattheß, G., 1994. *Die Beschaffenheit des Grundwassers*. Gebr. Borntraeger Verlag, Stuttgart.

Mazellier, P., Bolte, M., 1997. Fe(III) promoted degradation of 2,6- dimethylphenol in aqueous solution. *Chemosphere*, 35, 2181- 2192.

Montzka, S.A., Butler, J.H., Elkins, J.W., Thompson, T.M., Clarke, A.D., Lock, L.T., 1999. Present and future trends in the atmosphere burden of ozone depleting halogens. *Nature*, 398, 690- 694.

Moore, R.M., Tokarczyk, R., 1992. Chloro- Iodomethane in N. Atlantic waters: A potentially significant source of atmospheric iodine. *Geophys. Res. Lett.*, 19 (17) 1779- 1782.

Moore, R.M., Tokarczyk, R., 1993. Volatile biogenetic halocarbons in the northwest Atlantic. *Global Biogeochemical cycles*, 7, 195- 210.

Moore, R.M., Tokarczyk, R., Tait, V.K., Poulin, M., Geen, C., 1995. Marine phytoplankton as a natural source of volatile organohalogenes. In: Grimvall, A., de Leer, E.W.B. (eds), *Natural produced organohalogenes*, Kluwer Academic Puplicher, Dordrecht, Boston London, 283, 294.

Moore, R.M., Groszko, W., Niven, S.J., 1996. Ocean- atmosphere exchange of methyl chloride: a result from NW Atlantic and Pacific Ocean studies. *J. Geophys. Res.*, 101, 466- 469.

Moraghan, F.T., Buresh, R.J., (1977). Chemical reduction of nitrite and nitreous oxide by ferrous iron. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41, 47- 50.

Müller, G., Gastner, M., 1971. The „Karbonatbombe“, a simple device for the determination of carbonate contents in sediments, soils and other materials. N. Jb. Min. 466- 469.

Myers, C.H., Nealson, K.H., 1990. Microbial reduction of manganese oxides: Interactions with iron and sulfur. *Geochim. Cosmochim Acta*, 52, 2727- 2732.

Niedan, V., 1998. Biotika und Xenobiotika in der Umwelt. Dissertation Fakultät für Geowissenschaften, Universität Heidelberg.

Norwood, D.L., Johnson, J.D., Christmann, R.F., Hass, J.R., Bobenrieth, M.J., 1980. *Environ. Sci. Tech.*, 14, 187- 190.

Ohta, K., Ogawa, H., Minzuno, T., 2000. Abiological formation of formic acid on rocks in nature. *Applied Geochem.*, 15, 91- 95.

Peiffer, S., 1997. Umweltgeochemische Bedeutung der Bildung und Oxidation von Pyrit in Gewässersedimenten. Dissertationsschrift, Bayreuther Inst. für terr. Ökosystemforschung (Hrsg), Band 47.

Peine, A., 1998. Saure Restseen des Braunkohletagebaus- Charakterisierung und Quantifizierung biogeochemischer Prozesse und Abschätzung ihrer Bedeutung für die seeinterne Neutralisierung. Dissertationsschrift, Bayreuther Inst. für terr. Ökosystemforschung (Hrsg), Band 62.

Perdue, E.M., Reuter, J.H., Parrish, R.S., 1984. A statistical model of proton binding by humus. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 1257- 1263.

Postma, D., 1993. The reactivity of iron oxides in sediments: A kinetic approach. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 5027- 5034.

Postma, D. Jakobsen, R., 1996. Redox zonation: Equilibrium constraints on the Fe(III)/ SO₄⁻ reduction interface. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, 3169- 3175.

Pracht, J., Boenigk, J., Isenbeck- Schröter, M., Keppler, F., Schöler, H.F., 2001. Abiotic Fe(III) induced mineralisation of phenolic substances. Chemosphere, zur Puplicatation akzeptiert.

Redeker, K.R., Wang, N.Y., Low, J.C., McMillan, A., Tyler, S.C., Ciercone, R.J., 2000. Emissions of methyl halides and methane from rice paddies. Science, 290, 966- 969.

Redfield, A.C., 1958. The biological control of chemical factors in the environment. American J. of Sci., 46, 206- 226.

Reid, R.T., Live, D.H., Faulkner, D.J., Buttler, A., 1993. A siderophore from a marine bacterium with an exeptional ferric iron affinity constant. Nature, 336, 445- 458.

Rhew, R.C., Miller, B., R., Weiss, R.F., 2000. Natural methyl bromide and methyl chloride emissions from costal salt marshes. Nature 403, 292- 295.

Sandler, B., 2000. Die Wirkung von Sanierungs- und Restaurierungsmaßnahmen auf die Nährstoffströme und die biotische Dynamik eines anthropogenen Gewässers am Beispiel des Willersinnweiher/ Ludwigshafen. Dissertation, geogr. Institut, Universität Heidelberg.

Santschi, P., Höhener, P., Benoit, G., Buchholtzen- Brink, M., 1990. Chemical processes at the sediment- water interface. Marine Chemistry, 30, 269- 315.

Schwertmann, U., Cornell, R.M., 1991. Iron Oxides in the Laboratory, VCH, Weinheim.

Scheffer, F., Schachtschabel, P., 1998. Lehrbuch der Bodenkunde. Enke Verlag, Stuttgart.

Schlösser, D., Baacke, D., Beuge, P., Kratz, K.L., 1999. Elemental composition of sediments from a former silver mine in Freiberg/ East Germany. Applied Radiation and Isotopes, 50, 609- 614.

Schmidt, W.D., Overbeck, J., 1994. Iron bacteria. In: Overbeck, J., Chrost, R.J., (eds), Microbial ecology of lake Plußsee. Springer Verlag, Berlin- Heidelberg- Tokio, 328-329.

Sigg, L., 1985. Metal transfer mechanisms in lakes; the role of settling particles. In: Stumm, W. (ed), Chemical processes in lakes. Wiley, New York- Chichester- Brisbane- Toronto- Singapore, 283- 310.

Sigg, L., Stumm, W., 1991. Aquatische Chemie. Eine Einführung in die Chemie wässriger Lösungen und in die Chemie natürlicher Gewässer. Teubner- Verlag, Stuttgart, 388 S.

Sigg, L., 1994. Regulation of trace elements in lakes, the role of sedimentation. In: Buffle, J., DeVitre, R. (eds), Chemical and biological regulation of aquatic systems. Lewis Publishers, Boca Raton- Ann Arbor- London- Tokio, 175- 195.

Solomon, S., 1990. Progress towards a quantitative understanding of antarctic ozone depletion. Nature, 347, 347- 354.

Summers, D.P., Chang, S., 1993. Prebiotic ammonia from reduction of nitrite by iron(II) on the early earth. Nature, 365, 630- 633.

Suter, D.R., 1989. Die reaktiv katalysierte Auflösung von Goethit. Dissertationsschrift, ETH Zürich, No. 8933.

Sposito, G., 1984. The Surface Chemistry of Soils. Oxford Univ. Press.

Stumm, W., Morgan, J.J., 1995. Aquatic chemistry, 3rd edition. Wiley- Interscience, New York.

Stumm, W., Sulzberger, B., 1992. The cycling of iron in natural environments: Considerations based on laboratory studies of heterogeneous redox processes. Geochim. Cosmochim. Acta, 56, 3233- 3257.

Van der Weijden, C.H., Middelburg, J.J., DeLange, G.J., Van der Sloot, H.A., Hoede, D., Woittiez, R.W., 1990. Profiles of the redox sensitive trace elements As, Sb, V, Mo and U in the Tyro and Bannock Basins (eastern Mediterranean). *Marine Chemistry*, 31, 171- 186.

Wallmann, K., Hennies, K., König, I., Petersen, W., Knauth, H.D., 1993. New procedure for determining reactive Fe(III) and Fe(II) minerals in sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 38(8), 1803- 1812.

Wever, R., 1988. Ozone destruction by algae in the arctic atmosphere. *Science*, 355, 501.

Van Cappellen, P., Wang, Y., 1996. Cycling of iron and manganese in surface sediments: a general theory for the coupled transport and reaction of carbon, oxygen, nitrogen, sulfur, iron and manganese. *Amer. J. Sci.*, 296, 197- 243.

Wuosmaa, A.M., Hager, L.P., 1990. Methyl chloride transferase: a carbocation route for biosynthesis of halometabolites. *Science*, 249, 160- 162.

Yokouchi, Y., Nojiri, Y., Barrie, L.A., Toom- Sauntry, D., Machida, T., Inzuka, Y., Akimoto, H., Li, H.J., Fujinuma, Y., Aoki, S., 2000. A strong source of methyl chloride to the atmosphere from tropical coastal land. *Nature*, 403, 295- 298.

Zafiriou, O.C., 1975. Reaction of methyl halides with seawater and marine aerosols. *Journal of Marine Research*, 33, 75- 81.

Zeiler, M., 1996. Nähr- und Spurenelementkreislauf in einem eutrophen Hartwassersee mit saisonal anoxischem Hypolimnion (Belauer See, Schleswig Holstein). Doktorarbeit, Ecosys, Ökologiezentrum der Universität Kiel.