

### **Die Phasengrenzschicht zwischen oxischer und anoxischer Phase (PGS)**

Die komplette Erdoberfläche ist von PGS umspannt. PGS durchziehen die Grundwasserhorizonte von Kluft- und Porengrundwasserleitern und Grundwasserstauern. PGS sind Bestandteil der Sedimente von Binnenseen, Schelfmeeren, Ozeanen und Fließgewässern. PGS sind in Biofilmen enthalten die feste Oberflächen in reduktions-mittelhaltigen Gewässern überziehen oder die Reduktionsmittel enthaltenden festen Oberflächen aufliegen, die im Kontakt mit oxischen Wasserphasen sind. Auch im freien Wasserkörper der Binnenseen und Meere kommen PGS vor. Bedingt durch ihre fraktale Topographie beträgt die Gesamtfläche der PGS ein Vielfaches der Erdoberfläche. Die PGS ist ein eigenständiger Lebensraum, dessen Ausdehnung und Bedeutung nicht hinter den oxischen Lebensräumen in Luft, Gewässern und Erdreich zurücksteht.

Kennzeichen der PGS ist ihr mehr oder weniger steiler Redoxpotential-Gradient. Unter dem Einfluss dieses Gradienten laufen chemische und biologische Prozesse in der PGS ab, die durch Auflösung und Neubildung von Mineralen und Biofilmen gekennzeichnet sind. In den Sedimenten und Porengrundwasserleitern können diese Mineralisationsprozesse wirkungsvolle hydraulische Barrieren zwischen oxischen und anoxischen Phasen auslösen. Die Barrierenbildung in der PGS zerteilt ursprünglich homogene Wasserkörper in Sedimenten oder Grundwasserleitern in voneinander hydraulisch unabhängige Kompartimente. Mit der Ausbildung von Biofilmen in der PGS setzt die Ausfällung von primär gelförmigen wasserunlöslichen Eisen- und Mangan-Chalkogeniden sowie auch Kieselgel in den mit Kieselsäure angereicherten Kompartimenten ein. Die hydraulische Wirksamkeit der Mineralausscheidungen in der PGS beweisen die salzhaltigen und mit reduzierenden Stoffen angereicherten anoxischen Mineralwässer, die trotz ihrer höheren Dichte dank Umkapselung mit Mineralgelen in der PGS durch den mit oxischem Süßwasser erfüllten Grundwasserleiter zu ihren Quellaustritten aufsteigen.

Von den Mineralien, die sich ursprünglich in der PGS gebildet haben, können auch nach Verlagerung oder Auflösung der PGS Anteile erhalten bleiben:

Die in der PGS gebildeten Eisen- und Mangan-Oxide sowie Baryt und  $\text{SiO}_2$ -Minerale bleiben unter permanent oxischen Bedingungen erhalten. Gelangen in der PGS gebildete Sulfide und Disulfide des Eisens und Huminstoffe, in die oxische Zone, werden sie durch Oxidation abgebaut. Von den schwefelhaltigen Eisenmineralen verbleibt als unlösliches Relikt Eisen(III) als Oxid oder Oxidhydrat. Von den Huminstoffen, die Eisen und Mangan komplex gebunden enthalten, verbleiben nach ihrer Oxidation zu Kohlendioxid und Wasser ockerfarbige, rote, braune oder schwarze Eisen(III)- und Mangan(IV)-Oxid-Relikte.

Gelangen die in der PGS gebildeten Eisen- und Mangan-Oxide sowie Baryt fortan unter anoxische Bedingungen, lösen sie sich auf oder wandeln sich zu Eisen(II)-Sulfiden und -Disulfiden; unter geeigneten Bedingungen auch zu Eisen(II)- und Mangan(II)-Carbonaten. Außerhalb der PGS sind  $\text{SiO}_2$ -Minerale sowohl im oxischen als auch anoxischen Milieu stabil. Huminsäuren und Eisendisulfide bleiben im anoxischen Milieu stabil.

Relikte der PGS überdauern geologische Zeiträume, falls sie in diesem Zeitraum permanent im oxischen Milieu oder permanent im anoxischen Milieu verbleiben. Aus der Phänomenologie dieser Relikte, lässt sich höchst genauer Aufschluss gewinnen über Topographie und Eigenschaften der PGS, die ursächlich für diese Mineralisationen war. Das belegen die Beispiele in den Abbildungen 1 bis 3:

- Abbildung 1 zeigt eine fossile PGS im oligozänen Meeressand als Füllung der Porenräume mit schwarzem Mangan(IV)oxid, von der ehemals oxischen PGS-Seite, und ockerfarbigem Eisen(III)oxidhydrat aus der ehemals suboxischen und anoxischen Phase. Die auffällige Mineralkombination ist das Relikt einer PGS zwischen anoxischem reduzierenden salzreichen Mineralwasser und aerobem süßen Grundwasser.
- Abbildung 2 zeigt ebenfalls das Relikt einer fossilen PGS, die einer im oligozänen Meeressand gebildeten Barytkonkretion aufliegt. Es besteht ebenfalls aus schwarzem Mangan(IV)oxid-Mineral der ehemals oxischen PGS-Seite und ockerfarbigem Eisen(III)oxidhydrat-Mineral als Oxidationsprodukt aus der ehemals suboxischen und anoxischen PGS-Seite. Darüber hinaus zeigt es die Barytauflösung im ehemals anoxischen Bereich der PGS durch Sulfatreduktion. Dieser ehemals anoxische Bereich ist jetzt durch Eisenerockerfarbe gekennzeichnet.
- Abbildung 3 zeigt ebenfalls das Relikt einer fossilen PGS, die über ein aus dem tertiären Meeresbrandungsschotter stammendes ursprünglich nahezu eirundes Geröll verläuft. Das anoxische Milieu der PGS zeigt sich durch Ausnehmungen durch Kieselauflösung auf der Geröll-Unterseite; Die auf der Gerölloberseite gebildeten Kiesel-Ausscheidung entstanden im ehemals suboxischen Milieu.

Die Existenz- oder Stabilitätsbereiche der in der PGS gebildeten Redox-sensitiven Minerale ist auf jeweils genau umgrenzte Milieuzonen mit definiertem Reduktions- bzw. Oxidationspotential innerhalb der PGS beschränkt. Die Elemente Mangan, Eisen, Schwefel, und Silicium sind die wesentlichen Bestandteile wasserunlöslicher Minerale, deren Stabilität Redoxmilieu-abhängig ist. Im weiteren Sinn gehören dazu auch die Elemente Sauerstoff, Kohlenstoff, Stickstoff und Chlor, die als Mineralbestandteil oder in der Form gelöster oder zumindest als kolloiddisperse Stoffe von definierter chemischer Konstitution in Abhängigkeit vom Redox-Milieuzustand in der jeweiligen PGS-Position stabil sind.

Die Redox-Milieu-sensitiven Stabilitätsbereiche der diese Elemente enthaltenden wässrigen Lösungen sowie die ihrer relativ wasserunlöslichen Mineralbildungen in der PGS sind in den Tabellen 1 und 2 schematisch zusammengefasst.

In d. R. sind es vor allem die sechs klassische Redox-Milieu-sensitive Minerale, die sich in der PGS bilden und die nach der Reihenfolge der Häufigkeit ihres Vorkommens in rezenten PGS und als fossile PGS-Relikte besonders bedeutungsvoll sind:

1. Farblose Oxide und Mischoxide<sup>1)</sup> des Silicium(IV). Deren Bildung beschränkt sich auf Orte hoher Kieselsäurekonzentration. <sup>1)</sup> I. d. R. Schichtsilikate.
2. Ockerfarbige bis rote Oxide des Eisen(II).
3. Farbloses Bariumsalz des Sulfats. Dessen Bildung beschränkt sich auf Mineral-wasservorkommen.
4. Dunkelbraune bis schwarze Oxide des Mangan(IV).
5. Schwarze Sulfide des Eisen(II). Diese wandeln sich unter Wasserstoffbildung zu Disulfiden des Eisen(II) um.
6. Brauner bis schwarzbrauner Huminstoff

PGS werden im oxischen Grundwasserleiter durch Reduktionsmittel ausgelöst. Das sind z. B. organische Sedimente sowie Gesteine oder Gerölle mit reduzierenden Bestandteilen (z. B. Olivin, Glaukonit, Magnetit), gelöste und ungelöste Huminstoffe und übrige organische Stoffe, Methan,  $\text{H}_2\text{S}$ , Eisen(II) und Mangan(II).

PGS werden ebenso durch die Einträge biologisch abbaubarer organischer Stoffe ausgelöst. Diese entstammen Altstandorten, technischen Anlagen und Deponien oder aus Stoffeinträgen zum gezielten Abbau von CKW in der PGS.

Die Abbauprozesse der Reduktionsmittel können durch Ortung ihrer PGS mit RMD nachgewiesen und verfolgt werden.

### Die Ortung der PGS mit RMD

Die an den fossilen Relikten untergegangener PGS gewonnenen Erkenntnisse lassen sich durch Einsatz der RMD gezielt zur Analyse von PGS-Topographie und Reduktionsmittel-fahnen und ihrer Ausbreitungstendenz im Grundwasserleiter einsetzen. Auf den RMD können sämtliche der unter 1. Bis 6. genannten Mineralgruppen als Detektoren genutzt werden. Dier Erfahrung hat gezeigt, dass es vollkommen ausreicht, RMD-Detektionsmittel aus den Mineralgruppen 2 bis 5, vorzugsweise Braunstein, Eisenocker, Eisensulfid und Bariumsulfat, auszuwählen. Deren Stabilitätsbereiche in der PGS ist in der Tabelle 1 definiert. Damit lässt sich die Anordnung der vier wesentlichen Milieuzonen der PGS, also die oxische, die beiden suboxischen und die anoxische Milieuzone in der PGS genau orten. Die Empfindlichkeit des Nachweises von Schwefelwasserstoff als schwarzes Eisensulfid als Kennzeichen der anoxischen Milieuzone ist gelegentlich unzureichend. Zur Steigerung der Empfindlichkeit für H<sub>2</sub>S kann bleihaltiges Bariumsulfat eingesetzt werden. Damit kann sich auch bei geringer H<sub>2</sub>S-Konzentration braunes Bleisulfid bilden.

Charakterisierung der RMD-Pigmente:

- **Braunstein** (Mineralgruppe 2): Graubraun, stabil im oxischen Milieu bis knapp in das suboxische Milieu bei pE >10
- **Eisenoxidhydrat** (Mineralgruppe 3): Ocker, stabil im oxischen Milieu bis weit in das suboxische Milieu bei pE <10 bis >0
- **Bleihaltiges Bariumsulfat** (Mineralgruppe 4): Weiß, stabil im oxischen und suboxischen Milieu bei pE <0 bis >-4
- **Eisensulfid-Bleisulfid-Gemisch** (Mineralgruppe 5): Braun bis Schwarz, FeS ist stabil im anoxischen Milieu bei pE <-4. Die Pigmente bilden sich unter den angegebenen Bedingungen in-situ aus der Pigmentbeschichtung und/oder als FeS-Ausfällung aus dem Grundwasser.

Im Gegensatz zu den meisten Mineralbildungen der fossilen PGS hat die PGS-Mineralabbildung auf den RMD von rezenten PGS den Vorteil, immer auch die genaue Lage des anoxischen sulfatreduzierenden Milieus zu dokumentieren: Die in der anoxischen TPS-Zone aufgelöste braune bis schwarze Eisen(II)sulfid- und/oder Blei(II)sulfid-Beschichtung kann direkt nach Entnahme der RMD aus dem Sediment bzw. Grundwasserleiter, also vor Reoxidation des Eisen(II)sulfids zu Sulfat und Eisen(III)oxidhydrat, visuell bestimmt und dokumentiert werden.

Abbildung 4 zeigt beispielhaft die PGS-Abbildung in einer Grundwassermessstelle (GMS) mittels RMD-C. Die Aufnahme zeigt das RMD-C direkt nach seiner Entnahme aus der Grundwassermessstelle nach der Detektionsdauer von einem Monat. Es handelt sich hierbei um die PGS, die sich im Grundwasserabstrom einer Altdeponie gebildet hat: Oxische Zone 1 als braune Fe(III)OOH-Mn(IV)O<sub>2</sub>-Mischpigment-Farbe. Suboxische Zone 2 als ockerfarbiges Fe(III)OOH-Pigment, suboxische Zone 3 als weißes BaSO<sub>4</sub>-PbSO<sub>4</sub>-Mischpigment. Anoxische Zone 4 als braune bis graue Fe(II)S-PbS-Mischpigment-Beschichtung.

### Die Quantifizierung chemisch-biologischer Prozesse in der PGS mit TPS

Zusätzliche Bestimmung von Zustand und Lage von Stoffabbauprozessen in der PGS ist durch Kombination der RMD-Untersuchung mit einer TPS-Untersuchung möglich. Beispiele für derartige Abbauprozesse ist z. B. die Änderung der Zusammensetzung einer BTEX-Kontamination in Abhängigkeit von ihrer Lage in der PGS. Die Veränderungen ergeben sich einerseits durch die unterschiedliche Resistenz einzelner Aromaten gegen biologischen Abbau oder durch die je nach Position in der PGS unterschiedlich wirksamen Sauerstoffträger mit denen die BTEX veratmet werden.

Weiteres Beispiel sind chlororganische Kontaminanten, die im anoxischen Milieu der PGS durch Wasserstoff oder Schwefelwasserstoff dechloriert werden. Nachweislich ist im oxischen Milieu auch die Neubildung halogenorganischer Stoffe möglich (Huber et al. 2009).

Aus Rüstungsaltlasten in Sedimente und Grundwasserleiter gelangte Nitroaromaten werden in der PGS zu Amino- und Diazoaromaten reduziert; schließlich auch zu Endprodukten, die ähnlich den PAK-Oxidationsprodukten in Huminstoffe eingebaut werden. Tabelle 2 führt beispielhaft Redox-Milieuzonen in der PGS auf, in denen halogenorganische Verbindungen und Nitroaromaten reduziert werden können.

Zwecks Quantifizierung dieser Abbauprozesse werden auf den RMD TPS angeordnet. Die TPS enthalten als Sorbens Aktivkohlefaservlies. Aus der durch den TPS hindurchströmenden Strähne des Grundwasserstroms ggf. auch durch Diffusion aus dem Sediment adsorbieren die TPS während der Kontaktdauer mit dem untersuchten Medium die darin enthaltenen lipophilen Inhaltsstoffe. Nach dem Kontakt lassen sich die interessierenden Stoffe aus den TPS extrahieren. Gemäß der ausgedehnten Kontaktzeit mit dem Medium ergeben sich erfahrungsgemäß höchst genaue Ergebnisse über die Gradienten von Stofffracht und Frachtzusammensetzung einschließlich Spurenstoffen innerhalb der PGS, die auf anderen Wegen nicht erreichbar wären.

### Anmerkungen zur Bedeutung der Huminsäuren in der PGS

Ähnlich den oben genannten Eisen- Mangan- und Schwefelverbindungen wirken im Zusammenspiel mit der Mikrobiologie Huminstoffe in der Form von löslichen, kolloidal gelösten und ungelösten Huminsäuren als Oxidationsmittel oder Reduktionsmittel sowie Reaktionsmedium und extern genutztes Atmungsferment für die Mikrobiologie. Sie sind daher für den Schadstoffabbau in der PGS bedeutsam. Im Zusammenspiel mit Eisen und Sauerstoff vermögen darüber hinaus die im oxischen PGS-Milieu zu Chinon und Wasserstoffperoxid oxidierbaren Catecholfunktionen der Huminsäuren ein Milieu zu erzeugen, in dem die abiotische Fenton-Reaktionen abläuft. Die davon freigesetzten Hydroxylradikale oxidieren Chlorid zu Chlorradikalen. Diese wiederum vermögen Huminsäure-Catechole zu Chlor-organischen Verbindungen zu oxidieren (Huber et al. 2009). Die Chlorradikalbildung kann gemäß dem vereinfachten Formelschema 3 ablaufen.

Huminstoffe sind die Auslöser der bedeutungsvollen Kieselmobilisation in der PGS. Das geschieht durch die Huminsäure-induzierte Auflösung, Umlagerung und Abscheidung von SiO<sub>2</sub>. Prozesse, die mit der Bildung von Kieselkarst und Silkrät, „Tertiärquarzit“, Achat, Chalcedon, Kieselholz, Flint, Kieselschiefer, Eisenkiesel, gebändertem Eisenkiesel (BIF) und pH-Wert-unabhängigen Kaolinisierung von Kieselmineralen einhergehen, lassen sich auf die Wirkung der Huminsäuren in der PGS zurückführen. Anteile der in den Huminsäuren enthaltenen Schwefel- und Sauerstofffunktionen liegen im anoxischen Milieu als Thiole und Catechole vor, im suboxischen Milieu hingegen als korrespondierende Disulfide, Chinhydrone und Chinone. Die Kieselmobilisation in der PGS ist auf diese Eigenschaft der Huminsäuren zurückzuführen, die unter reversiblen Elektronenaustausch abläuft. Dieser Prozess ist dem Ingenieurgeologen nicht geläufig und verdient daher nähere Erläuterung<sup>2)</sup>.

- 2) Zahlreiche Lebensformen nutzen die Bildung organischer Siliciumkomplexe zur Lösung von Siliciumoxid und Silikaten. Dieser Prozess erfolgt auch abiotisch durch die komplexbildende Einwirkung der Catecholfunktionen

reduzierter Huminsäuren auf  $\text{SiO}_2$  und Silikate im anoxischen Teil der PGS. Die Huminsäure-induzierte Kieselauflösung im anoxischen Milieu der PGS ergreift neben den Silikaten überwiegend die mikrokristallinen Kieselminerale (Voigt, E. et al. 1976). Huminsäuren im reduzierenden Medium wirken daher auflösend auf Quarz und Kieselminerale (Rottländer, R.C.A. 1979; Öhman, L.-O. et al. 1991). Huminsäuren, die sich unter Sulfateinfluss in anoxischem Sediment oder Grundwasserleitern bilden, kennzeichnet darüber hinaus ihr angehobener Gehalt an Schwefel-Funktionen (Rickard und Luther 2007, Luther & Church 1992, Ferdelmann et al. 1991, Henneke, E. et al. 1997). Diese Huminsäuren enthalten im anoxischen Milieu zumindest anteilig aromatisch gebundene Thiole (Gabriel und Williamson, 2004). Thiolhaltige Huminsäuren oxidieren bereits im Grenzbereich zwischen suboxischem und anoxischen Milieu der PGS ( $E_H = -0,25$  Volt) reversibel zu Disulfiden. Im Si-Huminsäurekomplex stehen Disulfide reversibel mit Thiolen und catecholstämmigem Chinhydron im Gleichgewicht. Bei der Oxidationsreaktion zerfallen die organischen Si-Komplexe unter Kieselsäurefreisetzung. Das geschieht, sobald die Catechole zu Chinhydronen oder Chinonen oxidiert werden (Jha et al. 2012). Gelangen die zu Chinhydron- oder Chinon oxidierten Huminsäuren wieder zurück in anoxisches Milieu, werden sie reversibel zu Catecholen reduziert, die erneut Siliciumkomplexe bilden. An der PGS zwischen anoxischem und suboxischem Milieu kann es daher bei hoher Kieselsäuresättigung, wie sie im Grundwasser tropischer Breiten auftritt, zur Kieselsäure-Ausfällung kommen. Dieser Vorgang kann sich mehrfach wiederholen. Somit werden die Huminsäuren zu „Silicium-Shuttles“, die die Verlagerung der Kieselsubstanz von der anoxischen PGS-Phase in die sulfid-oxidierende bis Eisen(II)-oxidierende PGS-Phase auslösen. Die Si-Ausfällung kann unter geeigneten Bedingungen offenbar auch unter Bildung von Schichtsilikaten eintreten, wie Tonausfällungen im Bereich der PGS nahelegen.

Kennzeichen der Silkret-Bildungen, die aus sandigen Lockergesteinen gebildet wurden, sind Auflösungserscheinungen und Neubildungen kieseligen Bindemittels an den einzelnen Sandkörnern (von Freyberg, B. 1926). Das Phänomen der Auflösungserscheinung und Neubildung von Kieselsubstanz bei der Silkretbildung an Einzelkörnern lässt sich eindrucksvoll an der Basis ehemals oxisches Grundwasser leitender Schotterschichten erkennen, die feinsandigen anoxisches Grundwasser führenden Grundwasserstauern aufliegen. Wenn die PGS in einem schmalen Saum an der Geröllbasis verlief, konnte sich die kieselauflösende und kieselneubildende Wirkung in der PGS an einzelnen Kieselgeröllen auswirken, wie die Abbildung 3 nachweist: Geröll-Unterseite im anoxischen Milieu mit Ausnehmungen; Gerölloberseite mit Kiesel-Ausscheidung im suboxischen bis oxischen Milieu. Neben solchen Geröllen mit schmalen PGS mit steilem Redoxpotential-Gradienten kommen einzelne Gerölle aus mächtigeren PGS mit flacheren Redoxpotential-Gradienten vor, die ausschließlich Ausnehmungen enthalten oder die ausschließlich durch einseitige Kieselausfällungen gekennzeichnet sind. Von Konglomeraten aus brasilianischen Kieselkarstgebieten wurden ebenfalls ursprünglich eirunde Gerölle beschrieben, deren Ausnehmungen der in Abbildung 3 gezeigten entspricht (Wiegand et al. 2004).

Der chemische Prozessablauf der Kieselsäureverlagerung durch schwefelhaltige Huminsäuren ist in Formelschema 1 dargestellt. Die Stabilität des Eisendisulfids reicht bis in das suboxisch-anoxische Grenzmilieu (Rickard und Luther 2007). Silkretbildungen mit darin eingeschlossenem Pyrit (von Freyberg, B. 1926) oder im Markasitkontakt gebildete Flintkonkretionen in den an Fossilien reichen kreidezeitlichen Kalk- und Kieselalgen-Schelfmeeresedimenten die in der Gegenwart sulfathaltigen Meerwassers entstanden, belegen dieses Bildungsmilieu. Die Bildung von Kieselsäureabscheidung kann also parallel mit der Bildung von  $\text{FeS}_2$ -Konkretionen ablaufen, wie diese Phänomene beweisen. Diese Flintbildungen legen nahe, dass sie unter Mitwirkung der Thiol-Oxidation bei der Oxidation der Huminstoff-Catechole zu den korrespondierenden Chinhydronen bzw. Chinonen gemäß Formelschema 1 entstanden sind. Andere Kieselbildungen legen nahe, dass sie ohne Mitwirkung der Thiol-Oxidation bei der Oxidation der Huminstoff-Catechole zu den korrespondierenden Chinhydronen bzw. Chinonen gemäß Formelschema 2 gebildet wurden, und zwar mindestens dann, wenn sie bei ihrer Bildung mit Eisen(III)oxidhydrat oder Eisen(III)oxid verwachsen sind. Die in den Formelschemata 1 und 2 gezeigte Wirkung der Huminsäuren auf die Kieselsäureverlagerung in der PGS ist stark vereinfacht: Die oxidations-katalysierende Wirkungen durch Schwermetalle, insbesondere Eisen (Jha et al. 2012) oder durch mikrobielle Fermente sind in den Formeln unberücksichtigt. Mikroben nutzen die reversiblen Redox-Eigenschaften der Catechole in den Huminsäuren als externe Fermente zur Veratmung von Sauerstoffträgern wie z. B. Eisen(III)oxidhydrat unter anaeroben Bedingungen (Kappler et al. 2004) und beschleunigen ihrerseits die Oxidation und Reduktion der Huminsäuren.

#### Literatur

- Ferdelmann, T.G. et al.:** *Sulphur enrichment of humic substances in a Delaware salt marsh sediment core*; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1991**, Vol. 55(4) pp. 979-988
- Gabriel, M.C. und Williamson, D.G.:** *Principal biogeochemical factors affecting the speciation and transport of mercury through the terrestrial environment*; *Environ. Geochem. Health* **2004**, 26, pp. 421-434
- Jha, R.K.T. et al.:** *Suppression of pyrite oxidation by carrier microencapsulation using silicon and catechol*; *Mineral Processing and Extractive Metallurgical Review*, **2012**, 33(2), pp. 89-90
- Henneke, E. et al.:** *Sulphur speciation in anoxic hypersaline sediments from the eastern Mediterranean Sea*; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1997**, 61(2) pp. 307-321
- Huber, S.G. et al.:** *Natural abiotic formation of trihalomethanes in soil: Results from laboratory studies and field samples*; *Environ. Sci. Technol.* **2009**, 43(13), pp. 4934-4939
- Luther, G.W. & Church, T.M.:** *An overview of the environmental Chemistry of sulphur in wetland systems*. In: Howath, R.W., Steward JWB & Ivanov M.V. (eds) *Scope 48 – Sulphur cycling on the continents: Wetlands, Terrestrial Ecosystems and associated water bodies*, pp. 125-144. John Wiley & Sons, Chichester **1992**
- Jiang, J. & Kappler, A.:** *Kinetics of microbial and chemical reduction of humic substances: Implications for electron shuttling*; *Environ. Sci. Technol.*, **2008**, 42(10), pp. 3563-3569
- Öhman, L.-O. et al.:** *Equilibrium and structural studies of silicon(IV) and Aluminium(III) in aqueous solution. 28. Formation of soluble silicic acid-Ligand complexes as studied by potentiometric and solubility measurements*; *Acta Chem. Scand.* 45, pp. 335-341, **1991**
- Rickard, D. und Luther, G.W.:** *Chemistry of iron sulfides* (Review); *Chem. Rev.* **2007**, 107 pp. 514-562
- Rottländer, R.C.A.:** *Eine neue Hypothese über die Bildung von Feuersteinknollen*; 3. Int. Symp. over Vuursteen, Nederlandske Geologische Vereeniging, 24.-27. Mai **1979**; *Staringia*, 3, Heerlen 1981, pp. 17-18
- Sigg, L. & Stumm, W.:** *Aquatische Chemie: Eine Einführung in die Chemie wässriger Lösungen und natürlicher Gewässer, Kapitel 8 Redox-Prozesse*; ISBN 3-519-23651-6, B.G. Teubner Verlag Stuttgart, 3. Aufl. **1994**, pp. 291-361
- Voigt, E. et al.:** *Über die chemische Zersetzung von Feuerstein in tertiären Braunkohlesanden*; 2. Int. Symp. over Vuursteen, Nederlandske Geologische Vereeniging, 8.-11. Mai **1975**; *Staringia*, 3, Oldenzaal 1976, ohne Seitenangabe

**Von Freyberg, B.:** *Die Tertiärquarzite Mitteldeutschlands und ihre Bedeutung für die feuerfeste Industrie; Kapitel: Petrographische Untersuchung der Quarzite 2. Quarzeinschlüsse*, pp. 6-7 und 4. *Akzessorische Bestandteile*, pp. 8-9; sowie 5. *Farbe*, pp. 9-10; Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart, **1926**

**Wiegand, J. et al.:** *Geochemische und hydrochemische Untersuchungen zur Genese von Sandstein- und Quarzitkarst in der Chapada Diamantina und im eisernen Viereck (Brasilien)*; Z. dt. geol. Ges. **2004**, 155(1), pp. 61-90, Tafel 1e)

#### **Abbildungen**

**1:** Fossile PGS-Abbildung durch eine parallel verlaufende Eisen(III)- und Mangan(IV)ausfällung durch das Sediment eines oligozänen Meeressandes. Fundort – Sandgrube Rockenberg

**2:** Fossile PGS-Abbildung, durch eine parallel verlaufende Eisen(III)- und Mangan(IV)ausfällung die über eine Baryt-Konkretion im Sediment eines oligozänen Meeressandes verläuft. Der im Bereich der Eisen(III)oxidhydrat-Ausfällung weggelöste Baryt zeigt an, dass dort anoxisches sulfatreduzierendes Milieu herrschte. Fundort – Sandgrube Rockenberg

**3:** Fossile PGS-Abbildung auf einem ursprünglich annähernd eirunden Quarzitgeröll. Auf der Geröll-Unterseite ist anoxisches Milieu durch die ockerfarbigen Ausnehmungen dokumentiert; Auf der Gerölloberseite ist mindestens suboxisches Milieu durch Kiesel-Ausscheidung dokumentiert. Fundort – Steinberg bei Münzenberg

**4:** Abbildung einer rezenten PGS zwischen oxischem und anoxischem Porengrundwasserleiter auf einem RMD-C nach einem Monat Detektionsdauer im Porengrundwasserleiter glazialer Sande und Schotter in der Lahnaue. Die PGS bildete sich durch reduktionsmittelhaltige Sickerwassereinträge aus einer Altdeponie. Das Bild entstand direkt nach Entnahme des RMD-C aus der Grundwassermessstelle

#### **Tabellen**

**1:** Die mit den Redox-Milieu-Detektorbändern (RMD) nachweisbaren Redox-Milieuzonen (RMZ) in der Phasengrenzschicht (PGS) zwischen oxischer und anoxischer Grundwasserphase (RMD-Beschichtung mit Mangan-, Eisen- und Schwefel-haltigen redox-sensitiven Mineralien).

**2:** Die mit den Redox-Milieu-Detektorbändern (RMD) nachweisbaren Redox-Milieuzonen (RMZ) in der Phasengrenzschicht (PGS) zwischen oxischer und anoxischer Grundwasserphase mittels Nachweis der Si-Mobilisation und Schwefelaufnahme von Huminsäuren, von Frachtbestimmung von CKW, Nitroaromaten und deren Reduktionsprodukten (RMD-Beschichtung mit Huminsäure und Siliciumdioxid sowie RMD in Kombination mit sorbenshaltigen Passivsammlern [TPS]).

#### **Formelschemata**

**1:** Kieselsäureverlagerung in der PGS durch schwefelreiche Huminsäuren

**2:** Kieselsäureverlagerung in der PGS durch schwefelarme Huminsäuren

**3:** Chlorradikalbildung im oxischen Milieu in der Gegenwart von Eisen und Huminsäuren