Diss. ETH ex. B

Diss. ETH No. 12268

Assessment and Quantification of Petroleum Hydrocarbon Mineralization in Anaerobic Aquifers

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZÜRICH
for the degree of

DOCTOR OF NATURAL SCIENCES

presented by
Daniel HUNKELER
dipl. Natw. ETH
born August 13, 1966
citizen of Altishofen (LU)

ETH-BIBLIOTHEK ZÜRICH
CatE

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Josef Zeyer, examiner
Prof. Dr. Wolfgang Kinzelbach, co-examiner

1997

Summary

Petroleum hydrocarbons (PHC) are among the most frequently found contaminants in soil and groundwater. Since concentrations of dissolved PHC in groundwater downgradient of the contamination are often above drinking water standards, remediation actions have to be taken. In situ bioremediation has found special interest since, ideally, it leads to a mineralization of PHC without excavation of the contaminated material. The method usually relies on the addition of oxidants and nutrients to increase biodegradation rates. The main aim of this thesis was to develop and apply methods to demonstrate the efficacy of in situ bioremediation to remove PHC.

Although the aim of in situ bioremediation is the removal of PHC, monitoring of the disappearance of PHC is not sufficient to demonstrate its efficacy. The PHC may be removed by abiotic processes, which usually only lead to a transfer and not to a mineralization of PHC. The method to assess and quantify PHC mineralization which was proposed in this thesis consists of combining concentrations of educts (oxidants) and products (reduced species, methane, dissolved inorganic carbon) of PHC mineralization. Furthermore, a new method to estimate PHC concentrations associated with the solid phase was developed which has the potential to be used to verify PHC removal.

The field site that was investigated is a diesel fuel contaminated aquifer in Menziken, Switzerland, which was treated by injection of water containing oxidants (O_2 and NO_3^-) and nutrients. The added oxidants were completely consumed. The observed DIC production was larger than expected based on the consumption of oxidants and production of reduced species. Measurements of $^{13}C/^{12}C$-ratios in DIC revealed that about 90 % of the DIC production was due to microbial PHC mineralization. This suggests that the PHC

mineralization rate may be underestimated if it is determined based on oxidant consumption.

Seven months after termination of engineered in situ bioremediation, the DIC production corresponded to 64 % of that during engineered in situ bioremediation. Although, the lower supply of O_2 and NO_3^- was partly compensated by a higher consumption of SO_4^{2-} and Fe-oxides, biodegradation was probably limited by the availability of oxidants. In the following two years, the consumption of oxidants and the production of DIC decreased which suggests that biodegradation was increasingly limited by the availability of PHC. During and after engineered in situ bioremediation, the production of DIC and CH_4 was at least 100 times larger than the elution of PHC, indicating that mineralization was the main process removing PHC.

The field study suggested that PHC mineralization under Fe-reducing, Mn-reducing, SO_4^{2-}-reducing and methanogenic conditions significantly contributed to PHC removal. PHC mineralization under these conditions was verified in laboratory columns. A carbon mass balance revealed that 65% of the PHC removed from the column were recovered as DIC, 20% were recovered as CH_4 and 15% were eluted from the column.

To evaluate the use of ^{222}Rn as a partitioning tracer to detect and quantify PHC associated with the solid phase, the partitioning of ^{222}Rn between diesel fuel and water was investigated in static batch experiments and flow through columns. In both systems, ^{222}Rn partitioned between diesel fuel and water as predicted by a mathematical model in which equilibrium partitioning was assumed. At the field site in Menziken, lower ^{222}Rn activities were found in groundwater samples taken within the contaminated area than in samples taken outside of it. This suggests that ^{222}Rn measurements can be used to detect and may be to quantify diesel fuel contamination in aquifers.

Zusammenfassung

Mineralöl-Kohlenwasserstoffe (MKW) gehören zu den am häufigsten vorkommenden Schadstoffen in Boden und Grundwasser. MKW-verunreinigte Standorte werden häufig mittels biologischer In-situ-Sanierung behandelt. Bei der biologischen In-situ-Sanierung wird der mikrobielle Schadstoffabbau im Untergrund durch Zufuhr von Oxidationsmitteln und Nährstoffen beschleunigt. Die Methode führt idealerweise zu einem vollständigen Abbau der Schadstoffe zu anorganischen Verbindungen (Mineralisierung), ohne dass das verunreinigte Material ausgehoben werden muss. Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde ein Konzept zum Nachweis der Wirksamkeit der biologischen In-situ-Sanierung erarbeitet und auf einen Feldfall angewendet. Zudem wurde eine neue Methode entwickelt, die es erlaubt, MKW als Ölphase in Grundwasserleitern zu quantifizieren.

Um die Wirksamkeit der biologischen In-situ-Sanierung zu demonstrieren, reicht es nicht aus, zu zeigen, dass die MKW-Konzentration abnimmt. Eine Abnahme der MKW-Konzentration kann auch auf abiotische Prozesse (z. B. Auswaschung) zurückzuführen sein. Abiotische Prozesse führen nur zu einer Verfrachtung, nicht aber zu einer Mineralisierung der Schadstoffe. Das in dieser Doktorarbeit entwickelte Konzept zum Nachweis und zur Quantifizierung der MKW-Mineralisierung beruht auf der Verknüpfung von Konzentrationen von Edukten (Oxidationsmittel) und Produkten (reduzierte Verbindungen, Methan, gelöster anorganischer Kohlenstoff) der MKW-Mineralisierung.

Beim untersuchten Feldfall in Menziken, Aargau, handelt es sich um einen Dieselöl-verunreinigten Grundwasserleiter, der durch kontinuierliche Zugabe von Oxidationsmitteln (O_2, NO_3^-) und Nährstoffen ($NH_4H_2PO_4$) behandelt wurde. Die zugegebenen Oxidationsmittel wurden vollständig verbraucht. Die beobachtete Bildung von gelöstem anorganischen Kohlenstoff (DIC) war grösser als aufgrund des Verbrauchs an Oxidationsmitteln und der

Produktion reduzierter Verbindungen erwartet wurde. Mit Hilfe von Messungen des $^{13}C/^{12}C$-Isotopenverhältnis in DIC konnte nachgewiesen werden, dass etwa 90 % des gebildeten DIC aus der MKW-Mineralisation stammte. Dies zeigt, dass die MKW-Mineralisationsrate unterschätzt wird, wenn sie aufgrund des Verbrauchs an Oxidationsmitteln und der Produktion reduzierter Verbindungen bestimmt wird.

Sieben Monate nach Beendigung der biologischen In-situ-Sanierung war die Rate der DIC-Bildung um 36 % kleiner als während der Sanierung. Die geringere Versorgung mit den Oxidationsmitteln O_2 und NO_3^- führte vorerst zu einem erhöhten Verbrauch von SO_4^{2-} und Fe-Oxiden. In den darauf folgenden zwei Jahren nahm der Oxidationsmittelverbrauch und die Bildung von DIC ab, was darauf hinweist, dass der Abbau zunehmend durch die Verfügbarkeit der MKW begrenzt wurde. Während und nach der biologischen In-situ-Sanierung war die Rate der MKW-Mineralisierung mindestens 100 mal grösser als die Rate der MKW-Auswaschung. Dies verdeutlicht, dass Mineralisierung der wichtigste MKW-Eliminationsprozess war.

Die Feldstudie zeigte, dass MKW-Mineralisierung unter Mn-reduzierenden, Fe-reduzierenden, SO_4^{2-}-reduzierenden und methanogenen Bedingungen in beträchtlichem Mass zur Elimination von MKW in Grundwasserleitern beitragen kann. MKW-Mineralisierung unter diesen Redoxbedingungen wurde in Laborsäulen überprüft. Eine Kohlenstoffbilanz ergab, dass 65 % des aus der Säule eliminierten MKW-Kohlenstoffs in Form von DIC, 20 % in Form von CH_4 und 15 % in Form von gelösten MKW oder Zwischenprodukten ausgeschwemmt wurde.

Die Verwendung des natürlich vorkommenden ^{222}Rn als Tracer zum Nachweis von MKW als Ölphase wurde in Labor- und Feldversuchen untersucht. In statischen Versuchsansätzen und durchströmten Säulen, die mit dieselölverunreinigtem Sand gefüllt waren, verteilte sich das ^{222}Rn zwischen der Dieselöl- und der Wasserphase wie aufgrund eines Gleichgewichts-Verteilungsmodells erwartet wurde. ^{222}Rn Messungen in Grundwasserproben von Menziken zeigten, dass ^{222}Rn zum Nachweis und eventuell zur Quantifizierung von Dieselölverunreinigungen in Grundwasserleitern eingesetzt werden kann.