

Jahrestagung der DBG
Böden – eine endliche Ressource
Kom. II, 05.-13.09.2009, Bonn
Berichte der DBG (nicht begutach-
tete online-Publikation)
<http://www.dbges.de>

Stabile Cu-Isotope im Boden

Moritz Bigalke¹, Stefan Weyer²,
Wolfgang Wilcke¹

Zusammenfassung

Kupfer ist ein essentielles Spurenelement, kann aber in hohen Gehalten auch als Schadstoff wirken. Die Untersuchung von stabilen Cu-Isotopenverhältnissen im Boden erlaubt Rückschlüsse auf biogeochemische Prozesse im Boden. Besonders für bodenbildende Prozesse, die über lange Zeiträume ablaufen, könnten stabile Isotope zusätzliche Informationen über das Verhalten von Metallen im Boden geben. Es wurden acht verschiedene Bodenprofile untersucht, die vier verschiedenen Bodentypen angehören. Die gesamte Variation der $\delta^{65}\text{Cu}$ -Werte betrug ca. 1‰. In einem Podsol wurden Variationen zwischen Ae- und Bhs-Horizont gefunden, die sich durch die Komplexbildung und Verlagerung mit organischen Säuren erklären lassen. In wasserbeeinflussten Böden (Pseudogleyen und Gleyen) führen Redoxwechsel zu einer Akkumulation von ^{65}Cu im Unterboden, während in Braunerden der ^{65}Cu -Gehalt mit zunehmender Tiefe abnimmt.

Schlüsselworte

Kupfer, stabile Cu-Isotope, Pedogenese

1. Einleitung

Die verschiedenen Isotope eines Elements zeigen unterschiedliches Verhalten bei physikalischen, biologischen und chemischen Prozessen (Abb. 1). Daher bietet die präzise Bestimmung von Isotopenverhältnissen die Möglichkeit, auf ebensolche Prozesse Rückschlüsse zu ziehen. Die Isotopenanalytik ist heute ein vielgenutztes Mittel zur Beantwortung umweltwissenschaftlicher Fragen. Neben der „traditionellen“ Isotopenanalytik „leichter“ Elemente (C, N, O) hat sich in den letzten zehn Jahren zunehmend die Erforschung schwerer „nicht-traditioneller“ Elemente weiterentwickelt. In der Bodenkunde ist Cu ein besonders interessantes Element, da es zum Einen ein wichtiges Nährelement, zum Anderen in hohen Gehalten auch ein Schadstoff sein kann (Alloway, 1990).

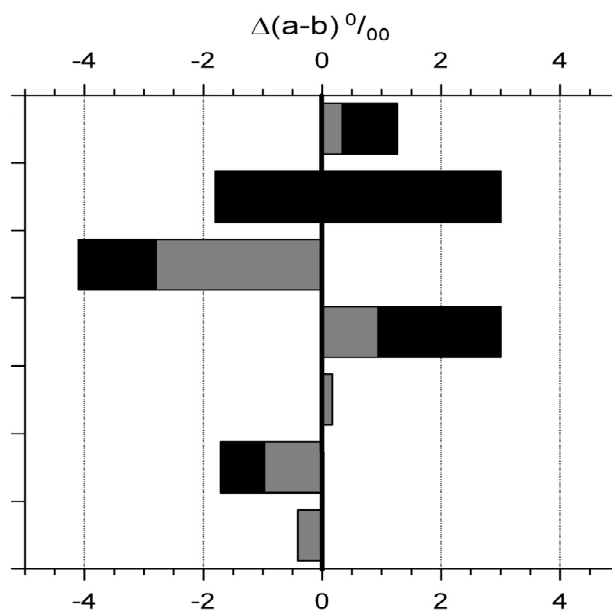
Kupfer-Isotope werden bei verschiedenen Prozessen wie der Adsorption an Oxy(hydr)oxide, bei der Reduktion oder Oxidation oder beim Transport in der Pflanze fraktioniert (Abb. 1). Viele dieser Prozesse bestimmen auch das Verhalten von Cu im Boden. Daher wurde erprobt, ob sich die Messung von Cu-Isotopenverhältnissen zur Untersuchung von biogeochemischen Prozessen im Boden eignet. Um die Fraktionierung von Cu-Isotopen im Boden zu erfassen, wurden vier verschiedene Bodentypen untersucht. Bei den beprobten Böden handelte es sich um jeweils zwei Braunerden, Podsole, Pseudogleye und Gleye.

2. Material und Methoden

Die acht Profile wurden horizontweise beprobt. Für die Analyse wurden die Proben getrocknet, homogenisiert und gemahlen. Die Bodenproben wurden unter Druck in einem Mikrowellen-Gerät mit starken Säuren (HF/HNO₃/HCl) aufgeschlossen. Die Aufschlüsse wurden ionenchromatographisch aufgereinigt, wodurch Cu von anderen Elementen getrennt wurde (Marechal et al., 1999). Die Aufreinigung wurde noch einmal wiederholt, um die erforderliche Reinheit der Probe zu erreichen.

¹Johannes Gutenberg Universität Mainz, Forschungszentrum Erdsystemwissenschaften, Geographisches Institut, Professur für Bodenkunde/ Bodengeographie, Johann-Joachim-Becher-Weg 21, 55128 Mainz, Email: bigalke@uni-mainz.de ²Universität Frankfurt, Institut für Geowissenschaften, Altenhöferallee 1, 60438 Frankfurt am Main.

Adsorption on oxy(hydr)oxides abiotic
 $\Delta(\text{oxy(hydr)oxide-solution}) \dagger, \ddagger, \S$
 Binding on bacteria surface
 $\Delta(\text{bacteria-solution}) \S, \P, \#$
 Copper reductive precipitation, abiotic
 $\Delta(\text{Cu(I)-Cu(II)}) \dagger\dagger, \ddagger, \ddagger\ddagger$
 Copper oxidative leaching, abiotic
 $\Delta(\text{Cu(II)-Cu(I)}) \#, \S\S$
 Crystallization
 $\Delta(\text{crystall-solution}) \P\P$
 Incorporation into protein
 $\Delta(\text{protein-solution}) \ddagger\ddagger$
 Translocation in plants
 $\Delta(\text{shoots-roots}) \#\#\$



\dagger Balistrieri et al. 2008, \ddagger Clayton et al. 2005, \S Pokrovsky et al. 2008, \P Borrok et al. 2008, $\#$ Mathur et al. 2005, $\dagger\dagger$ Ehrlich et al. 2004, $\ddagger\ddagger$ Zhu et al. 2002, $\S\S$ Asael et al. 2005, $\P\P$ Li et al. 2008, $\#\#\$ Jouvin et al. 2008.

Abbildung 1: Kupfer-Isotopenfraktionierung durch verschiedene biogeochemische Prozesse (aus Bigalke et al. 2009).

Da Verluste bei der Aufreinigung zu einer Verfälschung des Isotopenverhältnisses führen können (Marechal und Albarede, 2002), wurden die Wiederfindungen für Cu mit dem Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometer (GF-AAS) überprüft. Bei Wiederfindungen $\neq 100\%$ ($\pm 5\%$) wurde die Aufreinigung wiederholt. Die Proben wurden zur Korrektur der gerätebedingten Massenfraktionierung mit Ni dotiert. Die Isotopenfraktionierung wurde relativ zum Isotopenstandard NIST 976 als $\delta^{65}\text{Cu}$ -Wert in Promille angegeben (Gleichung 1). Die Messung erfolgte mit einem Finnigan-Neptune (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA) Multicollector-ICP-MS.

$$[1] \delta^{65}\text{Cu}[\text{‰}] = \left(\frac{(^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})_{\text{sample}}}{(^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})_{\text{NIST976}}} - 1 \right) * 1000$$

3. Ergebnisse und Diskussion

Da in dieser Untersuchung die Beprobung horizontweise erfolgte und innerhalb der Horizonte keine unterschiedlichen Cu-Spezies gesondert erfasst werden, spiegelt das gemessene Signal das Gesamtsignal des beprobten Horizontes wider. Es spielt also keine Rolle, ob in dem beprobten Horizont z.B. mehr Cu^+

oder Cu^{2+} vorliegt, da dies lediglich zur isotopischen Differenzierung unterschiedlicher Cu-Pools innerhalb eines Horizontes führt. Erst wenn es zu einer Verlagerung von Cu kommt, die mit einer Isotopenfraktionierung einhergeht, lässt sich dies als Unterschied zwischen den Horizonten erkennen. Daher eignen sich die auf diese Weise erhaltenen Ergebnisse besonders zur Untersuchung von Cu-Transportvorgängen im Boden.

Die in den Bodenprofilen beobachteten Fraktionierungen haben eine Spannweite von ca. 1‰. Die organischen Auflagen sind oft isotopisch leichter als der Oberboden. Dies ist wahrscheinlich auf pflanzeninduzierte Isotopenfraktionierung zurückzuführen (Abb. 1). In einem der untersuchten Podsole lässt sich eine Differenzierung zwischen Ae- und IIBhs-Horizont erkennen. Der Ae-Horizont ist isotopisch leichter ($-0,57 \pm 0,15\text{‰}$) als der Bhs Horizont ($-0,29 \pm 0,15\text{‰}$).

Adsorptionsexperimente haben ergeben, dass bei der Adsorption von Cu an Huminsäuren ^{65}Cu bevorzugt adsorbiert wird. Dies legt die Vermutung nahe, dass im Bhs-Horizont bevorzugt schweres Cu adsorbiert wird. Um dies zu überprüfen, wurden im Bhs-Horizont Bereiche beprobt, die einen besonders hohen Kohlenstoffgehalt aufwiesen ($30 \text{ g kg}^{-1} \text{ C}_{\text{org}}$; gesamter Horizont $1,9 \text{ g kg}^{-1} \text{ C}_{\text{org}}$). Wie vermutet zeigen die kohlenstoffreichen Bereiche sowohl einen höheren Cu-Gehalt ($2,8 \text{ mg kg}^{-1}$) als auch ein schwe-

eres Isotopenverhältnis ($-0,18 \pm 0,15\%$) als der gesamte Horizont ($1,8 \text{ mg kg}^{-1} \text{ Cu}$, $-0,29 \pm 0,15\%$).

Die untersuchten Braunerden und ein schwach entwickelter Podsol zeigen einen Trend zu leichteren $\delta^{65}\text{Cu}$ Werten mit zunehmender Tiefe. Dieser Trend lässt sich durch die höhere Verwitterungsintensität in den Oberbodenhorizonten erklären. In diesen Böden sind die tieferen Horizonte immer isotopisch leichter als der Ah (im Mittel um $-0,10\%$). Im Gegensatz dazu zeigen die wasserbeeinflussten Böden eher einen Trend zu schweren Cu Isotopenverhältnissen mit zunehmender Tiefe. Alle bis auf einen Unterbodenhorizonte sind isotopisch schwerer als der Ah Horizont (im Mittel $0,11\%$). Die Unterschiede zwischen den wasserbeeinflussten Böden und den nicht wasserbeeinflussten Böden sind statistisch signifikant ($p=0,008$). Der Trend zu schweren Isotopenverhältnissen in den wasserbeeinflussten Profilen kann durch unterschiedliche Prozesse erklärt werden. Eine Hypothese ist das Auftreten und die Verlagerung von reduzierten mobilen Cu-Verbindungen wie es kürzlich von Weber et al. (2009) beschrieben wurde.

4. Schlussfolgerungen

Stabile Cu-Isotope im Boden zeigen eine messbare Variation. Die Tiefengradienten der Isotopenverhältnisse zeigen charakteristische Muster, die sich in verschiedenen Bodentypen unterscheiden und wahrscheinlich typisch für bestimmte Transportprozesse sind. Kupfer-Isotopenverhältnisse können daher zusätzliche Informationen über das Verhalten von Cu im Boden liefern, die mit herkömmlichen Methoden nicht gewonnen werden können.

5. Danksagung

Wir danken Stefan Stückrad, Ingo Lobe, Sylvia Bondzio und dem Arbeitskreis von Nikolas Bings für die Unterstützung und dem Forschungszentrum Erdsystemwissenschaften „Geocycles“ für finanzielle Förderung.

Literatur

- Alloway, B.J. 1990. Heavy metals in soils. Blackie Academic & Professional und Chapman & Hall, Glasgow.
- Asael, D., A. Matthews, M. Bar-Matthews, L. Halicz, S. Ehrlich und N. Teplyakov. 2005. Redox fractionation of copper isotopes in sedimentary conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69:A216.
- Balistrieri, L.S., D.M. Borrok, R.B. Wanty und W.I. Ridley. 2008. Fractionation of Cu and Zn isotopes during adsorption onto amorphous Fe(III) oxyhydroxide: Experimental mixing of acid rock drainage and ambient river water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72:311-328.
- Bigalke, M., S. Weyer und W. Wilcke. 2009. Stable Cu isotopes: A Novel tool to trace Cu behavior in hydromorphic soils. *Soil Science Society of America Journal*, in press.
- Borrok, D.M., W.I. Ridley und R.B. Wanty. 2008. Isotopic fractionation of Cu and Zn during adsorption onto bacterial surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72:A99.
- Clayton, R.E., K.A. Hudson-Edwards und S.L. Houghton. 2005. Isotopic effects during Cu sorption onto goethite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69:A216.
- Ehrlich, S., I. Butler, L. Halicz, D. Rickard, A. Oldroyd und A. Matthews. 2004. Experimental study of the copper isotope fractionation between aqueous Cu(II) and covellite, CuS. *Chemical Geology* 209:259-269.
- Jouvin, D., P. Louvat, C. Marechal und M.F. Benedetti. 2008. Fractionation of copper isotopes in plants. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72:A441.
- Li, J., X.K. Zhu und S.H. Tang. 2008. Experimental study on Cu isotope fractionation during crystallization and reduction at low temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72:A540.
- Marechal, C. N., P. Télouk und F. Albarède (1999). Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chemical Engineering Journal* 156: 251-273.
- Marechal, C. und F. Albarede. 2002. Ion-exchange fractionation of copper and zinc isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66: 1499-1509.
- Mathur, R., J. Ruiz, S. Tittley, L. Liermann, H. Buss und S. Brantley. 2005. Cu isotopic fractionation in the supergene environment with

and without bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69:5233-5246.

- Pokrovsky, O.S., J. Viers und R. Freydier. 2005. Zinc stable isotope fractionation during its adsorption on oxides and hydroxides. *Journal of Colloid and Interface Science* 291:192-200.
- Weber, F.A., A. Voegelin, R. Kaegi und R. Kretzschmar. 2009. Contaminant mobilization by metallic copper and metal sulphide colloids in flooded soil. *Nature Geoscience* 2:267-271.
- Zhu, X.K., Y. Guo, R.J.P. Williams, R.K. O'Nions, A. Matthews, N.S. Belshaw, G.W. Canters, E.C. de Waal, U. Weser, B.K. Burgess und B. Salvato. 2002. Mass fractionation processes of transition metal isotopes. *Earth and Planetary Science Letters* 200:47-62.