

Tagungsbeitrag zu: Sitzung der Kommission II; Jahrestagung der DBG, 03.-09.09.2011, Berlin  
Berichte der DBG (nicht begutachtete online Publikation), <http://www.dbges.de>

### **(Isotopen-)Geochemie von Fe, Cu, und Zn in einem Süßwasserwatt der Elbe.**

Moritz Bigalke\*,\*\*\*\*, Michael Kersten\*, Stephan Schuth\*\*, Stefan Weyer\*\*,\*\*\*, Wolfgang Wilcke\*\*\*\*

#### Zusammenfassung

Die Untersuchung von stabilen Metallisotopen ermöglicht neue Einblicke in das Verhalten von Metallen in der Umwelt. Wir nutzten diese Methode, um Herkunft, Verbleib und Transport von Eisen, Kupfer und Zink in einem belasteten Süßwasserwatt zu untersuchen. Dazu wurde ein Kern aus einem Süßwasserwatt der Elbe analysiert. Der Kern zeigt eine starke Zonierung in einem oberen oxischen/suboxischen und einen unteren permanent anoxischen Teil. Die einzige signifikante Abweichung der  $\delta^{65}\text{Fe}$  Werte trat direkt oberhalb des permanent anoxischen Teils auf und ist wahrscheinlich auf dissimilatorische

\* Earth System Science Research Center, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, J.J.-Becher-Weg 21, 55128 Mainz, Deutschland (\*moritz.bigalke@giub.unibe.ch).

\*\* Leibniz-Universität Hannover, Geochemie-Gruppe, Institut für Mineralogie, Callinstr. 3, 30167 Hannover

\*\* Goethe-Universität Frankfurt, Institut für Geowissenschaften, Altenhöferallee 1, 60438 Frankfurt am Main

\*\*\*\* Geographisches Institut, Universität Bern, Hallerstrasse 12, 3012 Bern, Schweiz.

Eisenreduktion zurückzuführen.

Die  $\delta^{65}\text{Cu}$ -Werte zeigen signifikante Variationen, die negativ mit den Eisen- und den C- und N-Gehalten im Sediment korrelieren. Diese Korrelationen sind wahrscheinlich auf die Mobilisierung von reduzierten Cu-Spezies aus dem Sediment zurückzuführen. Die  $\delta^{66}\text{Zn}$ -Werte deuten auf Kläranlagen und städtischen Abfluss als Zn-Quellen hin. Der gleichbleibende  $\delta^{66}\text{Zn}$ -Wert über die Tiefe ist außerdem ein Indiz für gleichbleibende Zn-Quellen während des Sedimentationszeitraumes.

*Schlüsselworte:* Stabile Isotope, Metalle, Redox-Prozesse

#### 1. Einführung

Kupfer (Cu) und Zink (Zn) sind essentielle Mikronährelemente für Pflanzen, Tiere und Menschen, können in hohen Konzentrationen aber auch schädlich wirken. Daher sind diese Elemente in Deutschland und der Schweiz gesetzlich reglementiert und stark belastete Böden mit Nutzungseinschränkungen bzw. Sanierungspflichten belegt. Eisen (Fe) ist zwar selbst nicht schädlich hat aber großen Einfluss auf die physikochemischen Eigenschaften von Böden. In unserer Arbeit nutzen wir Stabilisotopenverhältnisse von Fe, Cu und Zn, um das Verhalten und die Quellen dieser Elemente in belasteten Böden aufzuklären.

Für die Prozessidentifikation sind vor allem solche Metalle geeignet, die bei biogeochemischen Prozessen im Boden signifikant fraktioniert werden und Rückschlüsse auf Prozesse in der Umwelt erlauben. Dazu eignen sich besonders Fe und Cu die z.B. Rückschlüsse auf Redox- und Transportprozessen im Boden zulassen (Wiederholt et al., 2007; Bigalke et al., 2011). Zur Identifikation von Metallquellen eignen sich

hingegen Metalle, die bei technischen Prozessen fraktioniert werden, aber bei biogeochemischen Prozessen nur eine geringe Fraktionierung zeigen. Ein solches Metall ist z.B. Zn. Aufgrund seines niedrigen Siedepunkts wird Zn während der Metallverhüttung verdampft. Dabei gehen bevorzugt die leichten Isotope in die Gasphase über und das emittierte Zn ist isotopisch leichter als das Zn in dem ursprünglich verhütteten Erz, während z.B. die Schlacken isotopisch schwerer werden (Sonke et al., 2008). Durch die veränderte Isotopenzusammensetzung lässt sich das von Metallhütten emittierte Zn in der Deposition aus der Atmosphäre und in kontaminierten Sedimenten nachweisen.

Wir haben einen Kern eines Süsswasserwatts der Elbe nahe Hamburg auf allgemeine Bodeneigenschaften, Fe-, Cu- und Zn-Gehalte und  $\delta^{65}\text{Fe}$ -,  $\delta^{65}\text{Cu}$ - und  $\delta^{66}\text{Zn}$ -Werte untersucht, um Rückschlüsse auf Prozesse und Metallquellen ziehen zu können.

## 2. Material und Methode

Die Proben wurden mit einem Bohrer im Naturschutzgebiet Heuckenlock an einer periodisch von der Tide überfluteten Stelle entnommen und in 2 cm-Schritten bis in 34 cm Tiefe unter Argon Atmosphäre beprobt. Durch die Überflutung findet auf der Fläche eine jährliche Sedimentation von ca. 4 cm statt. In den Proben wurde das Redoxpotential, sowie die Metallgehalte und einzelne Metallfraktionen mithilfe einer sequenziellen Extraktion (Kersten und Förstner, 1986) bestimmt. Die Proben wurden in einem Mikrowellengerät mit starken Säure gelöst. Die Lösungen wurden eingedampft in  $7 \text{ mol l}^{-1}$  HCl rückgelöst und auf einem Anionenaustauscher (AG MP-1, Biorad) aufgereinigt. Dabei wurden die Fe-, Cu- und Zn-Fractionen

voneinander und den Matrixelementen getrennt. Während für Fe und Zn eine einmalige Aufreinigung ausreichend ist, muss die Aufreinigung für Cu wiederholt werden. Da Isotope während der Aufreinigung auf dem Ionenaustauscher künstlich fraktioniert werden können, muss anschliessend die Wiederfindung überprüft werden. Alle Proben, die nicht nahezu 100% Wiederfindung ( $\pm 6\% = 2 \times$  relative Standardabweichung) aufwiesen, wurden verworfen und erneut aufgereinigt (Bigalke et al., 2010).

Die Messungen der Fe-, Cu- und Zn-Isotopenverhältnisse erfolgten mit einem Multikollektor-Induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometer (MC-ICP-MS).

Die Isotopenverhältnisse werden als  $\delta$ -Wert relativ zu einem Metallstandard angegeben (Gl. 1, beispielhaft für Cu).

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

## 3. Ergebnisse und Diskussionen

Am Tiefenprofil der Redoxpotentiale lässt sich deutlich die Zonierung des Kerns in einen oxidisch/suboxidischen und einen permanent anoxischen Teil (Tiefe  $< -20\text{cm}$ ) erkennen. In dieser Tiefe findet auch eine starke Verschiebung der operationell definierten Metall-Fractionen statt. Die oxidierbare Fraktion nimmt sowohl bei Fe und Cu als auch bei Zn stark zu, wobei bei Cu unterhalb von 22 cm Tiefe nahezu das gesamte Cu in der oxidierbaren und residualen Fraktion vorkommt. Bei Fe nimmt außerdem die carbonatische Fraktion zu, was auf die Bildung von Siderit schließen lässt. Im Profil nehmen die Fe-Gehalte mit zunehmender Tiefe ab. Berechnet man den  $\tau_{\text{Fe}}$ -Wert (Brimhall et al., 1992), als Mass für die An- bzw. Abreicherung von Fe im Sediment (normierung der Fe Gehalte Auf Ti), wird deutlich, dass Eisen in 34 cm Tiefe im Vergleich zu

den obersten Sedimentschichten um ca. 38% abgereichert wurde.

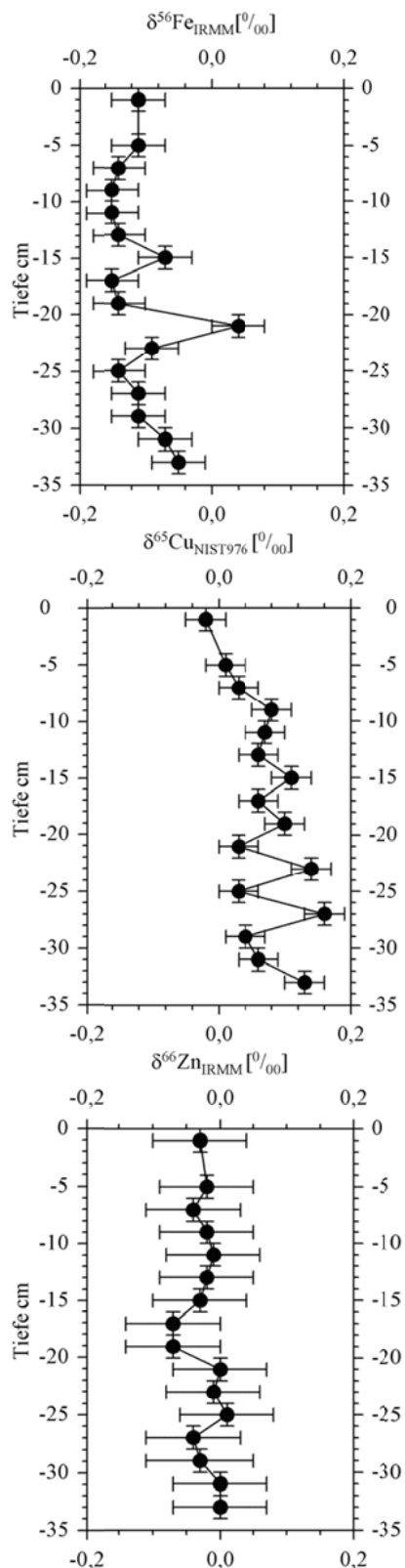


Abbildung 1.  $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{IRMM}}$ ,  $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}}$  und  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{IRMM}}$ -Werte in einem Kern aus dem Naturschutzgebiet Heuckenlock.

Diese Abreicherung ist wahrscheinlich auf eine Lösung von Fe-Oxy(hydr)-oxiden und Verlust von mobilem  $\text{Fe}^{2+}$  unter reduzierenden Bedingungen zurückzuführen.

Die  $\delta^{65}\text{Fe}$ -Werte zeigen keinen Zusammenhang mit den  $\tau_{\text{Fe}}$  Werten im Sediment. Stattdessen ist die einzige signifikante Abweichung in den  $\delta^{65}\text{Fe}$ -Werten in 20 cm Tiefe, direkt oberhalb der permanent reduzierten Zone zu erkennen (Abb. 1). Der Grund für diese Verschiebung der Isotopenverhältnisse ist wahrscheinlich die dissimilatorische Fe-Reduktion (Crosby et al., 2007), die an dieser Grenzschicht besonders intensiv ist. Die Verschiebung zu niedrigeren  $\delta^{65}\text{Fe}$ -Werten in den größeren Tiefen kann wiederum mit der Ausfällung von reduzierten Eisenverbindungen erklärt werden.

Die  $\delta^{65}\text{Cu}$ -Werte zeigen über die Tiefe signifikante Variationen. Dabei ist vor allem auffällig, dass der Verlauf der Fe-Gehalte und der  $\tau_{\text{Fe}}$ -Werte eine enge negative Korrelation mit den  $\delta^{65}\text{Cu}$ -Werten zeigt (Abb. 2). Diese Korrelation deutet darauf hin, dass auch Cu im Sediment reduziert, mobilisiert und abtransportiert wird. Eine Mobilisierung von vornehmlich isotopisch leichtem Cu lässt sich am besten durch die Bildung von mobilen Kolloiden aus reduzierten Cu-Spezies erklären (Weber et al., 2009). Da die schwankenden Cu-Gehalte diese Mobilisierung überdecken, kann sie nur mithilfe der  $\delta^{65}\text{Cu}$ -Werte erkannt werden.

Die Variationen der  $\delta^{66}\text{Zn}$ -Werte ist gering und innerhalb des analytischen Messfehlers, was darauf hindeutet, dass die Quellen der Zn-Einträge über den Sedimentationszeitraum (ca. 10 Jahre) homogen waren. Außerdem lässt sich aus dem mittleren  $\delta^{66}\text{Zn}$ -Wert des Sediments schließen, dass die hohen Zn-Gehalte im Sediment nicht aus der Metallverhüttung stammen, sondern wahrscheinlich aus

Kläranlagen und städtischem Abfluss (Chen et al., 2009).

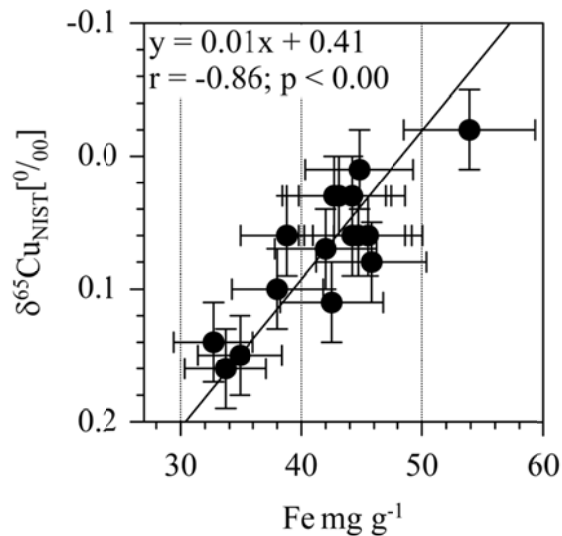


Abbildung 2. Zusammenhang zwischen  $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}}$ -Werten und dem Fe Gehalten in den Sedimentproben.

#### 4. Schlussfolgerungen

Der untersuchte Boden zeigt eine starke Zweiteilung in einen oxidierten und einen reduzierten Bereich. Diese Zweiteilung lässt sich auch in den operationell definierten Fraktionen der sequenziellen Extraktion durch die Zunahme der oxidierbaren Fraktion im anoxischen Bereich erkennen. Die  $\delta^{65}\text{Fe}$ -Werte zeigen an der Redoxgrenze signifikante Abweichungen, was wir als Hinweis auf dissimilatorische Fe-Reduktion deuten. Die  $\delta^{65}\text{Cu}$ -Werte korrelieren negativ mit der Fe-Freisetzung, was auf die Freisetzung von reduzierten Cu Verbindungen unter reduzierenden Bedingungen hindeutet. Die stabilen Zn-Isotopeverhältnisse deuten auf homogene Zn-Quellen (z.B. Kläranlagen und städtische Abwässer) während des Sedimentationszeitraumes hin. Stabile Metallisotope haben ein grosses Potenzial und bieten eine neuartige Möglichkeit die Herkunft und das Verhalten potenzieller Schadmetalle in der Umwelt zu erforschen.

#### 5. Literatur

- Bigalke, M., Weyer, S., and Wilcke, W., 2010. Stable copper isotopes: a novel tool to trace copper behavior in hydromorphic soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 74, 60-73.
- Bigalke, M., Weyer, S., and Wilcke, W., 2011. Stable Cu isotope fractionation in soils during oxic weathering and podzolization. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 75, 3119-3134.
- Brimhall, G. H., Chadwick, O. A., Lewis, C. J., Compston, W., Williams, I. S., Danti, K. J., Dietrich, W. E., Power, M. E., Hendricks, D., and Bratt, J., 1992. Deformational Mass-Transport and Invasive Processes in Soil Evolution. *Science* 255, 695-702.
- Chen, J. B., Gaillardet, J., Louvat, P., and Huon, S., 2009. Zn isotopes in the suspended load of the Seine River, France: Isotopic variations and source determination. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73, 4060-4076.
- Crosby, H. A., Roden, E. E., Johnson, C. M., and Beard, B. L., 2007. The mechanisms of iron isotope fractionation produced during dissimilatory Fe(III) reduction by *Shewanella putrefaciens* and *Geobacter sulfurreducens*. *Geobiology* 5, 169-189.
- Kersten, M. and Forstner, U., 1986. Chemical Fractionation of Heavy-Metals in Anoxic Estuarine and Coastal Sediments. *Water Sci. Tech.* 18, 121-130.
- Sonke, J. E., Sivry, Y., Viers, J., Freydisier, R., Dejonghe, L., Andre, L., Aggarwal, J. K., Fontan, F., and Dupre, B., 2008. Historical variations in the isotopic composition of atmospheric zinc deposition from a zinc smelter. *Chem. Geol.* 252, 145-157.
- Weber, F. A., Voegelin, A., Kaegi, R., and Kretzschmar, R., 2009. Contaminant mobilization by metallic copper and metal sulphide colloids in flooded soil. *Nat. Geosci.* 2, 267-271.
- Wiederhold, J. G., Teutsch, N., Kraemer, S. M., Halliday, A. N., and Kretzschmar, R., 2007. Iron isotope Fractionation during pedogenesis on redoximorphic soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 71, 1840-1850.