

Einfluß von pH-Wert und Redoxpotential auf die Bindung und Mobilisierung von Schwermetallen in kontaminierten Sedimenten

Influence of pH Value and Redox Potential on Binding and Mobilization of Heavy Metals in Contaminated Sediments

Wolfgang Calmano*, Jihua Hong** und Ulrich Förstner*

Schlagwörter

Metallbindungsformen, periodische Redoxprozesse, Säurebildungsvermögen, Pufferkapazität, Sedimentqualität

Summary

Generally, contaminated dredged sediments are deposited on spoiling areas on land or directly re-stored in water. As a result, anoxic sediments have contact with air oxygen or oxygenated water, and redox conditions change. The change in redox potential leads to changes in particulate heavy metal binding forms. In weakly buffered sediments this may lead to a distinct decrease in the pH value, which has consequences in increasing mobilities of most heavy metals.

In a contaminated sediment from Hamburg harbour, acid production, mobilization of Cu, Zn, Pb, and Cd at different redox- and pH-conditions, and the transfer and change in particle bound metals were studied. During oxidation the pH value in the sediment suspension decreases from about 7 to 3.4 because of the low acid neutralization capacity (ANC). This leads to a mobilization of heavy metals, whereby Cd and Zn are strongly released, as compared to Cu and Pb. A change in particulate heavy metal compounds is also found. Generally, the easily and moderately reducible fractions increase during oxidation while the sulfidic fraction decreases.

The results show that at identical pH values significantly more metals are mobilized in the oxidized sediment than in the reduced state. But although the pH value is the key factor – in particular if it sinks below 4.5 – the redox conditions may also control the mobilization of certain metals. Consequently, even in well buffered sediments a mobilization of metals during oxidation cannot be excluded.

Zusammenfassung

Kontaminierte Baggerschlämme werden oft auf Spülflächen aufgebracht oder im Gewässer umgelagert. Dabei kommen in der Regel anoxische Sedimente mit Luftsauerstoff oder sauerstoffreicherem Wasser in Kontakt, wobei sich die Redoxbedingungen verändern. Die Änderung des Redoxpotentials führt zu einer Veränderung der partikulären Metallbindungsformen und – bei schwach gepufferten Sedimenten – zu einer nachhaltigen Absenkung des pH-Wertes, die wiederum eine stark erhöhte Mobilität der meisten Schwermetalle zur Folge hat.

In dem vorliegenden Beitrag werden die Säureproduktion in einem kontaminierten Sediment aus dem Hamburger Hafen, die Freisetzung von Cu, Zn, Pb und Cd bei unterschiedlichen Redox- und pH-Bedingungen sowie der Transfer und die Umwandlung

* Priv.-Doz. Dr.-Ing. habil. W. Calmano, Prof. Dr. U. Förstner, Arbeitsbereich Umweltschutztechnik, Technische Universität Hamburg-Harburg, Eißendorfer Str. 40, D-W 2100 Hamburg 90.

** Dipl.-Chem. J. Hong, Chinesische Akademie der Umweltwissenschaften, Beiyuan, Beijing 100012, V. R. China.

dieser partikulär gebundenen Metalle während der Oxidation des Sedimentes untersucht. Während der Oxidation sinken die pH-Werte aufgrund der geringen Säureneutralisierungskapazität des Sedimentes von ca. 7 auf 3.4. Dies führt zur Freisetzung von Schwermetallen, wobei sich das Verhalten von Cu und Pb deutlich von Cd und Zn unterscheidet. Letztere werden in weit höheren Anteilen mobilisiert. Ebenso verändern sich die partikulären Bindungsformen der Metalle. In der Regel nehmen die leicht bzw. mäßig oxidierbaren Bindungsanteile auf Kosten der sulfidischen Fraktion zu.

Die Ergebnisse zeigen, daß bei identischen pH-Werten im oxidierten Sediment ein deutlich höherer Anteil an Metallen freigesetzt wird als im reduzierten Sediment. Obwohl der pH-Wert für die Mobilisierung der Schwermetalle der bestimmende Faktor ist – insbesondere wenn er unter 4.5 sinkt – können die Redoxverhältnisse, vor allem bei pH-Werten > 4.5 ebenfalls die Freisetzung bestimmter Schwermetalle bestimmen. Damit kann auch bei einer Oxidation gut gepufferter Sedimente eine Mobilisierung von Schwermetallen nicht ausgeschlossen werden.

1 Einleitung

Schwermetalle in Gewässern sind in der Regel zu über 90 % an die partikulären Phasen der Schwebstoffe und Sedimente gebunden. Diese setzen sich zusammen aus Tonmineralen, Eisen- und Manganoxiden und -oxidhydraten, Carbonaten, organischen Substanzen (z. B. Humussubstanzen) sowie biologischem Material (z. B. Algen und Bakterien). Die Art und Festigkeit der chemischen Bindung an alle diese Komponenten ist ein entscheidender Faktor für die potentielle Mobilität und Bioverfügbarkeit von Schwermetallen. Zum Beispiel können gelöste oder schwach adsorbierte Metalle über Austauschprozesse relativ leicht von Pflanzen oder aquatischen Organismen aufgenommen werden, während Metalle, die in kristallinen Gitterstrukturen von Mineralien gebunden sind, nicht oder erst durch Verwitterungsprozesse verfügbar sind. Zwischen diesen beiden Extremen existiert eine große Anzahl amorpher Feststoffkomponenten, welche diagenetischen Umwandlungsprozessen unterworfen sind. Sie bilden den wichtigsten Pool für Metalle in aquatischen Feststoffen. Schwermetalle, die an diese Sedimentkomponenten gebunden sind, können als potentiell bioverfügbar betrachtet werden, da sie unter bestimmten Milieubedingungen freigesetzt werden.

Die entscheidenden Faktoren für eine Mobilisierung sind die physiko-chemischen und biochemischen Bedingungen im Gewässer bzw. im Sediment. Betrachtet man die Freisetzung von Schwermetallen aus Sedimenten, dann stehen an erster Stelle die Veränderung des pH-Wertes und Redoxveränderungen. Die Prozesse, welche diese beiden Parameter im Gewässer steuern, beeinflussen die partikulären Bindungsformen der Metalle am stärksten. In Gewässersedimenten sind die Porenräume mit Wasser gesättigt. In das Porenwasser diffundiert langsam Sauerstoff und wird von Mikroorganismen innerhalb der ersten Millimeter unter der Sedimentoberfläche verbraucht. In tieferen, anoxischen Sedimentschichten verwenden die Mikroorganismen den Sauerstoff aus oxidischen Verbindungen, die dabei zu Carbonaten bzw. Sulfiden umgewandelt werden, wodurch das Redoxpotential im Sediment weiter abnimmt. Unter diesen anoxischen Bedingungen sind die Metallbindungen, vor allem die sulfidischen Formen, sehr stabil. Werden anoxische Sedimente wieder dem Sauerstoff der Luft oder sauerstoffreichem Wasser ausgesetzt, ändern sich die Redoxverhältnisse. Dabei findet eine Umwandlung und Neuverteilung der Metallbindungsformen statt. Solche Prozesse kommen vor allem dann vor, wenn das System periodischen Wechselln unterworfen ist, z. B. bei

- saisonalen Überflutungen (z. B. Monsunregionen);
- tidebeeinflussten Gewässern, in denen Wattflächen regelmäßig überschwemmt werden und wieder trockenfallen;
- Stauseen, die als Wasserreservoir dienen und deren Wasserspiegel einem ständigen Wechsel unterliegt;
- Flüssen, in denen anoxische Sedimente z. B. bei Schneeschmelze durch Hochwasser aufgewirbelt, oxidiert und dann wieder abgelagert werden (besondere Bedeutung bei kontaminierten Altablagerungen);
- künstlichen Eingriffen durch Baggerarbeiten oder Umlagerungen von Sedimenten im Gewässer.

Veränderungen des Redoxpotentials führen immer zu einer Veränderung des pH-Wertes, auch wenn davon in einem gut gepufferten Sediment vorübergehend nur Mikrozonon oder -bereiche betroffen sind und die Änderung nicht direkt meßbar sein muß. Ein besonders deutliches Beispiel einer pH-Absenkung durch Oxidation zeigt Bild 1, in dem die pH-Wert- und Redoxpotential-Entwicklung während der Oxidation einer Schlicksuspension aus dem Hamburger Hafen dargestellt ist.

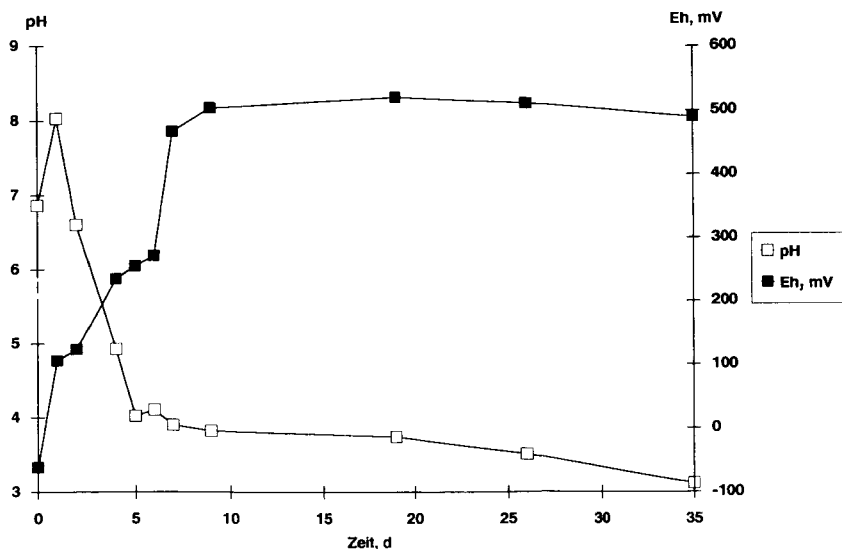


Bild 1. Einfluß des Redoxpotentials auf den pH-Wert während der Oxidation einer Schlicksuspension aus dem Hamburger Hafen.

Nachdem die anoxische Schlicksuspension dem Sauerstoff der Luft ausgesetzt wurde, stieg das Redoxpotential von ca. - 100 mV konstant an und erreichte nach einer Woche einen Wert von + 500 mV. Parallel dazu sank der pH-Wert aus dem neutralen Bereich auf einen Wert von 4 und im weiteren Verlauf bis fast auf pH 3. Diese deutliche pH-Absenkung ist nicht alleine auf chemische Oxidationsprozesse zurückzuführen, sondern wird auch in erheblichem Maße durch die Tätigkeit von Thiobakterien (*T. thiooxidans* und *T. ferrooxidans*) verstärkt [1].

2 Säurebildungskapazität und Säureneutralisierungskapazität

Die wichtigsten chemischen Oxidationsreaktionen, die zu einer Senkung des pH-Wertes führen können, sind in Tabelle 1 aufgelistet [2]. Im System Sediment/Wasser sind die bedeutendsten Komponenten, bei deren Oxidation Wasserstoffionen freigesetzt werden, vor allem anorganische und organische Schwefel-, Stickstoff- und Eisenspezies. Sie bilden die Säurebildungskapazität APC (acid producing capacity) des Systems.

Die Versauerung eines Sediment/Wasser-Systems führt zur Freisetzung von Schwermetallen. Ob und in welchem Ausmaß ein solches System versauert und damit Schwermetalle in Lösung gehen, hängt von der Säureneutralisierungskapazität ANC (acid neutralization capacity) ab. Die Säureneutralisierungskapazität eines natürlichen Gewässers setzt sich zusammen aus der Säureneutralisierungskapazität der Feststoffe ANC_s und derjenigen der gelösten Phase ANC_{aq} :

$$ANC = ANC_s + ANC_{aq}$$

Die ANC_{aq} der gelösten Phase läßt sich durch die Bruttogleichung

$$ANC_{aq} = c(\text{HCO}_3^-) + 2 \cdot c(\text{CO}_3^{2-}) + 2 \cdot c(\text{S}^{2-}) + c(\text{HS}^-) + c(\text{NH}_3) - c(\text{H}^+)$$

beschreiben. Entsprechend gilt für die ANC_s der Feststoffe im pH-Bereich > 5 :

$$ANC_s = 2 \cdot c(\text{CaO}) + 2 \cdot c(\text{MgO}) + 2 \cdot c(\text{Na}_2\text{O}) + 2 \cdot c(\text{K}_2\text{O}) + 2 \cdot c(\text{MnO}) + 2 \cdot c(\text{FeO}) - 2 \cdot c(\text{SO}_3) - 2 \cdot c(\text{P}_2\text{O}_5) - c(\text{HCl})$$

In Gewässern ist ANC_s immer sehr viel größer als ANC_{aq} . Die wichtigsten Pufferreaktionen, die in Sedimenten stattfinden, sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 1. Wichtige säurebildende Oxidationsreaktionen in Gewässern mit Säurebildungskoeffizient f.

Elemente	Reaktionen	f
anorganisch	S $\text{H}_2\text{S} + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+$	2
	S $\text{S}^0 + 3/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+$	2
	S, Fe $\text{FeS} + 9/4 \text{O}_2 + 3/2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeOOH} + \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+$	2
	S, Fe $\text{FeS}_2 + 15/4 \text{O}_2 + 5/2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeOOH} + 2 \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+$	4
	Fe $\text{Fe}^{2+} + 1/4 \text{O}_2 + 5/2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 2 \text{H}^+$	2
	N $\text{NH}_4^+ + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}^+$	2
	N $\text{NO}_x + 1/4(5-2x) \text{O}_2 + 1/2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}^+$	1
organisch	N $\text{R-NH}_2 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{R-OH} + \text{NO}_3^- + \text{H}^+$	1
	S $\text{R-SH} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{R-OH} + \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+$	2

Tabelle 2. Wichtigste Pufferreaktionen in Gewässersedimenten.

$\text{CaCO}_3 + 2 \text{H}^+$	$\leftrightarrow$	$\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}^+$	$\leftrightarrow$	$2 \text{Al}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}^+$	$\leftrightarrow$	$2 \text{Fe}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$

Aus den beiden Parametern ANC und APC läßt sich für die Praxis eine effektive Säurebildungskapazität APC_{eff} ermitteln, die bei der Aufstellung von Sedimentqualitätskriterien sehr hilfreich sein kann. Für die APC_{eff} einer Sedimentsuspension gilt:

$$APC_{eff} = \frac{V}{W} \cdot [c(H^+)_{e} - c(H^+)_{o}],$$

mit: APC_{eff} = effektive Säurebildungskapazität

V = Volumen der Suspension

W = Masse des Feststoffes

$c(H^+)_{o,c}$ = Konzentration der Wasserstoffionen in der Lösung vor bzw. nach Oxidation der Suspension.

Beispielsweise wurde mit Hilfe dieser Beziehung bei einem Elbesediment nach einer Oxidationszeit von 35 d, einem Anfangs-pH-Wert von $pH_o = 7.03$ und einem pH-Wert nach der Oxidation von $pH_e = 3.29$ eine $APC_{eff} = 5.12$ mmol/kg erhalten. Solche einfachen Testverfahren erlauben bessere Aussagen über die Sedimentqualität als einfache Grenzwertbetrachtungen.

Bei periodischen Änderungen des Redoxpotentials kann sich unter bestimmten Bedingungen die Säurebildungskapazität eines Sediment/Wasser-Systems verändern. Bei der Betrachtung eines geschlossenen Systems kann man davon ausgehen, daß sich die Gesamt-Säurebildungskapazität nicht ändert. Während der Oxidation findet ein Transfer von Wasserstoffionen in die Wasserphase statt. Diese Wasserstoffionen werden bei darauffolgenden Reduktionsprozessen wieder verbraucht, so daß die Bilanz insgesamt ausgeglichen ist.

Ganz anders können die Verhältnisse in einem offenen System, z. B. einem Fließgewässer, aussehen. Je nach spezifischen Eigenschaften des Systems und den Reaktionsbedingungen, können säureproduzierende bzw. säurekonsumierende Komponenten ausgetragen und somit die Gesamt-Säurebildungskapazität bzw. -neutralisierungskapazität irreversibel verändert werden.

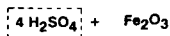
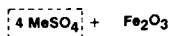
Ohne auf die Vielzahl der möglichen Reaktionen näher einzugehen, soll dies an zwei Beispielen erläutert werden (vgl. Bild 2).

Die erste Reaktion ist charakterisiert durch die Reduktion von Sulfat. Das gebildete Sulfid wird im Sediment fixiert und führt dort zu einem Anwachsen der APC_s . Gleichzeitig steigt die ANC_{aq} durch die Bildung von HCO_3^- an, und da sie mobil ist, kann sie durch Diffusion oder Advektion in das überliegende oder überströmende Wasser ausgetragen werden. Es findet eine Aufspaltung in eine mobile ANC_{aq} und immobile APC_s statt. Diese immobile APC_s führt bei der folgenden Oxidation zu einer weiteren Verminderung der ANC_{aq} , da Wasserstoffionen produziert werden, die mit HCO_3^- zu flüchtigem CO_2 und H_2O reagieren, und es kann zu einer dauerhaften Versauerung des ganzen Systems kommen.

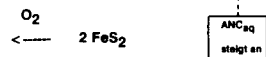
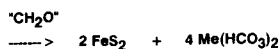
Im zweiten Reaktionsbeispiel verdrängt das bei der Reduktion von Eisenoxiden gelöste Fe^{2+} andere Kationen, z. B. Ca^{2+} oder Mg^{2+} , von der Feststoffoberfläche. Wieder findet ein Austrag der gelösten Kationen und HCO_3^- durch Diffusion und Advektion statt. Im folgenden Oxidationsprozeß wird Fe^{2+} zu $Fe(OH)_3$ umgewandelt, und dabei entstehen Wasserstoffionen, die ihrerseits andere adsorbierte Kationen verdrängen können und zur Versauerung des Systems beitragen.

Beispiel: die gebildete ANC_{aq} ist mobil und wird aus dem System
ausgetragen

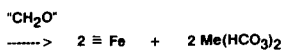
oxische Bedingungen



anoxische Bedingungen



ANC_{aq}
steigt an



ANC_{aq}
steigt an

Me = Metall

Bild 2. Veränderung der Säurebildungskapazität (APC) in periodischen Redoxprozessen.

3 Fragestellung

Bisher sind noch keine Untersuchungen über die Veränderungen der phasenspezifischen Metallbindungsformen in Sedimenten während periodischer Oxidations- und Reduktionsprozesse bekannt. Für den vorliegenden Beitrag untersuchten wir daher die folgenden Fragestellungen:

- Wie wirken sich Veränderungen des pH-Wertes und der Redoxbindungen auf die Mobilisierung von Schwermetallen aus?
- Wie verändert sich der pH-Wert eines Sediment/Wasser-Systems im Verlauf periodischer Redoxprozesse?
- Wie verändern sich die phasenspezifischen Metallbindungsformen von Cu, Zn, Cd und Pb in einem Sediment während eines dreifachen Redoxzyklus?

4 Experimentelles

Im Hamburger Hafen (Harburger Binnenhafen) wurde eine anoxische Sedimentprobe mit einem pH-Wert von 6.43 und dem niedrigen Redoxpotential von -289 mV entnommen. Zur Bestimmung des Wassergehaltes wurde ein Aliquot von 5 g bei 106°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und vor und nach der Trocknung gewogen. Mit 150 g des Originalsedimentes (bezogen auf die Trockenmasse) wurde in einem 2 l-Glasgefäß eine Suspension mit einem Feststoff-/Flüssigkeitsverhältnis von 1:10 hergestellt. Während des Experimentes wurde die Suspension mit einem Magnetrührer gerührt. Redoxpotential und pH-Wert des Systems wurden kontinuierlich aufgezeichnet. In regelmäßigen Zeitabständen wurden Proben aus der Suspension entnommen und bei 3600 min^{-1} 10 min zentrifugiert. Nach Filtration der überstehenden Lösung durch ein $0.45 \mu\text{m}$ Membranfilter wurde

sie zur späteren Analyse mit HCl auf pH 2 angesäuert. Der Feststoffrückstand wurde für eine sequentielle Extraktion zur Bestimmung der phasenspezifischen Metallbindungsformen aufbewahrt.

Während der Oxidationszyklen wurde kontinuierlich Luft durch die Suspension gepumpt. Zu Beginn der Reduktionszyklen wurde auf Stickstoff umgeschaltet. Jeder Redoxzyklus dauert 70 d, jeweils 35 d für oxidierende bzw. reduzierende Bedingungen. Die Experimente wurden unter Lichtausschluß durchgeführt.

Zur Bestimmung der phasenspezifischen Bindungsformen der Schwermetalle wurde ein sequentielles Extraktionsverfahren angewendet [3]. Mit Hilfe dieses Verfahrens konnten die Veränderungen der Metallanteile in den austauschbaren, carbonatischen, leicht reduzierbaren, mäßig reduzierbaren und sulfidisch/organischen Fraktionen während der 3 Redoxzyklen festgestellt werden. Die Extraktionsreagenzien für die ersten 4 Stufen der Sequenz wurden vor dem Kontakt mit dem Probenmaterial durch Einblasen von gereinigtem Stickstoff sauerstofffrei gehalten. Die Extraktionsschritte und jede Handhabung des Probenmaterials wurde in einer Handschuhbox durchgeführt, die mit Argon gefüllt war, um Veränderungen der Metallbindungsformen durch Luftsauerstoff zu unterbinden. Nach den Extraktionen wurden die überstehenden Lösungen abzentrifugiert, durch 0,45 µm-Membranfilter filtriert und die Ammonium- und Natriumacetatextrakte durch Zugabe eines Komplexbildners (10 mg EDTA) stabilisiert, um Hydrolyse- und Fällungsreaktionen der Metalle während der Aufbewahrung der Extrakte im Kühlschrank zu verhindern. Die residuale Fraktion wurde nicht analysiert, da man davon ausgehen kann, daß diese Metallbindungsanteile von Redoxveränderungen nicht betroffen sind [4, 5]. Alle Metalle wurden mit Hilfe der Flammen- bzw. Graphitrohrföfen-AAS bestimmt. In der Tabelle 3 sind die für die einzelnen Extraktionsstufen verwendeten Reagenzien und die damit erfaßten Sedimentfraktionen zusammengestellt.

5 Ergebnisse und Diskussion

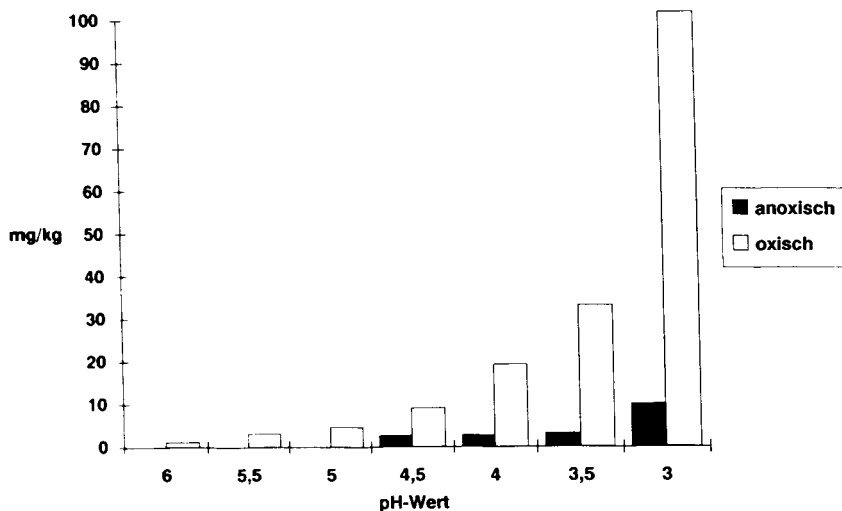
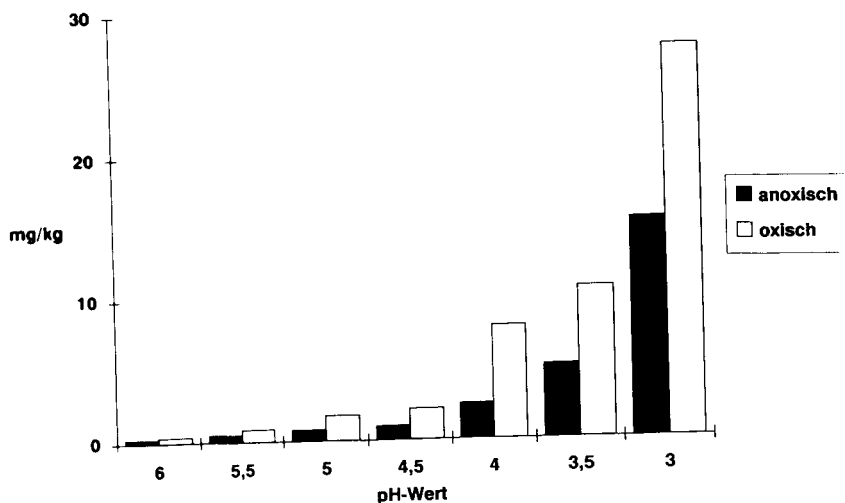
5.1 Mobilisierung

Zunächst wurde untersucht, wie sich Veränderungen des Redoxpotentials auf die Mobilisierung von Schwermetallen auswirken. Solche Veränderungen sind in einem schwach

Tabelle 3. Sequentielles Extraktionsschema zur Bestimmung der phasenspezifischen Metallbindungsanteile in Sedimenten.

Fraktion	Extraktionsreagenz	extrahierte Sedimentphase
austauschbar	NH ₄ OAc, 1 mol/l, pH 7	austauschbare Ionen
carbonatisch	NaOAc, 1 mol/l, pH 5	Carbonate
leicht reduzierbar	NH ₂ OH · HCl, 0,1 mol/l, pH 2	Manganoxide
mäßig reduzierbar	Oxalatpuffer, 0,1 mol/l, pH 3	amorphe Eisenoxidhydrate
sulfidisch/organisch	H ₂ O ₂ , 30% + HNO ₃ , 0,01 mol/l, extrahiert mit NH ₄ OAc, 1 mol/l in HNO ₃ , 6%	Sulfide und organisches Material

gepufferten Sediment immer von pH-Wert-Änderungen begleitet. Es ist daher von Interesse, sowohl den Einfluß des Redoxpotentials, als auch des pH-Wertes zu ermitteln. Dazu wurden in einem anoxischen Sediment aus dem Hamburger Hafen und in derselben, aber oxidierten Probe verschiedene pH-Werte fest eingestellt und die Freisetzung von Cd, Cu, Pb und Zn gemessen. Die Bilder 3a und 3b zeigen die Ergebnisse für Cd und Cu.



Bilder 3a u. 3b. Freisetzung von Cd und Cu aus einem Elbesediment bei unterschiedlichen Redox- und pH-Bedingungen.

Wie erwartet, war bei beiden Metallen der pH-Wert der dominierende Faktor für die Freisetzung. Bei pH-Werten unter 4.5 tritt dieser Effekt immer stärker in den Vordergrund. Allerdings werden in dem oxidierten Sediment deutlich höhere Metallanteile mobilisiert als in der anoxischen Probe. Bei gleichen pH-Werten liegen in der oxischen Sedimentprobe die freigesetzten Anteile für Cu (ähnlich verhält sich Pb) um den Faktor 10 höher. Für Cd (und Zn) sind die Unterschiede nicht ganz so hoch (ca. Faktor 2). Die Ergebnisse zeigen, daß beide Einflußgrößen, sowohl der pH-Wert als auch das Redoxpotential, die Freisetzung von Schwermetallen aus Sedimenten beeinflussen.

5.2 pH-Änderungen in periodischen Redoxzyklen

Bild 4 zeigt die pH-Wert-Entwicklung in einem Sediment aus dem Hamburger Hafen während dreier aufeinanderfolgenden Redoxzyklen über 210 Tage. Ganz allgemein läßt sich feststellen, daß der pH-Wert während der Oxidationszyklen sinkt und in den Reduktionszyklen wieder ansteigt.

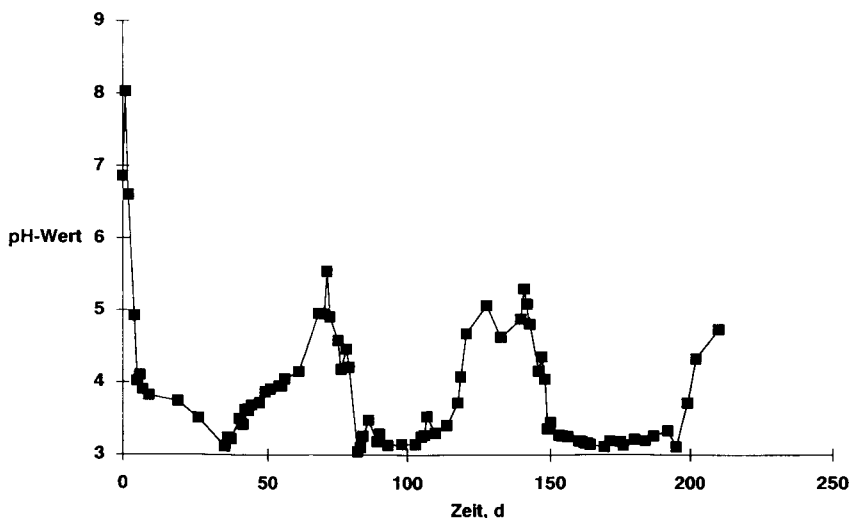


Bild 4. pH-Entwicklung in aufeinanderfolgenden Redoxzyklen.

Während der Oxidation der anoxischen Sedimentprobe ist eine relativ schnelle Abnahme des pH-Wertes zu erkennen, und er sinkt auf Werte von pH 3–3.5; dies gilt auch für die folgenden Oxidationszyklen. Im Gegensatz dazu ist der pH-Anstieg während der Reduktionszyklen langsamer. Dabei fällt auf, daß der pH nicht mehr den Wert des Originalsedimentes (≈ 7) erreicht, sondern sich in den folgenden Reduktionszyklen auf Werte zwischen pH 5.5 und 5 einpendelt, wobei zwischen dem ersten und letzten Zyklus eine deutliche Abnahme zu erkennen ist. Diese Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß ein Großteil der Säureneutralisierungskapazität des Sedimentes bereits nach der ersten Oxidation verbraucht ist und im Laufe des Experimentes weiter abnimmt.

5.3 Änderungen der phasenspezifischen Bindungsformen

Während der drei Redoxzyklen findet eine deutliche Veränderung der phasenspezifischen Metallbindungsformen im Sediment statt. Bild 5 zeigt die Ergebnisse für Zink.

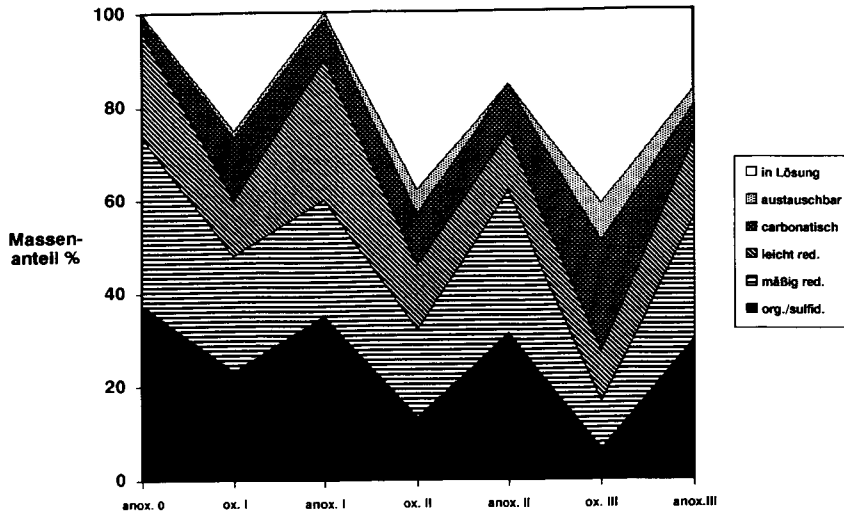


Bild 5. Veränderung der phasenspezifischen Bindungsformen von Zn in aufeinanderfolgenden Redoxzyklen.

In der Originalprobe finden sich ca. 40 % (Massenanteil) des Zn in der sulfidisch/organischen Fraktion, am Ende des Experimentes sind es nur noch ca. 30 %. Noch deutlicher ist der Effekt am Ende der einzelnen Oxidationszyklen zu erkennen, wobei die Massenanteile des Zn in dieser Fraktion von Zyklus zu Zyklus kontinuierlich abnehmen.

Die größten Veränderungen machen sich in der Lösung bemerkbar. Nach jedem Oxidationszyklus steigt die gelöste Zn-Konzentration weiter an, und während nach dem ersten Reduktionszyklus noch kein Zn in der Lösung gemessen wurde, sind bei den beiden folgenden Zyklen ca. 20 % des ursprünglich feststoffgebundenen Zn gelöst. Die leicht reduzierbaren Bindungsanteile nehmen im Laufe des Experimentes ab, während die carbonatischen und austauschbaren Anteile zunehmen. Insgesamt findet eine Umverteilung in weniger stabile Phasen statt.

Eine ähnliche Entwicklung läßt sich für Cadmium feststellen (Bild 6). In der Originalprobe sind ca. 65 % des Cd in der sulfidisch/organischen Fraktion gebunden. Diese Massenanteile nehmen im Laufe des Experimentes kontinuierlich ab, wodurch die Konzentrationen in Lösung, vor allem nach den Oxidationszyklen, ständig zunehmen.

Bei Blei (Bild 7) sind die Bindungsanteile in der sulfidisch/organischen Fraktion im Originalsediment noch höher als bei Cadmium und Zink. Auch hier zeigt sich nach den Oxidationszyklen eine Umverteilung aus dieser Fraktion, und zwar zugunsten der mäßig

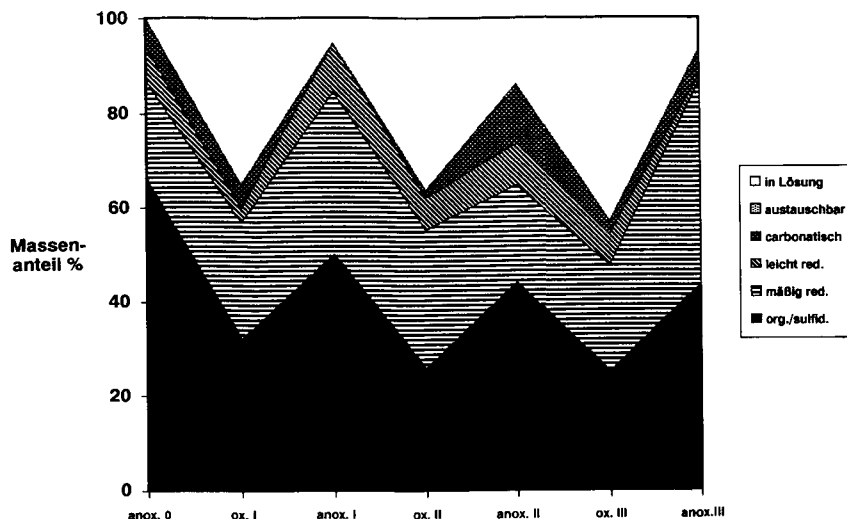


Bild 6. Veränderung der phasenspezifischen Bindungsformen von Cd in aufeinanderfolgenden Redoxzyklen.

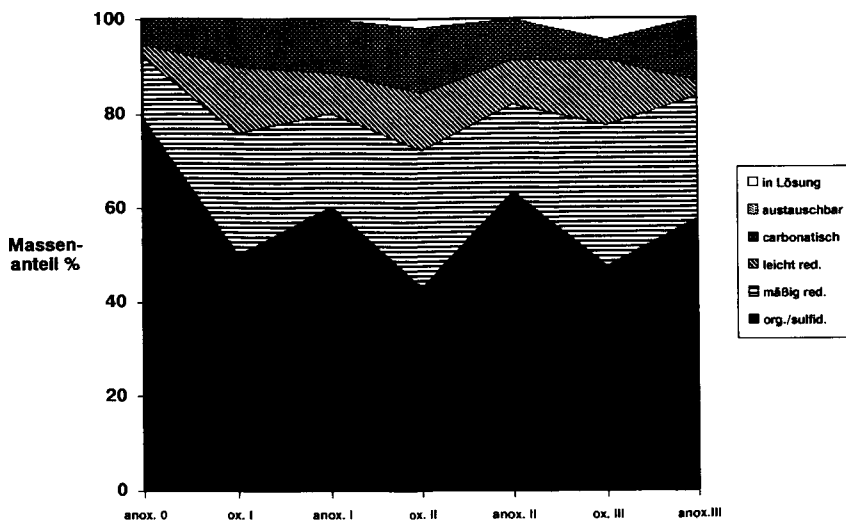


Bild 7. Veränderung der phasenspezifischen Bindungsformen von Pb in aufeinanderfolgenden Redoxzyklen.

reduzierbaren und leicht reduzierbaren Phasen. Nach dem zweiten und dritten Oxidationszyklus läßt sich eine schwache Freisetzung in der Lösung feststellen, die aber im Vergleich zu Cd und Zn unbedeutend ist.

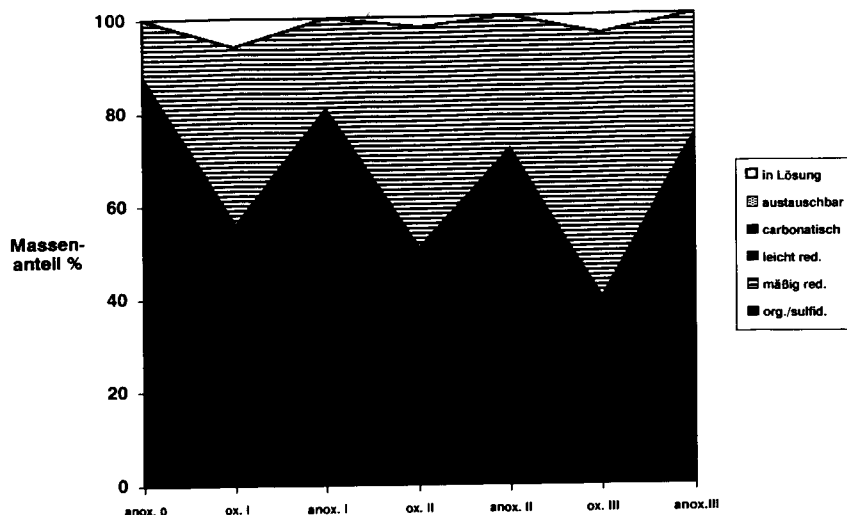


Bild 8. Veränderung der phasenspezifischen Bindungsformen von Cu in aufeinanderfolgenden Redoxzyklen.

Die Massenanteile von Kupfer (Bild 8) in der sulfidisch/organischen Fraktionen sind mit ca. 90 % im Originalsediment im Vergleich zu den anderen Metallen am höchsten. Die restlichen Anteile finden sich vor allem in mäßig reduzierbaren Phasen. Während der Oxidation steigen die Anteile auf Kosten der sulfidisch/organischen Fraktion in dieser Phase an, und es gehen auch kleinere Anteile in Lösung. Wie bei den anderen Metallen nehmen auch hier die Massenanteile in der sulfidisch/organischen Fraktion kontinuierlich im Laufe des Experimentes ab, allerdings sinken sie, auch nach der Oxidation, nicht unter 40 %.

Bisher existiert noch keine befriedigende Methode, um sulfidisch gebundene von organisch gebundenen Metallen zu unterscheiden. Bei dem hier angewandten Extraktionsverfahren werden amorphe Sulfide unter sauren Bedingungen oxidiert und dürften auch während der Oxidationszyklen größtenteils gelöst werden. Man kann daher davon ausgehen, daß es sich bei den nach der Oxidation in dieser Fraktion gefundenen Massenanteilen von Cu hauptsächlich um organisch gebundenes Cu handelt.

Für das untersuchte Hafensediment läßt sich generell feststellen, daß die Massenanteile der gemessenen Schwermetalle in der sulfidisch/organischen Fraktion sehr hoch sind. Sie nehmen in der Reihenfolge $Zn < Cd < Pb < Cu$ zu, was sich auch mit den Stabilitätskonstanten der entsprechenden Metallsulfide erklären läßt. Unter sulfidischen Bedingungen sind die Metalle relativ stabil gebunden. Durch die Oxidation des Sedimentes bei einem Eintrag von Sauerstoff findet eine Auflösung sulfidischer Verbindungen statt. Dabei wird ein Teil der Schwermetalle freigesetzt und geht in Lösung. Abhängig von ihren chemischen Eigenschaften bleiben die Elementspezies teilweise gelöst, oder werden auch zum Teil wieder, vor allem an frisch gefällten Eisenhydroxiden und -oxydhydraten sorbiert, die während der Oxidation gebildet werden. Ebenso findet ein Transfer zu anderen reaktive-

ren Sedimentkomponenten (z. B. Algen) statt. Diese Mechanismen konnten mit Hilfe eines Mehrkammersystems aufgeklärt werden [6].

Durch wiederholte Redoxänderungen kann ein schwach gepuffertes Sediment stark verändert werden, da während der Oxidation Puffersubstanzen verbraucht bzw. ausgetragen werden. Wie die Ergebnisse zeigen, ergeben sich dabei signifikante Änderungen der Schwermetallbindungsformen. Es findet, vor allem nach der Oxidation des Sedimentes, eine Umverteilung in labilere Bindungspositionen statt. Besonders betroffen von diesen Prozessen sind stark kontaminierte Ablagerungen, wie sie z. B. im Bereich der Oberelbe vorliegen. Bei Planungen von Bagger- oder Umlagerungsarbeiten sollten daher diese Erkenntnisse mit einbezogen werden. Im Rahmen eines Verbund-Projektes „Umweltverhalten von Sedimenten“ werden von uns Untersuchungen dieser Art auch an anderen, besser gepufferten Fließgewässern durchgeführt.

6 Literatur

- [1] Calmano, W. u. Ahlf, W.: Bakterielle Laugung von Schwermetallen aus Baggerschlamm – Optimierung des Verfahrens im Labormaßstab. *Wasser und Boden* 1, 30–32 (1988).
- [2] Hong, J., Calmano, W. u. Förstner, U.: Effects of redox processes on the acid production potential and metal mobilities in sediments. *Research Report*, 35 p. (1991).
- [3] Kersten, M. u. Förstner, U.: Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediment. *Water Sci. Technol.* 13, 121–130 (1986).
- [4] Hong, J. u. Wang, T.: Transformation of chemical elements in controlled pH-E_H system. *Environ. Sci. Lett.* 6, 48–56 (1984).
- [5] Kersten, M. u. Förstner, U.: Effect of sample pretreatment on the reliability of solid speciation data of heavy metals – implications for the study of early diagenetic processes. *Mar. Chem.* 22, 299–312 (1987).
- [6] Calmano, W. u. a.: Transfer of heavy metals from polluted sediments under changing environmental conditions. In: Astruc, M. u. Lester, J. N. (eds.) *Heavy metals in the hydrological cycle*. S. 501–506. Selper Ltd., London (1988).