

Dedicated to Prof. Antonius Kettrup on the occasion of his 60th birthday

THERMISCHE ANALYSE AN FLUSSSEDIMENTEN DER SAALE

W. Ludwig und J. W. Einax

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena
August-Bebel-Straße 2, D-07743 Jena, Deutschland

Abstract

Samples of sediments taken from the River Saale at different locations were investigated by thermogravimetry, differential thermal analysis, mass spectrometry and FTIR spectroscopy.

The thermal behaviour of these sediments varied significantly depending on contents of organic and inorganic compounds. The variable organic loading resulted from the different degrees of treatment of communal or industrial waste water. Mass spectrometric investigations in the lower temperature ranges demonstrated humic substances as essential components.

The mineral components in the river sections of the slate mountains differed significantly from those of the shell limestone. The results of FTIR analysis of these samples confirmed well with the findings of thermoanalytical investigations.

Keywords: environment, river sediments, thermal analysis

Einleitung

Die umfassende Beschreibung von Flußsystemen erfordert sowohl die Untersuchung des Wasserkörpers als auch die der Sedimente, um auf den Belastungszustand der Flüsse schließen zu können.

Anthropogen und geogen eingeleitete Schwebstoffe setzen sich teilweise zu Sedimenten ab, die in ihrer Zusammensetzung den Belastungszustand eines Fließgewässers widerspiegeln. Zutreffend bezeichnet H. Züllig "Sedimente als Kehrlichtdeponien des Stoffumsatzes eines Gewässers" [1].

Sedimente sind mehrphasige Vielstoffgemische mit variablen Anteilen mineralischen Ursprungs und einer organischen Matrix. An den sehr reaktiven Grenzflächen erfolgt bevorzugt die Bindung von gelösten und kolloidalen Schwermetallkomponenten und damit kommt dem Ausmaß dieser Matrix eine besondere Bedeutung zu. Die organischen Substanzen, insbesondere die Huminstoffe, sind in ihrer Fixierung an die feste Phase wichtige Sorbentien sowohl für die Schwer-

metalle, als auch darüber hinaus für eine Vielzahl organischer Species, entsprechend der von H. Züllig getroffenen Einschätzung.

Die Erfassung der organischen Summenparameter in Oberflächengewässern wird somit zu einem wichtigen Kriterium hinsichtlich der Beurteilung der Gewässergüte. Mit den vorliegenden thermischen Untersuchungen an Sedimenten der Saale soll der ergänzende Einsatz dieser Methoden zur klassischen Umweltanalytik geprüft werden.

Experimentelles

Zur Ermittlung des durch anthropogen und geogen eingeleitete Stoffe verursachten Belastungszustandes der Saale wurden Sedimentproben an den in der ersten Abbildung eingezeichneten Probennahmestellen entlang des Flußlaufes der mittleren und unteren Saale gesammelt [2–4]. Die Sedimentproben wurden mit einer Kunststoffkelle aus durchstromten Flußbereichen der Saale entnommen, wobei das überstehende Wasser vorsichtig abdekantiert wurde. Um eine repräsentative Probennahme zu sichern, wurden von einer Fläche von jeweils 1 m^2 etwa 500 g Naßsediment entnommen und dabei auf einen hohen Anteil feinkörnigen Materials geachtet. Die lufttrockenen Proben wurden noch eine Stunde im Trockenschrank bei 100°C gehalten.

Die so behandelten Sedimente wurden anschließend mit den Methoden der Thermogravimetrie, der Differenzthermoanalyse, der Massenspektrometrie sowie der FTIR-Spektroskopie untersucht.

Die thermogravimetrischen Messungen erfolgten mit einer an der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der Friedrich-Schiller-Universität entwickelten elektromagnetisch kompensierenden Thermowaage [5] an der Luft mit einer Empfindlichkeit von 10 mg, einer Heizrate von 5 K min^{-1} und durchschnittlichen Probenmassen von 20 mg.

Die differenzthermoanalytischen Untersuchungen wurden mit einem Mikro-DTA-Meßkopf der Thermoflex-Serie von Rigaku ebenfalls an der Luft mit einer Heizrate von 5 K min^{-1} und Einwaagen von ca. 20 mg durchgeführt.

Mit einem BOMEM MB 100 – Gerät erfolgten die Aufnahmen der FTIR-Spektren bei einer Auflösung von 4 cm^{-1} und einer Scanrate von 20. Eingesetzt wurden KBr-Preßlinge mit einer entsprechenden Korrektur.

Zur weiteren Orientierung bezüglich der Belastung mit organischer Materie erfolgten noch die Aufnahmen einiger Massenspektren mit einem Quadrupolmassenspektrometer Trio 2000 über einen Festkörpereinlaß und einem Heizprogramm in 4 Teilschritten von 200 bis 500°C .

Ergebnisse und Auswertung

Die thermogravimetrischen Untersuchungen zeigen alle das typische Muster der in Abb. 2 gezeigten ausgewählten Sedimente der unteren Saale. Der anfängliche Masseverlust resultiert aus Desorptionsprozessen der relativ ober-

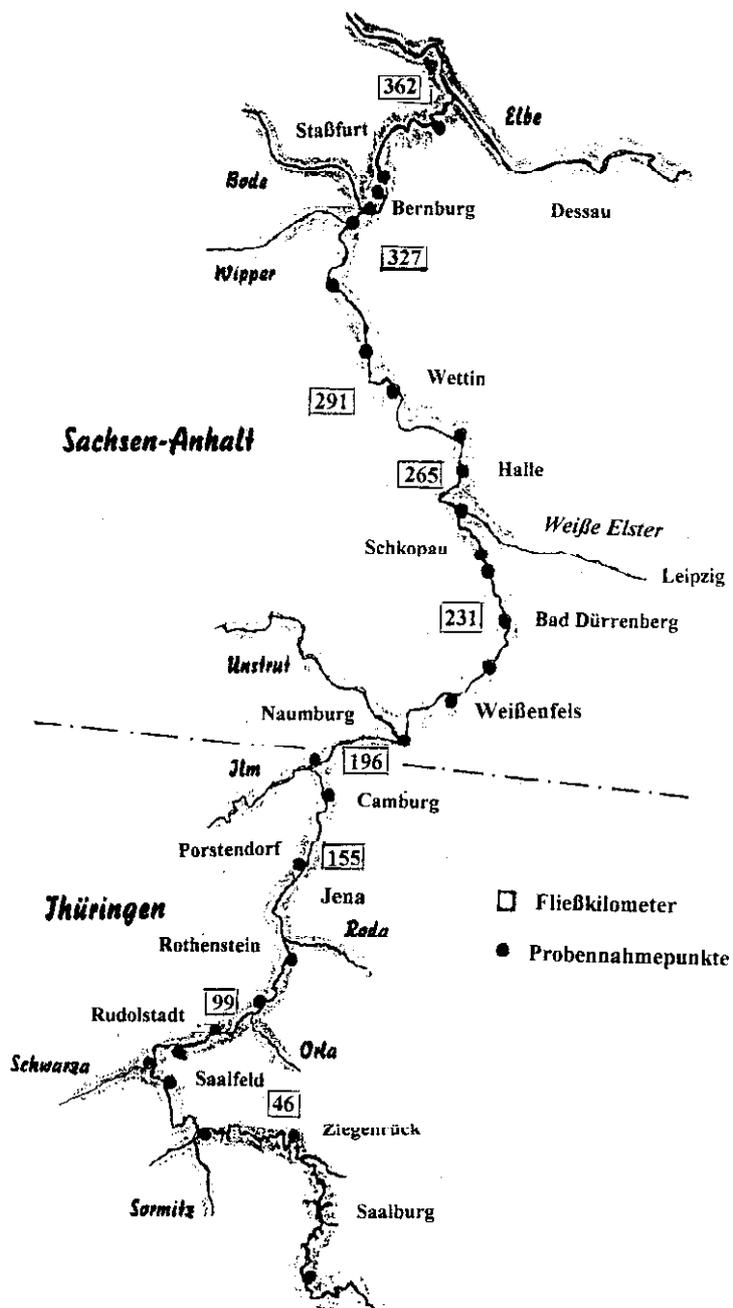


Abb. 1 Flußverlauf der Saale sowie deren Nebenflüsse Schwarza, Orla, Roda, Ilm, Unstrut, Weiße Elster, Wipper und Bode mit den eingezeichneten Probennahmestellen

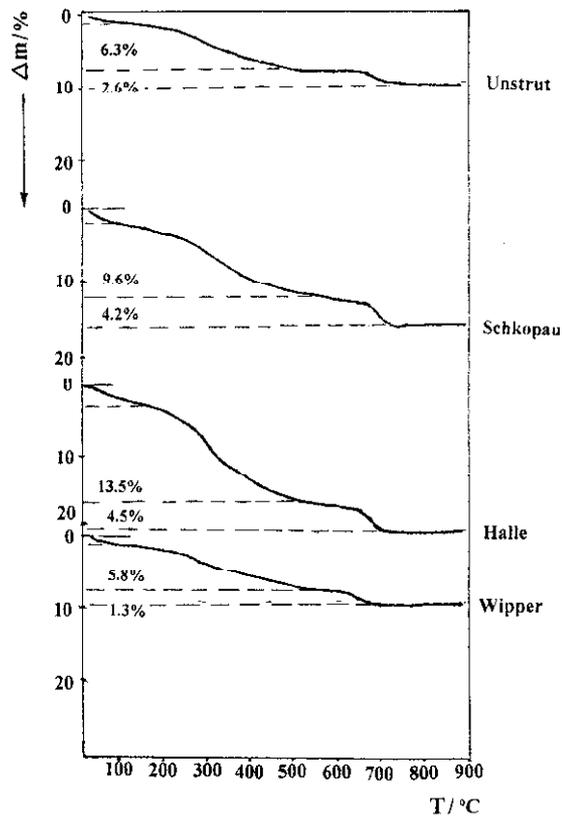


Abb. 2 Thermogravimetrische Kurven ausgewählter Sedimentproben der unteren Saale

flächenreichen Teilchen und beträgt durchschnittlich 2%. Von besonderem Interesse sind die sich daran anschließenden thermischen Abbauprozesse über einen großen Temperaturbereich bis über 500°C und Masseverlusten von 4 bis 18%, die summarisch den gesamten organischen Anteil, sowie die leicht zersetzlichen anorganischen Anteile wie Hydrogensulfite, Hydrate und Carbonate, umfassen.

Der letzte und weit geringere Masseverlust von 1 bis 5.5% im Temperaturbereich von 650 bis 760°C resultiert aus der thermischen Zersetzung anorganischer Species von vorwiegend carbonatischem Ursprung.

Die mit diesen thermischen Abbauprozessen verbundenen Wärmeumsätze sind aus den in der Abb. 3 wiedergegebenen differenzthermoanalytischen Meßkurven zu ersehen. Die Kurven weisen alle im Temperaturbereich von 200 bis 600°C einen ausgeprägten, stark strukturierten exothermen Reaktionsverlauf auf. Hierbei handelt es sich um die Oxidationsprozesse der organischen Matrix, wobei sowohl aus dem großen Temperaturintervall, in dem diese Prozesse ablaufen, als auch aus der starken Strukturierung der Meßkurven auf eine Reihe sich überlagernder Prozesse geschlossen werden darf.

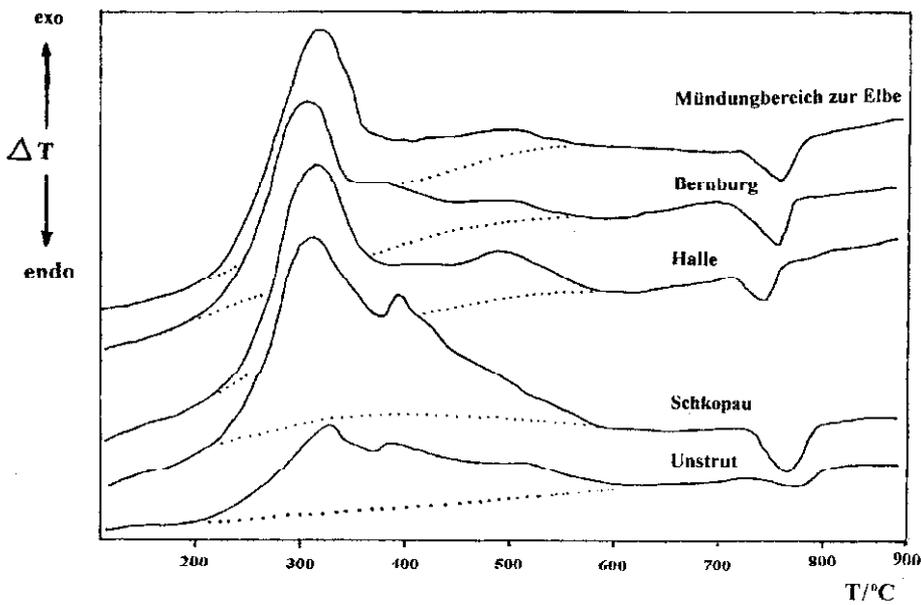


Abb. 3 DTA-Untersuchungen an Sedimentproben der unteren Saale

Im bereits schon genannten, sich anschließenden Temperaturbereich von 650 bis 750°C, verlaufen die endothermen Zersetzungsprozesse der anorganischen Species.

Bei der Darstellung der im Temperaturbereich von 200 bis 600°C erhaltenen summarischen Massenanteile an organischer Matrix gegen die zurückgelegten Fließkilometer der Saale ergibt sich das in der Abb. 4 wiedergegebene "Belastungsprofil" der Saale mit organischen Anteilen. Die Mündungsbereiche der Zuflüsse fanden hierbei keine unmittelbare Berücksichtigung. Dieses "Belastungsprofil" läßt durchaus Rückschlüsse auf jeweilige Belastungsquellen im Einzugsgebiet zu.

Im Verlauf der oberen Saale führen die Einleitungen der Papierfabrik Blankenstein zu der deutlich erkennbaren hohen organischen Belastung. Ab km 100 beginnt, zum Zeitpunkt der Untersuchungen im Jahre 1993, eine Zone mit zunehmend kommunalen Einleitungen, da keine der nachfolgenden Städte und Gemeinden in dieser Region zu dieser Zeit über wirksame Kläranlagen verfügten. Am Ortsausgang von Jena (km 155) im Bereich der Zuführung der kommunalen Abwässer einer Großstadt aus einer relativ modernen zentralen Kläranlage, zeigt sich eine signifikant geringere organische Belastung des Saalewassers infolge einer verhältnismäßig effektiven Wirksamkeit dieser Anlage. Nachfolgend nimmt die Belastung aus schon genannten Gründen wieder deutlich zu, wobei der Zufluß der nicht unbeträchtlich kommunal verschmutzten Ilm auch hier noch seine Nachwirkungen zeigt.

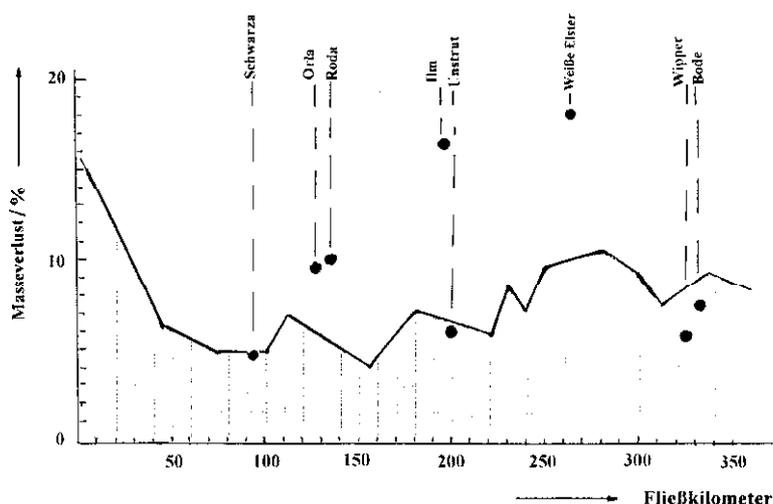


Abb. 4 "Belastungsprofil" der Saale aus der summarischen Erfassung organischer Anteile in den Sedimentproben gegenüber den zurückgelegten Fließkilometern

Der nachfolgende Ballungsraum des mitteldeutschen Industriegebietes im Bereich von Merseburg bis Halle mit den Chemiebetrieben Buna und Leuna, wird aus der deutlichen Zunahme der organischen Belastung des Saalewassers sichtbar. Verstärkt wird dieser Umstand noch durch den Zufluß der aus dem Ballungsraum Leipzig kommenden, extrem belasteten Weißen Elster, der auch im weiteren Verlauf der Saale noch stark nachwirkt. Auch der letzte Teil der Saale ist durch ein dichtes Siedlungsgebiet mit intensiver landwirtschaftlicher Nutzung geprägt. Vor dem Zufluß der beiden Harzgewässer Wipper und Bode hat sich zwar die Lage etwas entspannt, jedoch die wiederum nachfolgenden Siedlungsgebiete, einschließlich der Landwirtschaft, mit den bereits geschilderten Unzulänglichkeiten, lassen die Belastung mit organischem Material wieder ansteigen, die bis zum Zufluß in die Elbe wieder etwas zurückgeht.

Die Gesteinsfolgen im Flußverlauf der Saale spiegeln sich auch im thermischen Zersetzungsverhalten im Temperaturbereich von 650 bis 750°C wider. Wobei in den dichten Siedlungsgebieten bzw. Industriezentren, infolge anthropogener Einleitungen, deutlich erhöhte Anteile sichtbar werden.

Im Bereich der oberen Saale wird im wesentlichen die Region des Schiefergebirges durchlaufen. Die Sedimentbelastung an Schwermetallen wie Chrom ist eindeutig durch die anliegende Chromlederindustrie geprägt. Bei den thermischen Untersuchungen werden geringe Mengen an SO_2 und CO_2 freigesetzt. Im nachfolgenden Bereich der Saale, der Muschelkalkregion um Jena, liegt der Anteil thermisch zersetzlicher Bestandteile signifikant höher und ist fast ausschließlich carbonatischen Ursprungs.

Diese Ergebnisse werden durch die in der Abb. 5 wiedergegebenen Resultate der Fourier-Transform Infrarotspektroskopie bestätigt. Während die Banden bei

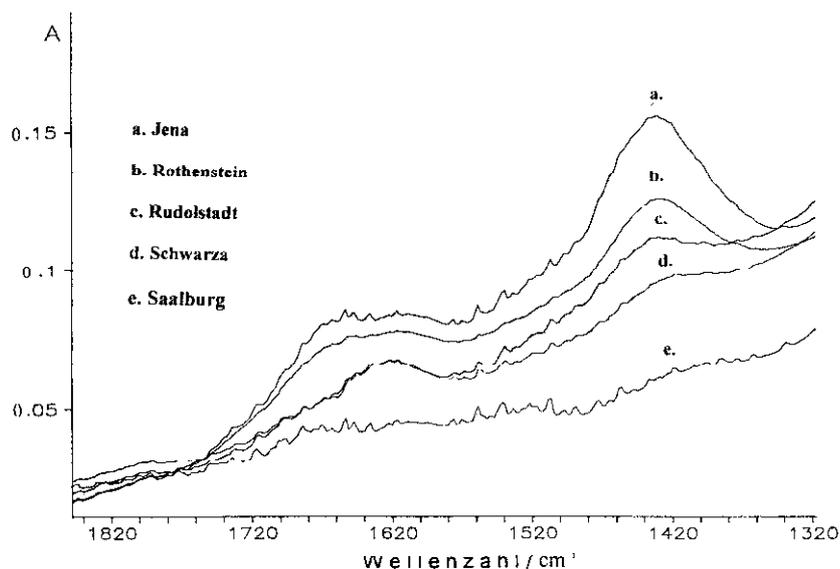


Abb. 5 FTIR-Spektren an Sedimenten der oberen Saale im Verlauf unterschiedlicher Gesteinsfolgen

ca. 1630 cm^{-1} Wasser und eventuell Phosphat anzeigend, keine Signifikanz für die Proben aufweisen, zeigt die CO_2 -Bande bei 1430 cm^{-1} einen eindeutigen Gang von der Schiefergebirgsregion bis in den Bereich des Muschelkalks.

In der Region des mitteldeutschen Industriegebietes mit den bereits genannten Städten und Industriegebieten sind entgegen dem geogenen Ursprung ebenfalls höhere Werte infolge anthropogener Einleitungen anzutreffen.

Die Ergebnisse der massenspektrometrischen Untersuchungen an ausgewählten Sedimentproben entsprechend dem erhaltenen "Belastungsprofil" mit organischer Materie, erlauben weitere Aussagen zu einzelnen Species. Die unterschiedliche Belastung mit SO und SO_2 wird beim Vergleich der Sedimentproben von Harra und Porstendorf bei den Massenzahlen 48 und 64 deutlich. Der hohe Anteil dieser Schwefelspecies bei Harra ist auf die Ligninsulfonsäuren im Ergebnis des Holzaufschlusses mit Magnesiumhydrogensulfit der Zellstoffindustrie in Blankenstein zurückzuführen. Die Sedimentprobe bei Porstendorf zeigt demgegenüber einen signifikant geringeren Anteil.

Wie am Beispiel der Abb. 6 an einer ausgewählten Probe gezeigt wird, weisen die Massenspektren der Saale über den gesamten Flußverlauf die entsprechenden Massen von O,S,N-Indikatoren, sowie für cycloaliphatische und sowohl für gesättigte als auch für ungesättigte Verbindungen aus, sodaß aus Modellrechnungen der entsprechenden Massenspektren der Schluß von mit bevorzugt Ketogruppen enthaltende Verbindungen in Richtung Humin- und Fulvinsäuren zulässig erscheint.

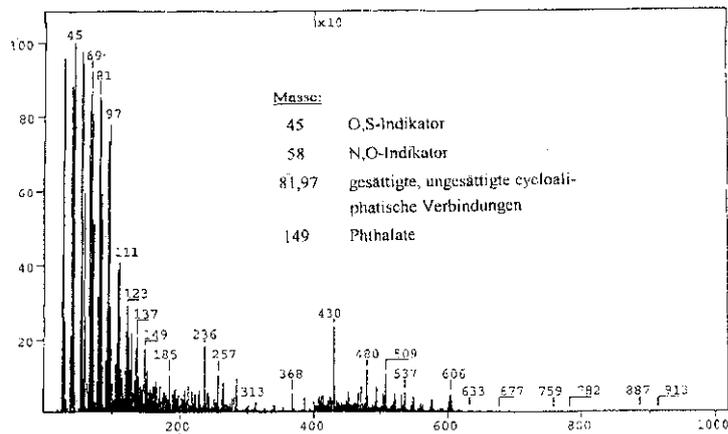


Abb. 6 Massenspektrum einer Sedimentprobe bei Schkopau

Die Massenzahl 91 fehlt und läßt vermuten, daß keine niederkernigen Aromaten vorliegen, die ein Tropyliumion bilden können. Diese sind vermutlich ausgewaschen worden oder verdunstet.

Darüber hinaus ergab sich ein weiterer Hinweis auf Phthalate, einem wesentlichen Bestandteil von Weichmachern in Kunststoffen.

Zusammenfassend zu den vorliegenden Ergebnissen der Untersuchungen kann festgestellt werden, daß die thermoanalytischen Sedimentuntersuchungen der Saale die auf klassischem analytischen Wege erhaltenen Schwermetallbelastungen bestätigen und damit wertvolle ergänzende Aussagen bezüglich der Gesamtbelastung an organischer Materie erbringen.

Literatur

- 1 H. Züllig, Schweizer Z. Hydrolog., 18 (1956) 5.
- 2 S. Geiß, W.v. Tümping und J. Einax, Die Schwermetallbelastung der Sedimente der Saale und der Weißen Elster (Vortrag zu den Jenaer Umwelttagen).
- 3 D. Truckenbrodt, O. Kampe und J. Einax, Stausbericht "Die Belastung der Elbe-Nebenflüsse mit Schadstoffen", BMBF, 1995, Zur aktuellen Belastungssituation der Saale, Ilm und Unstrut, S. 57 ff.
- 4 D. Truckenbrodt, O. Kampe und J. W. Einax. Vom Wasser. 87 (1996) 29.
- 5 D. Truckenbrodt, Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1996.
- 6 W. Ludwig, J. Opfermann und G. Wilke, Wiss. Beiträge der Friedrich-Schiller-Universität Jena "Thermische Analyse in Industrie und Forschung", 2 (1983) 159.