

Der **Biologie-Preis 2008** wurde Herrn Andreas Kappler, Tübingen, in Anerkennung seiner bahnbrechenden Forschungen über die Geobiologie des globalen mikrobiellen Eisen-Kreislaufs verliehen.

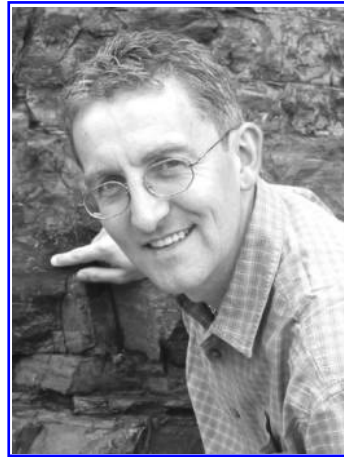
## Geobiologie des Eisens: Leben im Rost

ANDREAS KAPPLER

### *Das Element Eisen und seine Chemie*

Das Element Eisen repräsentiert das vierthäufigste Element in der Erdkruste und das zweithäufigste Element auf der Erde überhaupt. In der Natur findet man unter reduzierten (sauerstofffreien) Bedingungen die zweiwertige Form [Fe(II)] und unter oxidierenden Bedingungen (in Anwesenheit von Sauerstoff, O<sub>2</sub>) die dreiwertige Form [Fe(III)] des Eisens. Während unter saurem pH-Wert auch in Anwesenheit von O<sub>2</sub> sowohl Fe(II) als auch Fe(III) stabil und in Lösung sind, unterscheiden sich die Reaktivität und die Löslichkeit bei neutralem pH-Wert ganz deutlich. Fe(II) wird chemisch von O<sub>2</sub> rasch zu Fe(III) oxidiert und ist nur in Abwesenheit von O<sub>2</sub> stabil.

Das Fe(III) wiederum bleibt nicht in Lösung, sondern fällt sofort als Fe(III)-Mineral aus. In der Natur findet man demzufolge häufig Eisen(III)-Hydroxide und -Oxide wie Hämatit (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Goethit (FeOOH) oder Ferrihydrit (Fe(OH)<sub>3</sub>), aber auch gemischt valente Eisenminerale wie Magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) und unter reduzierenden Bedingungen Fe(II)-Carbonat (Siderit) und Fe(II)-Phosphat (Vivianit).



Andreas Kappler, Professor für Geomikrobiologie am Zentrum für angewandte Geowissenschaften an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Träger der Biologie-Preises 2008

### Ergänzende Literatur

Ehrlich H. L., Newman D. K. (2008). Geomicrobiology, Fifth Edition. CRC Press.  
Cornell R. M., Schwertmann U. (2003). The iron oxides. Weinheim, VCH.

### *Mikrobielle Redoxumwandlungen von Eisen*

Eisen ist redoxaktiv und spielt in der Biologie eine wichtige Rolle in verschiedenen Enzymen, die am Elektronentransport (z. B. Cytochrome oder Eisen-Schwefel-Cluster) oder an anderen wichtigen Prozessen (z. B. Sauerstofftransport, Hämoglobin) beteiligt sind. Neben dieser Funktion in Biomolekülen von Organismen können manche Gruppen von Mikroorganismen die Redoxumwandlungen des Eisens nutzen, um Energie zu konservieren und Biomasse aufzubauen (z. B. durch  $\text{CO}_2$ -Fixierung). Eisenreduzierende Mikroorganismen können  $\text{Fe(III)}$  „veratmen“ und das  $\text{Fe(III)}$  in Eisen(III)-Mineralen zu  $\text{Fe(II)}$  reduzieren und dadurch die Minerale auflösen (Abbildung 1). In Anwesenheit von Carbonat oder Phosphat kann das  $\text{Fe(II)}$  als relativ gut lösliches  $\text{Fe(II)}$ -Carbonat (Siderit) oder  $\text{Fe(II)}$ -Phosphat (Vivianit) ausfallen. Sowohl aerobe als auch anaerobe Mikroorganismen können bei neutralem pH Wert das  $\text{Fe(II)}$  wieder zu schwerlöslichem  $\text{Fe(III)}$  oxidieren, das dann wiederum in Form von  $\text{Fe(III)}$ -Oxiden und Hydroxiden ausfällt. Aerobe  $\text{Fe(II)}$ -Oxidierer stehen in Konkurrenz zur chemischen Oxidation von  $\text{Fe(II)}$  durch  $\text{O}_2$ . Sie leben deshalb bevorzugt in Gradientensystemen im Grenzbereich zwischen  $\text{O}_2$  und gelöstem  $\text{Fe(II)}$ , wo die chemische Oxidation langsam ist und sie gut mit dieser konkurrieren können. Anaerobe nitratreduzierende  $\text{Fe(II)}$ -Oxidierer benutzen zur  $\text{Fe(II)}$ -Oxidation nicht  $\text{O}_2$ , sondern Nitrat als Elektronenakzeptor. Phototrophe

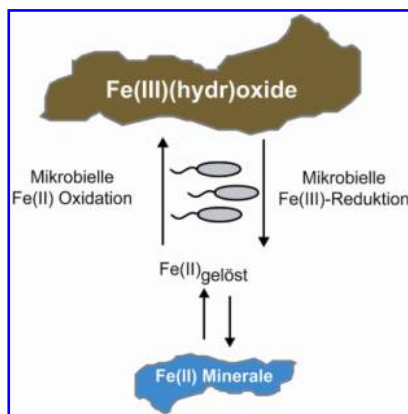


Abbildung 1: Mikrobielle Redoxumwandlung von  $\text{Fe(II)}$  und  $\text{Fe(III)}$ . Reduktion von schwerlöslichen  $\text{Fe(III)}$ -Mineralen setzt gelöstes  $\text{Fe(II)}$  frei, welches  $\text{Fe(II)}$ -Minerale bilden kann. Oxidation von  $\text{Fe(II)}$  zu  $\text{Fe(III)}$  bei neutralem pH führt zur Ausfällung von  $\text{Fe(III)}$ -Mineralen.

Fe(II)-Oxidierer betreiben Photosynthese mit Fe(II) als Elektronendonator, d. h., sie oxidieren Fe(II) (und nicht Wasser wie die Pflanzen, Cyanobakterien oder Algen) und benutzen die bei dieser Oxidation freigesetzten Elektronen mit Hilfe von Lichtenergie zur Fixierung von CO<sub>2</sub>, d. h. zur Bildung von Biomasse. Die Oxidation von Fe(II) und die Reduktion von Fe(III) durch Mikroorganismen führt zur Auflösung, Bildung und Umwandlung von Mineralen, was sowohl in der frühen Erdgeschichte eine wichtige Rolle gespielt hat als auch in modernen Umweltsystemen Konsequenzen für das Verhalten von Nährstoffen und Schadstoffen hat.

### Ergänzende Literatur

Kappler A., Straub, K. L., 2005. Geomicrobiological cycling of iron. *Rev. Mineral. Geochem.*, 59, 85–108.

### *Geobiologie des Eisens in der frühen Erdgeschichte*

Durch die Abwesenheit von O<sub>2</sub> auf der frühen Erde (vor der Evolution der wasserspaltenden Cyanobakterien, also vor mehr als 2,5–3,0 Milliarden Jahren) war das aus Hydrothermalquellen freigesetzte Fe(II) im Ozean in gelöster Form stabil und in großen Mengen vorhanden. Gleichzeitig gab es keine höheren Organismen, die Körper aus Siliziumdioxid besessen hätten, d. h., gelöstes Silikat lag ebenfalls in hoher Konzentration im Ozean vor. Trotzdem wurden zu dieser Zeit riesige Ablagerungen aus Eisenoxiden und Silikaten gebildet, teilweise rhythmisch gebändert aus alternierenden Schichten von Fe- und Si-Mineralen, so genannte gebänderte Eisenformationen, engl. Banded Iron Formations, BIFs (Abbildung 2). Diese BIFs enthalten die weltgrößten Eisenvorräte und stellen ein unschätzbare Archiv für das bessere Verständnis der Evolution der Hydrosphäre, der Geosphäre, der Biosphäre und der Atmosphäre auf der frühen Erde dar, und hieraus resultiert das große Interesse an der Aufhellung ihrer Entstehung.

Die Bildung der ältesten BIFs (bis zu 3,8 Milliarden Jahre alt) stellt bis heute ein großes Rätsel dar (Abbildung 3). Obwohl immer mehr klar ist, dass es während der Bildung der ersten BIFs auf der Erde kein bzw. nur sehr wenig O<sub>2</sub> gab, stellt die Oxidation des Fe(II) durch cyanobakterielles O<sub>2</sub> eine häufig diskutierte Hypothese dar. Als erster sauerstoffunabhängiger Mechanismus wurde die Photooxidation durch UV-Licht vorgeschlagen, kürzlich allerdings durch Laborexperimente und Modellierungen ausgeschlossen (Konhauser et al., 2007). Die wohl wahrscheinlichste Hypothese für die Bildung der ältesten BIFs in Abwesenheit von O<sub>2</sub> stellen die erst kürz-



Abbildung 2: 2.5–2.6 Milliarden Jahre alte gebänderte Eisenformationen (Gamoha Hill, Südafrika).

lich entdeckten anoxygenen photosynthetischen Mikroorganismen dar, die Fe(II) mit Hilfe von Lichtenergie oxidieren und dabei rostbraune Eisen(III)-Minerale bilden (Widdel et al., 1993; Hegler et al., 2008). Ökophysiologische Studien mit diesen Bakterien im Labor erklärten nicht nur die Bildung von Eisenmineralen in Abwesenheit von  $O_2$ , und zwar genau in der Form und in den riesigen Mengen, wie sie in den BIFs vorkommen (Kappler and Newman, 2004; Kappler et al., 2005). Kürzlich konnte sogar gezeigt werden, dass die Anwesenheit dieser Organismen in Kombination mit cyclisch auftretenden Temperaturschwankungen in den oberflächennahen Wasserschichten des Urozeans sogar die alternierende Schichtung der Silikat- und der Eisenbanden in den BIFs erklären kann (Posth et al., 2008).

### Ergänzende Literatur

- Hegler F., Posth N. R., Jiang J., Kappler A. (2008) Physiology of phototrophic iron(II)-oxidizing bacteria – implications for modern and ancient environments. *FEMS Microbiology Ecology*, 66, 250–260.
- Kappler A., Newman D. K. (2004). Formation of iron(III)-minerals by iron(II)-oxidizing photoautotrophic bacteria. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68, 1217–1226.

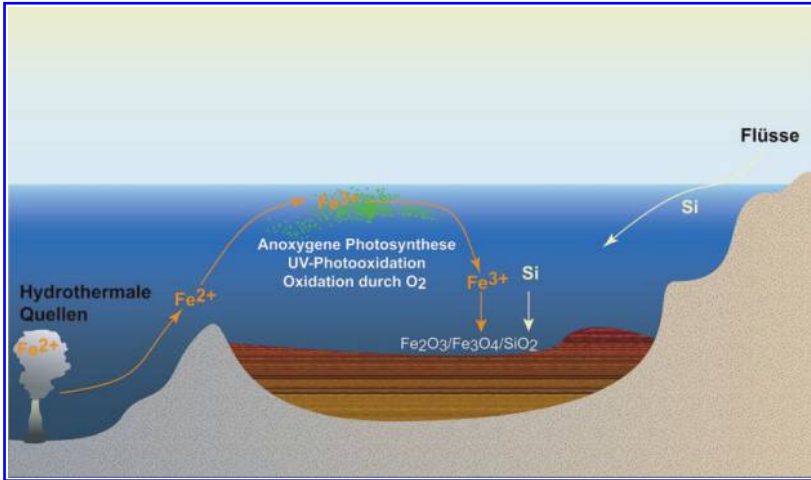


Abbildung 3: Modelle zur Bildung präkambrischer gebänderter Eisenformationen aus hydrothermale reduziertem Eisen(II): (1) Oxidation des Fe(II) durch von Cyanobakterien gebildetes  $\text{O}_2$ , (2) Photooxidation des Fe(II) durch UV-Licht oder (3) Oxidation von Fe(II) durch anoxygene photosynthetische Fe(II)-oxidierende Bakterien.

Kappler A., Pasquero C., Konhauser K. O., Newman D. K. (2005). Deposition of Banded Iron Formations by photoautotrophic Fe(II)-oxidizing bacteria. *Geology*, 33, 865–868.

Konhauser K. O., Amskold L., Lalonde S. V., Posth N. R., Kappler A., Anbar A. (2007). Decoupling photochemical Fe(II) oxidation from shallow-water BIF deposition. *Earth and Planetary Science Letters* 258, 87–100.

Posth N. R., Hegler F., Konhauser K. O., Kappler A. (2008). Ocean temperature fluctuations as trigger for Precambrian Si and Fe deposition. *Nature Geoscience*, 1, 703–708.

Widdel F, Schnell S, Heising S, Ehrenreich A, Assmus B & Schink B. (1993). Ferrous iron oxidation by anoxygenic phototrophic bacteria. *Nature* 362, 834–836.

### *Geobiologie des Eisens in modernen Umweltsystemen*

In praktisch allen Sedimenten und Böden findet man Eisenminerale und entsprechende Mikroorganismen, die an der Bildung und der Auflösung der Eisenminerale beteiligt sind. Zum einen werden bei der Auflösung von Eisenmineralen die an die Minerale gebundenen Nährstoffe (wie Phosphat) und Schadstoffe freigesetzt und mobil gemacht (Abbildung 4). Ein bekanntes Beispiel hierfür ist das Arsen-Trinkwasserproblem in Südostasien, wo eisenreduzierende Mikroorganismen in den Grundwasserleitern (Aquife-

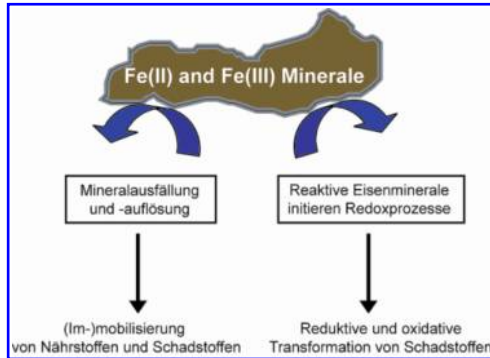


Abbildung 4: Mikrobielle und chemische Bildung, Umwandlung und Auflösung von Eisenmineralen kann zur Mobilisierung und Immobilisierung von Nähr- und Schadstoffen führen. Minerale mit hoher Reaktivität können sekundäre Redoxprozesse eingehen und Schadstoffe umwandeln und dadurch je nach Schadstoff entweder abbauen oder sogar ihre Giftigkeit erhöhen.

ren) Eisenminerale aufgelöst und das an die Minerale gebundene Arsen freigesetzt haben (Abbildung 5).

Das arsenbelastete Wasser wird nun in Brunnen aus dem Grundwasserleiter an die Erdoberfläche befördert, wo es von der Bevölkerung konsumiert und zur Bewässerung der Reisfelder eingesetzt wird, was wiederum zu ei-



Abbildung 5: Sedimentmaterial eines arsenkontaminierten Grundwasserleiters in Bangladesch. Die rot-braunen Bereiche kennzeichnen oxische eisenoxidhaltige Schichten, in denen das Arsen an die Oxide gebunden vorliegt. Die grauen Bereiche sind reduzierte, also sauerstofffreie Bereiche, in denen eisenreduzierende Mikroorganismen Eisenoxide aufgelöst und so das Arsen freigesetzt haben.

ner Arsenbelastung des Reises führt. In neuen Forschungsprojekten wird untersucht, ob in den Reisfeldern eisenoxidierende Mikroorganismen eingesetzt bzw. stimuliert werden können, die arsenbindende Eisenminerale produzieren und dadurch die Arsenaufnahme in den Reis verringern (Chen et al., 2008).

### Ergänzende Literatur

Chen X. P., Zhu Y. G., Hong M. N., Kappler A., Xu Y.X. (2008). Effects of different forms of nitrogen fertilizers on arsenic uptake by rice plants. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27(4): 881–887.

### *Schlusswort*

Danken möchte ich denjenigen, die mir bei all diesen Arbeiten geholfen bzw. mich überhaupt dazu inspiriert haben, an der Geobiologie des Eisens zu arbeiten. Mein erster Dank gilt den Betreuern meiner Doktorarbeit, Prof. A. Brune (Marburg) und Prof. B. Schink (Konstanz), nicht nur für die Unterstützung während der Anfertigung der Doktorarbeit, sondern für die bis heute währende Zusammenarbeit. Viel gelernt habe ich bei den Gastgebern meiner Postdoc-Aufenthalte an der ETH Zürich/EAWAG, Prof. S. B. Haderlein und Prof. R. Schwarzenbach, sowie am Caltech, Prof. D. K. Newman. Dank gilt ganz besonders meinen heutigen Kooperationspartnern Prof. K. O. Konhauser (Alberta, Canada), Prof. T. Borch (Colorado, USA), Dr. K. Benzerara (Paris), Dr. G. Morin (Paris), Dr. K. L. Straub (Wien), Prof. Y. Zhu (Peking), A. Zahid (Dhaka, Bangladesh) und all meinen Kollegen an der Universität Tübingen. Der letzte und größte Dank gilt meiner tollen Arbeitsgruppe in Tübingen – ohne Euch wäre all das nicht möglich.

Finanziell unterstützt wurden und werden die Arbeiten durch die DFG, das Emmy-Noether-Programm der DFG, das BMBF, National Geographic, den DAAD, den Stifterverband und die Universität Tübingen.

Widmen möchte ich den Preis meiner Frau Alexandra und meinem Sohn Julian – danke!