

**Kopplung der Oxidation von reduzierten Schwefelverbindungen
mit der Reduktion von Ferro(hydr)oxiden
in anoxischen Sedimenten saurer Seen**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften
der Universität Bayreuth

vorgelegt von
WINFRID GADE
geboren in Flensburg

Bayreuth, im November 2003

Die vorliegende Arbeit wurde von September 2000 bis November 2003 am Lehrstuhl für Hydrologie unter Leitung von Prof. Dr. Stefan Peiffer angefertigt.

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

Promotionsgesuch eingereicht am 12.11.2003
Wissenschaftliches Kolloquium am 02.07.2004

1. Gutachter Professor Dr. Stefan Peiffer
2. Gutachter Professor Dr. Rhett Kempe

Amtierender Dekan: Professor Dr. Ortwin Meyer

Meiner lieben Frau Brigitte

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Abbildungsverzeichnis	IV
Tabellenverzeichnis	VII
Kurzfassung	VIII
Abstract	X
1 Einleitung	1
2 Intention der Arbeit	4
3 Stand der Forschung (Kinetik und Mechanismen der H ₂ S-Oxidation mit Ferro(hydr)oxiden)	5
3.1 Untersuchungen an natürlichen Sedimenten saurer Restseen	5
3.2 Hämatit (α -Fe ₂ O ₃)	9
3.3 Goethite (α -FeOOH)	10
3.4 Lepidokrokit (γ -FeOOH)	12
3.5 Ferrihydrit (Fe ₅ HO ₈ *4H ₂ O)	13
3.6 Untersuchungen zur Sulfatsorption an Ferro(hydr)oxiden	13
3.7 Untersuchungen zur Pyritoxidation	16
3.8 Untersuchungen zur Pyritisierung	17
3.9 Untersuchungen zu metastabilen Intermediaten der Sulfidoxidation	18
3.10 Oberflächenstrukturen und -reaktionen	23
4 Material und Methoden	27
4.1 Versuchsaufbau	27
4.2 pH-Messungen	29
4.3 H ₂ S-Messung	29
4.4 S ⁰ -Messung	29
4.5 Sulfat, Thiosulfat	30
4.6 Thiosulfat (in situ)	30
4.7 Tetrathionat	30
4.8 Eisenspezies	31
4.9 Goethitsynthese (α -FeOOH)	31
4.10 Hämatitsynthese (α -Fe ₂ O ₃)	32
4.11 Schwertmannitsynthese (Fe ₈ O ₈ (OH) ₆ (SO ₄))	32
4.12 Synthese von 2-Line Ferrihydrit (Fe(O,OH) ₆)	32
4.13 Synthese von 6-Line Ferrihydrit (Fe _{1,55} O _{1,66} (OH) _{1,33})	33
4.14 Oberflächenbestimmungen (BET)	33
4.15 Rasterelektronenmikroskopie (REM)	33
4.16 Röntgen-Pulver-Diffraktometrie (XRD)	34
4.17 Infrarotspektroskopie (FTIR)	34

4.18	Beprobung und Aufarbeitung der Fe(II)-Festphase aus dem Reaktorsystem	34
4.19	Sedimentkerne	35
4.20	Porenwasser	35
4.21	Dichtefraktionierung	36
4.21.1	Alkane	36
4.21.2	Lignin	36
5	Beschreibung des Untersuchungsgebietes	37
5.1	Lage und Geologie des Gebietes	37
5.2	Lage und Hydrologie der Restseen	38
6	Ergebnisse und Diskussion	40
6.1	Porenwasseranalysen	40
6.1.1	Dialysekammer	40
6.1.2	Zentrifugiertes Porenwasser	41
6.2	Diskussion der Porenwasseranalysen des Restsees 77	42
6.3	Charakterisierung der Fe(III)-Festphasen aus Sedimentkernen	43
6.4	Quantifizierung des Kohlenstoffpools	44
6.4.1	Alkane	45
6.4.2	Lignin	46
6.4.3	Dichtefraktionierung	46
6.5	Diskussion des Kohlenstoffpools	48
6.6	Optimierung des Reaktorsystems	49
6.6.1	Aufarbeitung der synthetisierten Ferro(hydr)oxide	49
6.6.2	Auswahl der Trägerlösung	51
6.6.3	Hydraulische Probleme	54
6.7	Reaktorversuche	55
6.7.1	Experimentell ermittelte Reaktionsraten von Goethit, 2-line und 6-line Ferrihydrit.	57
6.7.2	Experimentell ermittelte Reaktionsraten von Hämatit	58
6.7.3	Abhängigkeit der Reaktionsraten von H^+ - und Sulfidkonzentration	60
6.7.4	Abhängigkeit der Reaktionsraten von der spezifischen Oberfläche	63
6.7.5	Abhängigkeit der Reaktionskonstanten von der Oberflächenazidität	64
6.7.6	Diskussion der Kinetik von H_2S mit Hämatit, Goethit und Ferrihydrit	68
6.7.7	Experimentell ermittelte Reaktionsrate von Schwertmannit	69
6.7.8	Abhängigkeit der Reaktionsraten von H^+ - und Sulfidkonzentration	70
6.7.9	Versuche zur Reaktionsinhibierung durch Sulfat	71
6.7.10	Diskussion der Reaktionsinhibierung durch Sulfat	73
6.7.11	Diskussion der Kinetik von H_2S mit Schwertmannit	73
6.7.12	Reaktionsversuche mit Sediment aus RL 77	74
6.7.13	Reaktionsversuche mit 25 mM Phthalsäure in der Hintergrundlösung	76
6.7.14	Diskussion der Kinetik in Anwesenheit von Phthalsäure	80
6.7.15	Analyse der reduzierten Fe(II)-Festphase im Reaktor	81
7	Diskussion und Interpretation	82
7.1	Analysen der sauren Restseen	82
7.2	Analysen der Reaktorversuche	84
7.2.1	Analyse der Versuche mit Phthalsäure	86

8	Zusammenfassung.....	88
9	Fazit und Ausblick.....	90
10	Literaturverzeichnis.....	91
	Danksagungen.....	97
	Anhang A.....	98
	Röntgendiffraktogramme der synthetisierten Ferro(hydr)oxide.....	98
	Anhang B.....	101
	Experimentell bestimmte Umsatzraten.....	101
	Korrelationsdaten.....	102
	Anhang C.....	103
	Porenwasseranalysen.....	103

Abbildungsverzeichnis

Abb. 3-1: Modell des Eisen- und Schwefelkreislaufes im Wasserkörper und Sediment des RL 77 (aus ROTH, 2000)	6
Abb. 3-2: Lösungsraten in $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ für Hämatit, Goethit und Lepidokrokit als eine Funktion der freien Enthalpie in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (verändert nach DOS SANTOS AFONSO & STUMM, 1992)	9
Abb. 3-3: Kristallstruktur eines synthetisierten Hämatits (aus WANG et al., 2003, sub. 05. Aug.)	10
Abb. 3-4: Kristallstruktur eines synthetisierten Goethits (aus CORNELL & SCHWERTMANN, 1996)	11
Abb. 3-5: Experimentell bestimmte Reaktionsrate pseudo-erster Ordnung (normalisiert zur Oberflächenkonzentration A) von H_2S mit Lepidokrokit (aus PEIFFER, 1994)	12
Abb. 3-6: Kristallstruktur eines synthetisierten 2-Line Ferrihydrits, (aus JANNEY et al., 2000) ..	13
Abb. 3-7 Verhältnis verbrauchter Protonen und adsorbierter Sulfationen an amorphen Eisen(hydr)oxidoberflächen in Abhängigkeit des pH (aus DAVIS & LECKIE, 1979)	14
Abb. 3-8: Sulfatadsorptionsisothermen auf Goethit (aus GEELHOED et al., 1997)	15
Abb. 3-9: Einfluss des pH auf die Sulfatadsorption an Goethit (aus GEELHOED et al., 1997)	15
Abb. 3-10: Relative Verteilung von gelösten Schwefelspezies (als S) aus einer experimentellen Pyritoxidation, als Funktion des pH (verändert nach: GOLDHABER, 1983)	18
Abb. 3-11: Schematische Darstellung des Mechanismus der FeS_2O_3^+ -Komplexbildung und -auflösung (verändert nach WILLIAMSON & RIMSTIDT, 1993)	20
Abb. 3-12: Raten der Fe-Thiosulfatkomplex-Auflösung durch H^+ und Fe^{3+} in Abhängigkeit vom pH-Wert (verändert nach WILLIAMSON & RIMSTIDT, 1993)	20
Abb. 3-13: Normalisiertes XANES-Spektrum der terminalen Oxidationsstufen verschiedener S-Species (aus VAIRAVAMURTHY & ZHOU, 1995)	21
Abb. 3-14: Plot der XANES-Peak Energie gegen die S-Oxidations-Stufe (aus VAIRAVAMURTHY & ZHOU, 1995)	22
Abb. 3-15: Vorschlag von drei möglichen Strukturen des postulierten Intermediates des Schwefelkreislaufes mit der Oxidationsstufe +2 (aus VAIRAVAMURTHY & ZHOU, 1995)	22
Abb. 3-16: Verteilung der Schwefel-Spezies nach der Oxidation von 0,1 M NaHS in wässriger 100 μM NiCl_2 -Lösung (aus VAIRAVAMURTHY & ZHOU, 1995)	22
Abb. 3-17: Schematische Darstellung der Kristallmorphologie nadelförmigen Goethits (a) und der Oberflächenstruktur der Flächen 100 (b) und 010 (c). Die schwarzen Punkte stellen die Eisen-Ionen dar, die unterhalb der Oberflächenspezies (O, OH, OH_2) eingelagert sind. Reihen von einfach, zweifach und dreifach koordinierten Oberflächengruppen sind mit I, II und III gekennzeichnet (aus HIEMSTRA et al., 1989a)	24
Abb. 4-1: Aufbau der Versuchsanordnung bzw. des Reaktorsystems	27
Abb. 5-1: Lage des Untersuchungsgebietes innerhalb Deutschlands, südlich von Berlin in der Niederlausitz (verändert nach PEINE, 1998)	37
Abb. 5-2: Lage der untersuchten Restseen in der Niederlausitz, westlich von Grünwalde bei Lauchhammer (verändert nach PEINE, 1998)	38
Abb. 5-3: Modellierte Zuflussraten für das RL-77 (verändert nach WEBER, 2000), deutlich ist der Zustrom aus NE' Richtung zu erkennen, in der sich abgelagertes Kippenmaterial befindet. 39	
Abb. 5-4: Bathymetrie des Restloch 77 (jetzt „Großer Wobergsee“) mit Lage der Probenahmestelle (verändert nach PEINE, 1998)	39
Abb. 6-1: Porenwasseranalyse einer Dialysekammer vom 29.03.2001 aus Restloch 77 in der Niederlausitz	40

Abb. 6-2: Porenwasseranalyse vom 27.11.2001 eines Sedimentkernes aus Restloch 77 in der Niederlausitz.....	41
Abb. 6-3: IR-Spektrum des oberen Horizontes des Sedimentes in Restloch 77. Sh = Schwertmannit (aus BRAND, 2001).....	43
Abb. 6-4: Röntgendiffraktogramm des zweiten Horizontes des Sedimentes aus Restloch 77. Die Abszisse ist als d-Wert in Å aufgetragen, die Ordinate als Zählrate pro Sekunde. Gt = Goethit, Jt = Jarosit (aus BRAND, 2001).....	44
Abb. 6-5: Prozentuale Verteilung der Dichtefractionen in den Sedimenten der RL 77 und 116..	47
Abb. 6-6: Ofengetrockneter und gemörserter Goethit (Verklumpungen auf linkem Bild noch sichtbar).....	49
Abb. 6-7: Ofengetrockneter, gemörserter und gefriergetrockneter Goethit (keine Verklumpungen mehr).....	50
Abb. 6-8: Ofengetrockneter, gemörserter, gefriergetrockneter und Kugelmühlen-gemahlener Goethit (deutliche Zertrümmerung der Goethit-Nadeln).....	50
Abb. 6-9: PhreeqC-Berechnung zur Titration des pH-Wertes mittels NH ₃ in einer 20 mM NH ₄ BF ₄ -Lösung	52
Abb. 6-10: Veränderung des pH-Wertes bei Zugabe von bis zu 50 mg Goethit auf 125 ml Reaktorvolumen, a) ohne Zugabe von NH ₃ , b) wenn die NH ₄ BF ₄ -Lösung mit NH ₃ auf ~pH 4,5 eingestellt wurde.....	53
Abb. 6-11: Vollständiger Durchlauf eines Reaktorversuches zur Bestimmung der Reaktionsrate von H ₂ S mit Goethit	55
Abb. 6-12: Speziesverteilung während eines Versuches mit H ₂ S und Goethit bei pH 4,6 innerhalb des Reaktors.....	56
Abb. 6-13: Experimentell bestimmte Reaktionsrate log(R _{obs}) für die Reaktion von H ₂ S mit Goethit, 2-line und 6-line Ferrihydrit, aufgetragen als Funktion des pH.	57
Abb. 6-14: Experimentell bestimmte Reaktionsrate (R _{obs}) für die Reaktion von H ₂ S mit Hämatit, aufgetragen als Funktion des pH.	58
Abb. 6-15: Lineare Abhängigkeit der Reaktionsraten (R _{obs}) von H ₂ S mit Goethit bei pH 3 - 5, gegenüber den Konzentrationen von H ⁺ und Sulfid im Reaktorsystem.....	60
Abb. 6-16: Lineare Abhängigkeit der Reaktionsraten (R _{obs}) von H ₂ S mit 2line- und 6line-Ferrihydrit bei pH 3 - 5, gegenüber den Konzentrationen von H ⁺ und Sulfid im Reaktorsystem.	61
Abb. 6-17: Abhängigkeit der Reaktionsrate (R _{obs}) von H ₂ S mit Hämatit bei pH 3 - 5, gegenüber den Konzentrationen von H ⁺ und Sulfid im Reaktorsystem.....	62
Abb. 6-18: Abhängigkeit der Reaktionskonstanten k gegenüber den spezifischen Oberflächen der Ferro(hydr)oxide.....	63
Abb. 6-19: Angepasste Adsorptionskurven von HS ⁻ an Ferro(hydr)oxiden an die gemessenen Reaktionsraten von H ₂ S mit den verwendeten Ferro(hydr)oxiden.....	65
Abb. 6-20: Lineare Abhängigkeit der spezifischen Reaktionskonstanten k und der spezifischen Oberflächenazidität pKa ₁ verschiedener Ferro(hydr)oxide.	67
Abb. 6-21: Experimentell bestimmte Reaktionsraten (R _{obs}) für die Reaktion von H ₂ S mit Schwertmannit, aufgetragen als Funktion des pH.	69
Abb. 6-22: Abhängigkeit der Reaktionsraten (R _{obs}) von H ₂ S mit Schwertmannit gegenüber dem Produkt der Konzentrationen von H ⁺ und Sulfid im Reaktorsystem.....	70
Abb. 6-23: H ₂ S-Konzentration und pH im Reaktor während eines Oxidationsversuches von H ₂ S mit Goethit in Anwesenheit von 5 mM Sulfat.....	71

Abb. 6-24: Experimentell bestimmte Reaktionsrate (R_{obs}) (mit normalisierter Oberflächenkonzentration A) für die Reaktion von H_2S mit Goethit in Anwesenheit von Sulfat in der Hintergrundlösung, aufgetragen als Funktion der Sulfatkonzentration.	72
Abb. 6-25: H_2S -Konzentration und pH im Reaktor während eines Versuches mit sulfatbelegtem Goethit in Anwesenheit von 5 mM Sulfat.	72
Abb. 6-26: Kristallstruktur eines synthetisierten Schwertmannits (aus CORNELL & SCHWERTMANN, 1996).	74
Abb. 6-27: Beobachtete Reaktionsraten der Reaktion von H_2S mit der schweren Fraktion aus drei Tiefenhorizonten des RL 77.	75
Abb. 6-28: Schwefel-Speziesverteilung innerhalb des Reaktors während eines Versuches mit H_2S und Goethit bei pH 4,5 in Anwesenheit von 25 mM Phthalsäure.	76
Abb. 6-29: H_2S -Konzentrationen innerhalb des Reaktors nach Goethit-Injektionen bei verschiedenen pH-Werten in Anwesenheit von 25 mM Phthalsäure.	77
Abb. 6-30: Sulfat-Konzentrationen innerhalb des Reaktors nach Goethit-Injektionen bei verschiedenen pH-Werten in Anwesenheit von 25 mM Phthalsäure.	78
Abb. 6-31: Thiosulfat-Konzentrationen innerhalb des Reaktors nach Goethit-Injektionen bei verschiedenen pH-Werten in Anwesenheit von 25 mM Phthalsäure.	79
Abb. A-1: Röntgendiffraktogramm des synthetisierten Goethits mit Vergleichsbanden eines Standards aus der Spektren Bibliothek (Banden über D-Werten des Goethit-Kristallgitters)	98
Abb. A-2: Röntgendiffraktogramm des synthetisierten Hämatits mit Vergleichsbanden eines Standards aus der Spektren Bibliothek (Banden über D-Werten des Hämatit-Kristallgitters)	98
Abb. A-3: Röntgendiffraktogramm des synthetisierten 2-line Ferrihydrits mit Vergleichsbanden eines Standards aus der Spektren Bibliothek (Banden über D-Werten des 2-line Ferrihydrit-Kristallgitters)	99
Abb. A-4: Röntgendiffraktogramm des synthetisierten 6-line Ferrihydrits mit Vergleichsbanden eines Standards aus der Spektren Bibliothek (Banden über D-Werten des 6-line Ferrihydrit-Kristallgitters)	99
Abb. A-5: Röntgendiffraktogramm des synthetisierten Schwertmannits mit Vergleichsbanden eines Standards aus der Spektren Bibliothek (Banden über D-Werten des Schwertmannit-Kristallgitters)	100

Tabellenverzeichnis

Tab. 3-1: Dichte der reaktiven Gruppen an der Oberfläche von Ferro(hydr)oxiden (aus DAVIS & KENT, 1990).....	26
Tab. 5-1: Grundwasserzuflüsse der untersuchten Restseen aus Kippenmaterial und anstehendem Gebirge	39
Tab. 6-1: Mittelwerte der Alkanparameter von Sedimentkernen im Restloch 116.....	45
Tab. 6-2: Mittelwerte der ligninbürtigen Phenole und Ligninkennzahlen von Sedimentkernen im Restloch 116	46
Tab. 6-3: Dichtefraktionen im Restloch 77	46
Tab. 6-4: Dichtefraktionen im Restloch 116	47
Tab. 6-5: Berechnete Steigungen n für verschiedene Ferro(hydr)oxide	59
Tab. 6-6: Spezifische Oberflächen und spezifische Reaktionskonstanten für die Oxidation von H ₂ S mit Hämatit, Goethit, 2-line und 6-line Ferrihydrit	62
Tab. 6-7: Postulierter Mechanismus für die Oxidation von H ₂ S mit Ferro(hydr)oxid-Oberflächen (nach DOS SANTOS AFONSO & STUMM, 1992).	64
Tab. 6-8: Reaktionskonstanten für die Bildung der Oberflächenkomplexe von HS ⁻ mit Ferro(hydr)oxid-Oberflächen (aus DOS SANTOS AFONSO & STUMM, 1992).....	65
Tab. 6-9: Kalkulierte Oberflächenaziditäten pK _{a1} und spezifischen Reaktionskonstanten k der verwendeten Ferro(hydr)oxide	67
Tab. B-1: Experimentell bestimmte Umsatzraten der untersuchten Ferro(hydr)oxide	101
Tab. B-2: Korrelationsdaten zur Bestimmung der Konzentrations- und Oberflächenabhängigkeiten der verwendeten Reaktionslösungen und Ferro(hydr)oxide ..	102
Tab. C-1: Porenwasseranalyse einer Dialysekammer aus Restloch 77 (großer Wobergsee) vom 29.03.2001	103
Tab. C-2: Porenwasseranalyse einer Dialysekammer aus Restloch 77 (großer Wobergsee) vom 02.08.2001	104
Tab. C-3: Porenwasseranalyse einer Dialysekammer aus Restloch 77 (großer Wobergsee) vom 02.05.2002	105
Tab. C-4: Porenwasseranalyse einer Sedimentkerns (1) aus Restloch 77 (großer Wobergsee) vom 04.09.2001	106
Tab. C-5: Porenwasseranalyse einer Sedimentkerns (2) aus Restloch 77 (großer Wobergsee) vom 04.09.2001	106
Tab. C-6: Porenwasseranalyse einer Sedimentkerns (1) aus Restloch 77 (großer Wobergsee) vom 27.11.2001	107
Tab. C-7: Porenwasseranalyse einer Sedimentkerns (2) aus Restloch 77 (großer Wobergsee) vom 27.11.2001	108

Kurzfassung

In Sedimenten saurer Restseen existiert ein gekoppelter Eisen- und Schwefelkreislauf (PEINE, 1998), dessen chemische Reaktionen und Mechanismen noch nicht verstanden sind. Assoziiert mit dem Schwefelkreislauf laufen verschiedene chemische und/oder mikrobiell katalysierte Versauerungs- oder Neutralisationsprozesse ab. Trotz bestehender Sulfatreduktion wird nur eine geringe Menge des gebildeten Sulfids im Sediment als Eisensulfid (Pyrrhotin (FeS), Pyrit (FeS₂)) fixiert. Große Teile des gebildeten Sulfids werden unter anaeroben Bedingungen zum Sulfat zurückoxidiert. Diese Arbeit soll die Kinetik der Sulfidoxidation mit Ferro(hydr)oxiden beschreiben und die relative Bedeutung der abiotischen Teilprozesse klären helfen, die für die Sulfidoxidation verantwortlich sind.

Das Sediment und Porenwasser im Restloch 77 wurde im Jahre 2001 mehrfach analysiert. Anschließend wurden im Labor Versuche mit einem Durchmischungsreaktor durchgeführt, welche die chemischen Reaktionen und die Kinetik der H₂S-Oxidation durch Ferro(hydr)oxide klären sollten.

Die Analyse von Sediment und Porenwasser bestätigen frühere Studien von PEINE (1998) über die Existenz eines Schwefelkreislaufes in den Sedimenten saurer Restlochseen. Das Vorkommen von Thiosulfat, einem Intermediat des Schwefelkreislaufes, korrelierte unmittelbar mit erhöhten Fe³⁺-Konzentrationen im Porenwasser. Daher kann von einer Umsetzung des Sulfids an Ferro(hydr)oxiden ausgegangen werden.

Aquatischer Biomasse kann als leicht verfügbare C-Quelle eine bedeutende Rolle bei der seeinternen Neutralisation zukommen (BLODAU et al., 2000). Daher wurde der Kohlenstoff quantifiziert und auf seine Bürtigkeit hin analysiert. In den untersuchten Restlöchern kommt der aquatischen Biomasse und terrestrischen organischen Substanz durch mangelnde Existenz jedoch nur eine untergeordnete Bedeutung zu. Die geringe existierende Masse an Kohlenstoff kann für den Sulfidumsatz und damit für eine seeinterne Neutralisation vernachlässigt werden kann.

Zur Ermittlung der Reaktionskinetik von Sulfid und den Intermediaten des von PEINE (1998) postulierten Schwefelkreislaufes wurde im Labor ein Versuchsaufbau entwickelt. Dadurch konnten die Reaktivitäten von H₂S mit verschiedenen Ferro(hydr)oxiden bei variablem pH untersucht werden.

Die Versuche zeigen, dass H₂S durch Ferro(hydr)oxide in einer stark pH-abhängigen Redoxreaktion oxidiert werden kann. Die Kinetik dieser Reaktionen lässt sich durch eine empirische Gesetzmäßigkeit beschreiben:

$$k = \frac{R_{obs}}{A * [H^+]^{-n} * [H_2S]} = \frac{R_{obs} * A^{-1}}{[H^+]^{-n} * [H_2S]}$$

mit: k = spezifische Reaktionskonstante, R_{obs} = beobachtete Reaktionsrate, A = Oberflächenkonzentration pro Liter

Die inverse Anpassung der pKa1-Werte der verwendeten Ferro(hydr)oxide an die gemessenen Umsatzraten von H₂S zeigte eine lineare Abhängigkeit der spezifischen Reaktionskonstanten von der Oberflächenazidität. Die Oberflächenazidität steuert also die Kinetik der H₂S-Oxidation an Ferro(hydr)oxiden. Bei Kenntnis der Oberflächenazidität können wir die Kinetik der Reaktionen mit folgender empirischen Gesetzmäßigkeit vorhersagen:

$$k = -1,24 pKa1 + 8,8$$

Die Oxidation von H₂S an Ferro(hydr)oxiden wird durch Anwesenheit von ≥ 5 mM Sulfat unterbunden. In den Sedimenten saurer Restseen existieren reichlich Ferro(hydr)oxide, durch die H₂S oxidiert werden könnten, diese Reaktionen werden aber durch Sulfatgehalte von ≥ 10 mM inhibiert.

Phthalsäure zeigte in den Laborversuchen eine katalytische Wirkung auf die Oxidation von H₂S in Anwesenheit von Ferro(hydr)oxiden.

Die Oxidation von H₂S innerhalb des Schwefelkreislaufes der sauren Restseen ist wahrscheinlich durch mikrobiologische Prozesse oder durch organische Komponenten, die ähnliche Wirkungen wie die Phthalsäure besitzen, gesteuert. Durch rein anorganische Reaktionen ist die H₂S-Oxidation in diesen Habitaten nicht zu erklären.

Abstract

A coupled iron sulphur cycle exists in the sediments of acidic mine lakes (PEINE, 1998). The chemical mechanisms and reactions inside the cycle are not understood up to now. Various chemical and/or microbial catalytic processes passed inside these sediments, which are associated with the sulphur cycle. In spite of existing sulphate reduction only a minor quantity of produced sulphide will be fixed in the sediment as iron sulphide (pyrrhotine (FeS), pyrite (FeS₂)). High quantity of produced sulphide will be reoxidised to sulphate under anaerobic conditions.

This assignment should characterise the kinetic of sulphide oxidation by ferric hydroxides and clarify the relative importance of the abiotic sub-processes, which are responsible for sulphide oxidation.

In 2001 the sediment and pore water of lake 77 were multiple investigated. Afterwards we constructed an experimental set-up in laboratory for investigation of chemical reactions and kinetics of H₂S-oxidation by ferric hydroxides.

Analyses of sediment and pore water confirmed previous studies from PEINE (1998) about the existence of the sulphur cycle in the sediments of acidic mine lakes. The appearance of thiosulphate, an intermediate of the sulphur cycle, correlated directly with increased concentrations of ferric iron. Thus we emanate from a turnover of sulphide of ferric hydroxides.

Aquatic biomass as easily available carbon source could be important for the intern neutralisation of acidic lakes (BLODAU et al., 2000). Therefore we quantified the carbon and investigated the source of it. Inside the investigated mining lakes the aquatic biomass and the terrestrial organic carbon has only subordinated importance, because of its failing existence. The small mass of carbon can be neglected for the sulphide conversion

For determination of sulphide and the intermediates of from PEINE (1998) postulated sulphur cycle we constructed an experimental set-up in laboratory. Thus we could investigate the reactivities of H₂S by different ferric hydroxides at variable pH.

As attempts evidence, H₂S could be oxidised in a strong pH-dependent reaction by ferric hydroxides. The kinetic of these reactions can be described by an empirical law:

$$k = \frac{R_{obs}}{A * [H^+]^{-n} * [H_2S]} = \frac{R_{obs} * A^{-1}}{[H^+]^{-n} * [H_2S]}$$

with: k = specific reaction constant, R_{obs} = observed reaction rate, A = surface concentration per litre

The inverse adaptation of the pKa1-values of the used ferric hydroxides to the measured reaction rates of H₂S shows a linear dependence of the specific reaction constants by the surface acidity. By knowledge of the surface acidity we can predict the kinetic of the reaction by the following empirical law:

$$k = -1,24 pKa1 + 8,8$$

The Presence of ≥ 5 mM sulphate inhibits the Reactions. A lot of ferric hydroxides existed in sediments of acidic mining lakes and a lot of H₂S could be oxidised by it, but ≥ 10 mM content of sulphate inside the pore water inhibited the reaction.

Phthalic acid offers in laboratory experiments a catalytic effect of the oxidation of H₂S in presence of ferric hydroxides.

In all probability the oxidation of H₂S inside the sulphur cycle is controlled by microbial processes or by organic compounds, which exhibits similar effects as phthalic acid, in the sediments of acidic mine lakes. In pure inorganic reactions the oxidation of H₂S is not explainable in such habitats.

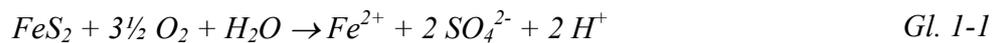
1 Einleitung

Die Förderung von Bodenschätzen wurde in Deutschland schon seit vorgeschichtlicher Zeit betrieben, obwohl Deutschland abgesehen von Steinkohlevorkommen ein relativ rohstoffarmes Land ist. Der Emilianusstollen, ein Kupfererzbergbau aus dem 2./3. Jh. n. Chr. im saarländischen Dorf St. Barbara (Kreis Saarlouis) ist eines der alten Zeugnisse römischer Bergbautätigkeit in Deutschland. Die Bergehalde unterhalb des Stollens ist noch erhalten. Heute ist das Bergwerk als bedeutendes technisches Denkmal für das Publikum zugänglich. Das Kupfer wurde damals, wie auch Salze, Eisen-, Silber- und Bleierze, unter Tage gefördert. Schon damals wurde, wie man am Emilianusstollen erkennt, das Abraummateriale in der Nähe des Stollenmundloches in Form von Halden abgelagert. Zu jener Zeit machte man sich noch keine Gedanken über etwaige Umweltbelastungen durch hydrochemische Prozesse innerhalb dieser Abraumhalden. In der Literatur findet man im 19. Jh. erste Hinweise auf Gewässerbelastungen durch Abwässer aus Schieferhalden, in denen der Geologe ZIMMERMANN (1896) den tintenartigen Geschmack der Bäche beschreibt: „... und es giebt jetzt um Lehesten keinen an einer Halde vorbei oder gar unter einer solchen hindurchfließenden Bach mehr, der nicht intensiv nach Tinte schmeckte.“ und weiterhin hebt er hervor: „... während früher alle Bäche der weiteren Umgebung Lehestens reich an Fischen und besonders auch an Forellen waren, sind diese alle jetzt ringsum ausgestorben und nur noch, zufolge menschlichen Eingreifens, in den kurzen, oberhalb der Halden gelegenen Bachstücken sehr spärlich zu finden.“ In Gerichtsakten dieser Zeit heißt es: „Am 14. Dezember 1872 zeigte sich nach einem anhaltenden Regenwetter das Sormitzwasser plötzlich blaugrün gefärbt. Zu gleicher Zeit kamen ganz bedeutende Mengen toter und sterbender Forellen auf den Wellen des Flüsschens herabgeschwommen“ ... „Zugleich wichen aber alle Lebewesen aus dem Flussbett, das jetzt auch nicht eine Wasserfliege mehr beherbergt.“ (aus BEIERKUHNLEIN & WEBER, 1992). Die Belastung der Gewässer und des Grundwassers durch die anthropogene Störung geochemischer Kreisläufe ist also nicht nur ein Ergebnis der jüngsten Vergangenheit.

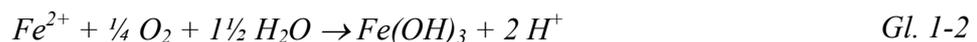
Zu dieser Zeit, als die ersten negativen Einflüsse des Bergbaus urkundlich wurden, begann in der Mitte des 19. Jh. der industrielle Braunkohletagebau im Lausitzer Revier. Seitdem hat sich dort viel verändert. In den vergangenen Jahrzehnten wurden zur Förderung der Braunkohle Schürfe mit sogenannten Großschaufelradbaggern angelegt, die einen Schaufelraddurchmesser von 17,5 m und eine Tagesförderleistung von 112.000 m³ besitzen. Dadurch wurden bis 1994 760 km² der ursprünglichen Landschaft physikalisch verändert. Die Gesamtfläche der von

Grundwasserabsenkungen betroffenen Gebiete betrug bis 1995 ca. 2500 km² (NOWEL et al., 1995). Die Gruben verwandeln sich nach der Stilllegung des Tagebaues durch den wieder einsetzenden Anstieg des Grundwassers zu Seen. Die entstehende Seenplatte im Lausitzer Revier wird mit einer Fläche von 208 km² die größte Europas sein (LANDESUMWELTAMT-BRANDENBURG, 1995), und ein Volumen von 4,5 Mrd. m³ umfassen (LAUBAG, 1995). Die anliegenden Abraumhalden werden von Birken und Kiefern bewachsen.

Diese Abraumhalden aus dem Braunkohlennebengestein bestehen neben schwefelhaltigen Braunkohlenresten größtenteils aus stark pyrithaltigen Sanden. Infolge der Trockenlegung, Abtragung und Verkipfung wurden die Sande belüftet. Dadurch wurden Oxidationsprozesse des Pyrits eingeleitet, welche die Qualität des Grundwassers, und damit des Restseewassers stark beeinträchtigen. Die Oxidation des Pyrits führt zur Freisetzung von Fe²⁺ und SO₄²⁻, die eine Versauerung des Wassers (STUMM & MORGAN, 1996) innerhalb der Abraumhalde bedingt (siehe Gl. 1-1).



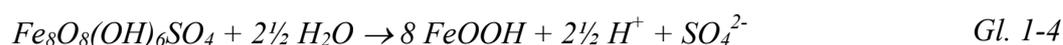
Die Oxidationsprodukte fließen mit dem Grundwasserzstrom in die verbliebenen Hohlformen des Tagebaues, die sogenannten Restlöcher, und führen dort zur Bildung saurer Seen. In den Restseen oxidiert das Fe²⁺ durch Kontakt mit Luftsauerstoff zu Fe³⁺, welches in einer Hydrolysereaktion zur weiteren Versauerung der Seen beiträgt (siehe Gl. 1-2).



So liegen im Restloch 77 (NW' von Lauchhammer) durch die ständige Nachlieferung der Oxidationsprodukte ganzjährig hohe Fe³⁺- und SO₄²⁻-Konzentrationen vor, und der pH-Wert schwankt zwischen 2,7 und 3,1. Diese hydrochemischen Bedingungen sind so lebensfeindlich, dass neben Algenmatten und Schilfbewuchs nur niedere Lebensformen wie z.B. Zuckmückenlarven und Ruderwanzen im See existieren (NOHLEN, 1999). Das hydrolysierte Fe³⁺ bildet mit dem SO₄²⁻ zusammen das Mineral Schwertmannit (BIGHAM et al., 1996) und fällt als solches aus (siehe Gl. 1-3). Dies führt zu einer permanenten Eisensedimentation im See.



Die eisenreichen Sedimente saurer Seen sind extreme Standorte für Mikroorganismen, da niedrige pH-Werte, hohe Sulfat- und Eisenkonzentrationen mit einem geringen Angebot an organischer Substanz zusammentreffen. Untersuchungen zu biogeochemischen Prozessen in solchen Sedimenten haben gezeigt, dass trotz bestehender mikrobiologischer Sulfatreduktion nur eine geringe Menge des gebildeten Sulfids im Sediment als Eisensulfid fixiert wird (PEINE, 1998). Ein Großteil wird unter anaeroben Bedingungen mikrobiell und chemisch zum Sulfat reoxidiert, wobei Ferro(hydr)oxide vermutlich als terminale Elektronenakzeptoren dienen. Dies führt zur Ausbildung eines gekoppelten Eisen-Schwefelkreislaufs, in dem Schwertmannit reduktiv gelöst wird, und Fe^{2+} und SO_4^{2-} in die Wassersäule zurückdiffundieren. In der Wassersäule wird das Fe^{2+} reoxidiert, so dass es erneut als Schwertmannit sedimentieren kann. Schwertmannit unterliegt in natürlichen Sedimenten einem Alterungsprozess (BIGHAM et al., 1996), er wird zum Goethit umkristallisiert (siehe Gl. 1-4).



Findet im Sediment auch mikrobiologische Sulfatreduktion statt, können reduzierte Eisen-Schwefelverbindungen wie FeS (Pyrrhotin) oder FeS_2 (Pyrit, Markasit) im Sediment festgelegt werden. Der reduzierte Schwefel kann jedoch auch durch Ferro(hydr)oxide, wie dem aus Schwertmannit entstandenen Goethit, reoxidiert werden (siehe Gl. 1-5).



2 Intention der Arbeit

Ausgehend von den bisherigen Arbeiten zum Schwefelkreislauf in den Sedimenten saurer Restseen (PEINE, 1998), sollten die bislang nicht verstandenen Mechanismen der Sulfidoxidation untersucht werden.

Innerhalb der Sedimente saurer Restseen existieren verschiedene chemische und/oder mikrobiell katalysierte Versauerungs- oder Neutralisationsprozesse, die mit dem Schwefelkreislauf assoziiert sind. Trotz bestehender Sulfatreduktion wird nur eine geringe Menge des gebildeten Sulfids im Sediment als Eisensulfid (Pyrrhotin (FeS), Pyrit (FeS₂)) fixiert. Große Teile des gebildeten Sulfids werden unter anaeroben Bedingungen zum Sulfat zurückoxidiert.

Nach unserer Hypothese handelt es sich dabei um einen gekoppelten mikrobiologisch-geochemischen Vorgang, bei dem initial Sulfid zu Intermediaten des Schwefelkreislaufes (Thiosulfat und S⁰) oxidiert wird, die in einer Folgereaktion zum Sulfat umgesetzt werden (PEIFFER, 1994; PEINE et al., 2000).

Da die Bedeutung dieser mikrobiologischen und/oder geochemischen Vorgänge noch nicht bekannt war, wurden die Untersuchungen in einem Gemeinschaftsprojekt mit der Arbeitsgruppe von Frau PD Dr. Kirsten Küsel am Bayreuther Institut für Terrestrische Ökosystemforschung durchgeführt. Die Forschungen wurden in einem mikrobiologischen (Dipl.-Biol. Marco Blöthe) und einem geochemischen Teilprojekt bearbeitet.

Diese Arbeit soll nun einen Beitrag zum Verständnis der geochemischen Prozesse in eisen- und sulfatreichen, aber kohlenstofflimitierten Sedimenten saurer Seen leisten und insbesondere die Vorgänge sowie die relative Bedeutung der abiotischen Teilprozesse weiter aufklären helfen.

Folgende Fragestellungen sollten dabei besonders berücksichtigt werden:

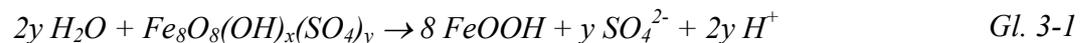
1. Welche Intermediate existieren im Porenwasser der Sedimente saurer Restseen?
2. Unter welchen Bedingungen werden diese Intermediate gebildet?
3. Welche Eisenfestphasen sind mit den Intermediaten in den Sedimenten assoziiert, und welche chemischen Reaktionen finden dort statt?
4. Welche Mechanismen sind für die Sulfidoxidation verantwortlich?
5. Kann die Kinetik der Sulfidoxidation mit den Ferro(hydr)oxiden beschrieben werden?

3 Stand der Forschung (Kinetik und Mechanismen der H₂S-Oxidation mit Ferro(hydr)oxiden)

Die bisherigen Forschungsarbeiten zur Kinetik der H₂S-Oxidation sind größtenteils getrennt entweder im natürlichen Habitat, oder im Labormaßstab betrachtet worden. In dieser Trennung werden die Ergebnisse im Folgenden auch dargestellt.

3.1 Untersuchungen an natürlichen Sedimenten saurer Restseen

In Brandenburg fanden PEINE et al. (2000) im Restsee (RL 77) hohe Eisen-Sedimentationsraten (570 g m⁻² a⁻¹). Die obere Sedimentzone (pH <4) dieses Restsees wies einen Schwertmannitgehalt von ≈ 350 g kg⁻¹ auf. Das pH-Optimum für die Bildung von Schwertmannit liegt zwischen 2,7 und 3,1, so wie es im RL 77 vorliegt. Mit zunehmender Tiefe des Sedimentes (also mit zunehmendem Alter) erhöht sich die Kristallinität der Eisen(III)-Spezies. Offensichtlich transformiert der Schwertmannit zu Goethit (PEINE et al., 2000), so wie es von BIGHAM et al. (1996) beschrieben wurde (siehe Gl. 3-1).



PEINE (1998) zeigte ein Modell des Eisen- und Schwefelkreislaufes für RL 77 auf, in dem diese hydrologischen Vorgänge und chemischen Prozesse veranschaulicht werden. Von ROTH (2000) wurde dies Modell etwas modifiziert und um mikrobiologische Aspekte erweitert dargestellt (siehe Abb. 3-1).

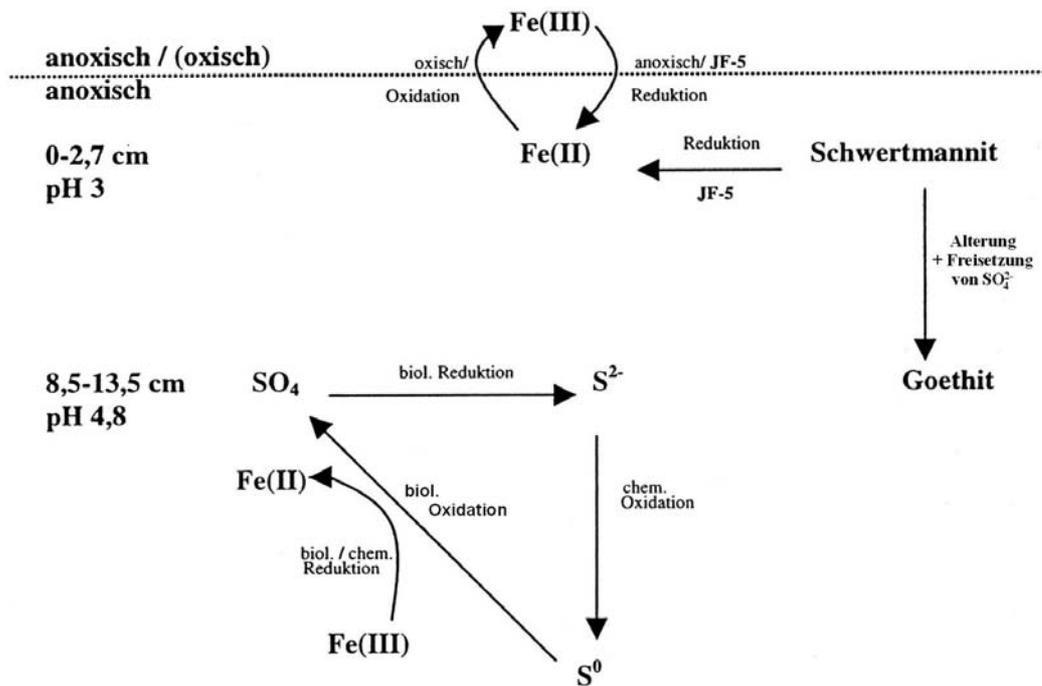
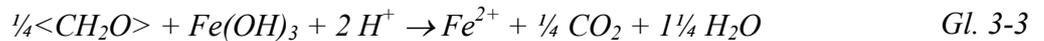
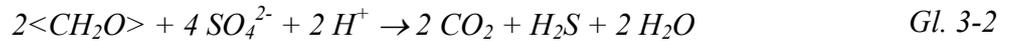


Abb. 3-1: Modell des Eisen- und Schwefelkreislaufes im Wasserkörper und Sediment des RL 77 (aus ROTH, 2000)

Von BLODAU et al. (1998) wurden Untersuchungen über die Eisen und Sulfatreduktion in einem benachbarten sauren Restsee (RL 116) des Braunkohletagebaues durchgeführt. Dabei verglichen die Autoren die Reduktionsraten des Sees mit der in der Literatur angegebenen Gibbschen freien Energie für verschiedene Spezies. Die Reduktion von Eisen(III) ist thermodynamisch deutlich günstiger als die von Sulfat. Solange genügend Eisenoxide als Energielieferanten vorliegen und der Konkurrenz von sulfatreduzierenden Bakterien standhalten können, werden diese bevorzugt. Im litoralen Sediment des RL 116 wurden relativ hohe Eisenreduktionsraten nachgewiesen, aber keinerlei Akkumulation von Eisensulfiden beobachtet. BLODAU et al., (1998) vermuteten, dass die Reoxidation von Eisensulfiden mit der ständigen Sedimentation von reaktiven Eisenoxiden in Verbindung steht, die eine relativ hohe Eisenreduktionsrate erlauben. BLODAU et al. (1998) spekulierten weiterhin, dass gelöste organischer Materie (DOM = dissolved organic matter) an der Oberfläche von Eisenoxiden sorbiert werden kann, wodurch die mikrobielle Verfügbarkeit des reaktiven Eisens abnimmt.

In weiteren Untersuchungen (BLODAU et al., 2000) fanden die Autoren heraus, dass die Azidität in den sauren Restseen teilweise neutralisiert werden kann, wenn reduzierte Schwefelspezies im Sediment eingelagert werden, nachdem Fe(III) und Sulfat mikrobiell reduziert wurden und

organisches Material als Elektronenquelle zur Verfügung steht. Die Reaktionen (siehe Gl. 3-2-Gl. 3-4) wurden bereits bei PEINE (1998) folgendermaßen beschrieben:



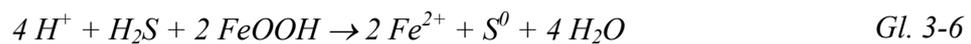
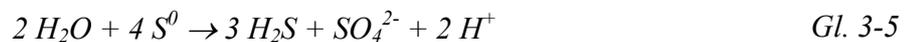
Die Deposition von aquatischer organischer Materie (AOM) limitiert also letztlich die Kohlenstoffoxidation und damit die Sulfat- und Eisenreduktionsraten in den sauren Restseen.

LASKOV et al. (2002) konnten im RL 77 drei verschiedene Fraktionen organischer Materie (OM) in den eisenreichen Sedimenten identifizieren; aquatische (AOM), terrestrische (TOM) und braunkohlebürtige (engl. = lignite-derived) organische Materie (LOM). AOM bildete die kleinste Fraktion im Sediment. Die TOM-Fraktion ist schon etwas größer, aber in den gezogenen Sedimentkernen immer noch gering, LOM ist die deutlich größte C-Fraktion. LASKOV et al. (2002) fanden die größte Menge an OM in der schwersten von drei Dichtefraktionen (>2,4 g/cm³) der Sedimentkerne, was auf eine starke Interaktion mit Eisenhydroxiden hinweist. Vergleiche mit C-Oxidationsraten legten nahe, dass neben der herkunftsbedingten Persistenz der OM der sorptive Erhalt durch Eisenphasen die C-Reaktivität im Sediment kontrolliert und damit auch die interne Neutralisationskapazität eines Sees.

KÜSEL (2001) untersuchten den Einfluss des pH-Wertes auf sulfat- bzw. eisenreduzierende Bakterien in Sedimenten saurer Restseen. Eisen(III) ist meist der dominierende Elektronenakzeptor in solch sauren Sedimenten, erst bei steigenden pH-Werten wird das Sulfat reduziert. So fanden KÜSEL (2001) heraus, dass die Eisen(III)-Reduktion in der oberen, sehr sauren Sedimentzone dominiert, jedoch die Sulfatreduktion in tieferen, weniger sauren Zonen zunimmt. Säuretolerante Sulfatreduzierer der Gattung *Desulfosporosinus* scheinen in die Sulfatreduktion involviert zu sein. Die niedrige Primärproduktion sowie die hohe Verfügbarkeit an nieder kristallinen Eisen(III)-Mineralen und an temporär auftretendem Sauerstoff an der Sediment-Wasser-Grenze unterstützen den säureproduzierenden Eisenkreislauf in den höheren Sedimentschichten und behindern so die Aktivität der Sulfat-reduzierenden Bakterien. In tieferen, weniger sauren Sedimentschichten wird das Sulfid aus Eisensulfiden unter anoxischen Bedingungen reoxidiert. Acidophile autotrophe Fe(III)-reduzierende Bakterien könnten für die Oxidation des Sulfids verantwortlich sein. Nach KÜSEL (2001) verhindert diese Reoxidation

jedoch einen Gewinn an Alkalinität, so dass der anaerobe Schwefelkreislauf die Umweltbedingungen für azidophile und säuretolerante Mikroorganismen unterstützt.

Untersuchungen in marinen Sedimenten zeigten, dass Bakterien (z.B. *Desulfocapsa thiozymogenes*) in der Lage sind, elementaren Schwefel zu disproportionieren, ohne dass sie dafür einen weiteren Elektronendonator oder -akzeptor benötigen (BÖTTCHER & THAMDRUP, 2001). Schwefelspezies mit intermediaten Oxidationsstufen wie S⁰, S₂O₃²⁻ und SO₃²⁻ werden dabei metabolisiert. Während die Transformationen von Thiosulfat und Sulfid exogene Reaktionen sind, ist die Disproportionierung von S⁰ (siehe Gl. 3-5) ein endogener Prozess, der energetisch nur dann vorteilhaft ist, wenn das H₂S durch Reaktion mit Ferro(hydr)oxiden aus der Lösung entfernt wird (siehe Gl. 3-6 und Gl. 3-7) (BÖTTCHER & THAMDRUP, 2001).



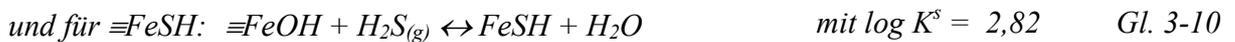
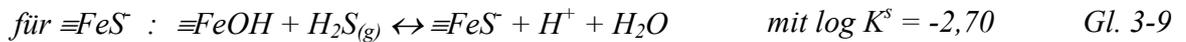
JACKSON & MCINERNEY (2000) konnten *Desulfotomaculum thermobenzoicum* isolieren und als Disproportionierer von Thiosulfat nachweisen. *D. thermobenzoicum* produziert aus einem Mol Thiosulfat 1 Mol Sulfat und 1 Mol Sulfid (siehe Gl. 3-8), und erhält dabei einen Energiegewinn von $\Delta G^{\circ'} = -21,9$ kJ/mol.



Diese Disproportionierungen wurden in limnischen und marinen Sedimenten nachgewiesen, und scheinen, so BÖTTCHER & THAMDRUP (2001), innerhalb des Schwefelkreislaufs eine Schlüsselrolle in der Sulfidproduktion durch bakterielle Sulfatreduktion zu spielen. Da in keiner der untersuchten Proben H₂S gefunden wurde, trotz Anwesenheit zahlreicher S⁰-Disproportionierer, wird davon ausgegangen, dass dort eine spontane, sehr schnelle H₂S-Oxidation, wie in Gl. 3-6 beschrieben, abläuft.

3.2 Hämatit (α -Fe₂O₃)

Die reduktive Lösung von Hämatit durch H₂S wurde von DOS SANTOS AFONSO & STUMM, (1992) bei pH-Werten von 3 - 7 eingehend untersucht. In den untersuchten Reaktionen werden sehr schnell initiale $\equiv\text{FeS}^-$ und $\equiv\text{FeSH}$ Oberflächenkomplexe gebildet, denen ein Elektronentransfer folgt und schließlich die Abtrennung von Fe²⁺ von der Oxidoberfläche. Die experimentell gewonnenen Lösungsraten konnten als Reaktionen interpretiert werden, die von der Konzentration der oberflächenständigen $\equiv\text{FeS}^-$ und $\equiv\text{FeSH}$ Komplexe kontrolliert wurden. Die Autoren vermuteten folgende Reaktionsmechanismen (siehe Gl. 3-9 und Gl. 3-10):



Schon frühere Experimente mit Lepidokrokit und Goethit zeigten Reaktionsraten und die gleichen Abhängigkeiten der Spezies in der Lösung, so dass hier die selben Reaktionsmechanismen angenommen werden durften. So konnten die Autoren einen Zusammenhang zwischen der freien Enthalpie ΔG und den Lösungsraten der untersuchten Ferro(hydr)oxide feststellen (siehe Abb. 3-2).

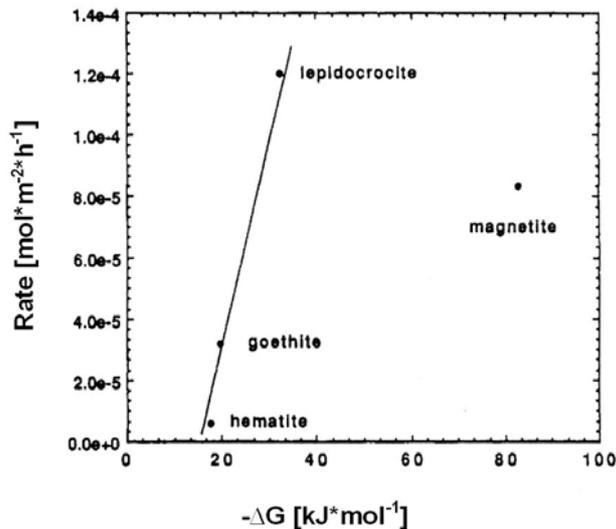


Abb. 3-2: Lösungsraten in mol*m⁻²*h⁻¹ für Hämatit, Goethit und Lepidokrokit als eine Funktion der freien Enthalpie in kJ*mol⁻¹ (verändert nach DOS SANTOS AFONSO & STUMM, 1992)

In Untersuchungen zur Löslichkeit von Hämatit in Anwesenheit von sulfatreduzierenden Bakterien (*Desulfovibrio desulfuricans*) fanden NEAL et al. (2001) heraus, dass es sich dabei möglicherweise um einen kombinierten Prozess aus enzymatischer Reduktion (Hydrogenase) und Sulfidoxidation handelt. Sie identifizierten auf der Hämatitoberfläche verschiedene Schwefelspezies wie SO₄²⁻, SO₃²⁻, S₂O₃²⁻, S_n²⁻ sowie S₈⁰ (DOS SANTOS AFONSO & STUMM, 1992), die von *Desulfovibrio desulfuricans* zu verschiedenen Eisensulfiden umgewandelt wurden. Untersuchungen zeigten, dass Stöchiometrie und Struktur dieser Eisensulfide wohl am ehesten als Pyrrhotin beschrieben werden können.

RODEN, (2003) zeigte auf, dass die Reduktion von Hämatit durch Mikroorganismen wie *Shewanella putrefaciens strain CN32* stark von der Kristallinität und der spezifischen Oberfläche abhängig ist. Die Kinetik der Reduktion wird durch die Rate der abtransportierten Masse an Fe(II) von der Oxidoberfläche gesteuert.

Die Oberflächen- und Kristallstruktur eines von CORNELL & SCHWERTMANN (1996) synthetisierten Hämatits ist in Abb. 3-3 dargestellt:

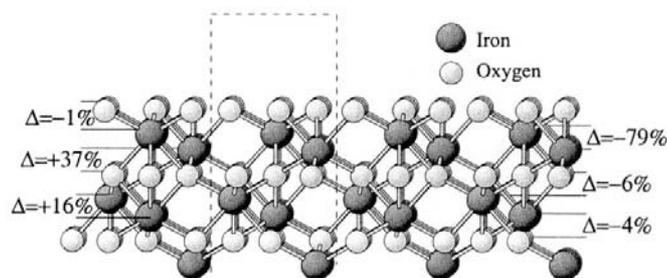


Abb. 3-3: Kristallstruktur eines synthetisierten Hämatits (aus WANG et al., 2003, sub. 05. Aug.).

3.3 Goethite (α-FeOOH)

ALLER & RUDE (1988) untersuchten Fe- und Mn-Oxide, die in marinen Habitaten häufig nebeneinander in Anwesenheit von gelöstem Sulfid vorkommen. Dabei konnten sie in Experimenten nachweisen, dass in diesen Sedimenten eine rein anaerobe Oxidation von S²⁻ zu SO₄²⁻ stattfand, wobei sich Mn⁴⁺ als das wichtigste Oxidationsmittel herausstellte, und nicht Fe³⁺. Eher untergeordnet fanden entsprechende Reaktion auch an Goethit statt, wenn der Goethit in engem Kontakt mit sulfidischen, anoxischen marinen Sedimenten auftrat. Intermediate des Schwefelkreislaufes wie Thiosulfat, Polythionate oder Sulfid wurden von ALLER & RUDE (1988) in Analogie zu anderen Sulfidoxidationen vermutet. Eine vollständige Oxidation von Sulfid an isoliertem Goethit konnte nicht beobachtet werden.

Untersuchungen von YAO & MILLERO, (1993, 1995) zur Sulfidoxidation an verschiedenen Eisen(III)oxiden im marinen Milieu zeigten, dass die Reaktionen oberflächengesteuert sind und Raten 1. Ordnung haben. Die Reaktionsraten sind abhängig vom pH und der Anordnung der vorhandenen Fe(OH)_{3(s)}-Komplexe. Das überwiegende Produkt (95-100%) der Sulfidoxidation ist elementarer Schwefel (PEIFFER et al., 1992; YAO & MILLERO, 1996), erst bei höheren Konzentrationen von Goethit und Sulfid werden auch geringe Mengen an Verbindungen höherer Oxidationsstufen wie S₂O₃²⁻ und SO₄²⁻, gebildet. Die höchsten Umsatzraten wurden an Goethit bei pH 7 gefunden, ebenso an Akaganéit (YAO & MILLERO, 1995) und Lepidokrokit (PEIFFER et al., 1992). Da in marinen Habitaten auch immer organische Liganden vorkommen, wurden Versuche in Anwesenheit von EDTA, TRIS, Oxalat, Huminsäure und Fulvinsäure unternommen, um deren potentielle Rolle bei der H₂S-Oxidation zu ermitteln. Diese Liganden zeigten im marinen Milieu gering inhibierende oder gar keine Effekte. Größere zweiwertige Ionen wie SO₄²⁻, Mg²⁺, Ca²⁺ verringern hingegen die Reaktionsrate, wobei Sulfat die stärkste Wirkung besitzt. Phosphate oder Silikate inhibieren die Reaktion signifikant durch Sorption an der Goethitoberfläche (YAO & MILLERO, 1996).

Die Oberflächen- und Kristallstruktur eines von CORNELL & SCHWERTMANN (1996) synthetisierten Goethits ist in Abb. 3-4 dargestellt:

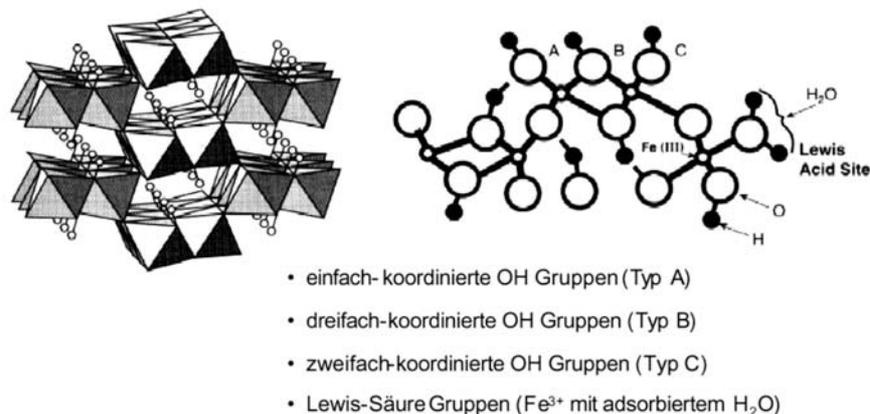


Abb. 3-4: Kristallstruktur eines synthetisierten Goethits (aus CORNELL & SCHWERTMANN, 1996).

3.4 Lepidokrokit (γ -FeOOH)

PEIFFER et al. (1992) zeigten in Untersuchungen der Oxidation von H₂S durch Lepidokrokit, dass die Rate der H₂S-Oxidation pseudo-erster Ordnung ist, und diese durch eine starke pH-Abhängigkeit mit einem Maximum bei pH = 7 gekennzeichnet ist. Dabei konnten sie die Gesetzmäßigkeit zweier Raten (siehe Abb. 3-5) für verschiedene pH-Bereiche bestimmen: $R_{(5 < \text{pH} < 6)} = k_a = 1,5 \cdot 10^{-13} \text{ M}^2 \text{ min}^{-1} \text{ m}^{-2}$, und $R_{(7 < \text{pH} < 8,6)} = k_b = 2 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1} \text{ m}^{-2}$. Sie zeigten, dass die Reaktion von H₂S mit γ -FeOOH ein schneller oberflächenkontrollierter Prozess ist, dessen Mechanismen gut mit denen der H₂S-Oxidation durch Hämatit (DOS SANTOS AFONSO & STUMM, 1992) verglichen werden können. Bei DOS SANTOS AFONSO & STUMM (1992) war die Oxidationsrate von H₂S proportional zur Konzentration der, an den oberflächenständigen neutralen $\equiv\text{FeOH}$ -, oder protonierten $\equiv\text{FeOH}_2^+$ -Gruppen, durch Sorption von HS⁻ und S²⁻ gebildeten inner-sphere Komplexe. Das Modell beschreibt die von PEIFFER et al. (1992) beobachtete pH-abhängige Reaktionsrate, wenn man als einzige, für den Prozess des Elektronentransfers, relevante Oberflächenspezies $\equiv\text{FeSH}$ annimmt. Aus der verbrauchten Menge an Protonen pro mol H₂S ging hervor, dass vorwiegend elementarer Schwefel und Polysulfide (S₄²⁻ und S₅²⁻) die gebildeten Produkte in den Versuchen gewesen sein mussten (diese wurden aber nicht gemessen) (PEIFFER, 1994), und nicht Sulfat, wie von DOS SANTOS AFONSO & STUMM (1992) postuliert wurde.

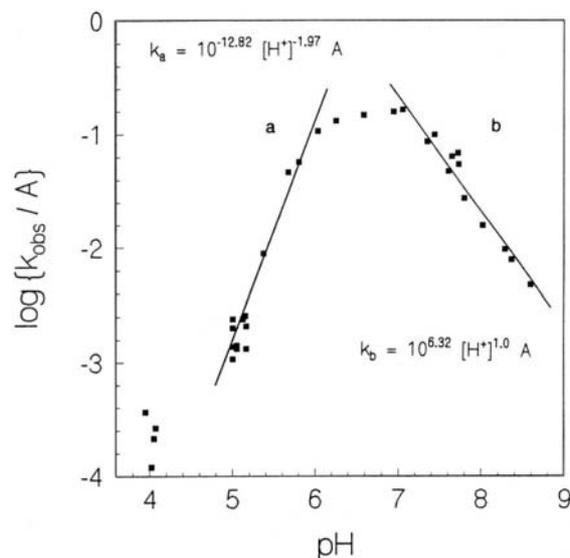


Abb. 3-5: Experimentell bestimmte Reaktionsrate pseudo-erster Ordnung (normalisiert zur Oberflächenkonzentration A) von H₂S mit Lepidokrokit (aus PEIFFER, 1994)

3.5 Ferrihydrit (Fe₅HO₈*4H₂O)

CANFIELD et al. (1992) untersuchten die Reaktivität verschiedener Eisenminerale gegenüber Sulfid, die sie zuvor aus anoxischen Wattsedimenten isoliert hatten. Sie stellten fest, dass sedimentäre Eisenminerale eine weite Spanne an Reaktivitäten gegenüber Sulfid besitzen. So konnten sie für die Reduktion von Ferrihydrit in einer 1 M-Sulfidlösung eine Halbwertszeit von 4 Stunden ausmachen, wohingegen das Eisen(III) in Schichtsilikaten Halbwertszeiten von 100.000 Jahren aufwies. Untersuchungen zur Kristallstruktur von Ferrihydrit ließen bisher nur ein Modell des 2-Line Ferrihydrits (siehe Abb. 3-6) entstehen, der 6-Line Ferrihydrit konnte bisher nicht zufriedenstellend analysiert werden (JANNEY et al., 2000, 2001).

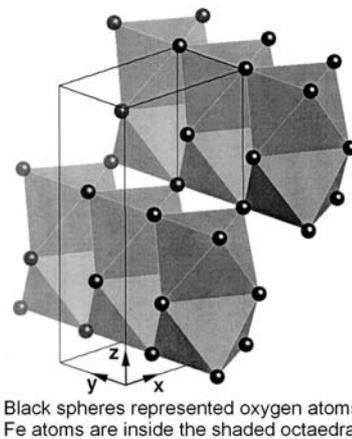


Abb. 3-6: Kristallstruktur eines synthetisierten 2-Line Ferrihydrits, (aus JANNEY et al., 2000).

3.6 Untersuchungen zur Sulfatsorption an Ferro(hydr)oxiden

Über das Sorptionsverhalten von Sulfat herrscht in der Literatur noch weitgehend Uneinigkeit. So beschrieben DAVIS & LECKIE (1979), dass die Sorption von Sulfat stark pH-abhängig und in zwei Formen, je nach pH, möglich ist. Die erste Form ist eine unspezifische Adsorption, bei der ein freies Sulfation durch elektrostatische Wechselwirkungen komplexiert wird. Die Komplexierung findet bei niedrigen pH-Werten statt und weist eine SOH₂⁺-SO₄²⁻ Struktur auf; dominierend ist sie bei pH = 4,5 (siehe Abb. 3-7). Die zweite Form ist eine spezifische Adsorption unter Protonierung des adsorbierten Sulfations. Sie bildet eine SOH₂⁺-SO₄H-Struktur aus, findet bevorzugt bei höheren pH-Werten statt und dominiert bei pH = 7,5 (siehe Abb. 3.7).

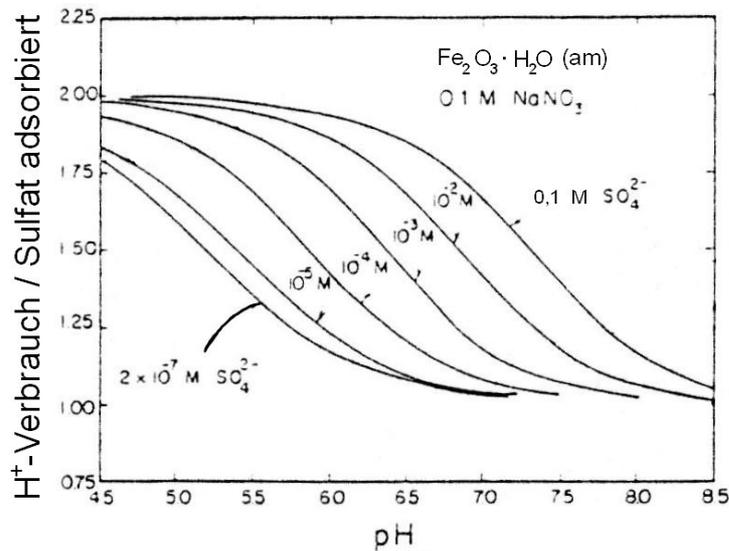
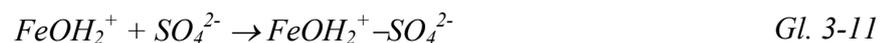


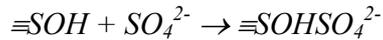
Abb. 3-7 Verhältnis verbrauchter Protonen und adsorbierter Sulfationen an amorphen Eisen(hydr)oxidoberflächen in Abhängigkeit des pH (aus DAVIS & LECKIE, 1979)

HANSMANN & ANDERSON (1985) machten allein die elektrostatischen Wechselwirkungen für die Sulfatsorption verantwortlich. Sie argumentierten mit der relativ schwachen Bindung zwischen dem Sulfation und der Oxidoberfläche. Daraus ließe sich ihrer Meinung nach kein spezifisches Sorptionsverhalten ableiten. Sie stellten zwei mögliche Reaktionsgleichungen (siehe Gl. 3-11 und Gl. 3-12) für die Sulfatsorption auf:



Gl. 3-11 beschreibt eine unspezifische Sorption, bei der ein SO_4^{2-} -Ion an einem positiv geladenen, protonierten Oberflächenplatz durch elektrostatische Wechselwirkungen adsorbiert, Gl. 3-12 eine spezifische Adsorption, bei der das SO_4^{2-} -Ion bei gleichzeitiger Protonierung komplexiert wird. ZHANG & SPARKS (1990) wiesen darauf hin, dass es aufgrund der identischen Produkte beider Reaktionen unter Gleichgewichtsbedingungen unmöglich wäre, festzustellen, welcher der beiden Prozesse dominant sei. Dennoch sahen sie die Tatsache, dass sich der pH-Wert einer Oxidsuspension erhöht, sobald Sulfat zugegeben wird, als Beweis dafür an, dass die Sulfatadsorption über einen Ligandenaustausch erfolgt, also spezifisch ist.

STOLLENWERK (1995) stellte bei Versuchen mit PO_4^{3-} und SO_4^{2-} fest, dass eine Sulfatsorption nur unterhalb von $pH = 6$ stattfand, und dass für die Modellierung eine einfache Reaktionsgleichung (siehe Gl. 3-13) ausreichte.



Gl. 3-13

GEELHOED et al. (1997) beschrieben die starke pH-Abhängigkeit der Sulfatadsorption, bei der mit Zunahme des pH-Wertes eine Abnahme der Sorption zu verzeichnen war. Oberhalb des PZC von Goethit fand keine Adsorption mehr statt (siehe Abb. 3-9). Unterhalb des PZC fand über den gesamten pH-Bereich bei größeren Ionenstärken eine geringere Sorption statt als bei niedrigeren Ionenstärken. Daraus schlossen sie, dass der dominierende Mechanismus bei der Sulfatadsorption wohl die elektrostatischen Wechselwirkungen seien.

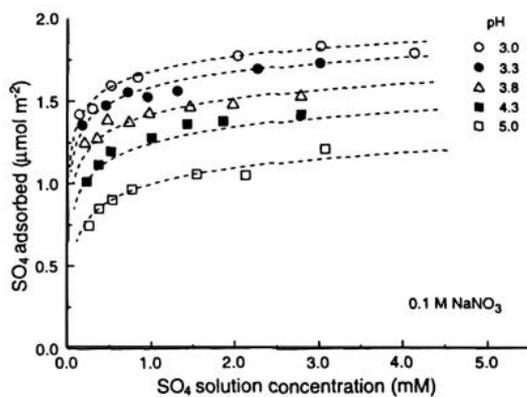


Abb. 3-8: Sulfatadsorptionsisothermen auf Goethit (aus GEELHOED et al., 1997)

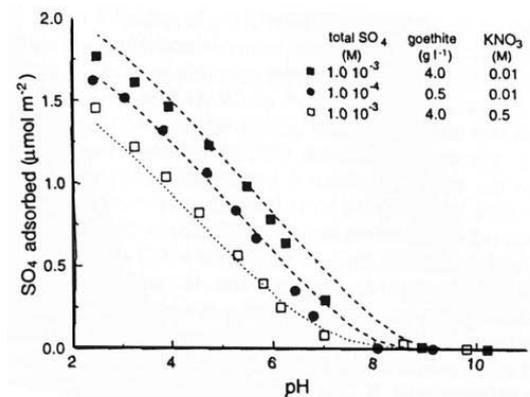
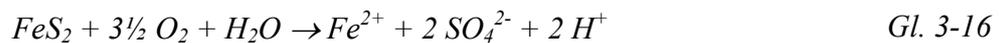
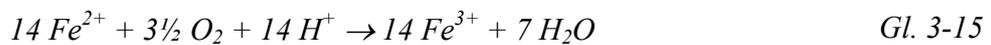
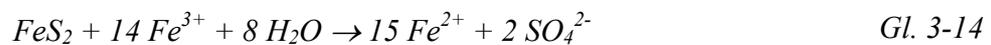


Abb. 3-9: Einfluss des pH auf die Sulfatadsorption an Goethit (aus GEELHOED et al., 1997)

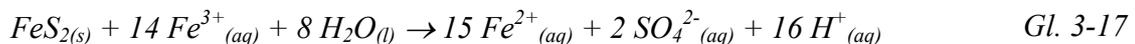
SCHEFFER et al. (1998) vermuten, dass sich schwache, innersphärische Sulfat-Komplexe an Fe-Oxiden bilden. Sie machen deutlich, dass ein sinkender pH-Wert die Sulfatadsorption fördert.

3.7 Untersuchungen zur Pyritoxidation

Die Pyritoxidation ist ein Säure-produzierender Prozess, der große Umweltprobleme verursacht, da viele toxische Metallionen bei sauren pH-Werten <2 mobilisiert werden (WISOTZKI & OBERMANN, 2001). Ursache der thermodynamischen Instabilität von Fe-Sulfiden unter aeroben Bedingungen ist ihre geochemische Bildung unter anaeroben und Sulfat-reduzierenden Bedingungen. Eine große Anzahl an Untersuchungen hat gezeigt, dass bei Kontakt mit Luftsauerstoff zunächst eine abiotische Oxidation des Schwefels (siehe Gl. 3-14-Gl. 3-16) stattfindet (OBERMANN & WISOTZKI, 1998; WISOTZKI, 1996).



Unter sauren Bedingungen (pH <4) ist Eisen(III) ein deutlich besseres Oxidationsmittel als Sauerstoff (NORDSTROM & ALPERS, 1999) und besitzt folgende Stöchiometrie (siehe Gl. 3-17):



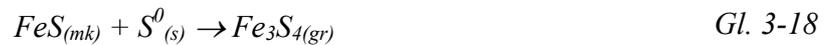
PEIFFER & STUBERT (1999) haben unter diesen sauren Bedingungen den Einfluss von Fe(III)-Chelaten auf die Pyritoxidation untersucht. Sie fanden heraus, dass die Pyritoxidation bei pH = 7 in Anwesenheit von Fe(III)-Chelaten zunimmt. In Anwesenheit von Sauerstoff führt die Komplexation von Fe(III) zu einer Abnahme des Redoxpotentials, aufgrund dessen das Ion Fe(OH)₂⁺ zur beherrschenden Spezies wird. Dies impliziert, dass unter natürlichen Bedingungen in Anwesenheit von großen Mengen nichtreduzierenden NOM's (natural organic matter) die Rate der Pyritoxidation erhöht werden kann.

Mikrobiell wird Pyrit gerne von Fe-Oxidierern wie *Thiobacillus ferrooxidans* und *Leptospirillum ferrooxidans* gelöst. EDWARDS et al. (1998) fanden in natürlichen, sehr sauren Sedimenten (pH 2-3) eine deutlich stärkere Kolonisation des Pyrits mit *Leptospirillum ferrooxidans*, als dies in Laborexperimenten erreicht werden konnte. Untersuchungen von RITCHIE (1994) zeigten jedoch auf, dass die tatsächliche Oxidationsrate von Pyrit in Abraumhalden deutlich niedriger ist als sie in chemisch oder bakteriell katalysierten Laborexperimenten bestimmt wurde.

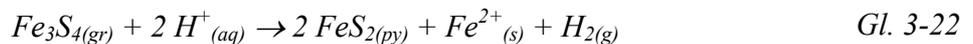
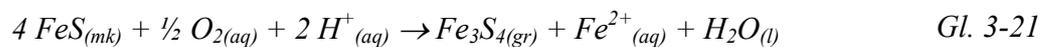
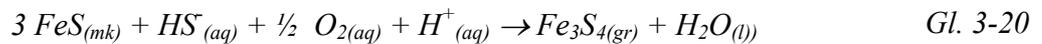
PEIFFER & STUBERT, (1999) fanden Fe(III)-Reduzierer, die den Elektronentransfer zwischen dem Pyritschwefel und Fe(III) zu unterbinden schienen, wenn sie das Fe(III) besser reduzieren konnten als das Disulfid. Die Oxidation von Disulfid und damit auch die untergeordnete Lösung von Pyrit wird somit unterdrückt.

3.8 Untersuchungen zur Pyritisierung

SWEENEY & KAPLAN (1973) schlugen vor, dass die Bildung von framboidalem Pyrit durch eine Reaktion von zwei festen Phasen, nämlich Mackinawit und elementarem Schwefel, über Greigit als Zwischenprodukt, möglich sei (siehe Gl. 3-18 und Gl. 3-19).



WILKIN & BARNES (1997a) definierten die Rolle des Greigits als eine Vorläuferphase (siehe Gl. 3-20 und Gl. 3-21), dessen framboidale Form die subsequente Aggregation von Pyrit ermöglicht. Sie empfahlen dafür folgendes Reaktionsschema (siehe Gl. 3-22):



Weiterführende Untersuchungen von BUTLER & RICKARD (2000) zeigten jedoch auf, dass der framboidale Pyrit auch direkt aus der Oxidation von FeS_(aq) durch H₂S ohne die Bildung des Intermediates Greigit gebildet werden kann.

Um Schwefelquellen und -senken besser verfolgen zu können, arbeiteten CANFIELD et al. (1998) mit Schwefelisotopen. Ihre Untersuchungen zeigten auf, dass parallel zur mikrobiologischen Disproportionierung von elementarem Schwefel fast immer auch eine Bildung von Pyrit stattfand. Dabei konnten sie eine Additionsreaktion von FeS und elementarem Schwefel (siehe Gl. 3-23) und eine Reaktion zwischen FeS und H₂S identifizieren (siehe Gl. 3-24), die zumindest im marinen Milieu existiert.



Beide Reaktionen liefen in den Experimenten 10^4 - 10^5 mal schneller ab, als dies bisher von anorganischen Pyritisierungsreaktionen bekannt war. CANFIELD et al. (1998) spekulierten, dass Bakterien einen entscheidenden Einfluss auf diese Beschleunigung der Reaktion in ihren Experimenten hatten.

3.9 Untersuchungen zu metastabilen Intermediaten der Sulfidoxidation

Der biogeochemische Schwefelkreislauf ist extrem komplex, da der Schwefel in Oxidationsstufen von -2 bis +6 existieren kann und dabei in zahlreichen inorganischen und organischen Verbindungen vorkommt. Schwefel ist ubiquitär und besitzt eine große Umweltrelevanz, daher hatte sich schon GOLDHABER (1983) mit den Intermediaten der Schwefeloxidation beschäftigt. Er untersuchte dabei die Phasenübergänge unter Sauerstoffsättigung bei pH-Werten von 6 - 9 und stellte fest, dass Tetrathionat bei pH 6 - 7 das stabilste Intermediat ist. Thiosulfat ist im sauren Milieu sehr instabil und erst im deutlich alkalischeren stabil (siehe Abb. 3-10). Diese Verbindungen sind inzwischen als Substrate für acidophile *Thiobacillii* bekannt (SCHIPPERS et al., 1996; SUZUKI et al., 1994), die diese in unterschiedlichsten Reaktionen unter Energiegewinnung metabolisieren (SUZUKI et al., 1994).

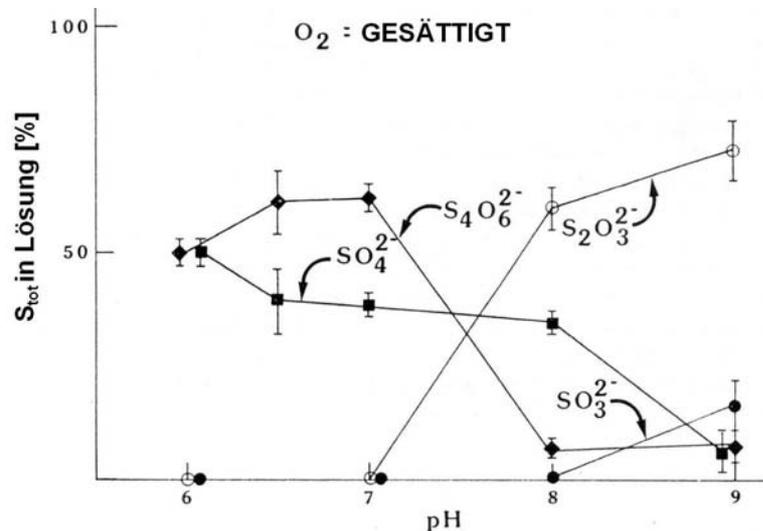
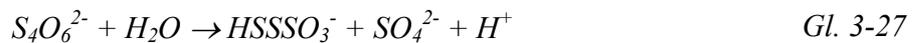
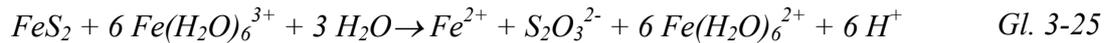


Abb. 3-10: Relative Verteilung von gelösten Schwefelspezies (als S) aus einer experimentellen Pyritoxidation, als Funktion des pH (verändert nach: GOLDHABER, 1983)

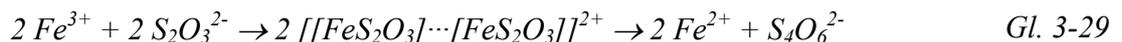
LUTHER (1987) und MOSES et al. (1987) haben sich näher mit den Mechanismen der Pyritoxidation auseinandergesetzt, und mit Hilfe der molekularen Orbital-Theorie Reaktionsgleichungen aufgestellt, die die Bildung der Intermediate durch *Leptospirillum ferrooxidans* erklären können (siehe Gl. 3-25 und Gl. 3-26). Das so gebildete Tetrathionat hydrolysiert zu Sulfat und hochreaktiver Disulfan-monosulfonsäure (siehe Gl. 3-27),



die ihrerseits eine ganze Reihe neuer Reaktionen auslöst, die unter anderem die Produkte S⁰, Thiosulfat, Tri- und Pentathionat bilden können (SCHIPPERS et al., 1996). Thiosulfat zerfällt, so MOSES et al. (1987), bei pH-Werten <5 zu elementarem Schwefel, Sulfit und schwefliger Säure (siehe Gl. 3-28).



Eisen(III) kann mit Thiosulfat in einer relativ schnellen Reaktion einen labilen und sehr farbintensiven Eisen(III)-Thiosulfatkomplex bilden (WILLIAMSON & RIMSTIDT, 1993), der zu Eisen(II) und Tetrathionat zerfällt (siehe Gl. 3-29).



Eine schematische Darstellung dieser Komplexbildung und anschließenden -auflösung zeigt Abb. 3.11:

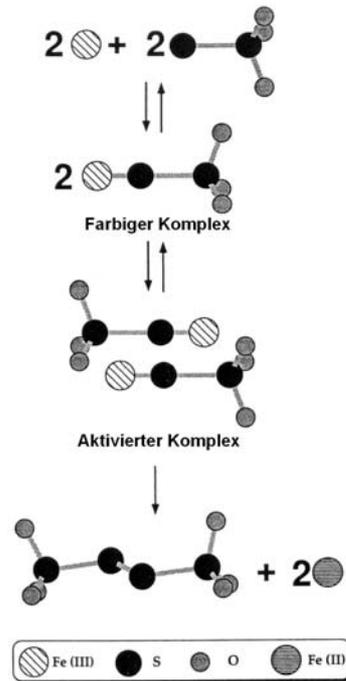


Abb. 3-11: Schematische Darstellung des Mechanismus der FeS_2O_3^+ -Komplexbildung und -auflösung (verändert nach WILLIAMSON & RIMSTIDT, 1993)

Da sowohl gelöster Sauerstoff sowie H^+ und Fe^{3+} eine Auflösung des Fe(III)-Thiosulfatkomplexes in Sedimenten bewirken können, haben WILLIAMSON & RIMSTIDT (1993) den Einfluss von H^+ und Fe^{3+} auf die Auflösungsraten verglichen. Die Auflösungsrate ist in natürlichen Systemen durch die Verfügbarkeit an Fe^{3+} limitiert, die mit steigendem pH-Wert rapide abnimmt. Dadurch gewinnt die Säure-katalysierte Komplexauflösung bei pH-Werten $>1,7$ an Bedeutung (siehe Abb. 3.12).

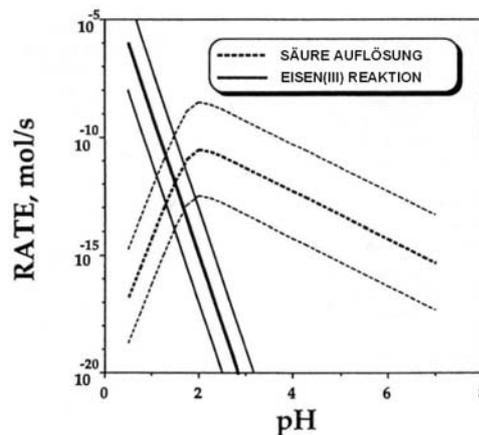


Abb. 3-12: Raten der Fe-Thiosulfatkomplex-Auflösung durch H^+ und Fe^{3+} in Abhängigkeit vom pH-Wert (verändert nach WILLIAMSON & RIMSTIDT, 1993)

VAIRAVAMURTHY & ZHOU (1995) untersuchten die Bindungsenergien und Oxidationsstufen der einzelnen Schwefelatome in den verschiedenen Verbindungen. Dabei entdeckten sie mit ihren unterschiedlichen Messmethoden, dass der Schwefel der Intermediate sowohl in den bekannten Oxidationsstufen vorliegen kann (siehe Abb. 3-13), aber in Grenzstrukturen auch in Oxidationsstufen vorliegt, die weit von den bisher bekannten entfernt liegen (siehe Abb. 3-14).

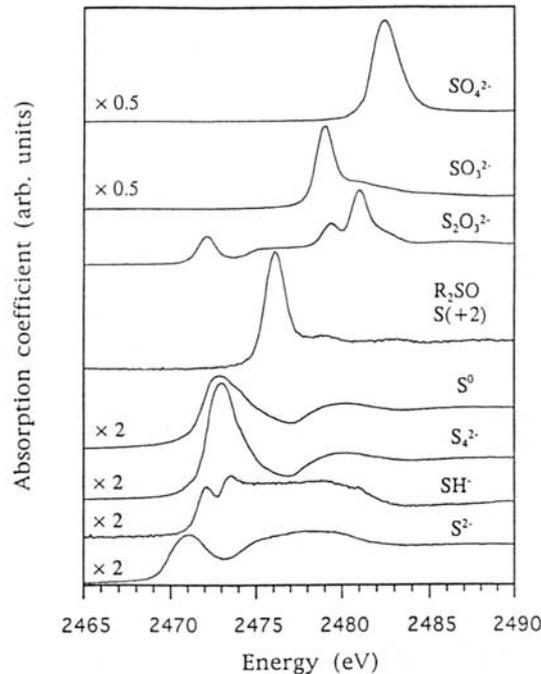


Abb. 3-13: Normalisiertes XANES-Spektrum der terminalen Oxidationsstufen verschiedener S-Species (aus VAIRAVAMURTHY & ZHOU, 1995)

In Abb. 3-14 ist ein Bereich mit der Oxidationsstufe (+2) markiert, wo VAIRAVAMURTHY & ZHOU (1995) ein weiteres unbekanntes Intermediat des Schwefelkreislaufes vermuteten. Basierend auf der kalkulierten relativen Ladungsdichte von +2, die sie anhand ihrer XANES-Ergebnisse vermuten, schlagen sie drei Strukturen für das intermediate Oxoanion vor (siehe Abb. 3-15):

(1) Sulfoxylat-Ion SO_2^{2-} , (2) Bisulfoxylat-Ion HOSO^- , und (3) Sulfinat-Ion HS(O)O^- .

In Oxidationsversuchen von Sulfid (0,1 M NaHS) in wässriger Lösung mit 100 μM NiCl_2 zeichneten sie die Schwefel-Speziesverteilung über der Zeit auf, und fanden nur einen Ausschnitt der zuvor bestimmten grenzwertigen Schwefelspezies wieder (siehe Abb. 3-16).

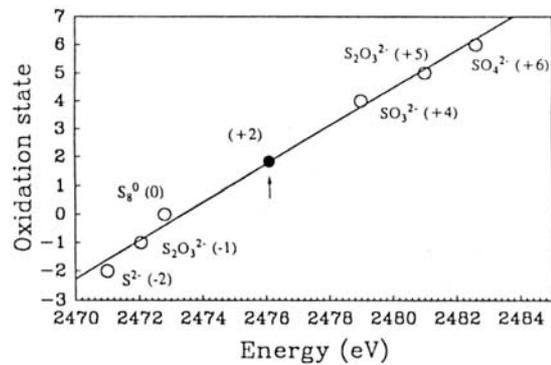


Abb. 3-14: Plot der XANES-Peak Energie gegen die S-Oxidations-Stufe (aus VAIRAVAMURTHY & ZHOU, 1995)

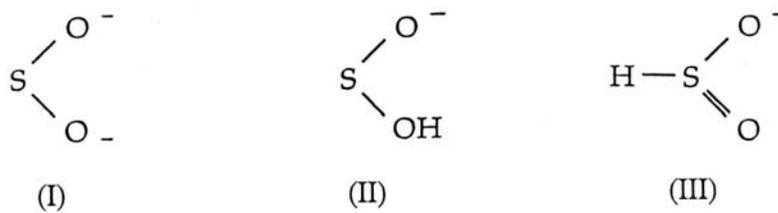


Abb. 3-15: Vorschlag von drei möglichen Strukturen des postulierten Intermediates des Schwefelkreislaufes mit der Oxidationsstufe +2 (aus VAIRAVAMURTHY & ZHOU, 1995)

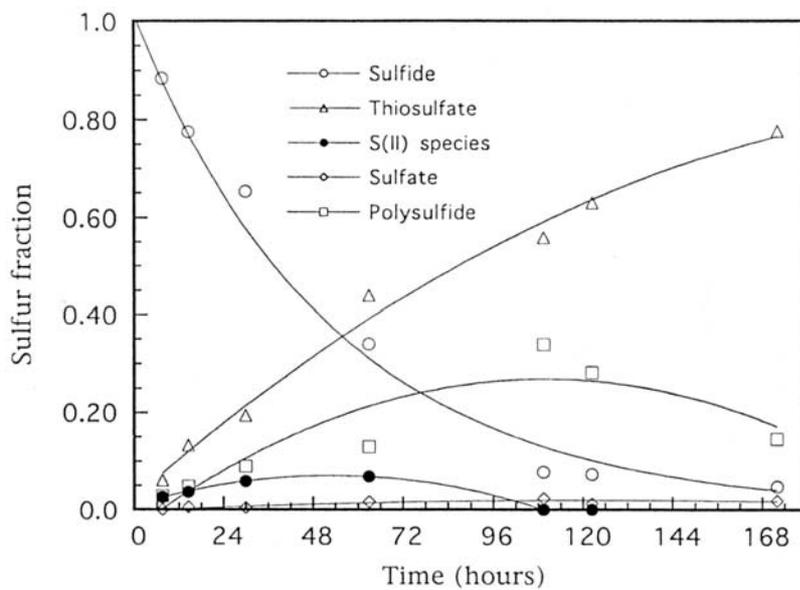


Abb. 3-16: Verteilung der Schwefel-Spezies nach der Oxidation von 0,1 M NaHS in wässriger 100 μM NiCl₂-Lösung (aus VAIRAVAMURTHY & ZHOU, 1995)

3.10 Oberflächenstrukturen und -reaktionen

Untersuchungen von YAO & MILLERO (1993, 1995) zur Sulfidoxidation an verschiedenen Eisen(III)oxiden im marinen Milieu zeigten, dass die Reaktionen oberflächengesteuert sind und Raten 1. Ordnung haben. Die Reaktionsraten sind abhängig vom pH und der Anordnung der vorhandenen Fe(OH)_{3(s)}-Komplexe.

An der Festphasen-/Lösungs- Grenzschicht von Metall(hydr)oxiden sind verschiedene Typen von OH- und OH₂- Gruppen vorhanden, die sich in der Zahl der koordinierten Metallionen unterscheiden (HIEMSTRA et al., 1989a). Dadurch besitzen diese OH-Gruppen, die die reaktiven Plätze der Hydroxide bilden, keinen einheitlichen Ladungszustand (DAVIS & KENT, 1990). Einige bedeutende Metall(hydr)oxide besitzen exponierte Kristallflächen, die über einen großen pH-Bereich keine Oberflächenladung ausbilden. Eine ungeladene Kristalloberfläche kann durch inerte Oberflächengruppen (wie die 0001-Fläche des Hämatit) entstehen, oder durch Interaktion zweier verschiedener geladener Oberflächengruppen, wodurch die Ladung einer Gruppe vollständig kompensiert wird (wie bei der 100-Fläche des Goethit) (HIEMSTRA et al., 1989a). Nach SMITH & JENNE (1991) ist es unbedingt notwendig die genaue Anzahl der geladenen OH-Ionen, also reaktiven Oberflächengruppen zu kennen, um eine sorgfältige Berechnungen von Reaktionskonstanten durchführen zu können. Verschiedene Oberflächengruppen verfügen jedoch über unterschiedliche Reaktionskonstanten (DAVIS & KENT, 1990).

Beim Ferrihydrit, einem sehr schwach kristallinen Ferro(hydr)oxid, kann die Mikroporosität ebenfalls von Bedeutung bei der Varianz der Anzahl der reaktiven Oberflächenplätze sein. Daher wird die Konzentration der reaktiven Plätze des Ferrihydrit auf den Eisengehalt bezogen, und nicht auf die Oberfläche, wie bei den übrigen Ferro(hydr)oxiden (DAVIS & LECKIE, 1979; DZOMBAK & MOREL, 1990).

Die Kristallstruktur des Goethits ist durch Fe³⁺-ionen charakterisiert, die hexagonal von OH-Gruppen koordiniert sind, welche eine Bindungswalenz von ½ besitzen. Nach DAVIS & KENT (1990) besitzt der Goethit vier verschiedene Typen von Oberflächengruppen, deren Reaktivität von der Koordination der umgebenden O- und FeOH-Gruppen abhängt. Zwei Kationen werden benötigt, um ein OH⁻-Ion in einer Hydroxid-Struktur zu neutralisieren, und vier Kationen zur Neutralisierung eines O²⁻ in Eisenoxiden. Dies scheint zu zeigen, dass nur zwei Koordinationszahlen (n) von Anionen, nämlich 2 oder 4, in Hydroxid-Strukturen möglich sind (SCHINDLER & STUMM, 1987). Bei einer Ferro(hydr)oxid-Struktur wie der des Goethits besitzen

die Anionen jedoch eine Koordinationszahl von $n=3$. Der Sauerstoff dieser Struktur wird durch die trigonale Anordnung der umgebenden Kationen nicht vollständig neutralisiert, da die gegenüberliegenden OH-Ionen ebenfalls von diesen koordiniert werden. Dies führt zu Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Gruppen innerhalb der Struktur. Nach RUSTAD et al. (1996) sind diese Wasserstoffbrückenbindungen zu weich. Die Länge der Bindungen würde überschätzt und die geringe Bindungsenergie sei für eine Stabilisierung des Goethits nicht ausreichend.

Die nadelförmigen Goethit-Kristalle bilden drei wichtige Kristallflächen aus, die 100-, 010- und die 001-Fläche. Dadurch entstehen drei verschiedene Typen von Oberflächengruppen, die einfach koordinierten, die zweifach koordinierten, und die dreifach koordinierten (siehe Abb. 3.18).

Die Dichte der oberflächenständigen OH-Gruppen der 100-Fläche kann über die Dimension der Elementarzelle mit $3,3 \text{ nm}^{-2}$ berechnet werden. Die 010- und 001-Flächen unterscheiden sich deutlich, da sie nur einfach und zweifach koordinierte Oberflächengruppen besitzen. Die berechnete Dichte der oberflächenständigen OH-Gruppen beträgt für einfach und zweifach koordinierte Gruppen $7,1 \text{ nm}^{-2}$. Für die 001-Fläche wurde eine OH-Gruppen Dichte von $8,6 \text{ nm}^{-2}$ berechnet.

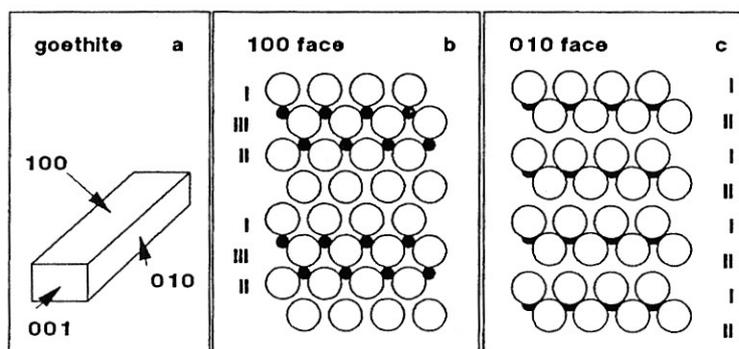
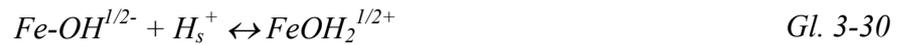


Abb. 3-17: Schematische Darstellung der Kristallmorphologie nadelförmigen Goethits (a) und der Oberflächenstruktur der Flächen 100 (b) und 010 (c). Die schwarzen Punkte stellen die Eisen-Ionen dar, die unterhalb der Oberflächenspezies (O, OH, OH₂) eingelagert sind. Reihen von einfach, zweifach und dreifach koordinierten Oberflächengruppen sind mit I, II und III gekennzeichnet (ausHIEMSTRA et al., 1989a).

Jede dieser OH-Gruppen protoniert gemäß ihrer eigenen Reaktionskonstante *k*. Grundsätzlich kann die Protonierung der verschiedenen Oberflächengruppen anhand von zwei Reaktionsschritten mit jeweiligem *k* beschrieben werden (HIEMSTRA et al., 1989). Die relevanten Protonierungs-Reaktionen für einfach- zweifach- und dreifach- Fe-koordinierte Gruppen können wie folgt beschrieben werden (siehe *Gl. 3-30* bis *Gl. 3-33*):



$$\log K_{1,2} = 10,7$$



$$\log K_{2,1} = 13,7$$



$$\log K_{2,2} = -0,1$$



$$\log K_{3,1} = 10,7$$

Die Kristallstruktur von Hämatit ist durch Fe³⁺-ionen charakterisiert, die hexagonal von OH-Gruppen koordiniert sind, welche wiederum tetragonal durch die Fe³⁺-ionen umgeben werden. Bildet der Hämatit vorwiegend 0001- und 10 $\bar{1}$ 1-Flächen aus, so sollte man keinerlei Oberflächenreaktionen beobachten können. Dies liegt daran, dass nur zweifach koordinierte OH-Gruppen an der 0001-Fläche gebildet wurden. In gleichem Maße wurden einfach-, zweifach- und dreifach koordinierte OH-Gruppen an der 10 $\bar{1}$ 1-Fläche ausgebildet. Dennoch kann Hämatit gut titriert werden. Dies impliziert, dass nicht alle Flächen gut ausgebildet, oder teilweise sogar gar nicht ausgebildet wurden. Die genaue Oberflächenanordnung kann somit nicht erfasst werden, und das elektrostatische Potential der Oberflächen kann verschmiert werden (HIEMSTRA et al., 1989). Wahrscheinlich nimmt die Anzahl niedrig koordinierter OH-Gruppen (einfach-, zweifach-) an der Oberfläche zu, da eine höhere Koordination durch Fe³⁺-Ionen nur in besser strukturierten Oxiden und Oxid-Oberflächen möglich sind. Die Ladungsbildung muss von einfach koordinierten OH-Gruppen dominiert sein, da die zweifach koordinierten Oberflächengruppen als inert angesehen werden müssen (HIEMSTRA et al., 1989). Für die einfach koordinierten OH-Gruppen konnte eine Dichte von 8,0*nm⁻² berechnet werden.

Eine Zusammenstellung der Dichte der reaktiven Oberflächengruppen für Ferrihydrit, Goethit und Hämatit wurde aus DAVIS & KENT (1990) entnommen (siehe Tab. 3-1):

Tab. 3-1: Dichte der reaktiven Gruppen an der Oberfläche von Ferro(hydr)oxiden (aus DAVIS & KENT, 1990)

Mineralphase	Reaktionsplätze*nm ⁻²	Referenz
Ferrihydrit	0,1 - 0,9 mol/mol Fe	(DZOMBAK & MOREL, 1990)
Goethit	2,6 - 16,8	(JAMES & PARKS, 1982)
Hämatit	5 - 22	(JAMES & PARKS, 1982)

SCHINDLER & STUMM (1987) wiesen in mehreren Systemen einen unmittelbaren Zusammenhang zwischen der Oberflächenazidität ($\log K_a^s(X)$) und der Dichte der reaktiven Oberflächengruppen {X} nach.

4 Material und Methoden

4.1 Versuchsaufbau

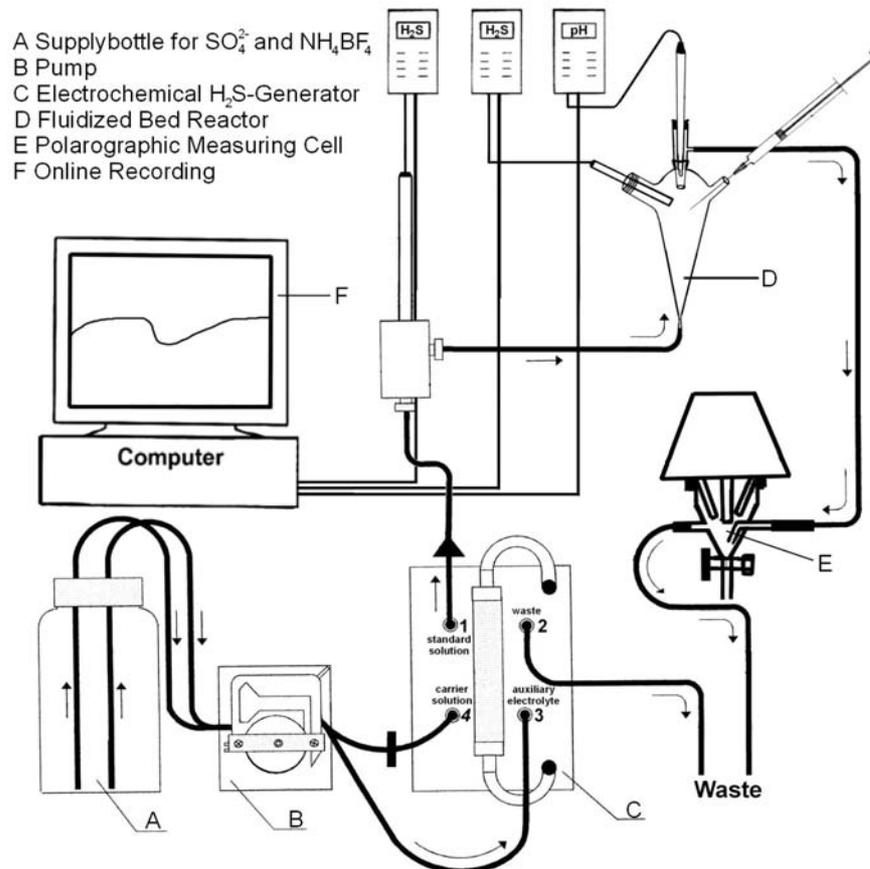


Abb. 4-1: Aufbau der Versuchsapparatur bzw. des Reaktorsystems

Der Versuchsaufbau (siehe Abb. 4-1) bestand aus vier verschiedenen Komponenten (pH-kontrollierte Trägerlösung (A), Sulfidquelle (C), Reaktor (D), Messapparatur (E-F)), die zusammen das Reaktorsystem bilden.

Als Sulfidquelle diente ein handelsüblicher coulometrischer Generator G 200 zur Herstellung von H_2S -/Sulfid-Standardlösungen der FA AMT Analysenmesstechnik GmbH in Rostock. Über eine peristaltische Schlauchpumpe der FA Istratec[®] wurde eine schwefelsaure Trägerlösung ($\text{pH} \leq 5$), die möglichst frei von Metallionen sein musste, in den Generator gepumpt und dort in einem Entgasungsmodul vom Gelöstsauerstoff ($<35 \mu\text{g/l}$) befreit. In einer Durchflusszelle mit einer Nafion[®]-Membrane erfolgte die Erzeugung der H_2S -Standardlösung durch kathodische Polarisierung der Generatorelektrode. Die Konzentration der Standardlösung ergab sich aus der

vorgewählten Generatorstromstärke und der Strömungsgeschwindigkeit entsprechend dem Faradayschen Gesetz. Vom Hersteller wird die Verwendung einer 0,01 N H_2SO_4 -Lösung als Trägerlösung empfohlen, die Sulfat im Überschuss liefert und für die nötige Leitfähigkeit zur elektrolytischen H_2S -Bildung sorgt. Während unserer Versuche wurden jedoch Trägerlösungen aus 25 mM Phthalsäure ($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$) und 125 μM Schwefelsäure (H_2SO_4) sowie aus 20 mM Ammoniumtetrafluoroborat (NH_4BF_4) und 100 μM (H_2SO_4) verwendet. Dies war nötig, da bei der Generierung eines Sulfidstandards im Bereich von ca. 100-300 μM erhebliche Mengen an Sulfat (~5 mM) aus der Schwefelsäure als Hintergrundkonzentration auftraten. Sulfat war jedoch als Endprodukt der Oxidation ein wichtiger Analyt unserer Studie. Daher war es nötig, einen sauren Elektrolyten zu finden, der gegen große Teile der Schwefelsäure ausgetauscht werden konnte. Dieser musste einerseits in der Lage sein für die nötige Leitfähigkeit in der Elektrolysekammer zu sorgen, damit Elektrolyse überhaupt stattfinden konnte, und andererseits inert gegenüber den Produkten des Schwefelkreislaufes sowie den Ferro(hydr)oxiden sein. Weiterhin durfte er keine Metallionen enthalten, da diese die Nafion®-Membrane durch Sorption undurchlässig werden lassen und dadurch zerstören. Zusätzlich musste aber die Sulfidausbeute aus dem Sulfat der Schwefelsäure bei der Generierung optimiert werden, damit die Hintergrundkonzentration des Sulfates möglichst niedrig gehalten werden konnte.

Dies ist mit den oben beschriebenen Trägerlösungen im unterschiedlichen Maße gelungen:

Um mit der Phthalsäurelösung Experimente bei verschiedenen pH-Werten durchzuführen, wurden NaOH-Lösungen unterschiedlicher Konzentration ebenfalls über die peristaltische Schlauchpumpe (dies ermöglichte den annähernd identischen Fluss des H_2S -Standards) und eine Mischwendel mit der Standardlösung optimal durchmischt.

Der pH-Wert der NH_4BF_4 -Lösung wurde durch Titration mit Ammoniak (NH_3) eingestellt, so dass auf die aufwendigere Zumischung von Lauge verzichtet werden konnte.

Die erzeugten H_2S -Standardlösungen wurden mit einem Fluss 3 ml/min von unten in einen Durchmischungsreaktor ($V = 125$ ml) gefördert. Nach vollständiger Flutung des Reaktors mit Sulfidlösung wurde dieser mit konstanter Rate von ihr durchströmt (wurden also stationäre Bedingungen erreicht). Anschließend wurden 50-100 mg eines pulverförmigen Ferro(hydr)oxids in den Reaktor mittels einer Spritze injiziert, so dass das Sulfid am Eisen(III) oxidiert werden konnte. Die Menge des injizierten Ferro(hydr)oxids wurde so bemessen, dass die geringe Fließrate von 3 ml/min es dennoch ermöglichte, die Masse im Konvektionsstrom zu halten. Eine

Injektion des Materials wurde bevorzugt, da so der Eintrag von Luftsauerstoff in das System minimiert werden konnte.

Die H₂S-Konzentration wurde online sowohl unmittelbar vor dem Reaktor, als auch innerhalb des Reaktors mit einer pH₂S-Elektrode gemessen, deren Signal über einen A/D-Wandler an ein Datenerfassungssystem weitergegeben wurde, mit dessen Hilfe die Daten kontinuierlich aufgezeichnet werden konnten. Zusätzlich wurde der pH-Wert innerhalb des Reaktors auf die gleiche Weise registriert.

Die Vorteile des Durchmischungsreaktorsystems lagen, gegenüber herkömmlichen Batch-Experimenten, vor allem in der Möglichkeit, stationäre Bedingungen zu erzeugen. Diese erlaubten es, aus der Differenz des zufließenden Sulfids und dem im Reaktorsystem gemessenen über der Zeit, die Rate unmittelbar aus der Kurve des Reaktionsverlaufes abzulesen.

4.2 pH-Messungen

Der pH wurde mit einer Einstabmesskette der FA Mettler Toledo vom Typ InLab[®] 412 pH Argental mit Silberionensperre in Verbindung mit einem Messgerät der FA WTW vom Typ pH 91 gemessen.

4.3 H₂S-Messung

Die H₂S-Konzentrationen wurden mit Einstabmessketten (H₂S-Elektrode I) der FA Water Test CO., LTD in Bangkok/Thailand vom Typ WT-573-H₂S in Verbindung mit einem Messgerät der FA WTW vom Typ pH 91 gemessen. In späteren Versuchen auch mit einem amperometrischen H₂S-Mikrosensor der FA AMT-Analysenmesstechnik GmbH in Verbindung mit einem Multisensormeßgerät PC Workabout von Psion.

4.4 S⁰-Messung

Elementarer Schwefel (S⁰) wurde an einer HPLC-Anlage (Firma Beckman) gemessen. Das System besteht aus einem Autosampler 507, einem Analog Interface 406, einem Programmable Solvent Module 126 und einem Diode Array Detector 168. Als Säule wurde eine C18-Säule der Firma Phenomenex (Luna 5u C18(2)) der Größe 150 x 3.0 mm (Seriennummer 58436-3) verwendet. Es wurde bei einem Fluss von 0,4 ml/min und einem Druck von 7-8 MPa mit Methanol (LiChrosolv von Merck) als Eluent gemessen. Die Auswertung erfolgte mit der Software System Gold der Firma Beckman.

4.5 Sulfat, Thiosulfat

Die Sulfat- (SO_4^{2-}) und Thiosulfationen ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) wurden mit einem Ionenchromatographen der FA Methrom (Metrosep Anion Precolumn cartridge 6.1006.030 und Metrosep Anion Dual 1 6.1006.020) bei einem Fluss von 0,5 ml/min mit chemischer Suppression analysiert. Die Proben aus den Restseen wurden vor der Messung 1:50 mit Aqua-Millipore verdünnt, die Proben aus dem Reaktor blieben unverdünnt. Anschließend wurden 0,8 ml der Probe direkt in die Messgefäße (glas vials N° 728/61601/00, Bischoff) filtriert (0,2 μm Nylon, Alltech 2166). Als Eluent wurde ein Carbonatpuffer (2,3 mM NaCO_3 + 2,4 mM NaHCO_3) verwendet, der über einen 0,2 μm Cellulose-Acetat-Membranfilter in eine Saugflasche filtriert und anschließend mind. eine halbe Stunde im Ultraschallbad entgast wurde. Die Aufbewahrung des Eluenten erfolgte in einer braunen Steilbrustflasche, deren Deckel eine Kartusche mit Natronkalk (Riedel-de Haen, 31474) zum Schutze des Eluenten vor Luft- CO_2 besitzt. Die Retentionszeit beträgt bei diesen Geräteeinstellungen für Sulfat 12 Minuten, für Thiosulfat 20 Minuten. Die Bestimmungsgrenzen liegen für Sulfat und Thiosulfat bei jeweils 5 μM .

4.6 Thiosulfat (in situ)

Im Auslauf des Reaktors wurde die Konzentration von Thiosulfat in situ mittels Puls polarographie gemessen. Es wurde ein 647 VA-Stand der Firma Metrohm mit einem dazugehörigen 646 VA-Prozessor verwendet. Als Messzelle diente eine selbstgebaute Durchflusszelle. Das Messintervall wurde von 140 mV bis -550 mV in Zeitschritten von 500 mS und Spannungstufen von 6 mV durchlaufen. Thiosulfat wurde bei $-120 \text{ mV} \pm 15 \text{ mV}$ detektiert, und Sulfid (als Gegenprobe) im selben Durchlauf bei $-400 \text{ mV} \pm 15 \text{ mV}$. Die Bestimmungsgrenze für Thiosulfat liegt bei 262 nA, das entspricht ebenfalls 5 μM .

4.7 Tetrathionat

Die Konzentration der Tetrathionationen ($\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$) wurde mit einem Ionenchromatographen der FA Methrom (Metrosep Anion Precolumn cartridge 6.1006.030 und Metrosep Anion Dual 2 6.1006.100) analysiert. Da bisher keine ionenchromatographische Methode etabliert war, um Tetrathionat quantitativ zu bestimmen, musste diese erst entwickelt werden. Die üblichen Methoden zur Analyse von Anionen erwiesen sich als nicht durchführbar, nachdem die Retentionszeit von Tetrathionat bei 135 Minuten ermittelt wurde, und der Peak nicht mehr integrierbar war. Zusätzlich wurde mehrmals ein früherer Durchbruch des Eluenten beobachtet,

so dass starke Überlagerungen der Peaks auftraten, die eine Auswertung unmöglich machten. Deshalb wurde nach einem Verfahren gesucht, das die Retentionszeiten stark verkürzen sollte. Ein Kurzschluss des Suppressors brachte einen kleinen Teilerfolg, die Verwendung einer anderen Säule (s.o.) und eine Erhöhung der Fließrate von 0,5 auf 0,8 ml einen weiteren. Jedoch erst nach der Verwendung eines neu entwickelten Eluenten wurden die Retentionszeiten zufriedenstellend reduziert. Die Proben aus den Restseen wurden vor der Messung 1:50 mit Aqua-Millipore verdünnt, die Proben aus dem Reaktor blieben unverdünnt. Anschließend wurden 0,8 ml der Probe direkt in die Messgefäße (glas vials N° 728/61601/00, Bischoff) filtriert (0,2 µm Nylon, Alltech 2166). Als Eluent wurde ein Gemisch aus 10 mM Phthalsäure (C₈H₆O₄) und 4% Acetonitril verwendet, dessen pH mit NaOH auf 4,5 eingestellt wurde. Auch dieser Eluent wurde über einen 0,2 µm Cellulose-Acetat-Membranfilter in eine Saugflasche filtriert und anschließend mind. eine halbe Stunde im Ultraschallbad entgast. Die Aufbewahrung des Eluenten erfolgte in einer braunen Steilbrustflasche. Die Retentionszeit von Tetrathionat beträgt bei einem Fluss von 0,8 ml/min ohne chemische Suppression mit diesen Geräteeinstellungen 41 Minuten, die Bestimmungsgrenze lag bei 472 µM.

4.8 Eisenspezies

Bei allen Proben wurde nach der Probennahme eine Filtration mit 0,2µm durchgeführt. Gelöstes reduziertes Eisen (Fe²⁺) und Gesamteisen (Fe_{tot}) wurde photometrisch mit der Phenanthrolin-Methode als gelöstes Eisen (Fe²⁺) bestimmt (TAMURA et al., 1974). Fe³⁺ wurde als Differenz von Fe_{tot} und Fe²⁺ berechnet. Auf eine Ansäuerung der natürlichen Proben konnte verzichtet werden, da bei den natürlich niedrigen pH-Werten (~3) eine Oxidation nur sehr langsam vonstatten geht.

4.9 Goethitsynthese (α-FeOOH)

Die Goethitsynthese erfolgte nach dem bei SCHWERTMANN & CORNELL (2000) beschriebenen Verfahren. Dabei werden 180 ml 5 M KOH und 100 ml 1 M Fe(NO₃)₃ mit Aqua Millipore auf zwei Liter aufgefüllt und 60 h bei einer Temperatur von 70 °C gehalten. Der so gebildete ockerfarbene Niederschlag wird drei mal mit Aqua Millipore gewaschen, anschließend gefriergetrocknet und gemörsert. Durch dieses Verfahren werden ca. 8,45 g Goethit gebildet.

4.10 Hämatitsynthese (α -Fe₂O₃)

Die Hämatitsynthese erfolgte nach dem bei SCHWERTMANN & CORNELL (2000) beschriebenen Verfahren. Zuerst werden 2 l einer 2 mM HNO₃ in einem Erlenmeyer-Kolben im Ofen auf 98 °C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur werden 16,16 g Fe(NO₃)₃*9 H₂O unter starkem Rühren hinzugegeben. Dann wird der Kolben verschlossen und weitere 7 Tage bei 98 °C gehalten. Der so gebildete kaminrote Niederschlag wird drei mal mit Aqua Millipore gewaschen, anschließend gefriergetrocknet und gemörsert. Durch dieses Verfahren werden ca. 3 g Hämatit gebildet.

4.11 Schwertmannitsynthese (Fe₈O₈(OH)₆(SO₄))

Die Schwertmannitsynthese erfolgte nach dem bei SCHWERTMANN & CORNELL (2000) beschriebenen Verfahren. Zuerst werden 2 l Aqua Millipore in einem Erlenmeyer-Kolben im Ofen auf 60 °C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur werden 10,8 g FeCl₃*6 H₂O und 3 g Na₂SO₄ unter starkem Rühren hinzugegeben und weitere 12 Minuten bei 60 °C gehalten. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird die Suspension für mindestens 30 Tage dialysiert. Der so gebildete hell ockerfarbene Niederschlag wird anschließend gefriergetrocknet und gemörsert. Durch dieses Verfahren werden ca. 2 g Schwertmannit gebildet.

4.12 Synthese von 2-Line Ferrihydrit (Fe(O,OH)₆)

Die Synthese von 2-Line Ferrihydrit erfolgte nach dem von SCHWERTMANN & CORNELL (2000) beschriebenen Verfahren. Zuerst werden 40 g Fe(NO₃)₃*9 H₂O in 500 ml Aqua Millipore gelöst und unter starkem Rühren durch Zugabe von 330 ml KOH auf einen pH von 7 - 8 eingestellt. Der so gebildete schwarzbraune Niederschlag wird zentrifugiert, drei mal mit Aqua Millipore gewaschen, anschließend gefriergetrocknet und gemörsert. Durch dieses Verfahren werden ca. 10 g 2-Line Ferrihydrit gebildet.

4.13 Synthese von 6-Line-Ferrihydrit ($\text{Fe}_{1,55}\text{O}_{1,66}(\text{OH})_{1,33}$)

Die Synthese von 6-Line-Ferrihydrit erfolgte nach dem von+ SCHWERTMANN & CORNELL (2000) beschriebenen Verfahren. Zuerst werden 2 l Aqua Millipore in einem Erlenmeyer-Kolben im Ofen auf 75 °C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur werden 20 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ unter starkem Rühren hinzugegeben und weitere 10-12 Minuten bei 75 °C gehalten. In dieser Zeit verändert sich die Farbe von golden nach rötlichbraun. Anschließend wird die Suspension in Eiswasser schnell abgekühlt und für mindestens 3 Tage dialysiert. Der so gebildete rotbraune Niederschlag wird anschließend gefriergetrocknet und gemörsert. Durch dieses Verfahren werden ca. 5 g 6-Line-Ferrihydrit gebildet, dessen genaue Kristallstruktur noch umstritten ist.

4.14 Oberflächenbestimmungen (BET)

Zur genauen Bestimmung der reaktiven Oberfläche wurden die Oberflächen der synthetisierten Eisen(hydr)oxide am Institut für Materialwissenschaften (IMA) mit Hilfe eines N_2 -BET-Messgerätes (Gemini 2370 V1.02) nach BRUNAUER et al. (1938) bestimmt. Zur kompletten Entfernung der Feuchte wurden die gefriergetrockneten und gemörserten Proben vor der Messung in Glasröhrchen 30 Minuten lang auf 110 °C erhitzt. Nach Bestimmung des Trockengewichtes erfolgte unter zunehmendem Druck die N_2 -Begasung bei einer Evakuierungsgeschwindigkeit von 300 mm Hg/min.

4.15 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die hier durchgeführten elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden von Clarissa Drummer am Lehrstuhl für Experimentalphysik II der Universität Bayreuth durchgeführt. Sie erfolgten an einem Leo 1530 Feldemissions- und Rasterelektronenmikroskop. Als Strahlungsquelle diente eine Zirkonoxid-Kathode auf Wolfram-Draht. Vor den Messungen wurden die gefriergetrockneten Proben zur Ableitung der Elektronenstrahlung von der Oberfläche im Vakuum mit einer dünnen Schicht Kohlenstoff überzogen. Mit dem Leo 1530 können Strukturen bis auf wenige nm optisch aufgelöst werden.

4.16 Röntgen-Pulver-Diffraktometrie (XRD)

Zur Identifizierung unbekannter Substanzen und zur Beschreibung der Kristallinität von Mineralien dient die Röntgenbeugungsanalyse (XRD). Das hier verwendete Messgerät steht am Lehrstuhl für Bodenkunde der Universität Bayreuth, und ist ein Siemens D 5000 X-Ray Diffractometer mit Co-K $\alpha_{1,2}$ -Anode. Die Messungen wurden von Simona Regensburg durchgeführt. Sie erfolgten bei einer Spannung von 40 kV und 40 mA. Die Zählrate betrug meist 2 Sek. Pro 0,02 θ . Die zu messenden, getrockneten Proben wurden im Achatmörser zu Pulver vermahlen und mit einem Spatel in die Probenhalterungen angepresst. Die Bestimmung der mineralischen Komponenten erfolgte mit dem Programm Diffrac AT Vers. 3.3. Das Programm vergleicht die Peaks der gemessenen Diffraktogramme mit denen einer Spektrenbibliothek und zeigt einem die Übereinstimmung der Reflektionen am Kristallgitter (D-Werte) mit verschiedenen anderen in ihr enthaltenen Komponenten.

4.17 Infrarotspektroskopie (FTIR)

Zur Identifizierung schwachkristalliner Ferro(hydr)oxide wie Schwertmannit oder in Sedimenten frisch gebildeten Goethits wurde an einem Bruker Vektor 22 FTIR-Spektrometer im Wellenzahlbereich von 3600 cm^{-1} bis 370 cm^{-1} Absorptionsspektren erstellt. Dazu wurden 3 mg Probe mit 300 mg KBr im Mörser zermahlen und bei einem Druck von 440 Mpa zu Pellets gepresst. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit Hilfe der Software OPUS 2.2. Zur Identifizierung der Minerale wurden die Vergleichs-Spektren synthetisch hergestellter Minerale herangezogen (REGENSPURG, 2002).

4.18 Beprobung und Aufarbeitung der Fe(II)-Festphase aus dem Reaktorsystem

Die Festphase des Reaktors wurde nach den Versuchen als Suspension mit der H₂S-Lösung in Rundkolben für die Gefriertrocknung umgefüllt. Die reduzierte Festphase wurde noch als H₂S-Suspension eingefroren und gefriergetrocknet. Anschließend wurde das Pulver in einer Schale, die in einem tieferen Gefäß stand, unter Argonabdeckung gemörsert. Die Proben wurden bis zur Messung unter Argon aufbewahrt.

4.19 Sedimentkerne

Die Sedimentkerne wurden am 02.08., 04.09., 11.10. und 27.11.2001 in den Restlochseen 77 und 116 genommen. Die Positionen der Probennahmeorte wurden anhand bathymetrischer Karten ausgewählt und auf den Seen mittels Kreuzpeilung bestimmt. Bevorzugt wurden die tiefsten Stellen der Seen beprobt. Die Kerne wurden von einem Schlauchboot aus mit Hilfe eines Sedimentstechers der FA-Uwitech genommen. Dabei wurde mittels eines Fallgewichtes ein Plexiglasrohr (\varnothing ID 600 mm, Länge: 1 m) so tief wie möglich in das Sediment gestochen. Beim Hochziehen des Kernrohres wurde die obere Öffnung durch ein Rückschlagventil und die untere Öffnung durch einen mit Gummi gespannten Tennisball verschlossen. Zur Analyse wurden annähernd ungestörte Kerne verwendet. Die Kerne wurden verschlossen, gekühlt und dunkel gelagert ins Labor transportiert und über Nacht bei einer Temperatur von 4°C gelagert. Am darauffolgenden Tag wurden die Kerne mittels eines selbstgebauten Sedimentschneiders in Segmente verschiedener Mächtigkeit (je nach Fragestellung) unterteilt und in Zentrifugenvials überführt.

4.20 Porenwasser

Porenwasserproben wurden aus dem Restloch 77 in zwei verschiedenen Verfahren gewonnen. Bei zwei Probennahmen wurde durch einen Taucher an der tiefsten Stelle des Sees eine Dialysekammer in den Grund eingebaut und dort für mindestens drei Wochen belassen. Nach dem Herausziehen und Bergen der Dialysekammer wurde diese sofort luftdicht verschlossen und in einem mit Stickstoff gefluteten Kunststoffbeutel verpackt. Anschließend wurde sie gekühlt und dunkel ins Labor transportiert und bei einer Temperatur von 4°C über Nacht gelagert. Am darauffolgenden Morgen wurde die Kammer beprobt. Dabei wurde das Porenwasser der einzelnen Kammern durch eine Spritze entnommen, während gleichzeitig über eine Kanüle Stickstoff aus einem Druckausgleichsbehälter in die Kammern strömte.

Weitere Porenwasserproben wurden aus Sedimentsegmenten der gezogenen Kerne gewonnen. Dazu wurden die Kerne mittels eines selbstgebauten Sedimentschneiders in Segmente von 1 cm Mächtigkeit unterteilt und sofort in Zentrifugenvials überführt. Im Anschluss wurden die Proben für 15 Minuten mit 6.000 U/min in einer Zentrifuge der FA Konstrom Instruments (Centrikon T-42K) zentrifugiert und das überstehende Wasser sofort danach dekantiert. An den dekantierten Proben wurde der pH und p_e gemessen, dann wurden sie mit 0,2 μ m filtriert.

4.21 Dichtefraktionierung

Die Dichtefraktionierung erfolgte an Segmenten mehrerer Kerne der Restseen 77 und 116. Es konnten jeweils drei Tiefensegmente der Kerne zur Fraktionierung bestimmt werden. Folgende einheitliche Dichtefraktionen wurden gewählt: $< 2,0 \text{ g/cm}^3$, $2,0\text{-}2,4 \text{ g/cm}^3$, $> 2,4 \text{ g/cm}^3$. Die Anzahl der Fraktionen wurde durch die Materialausbeute limitiert. Die erste Dichtefraktionierung erfolgte nach (JOCHIM, 1996), die zweite nach (NORTH, 1979).

4.21.1 Alkane

Das Alkanspektrum ($\text{C}_{12}\text{-C}_{34}$) wurde an den Sedimentkernen der RL 77 und RL 116 untersucht. Die Aufarbeitung der Proben erfolgte nach VOLKMANN et al. (1980) und MEYERS & EADIE (1993). Die Messung der Alkane erfolgte an einem Gaschromatographen mit Flammenionisationsdetektor (GC-FID) der FA Hewlett-Packard 6890. Als Injektionsstandard wurde nach FAHL & STEIN (1997) Squalan verwendet, welches in keiner Probe vorlag.

4.21.2 Lignin

Die Bestimmung der ligninbürtigen Phenole, Vanillin, Vanillinsäure, Syringasäure, Syringaldehyd, p-Cumarsäure und Ferulasäure wurde an den Sedimentproben und den Dichtefraktionen durchgeführt. Die Aufarbeitung und Messung erfolgte nach HEDGES & ERTEL (1982) modifiziert nach KÖGEL (1986) und AMELUNG (1997).

5 Beschreibung des Untersuchungsgebietes

5.1 Lage und Geologie des Gebietes

Das Untersuchungsgebiet des ehemaligen Braunkohletagebaues in der Niederlausitz liegt ca. 160 km SSE von Berlin, und ca. 70 km SW von Cottbus (siehe Abb. 5.1).

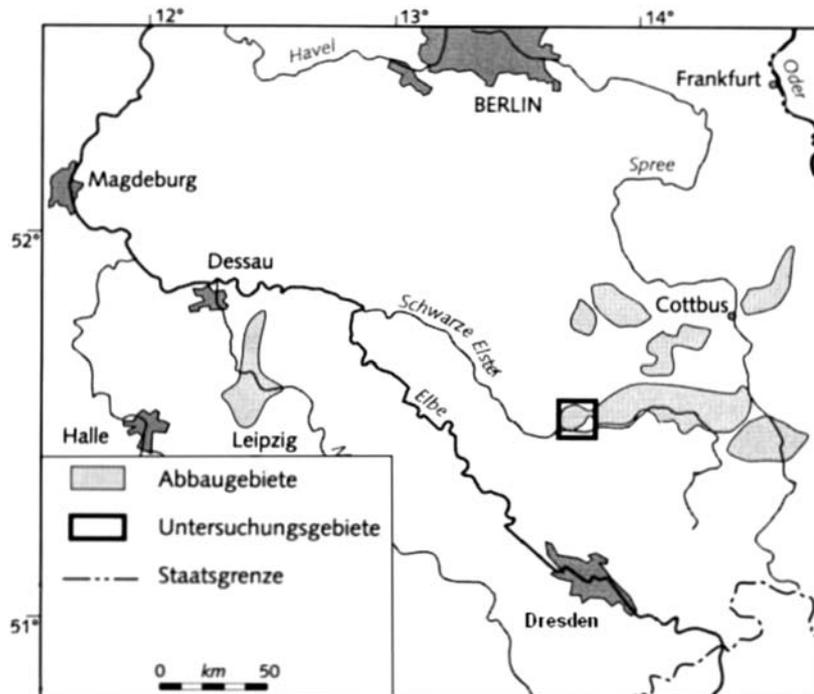


Abb. 5-1: Lage des Untersuchungsgebietes innerhalb Deutschlands, südlich von Berlin in der Niederlausitz (verändert nach PEINE, 1998)

Die Niederlausitz liegt am südlichen Ausläufer der norddeutschen Tertiärformation. Die mehrfachen Zyklen von Transgressions- und Regressionsphasen im Tertiär führten zur Ausbildung von marinen und kontinentalen Wechsellagerungen. Der tertiäre Aufbau im Untersuchungsgebiet wird bestimmt durch den Wechsel sandiger und schluffiger Ablagerungen sowie der Ausbildung von Braunkohleflözen. Im 200 m mächtigen Tertiär der Niederlausitz treten Flöze in fünf Niveaus auf. Die Flöze sind im Süden generell einheitlicher und mächtiger und tauchen leicht nach Norden hin ab (HENNINGSEN & KATZUNG, 1998). Wirtschaftliche Bedeutung haben aber nur die beiden oberen (Lausitzer Oberflöz und Unterflöz) des Ober- und Mittel-Miozäns. Im Raum Senftenberg-Hoyerswerda-Cottbus, nördlich des Lausitzer Berglandes, wurden tertiäre Weichbraunkohlen abgebaut. Das Oberflöz ist weitgehend abgebaut, das 10 - 14 m Mächtigkeit erreichende Unterflöz lieferte 1989 noch 180 Millionen Tonnen

Braunkohle. Von hydrologischer Bedeutung sind vor allem die untere und obere Briesker Folge, die durch das Lausitzer Unterflöz und den begleitenden Schluff getrennt werden (NOWEL et al., 1995).

5.2 Lage und Hydrologie der Restseen

Die beprobten Restseen liegen W' von Grünwalde, einer größeren Ortschaft ca. 3 km N' der Stadt Lauchhammer (siehe Abb. 5-2). Dort liegen auch die Restlöcher 77 und 117, die inzwischen in „Großer Wobergsee“ und „Grünewalder Lauch“ umbenannt wurden.

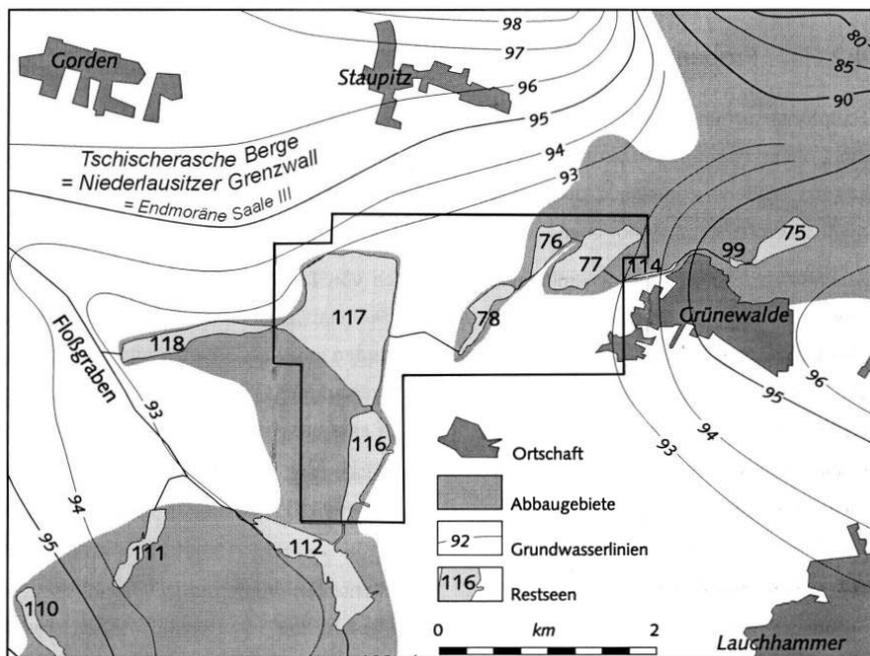


Abb. 5-2: Lage der untersuchten Restseen in der Niederlausitz, westlich von Grünwalde bei Lauchhammer (verändert nach PEINE, 1998)

Die Restseen 77 und 117 liegen im Tagebaugelände Kleinleipisch. Die Seen sind Glieder in einer Seenkette, die durch Gräben miteinander verbunden sind (siehe Abb. 5-2). Die Seen werden von Grundwasser gespeist, das große Teile des Kippenmaterials im Norden und Nordosten durchfließt (siehe Abb. 5-3). So wird RL 77 zu ~60% durch Grundwasser aus den Kippen genährt, und RL 117 bezieht sein Wasser zu 90% aus dem Grabensystem im Abstrom des RL 77. Nur ~1% des Grundwasserzustroms von RL 117 stammt aus angrenzendem Kippenmaterial. Der übrige Grundwassereintrag in RL 77 und RL 117 stammt aus unverritztem Grundgebirge (siehe Tab. 5.1). Durch die Entwässerung der Restseenkette über das Grabensystem wird der

Pegel der Seen unterhalb des Grundwasserspiegels gehalten, dadurch übernehmen die Seen eine lokale Vorfluterfunktion. Die Vorflut entwässert in die südlich gelegene Schwarze Elster.

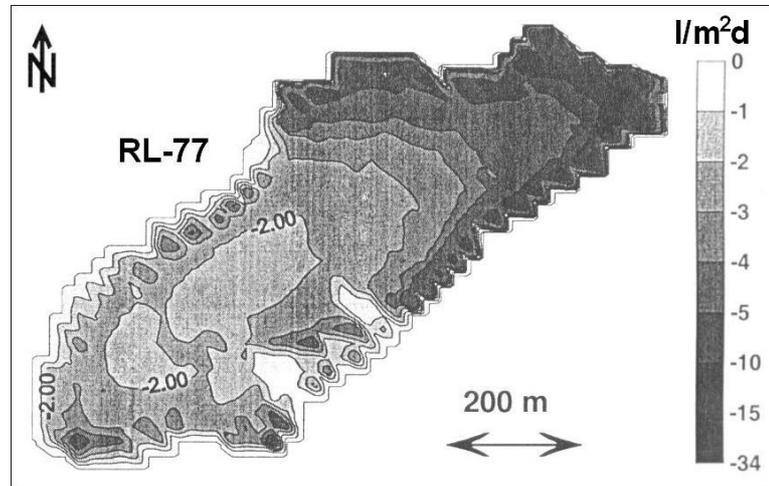


Abb. 5-3: Modellierte Zuflussraten für das RL-77 (verändert nach WEBER, 2000), deutlich ist der Zustrom aus NE' Richtung zu erkennen, in der sich abgelagertes Kippenmaterial befindet.

Tab. 5-1: Grundwasserzuflüsse der untersuchten Restseen aus Kippenmaterial und anstehendem Gebirge (verändert nach WEBER, 2000).

Restsee	Eintrag aus Kippenmaterial [l/s]	Eintrag aus unverritztem Gebirge [l/s]
RL 77	8,8	6,5
RL 117	3,0	22,7

Ein Großteil der Probenahmen und Untersuchungen wurde an der tiefsten Stelle im Restloch 77 durchgeführt. Abb. 5.4 zeigt die Bathymetrie des Sees und den Ort der Probenahme.

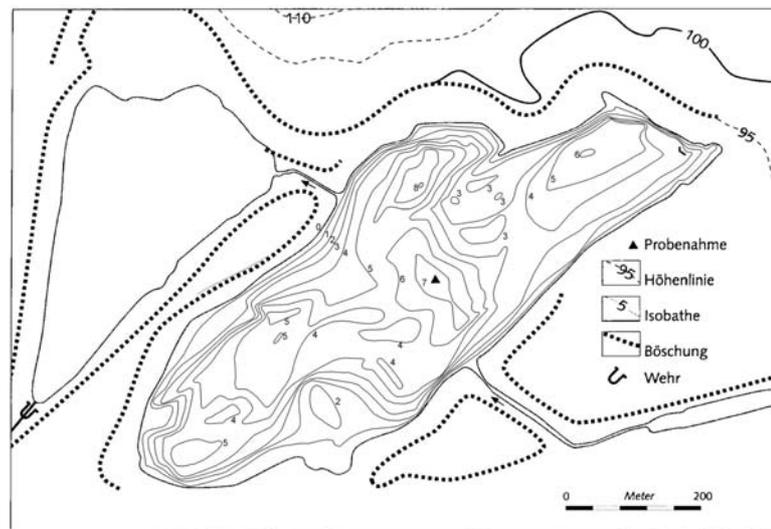


Abb. 5-4: Bathymetrie des Restloch 77 (jetzt „Großer Wobergsee“) mit Lage der Probenahmestelle (verändert nach PEINE, 1998)

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Porenwasseranalysen

Im Jahre 2001 wurde das Porenwasser des Sedimentes im Restloch 77 mehrfach analysiert. Dabei wurden zwei verschiedene Techniken zur Beprobung angewandt: der Einbau von Dialysekammern und das Zentrifugieren des Porenwassers aus gezogenen Sedimentkernen. Die Ergebnisse der beiden Techniken sollen im Folgenden beschrieben werden.

6.1.1 Dialysekammer

Im Restloch 77 wurden bisher zwei Dialysekammern eingebaut und deren Porenwasser über der Tiefe analysiert (CARIGNAN, 1984). Die Beprobungen erfolgten am 29.03. und am 02.08.2001. Das Porenwasser wurde jeweils auf Sulfid, Thiosulfat, Tetrathionat, Sulfat, Fe^{2+} , Fe_{ges} und den pH hin untersucht (siehe Abb. 6.1).

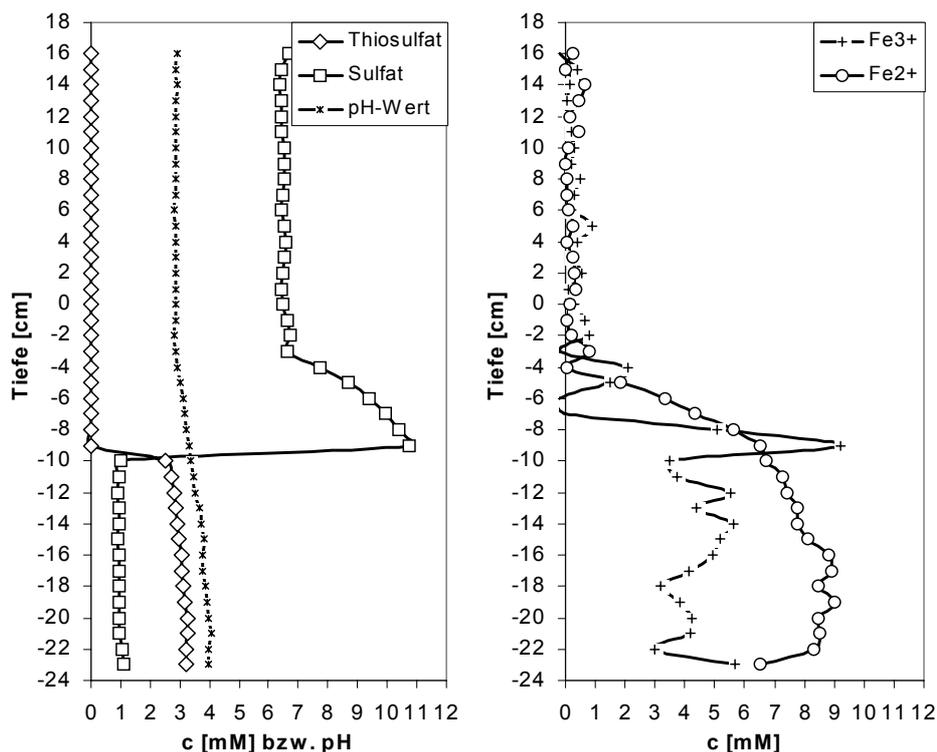


Abb. 6-1: Porenwasseranalyse einer Dialysekammer vom 29.03.2001 aus Restloch 77 in der Niederlausitz

Im Porenwasser wurden Sulfatkonzentrationen von ca. 6 mM gemessen, zwischen -3 und -9 cm stieg die Konzentration auf bis zu 11 mM an, um in 10 cm Tiefe rapide auf 1 mM abzusinken (siehe Abb. 6.1). In beiden Kammern konnte in einer Sedimenttiefe von 10 bzw. 12 cm Thiosulfat mit Konzentrationen von 2,5 - 3 mM nachgewiesen werden. Das Auftreten von Thiosulfat war mit einem Absinken der Sulfatkonzentration und gleichzeitigem Anstieg der Fe^{3+} -Konzentration im Sediment verbunden. Die Konzentration an gelöstem Eisen(II) stieg zwischen -4 bis -16 cm stetig bis zu 9 mM an und sank dann bis zu einer Tiefe von -23 cm wieder auf 6,5 mM ab. Der pH-Wert betrug im Porenwasser 3, und stieg zwischen -4 und -23 cm stetig auf pH 4 an. Sulfid und Tetrathionat konnten nicht nachgewiesen werden.

6.1.2 Zentrifugiertes Porenwasser

Im Restloch 77 wurde ebenfalls das Porenwasser von acht Sedimentkernen analysiert. Die Beprobungen erfolgten am 02.08., 04.09., 11.10. und 27.11.2001. Das abzentrifugierte Porenwasser wurde auf die gleichen Parameter hin untersucht, wie das der Dialysekammern. Da die Analysen aller gezogenen Kerne in etwa den gleichen Trend aufweisen, werden sie beispielhaft an einem Kern erläutert (siehe Abb. 6.3).

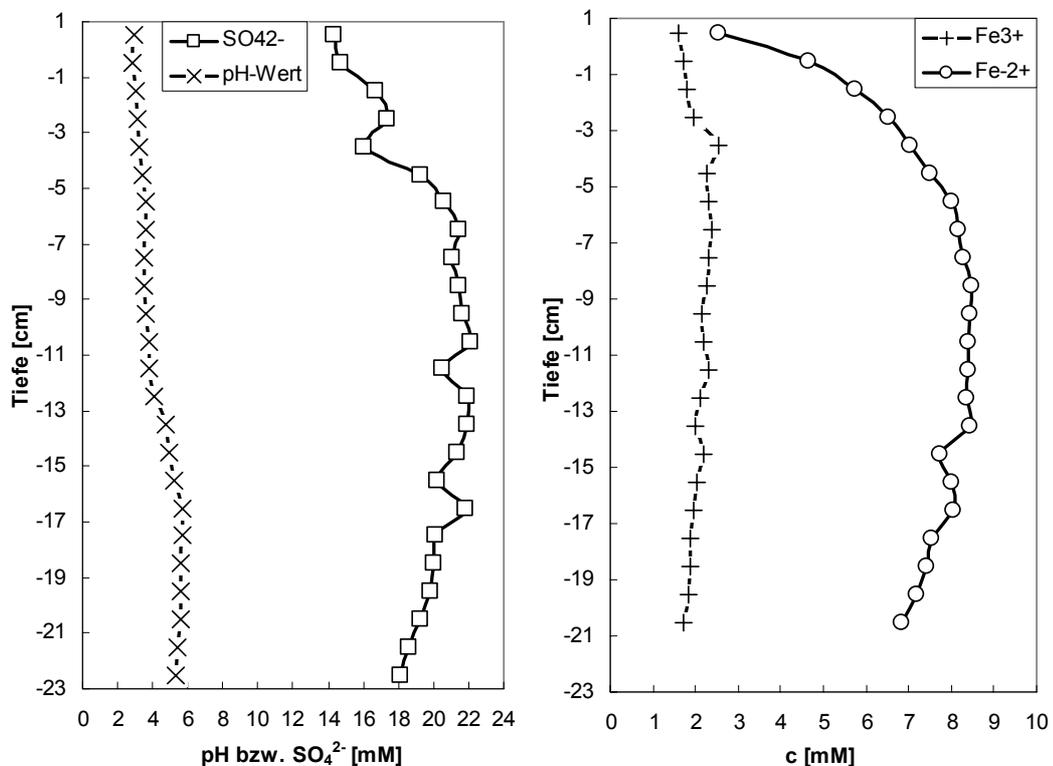


Abb. 6-2: Porenwasseranalyse vom 27.11.2001 eines Sedimentkernes aus Restloch 77 in der Niederlausitz

Im Porenwasser wurden Sulfatkonzentrationen von ca. 14 mM gemessen, zwischen -3 und -10 cm stieg die Konzentration auf bis zu 22 mM an. Unterhalb von -16 cm sank die Konzentration auf 18 mM ab (siehe Abb. 6.3). Sulfid konnte nur unterhalb der Nachweisgrenze ermittelt werden, Thiosulfat und Tetrathionat wurden bei keiner der zentrifugierten Porenwasserproben der 8 Kerne gefunden. Die Konzentration an gelöstem Fe^{2+} stieg zwischen 0 bis -7 cm stetig bis zu 8 mM an und sank dann langsam bis zu einer Tiefe von -21 cm wieder auf 7 mM ab. Der pH-Wert betrug im Porenwasser 2,9 und stieg kontinuierlich bis zu einer Tiefe von -16 cm auf 5,7 an. Unterhalb von 17 cm sank der pH-Wert wieder bis auf 5,3 ab.

6.2 Diskussion der Porenwasseranalysen des Restsees 77

Bei der Analyse von Porenwässern von Sedimenten erhält man Einblicke in die Speziesverteilung über der Tiefe, die Rückschlüsse auf die ablaufenden chemischen Prozesse erlauben. Ausgehend von der Hypothese eines existierenden Schwefelkreislaufes wurde unter Verwendung von Dialysekammern das Porenwasser des Restlochsees 77 im ehemaligen Lausitzer Braunkohlerevier speziell auf die Intermediate des Schwefelkreislaufes hin analysiert. Dabei konnte zweimal das Intermediat Thiosulfat im Porenwasser in 10-24 cm Tiefe nachgewiesen werden. Oberhalb davon verschwand das Thiosulfat innerhalb eines Zentimeters vollständig und Sulfat wurde annähernd stöchiometrisch gebildet (siehe Abb. 6.1). Da das Vorkommen von Thiosulfat unmittelbar mit der Anwesenheit von Fe^{3+} korreliert, das nach Verschwinden des $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ebenfalls auf annähernd Null zurückgeht, kann hier von einer Umsetzung an Ferro(hydr)oxiden ausgegangen werden. Die Sulfatkonzentrationen von bis zu 11 mM, die zwischen 3 und 10 cm Sedimenttiefe vorlagen, bestanden aus ca. 7 mM Hintergrundulfat aus dem Seewasser und 4 mM, die vermutlich durch den Schwertmannit in den oberen Zentimetern des Sedimentes verursacht wurden (PEINE, 1998), der bei seiner Alterung zu Goethit umkristallisiert wurde und dabei sein eingelagertes Tunnelsulfat abgab. Die Freisetzung des Tunnelsulfates des Schwertmannits zeigte deutlich die Alterung und Umkristallisierung mit steigendem Alter an. Parallel dazu erfolgte eine Freisetzung an Fe(III), die ebenfalls auf die Umkristallisierung deutete, da der Schwertmannit bei seiner Metamorphose zuerst gelöst und dann neu kristallisiert wird (BIGHAM et al., 1996). Die Detektion des Thiosulfates als Intermediat des Schwefelkreislaufes in genau dieser Tiefe untermauert dessen Existenz in den Sedimenten der sauren Seen deutlich.

Die Detektion von Thiosulfat gelang ausschließlich in den zwei beschriebenen Dialysekammern. In den bisherigen Studien von PEINE (1998) und BLODAU et al. (1998, 2000) konnte Thiosulfat nicht nachgewiesen werden. Daher sollte in Erwägung gezogen werden, ob es sich bei der erfolgreichen Detektion nicht um ein lokales Phänomen gehandelt hat, das evtl. keine Allgemeingültigkeit besaß. Die Existenz des Schwefelkreislaufes würde das aber nicht in Frage stellen.

Die Porenwässer aus den Sedimentkernen wiesen bei der Analyse in keiner Probe die Intermediate des Schwefelkreislaufes auf. Entweder existierten sie dort nicht, oder der Sauerstoffgradient wurde bei der Zentrifugation derart erhöht (die Gefäße sind bei diesen Drehzahlen einfach nicht mehr dicht), dass die Spezies zu Sulfat oxidiert wurden, bevor sie analysiert werden konnten (BUFFLAP & ALLEN, 1995).

6.3 Charakterisierung der Fe(III)-Festphasen aus Sedimentkernen

Die mineralogische Zusammensetzung der Eisen(III)-Festphasen wurde in Kernen aus den Restlochseen 77 und 117 untersucht.

Die Kerne waren optisch in drei Horizonte zu unterteilen, einen oberen rötlichbraunen, in der Mitte einen oliv-beigen und einen unteren schwarz-braunen. Diese Horizonte sind bereits gut charakterisiert worden (BRAND, 2001). Der obere Horizont (ca. 0-5 cm Sedimenttiefe) besteht vorwiegend aus Schwertmannit (siehe Abb. 6-3) und besitzt einen pH-Wert von ~3.

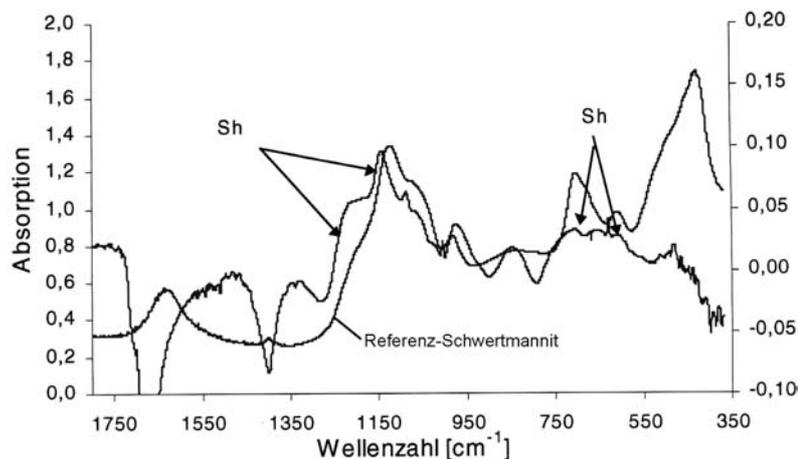


Abb. 6-3: IR-Spektrum des oberen Horizontes des Sedimentes in Restloch 77. Sh = Schwertmannit (aus BRAND, 2001)

Der mittlere, ca. 12 cm mächtige Horizont, besteht bei pH-Werten von ~5 zu großen Teilen aus Goethit, der durch die Transformation des gealterten Schwertmannits entstanden ist (siehe Abb. 6-4).

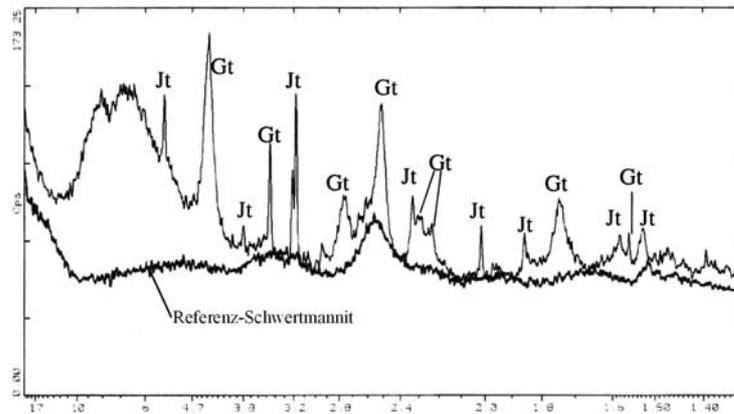


Abb. 6-4: Röntgendiffraktogramm des zweiten Horizontes des Sedimentes aus Restloch 77. Die Abszisse ist als d -Wert in Å aufgetragen, die Ordinate als Zählrate pro Sekunde. Gt = Goethit, Jt = Jarosit (aus BRAND, 2001)

Die Peaks des Goethits sind sehr breit, was darauf schließen lässt, dass der Goethit noch einen sehr niedrigen Kristallisationsgrad besitzt. Die scharfen Banden des Jarosits deuten auf eine hohe Kristallinität hin. Reste von noch nicht umgewandeltem Schwertmannits bilden vermutlich das Hintergrundrauschen.

Dieser Horizont zeigt zwei Besonderheiten auf: zwischen ~5-10 cm findet der Transformationsprozess des Schwertmannits unter Sulfatfreisetzung statt, unterhalb davon existiert ein scharfer, ~1 cm mächtiger Horizont der Sulfatreduktion. Die reduzierten Verhältnisse bleiben bis zum unteren Horizont erhalten, in dem die Azidität durch zuströmendes Kippengrundwasser aus der anstehenden Braunkohle wieder zunimmt.

6.4 Quantifizierung des Kohlenstoffpools

Die Azidität in den sauren Restseen kann teilweise neutralisiert werden, wenn reduzierte Schwefelspezies im Sediment eingelagert werden, nachdem Fe(III) und Sulfat mikrobiell reduziert wurden und organisches Material als Elektronenquelle zur Verfügung steht (BLODAU et al., 2000). Der aquatischen Biomasse kann dabei als leicht verfügbare C-Quelle eine bedeutende Rolle zukommen. Aber auch eingewehte terrestrische organische Substanz kann als Elektronenquelle genutzt werden (NOHLEN, 1999). Daher sollte der organische Kohlenstoff nach Bürtigkeit fraktioniert, und anschließend quantifiziert werden.

6.4.1 Alkane

In der Limnologie werden n-Alkane als Biomarker zur Unterscheidung von aquatischer und terrestrischer Herkunft der organischen Substanz verwendet (MEYERS & ISHIWATARI, 1993). Ungradzahlige n-Alkane der Kettenlänge C₂₅-C₃₅ sind wichtiger Bestandteil der Kutikula-Lipide in Landpflanzen, und werden deshalb als Marker für natürliche terrestrische Quellen herangezogen (CRANWELL et al., 1987; EGLINGTON & HAMILTON, 1967). Ungradzahlige n-Alkane der Kettenlänge C₁₅-C₂₁ werden hingegen aquatischer Herkunft zugeordnet (GIGER et al., 1980; PARRISH et al., 1992). Die relative Bedeutung von terrestrischer/aquatischer Substanz lässt sich also durch das Verhältnis langkettig/kurzkettig ausdrücken. Eine Unterscheidung des biogenen vom anthropogenen Ursprungs der organischen Substanz ist anhand des ungerade/gerade Verhältnisses, dem Carbon-Preference-Index (CPI) der n-Alkane möglich (BRAY & EVANS, 1961).

Nachfolgend werden die zur Differenzierung von aquatischer und terrestrischer organischer Substanz verwendeten Alkane dargestellt (siehe Tab. 6-1). Das Verhältnis von langkettig/kurzkettig (siehe Gl. 6-1) als relatives Maß für terrestrische/aquatische Substanz und der CPI als relatives Maß für den biogenen/anthropogenen Ursprung (siehe Gl. 6-2) sind berechnet als:

$$\text{langkettig / kurzkettig} = \Sigma C_{27+29+31} / \Sigma C_{17+19+21} \quad \text{Gl. 6-1}$$

$$\text{CPI} = \Sigma C_{12+14+16+18+20+22+24+26+28+30+32} / \Sigma C_{13+15+17+19+21+23+25+27+29+31+33} \quad \text{Gl. 6-2}$$

Tab. 6-1: Mittelwerte der Alkanparameter von Sedimentkernen im Restloch 116

Tiefe [cm]	S Alkane [µg/g]	S Alkane [µg/g C]	S C ₁₇₊₁₉₊₂₁ [µg/g]	S C ₂₇₊₂₉₊₃₁ [µg/g]	terr./aq.	CPI
0 – 2	104 ± 11	775 ± 82	5,7 ± 0,3	38 ± 5,0	6,7 ± 0,8	2,7 ± 0,3
2 – 5	15 ± 4	81 ± 22	0,6 ± 0,2	6,2 ± 1,3	10,3 ± 1,9	3,1 ± 0,4
5 – 8	16 ± 3	98 ± 18	1,1 ± 0,1	6,6 ± 0,2	5,8 ± 0,4	2,4 ± 0,8
f 8	41 ± 25	374 ± 228	1,8 ± 1,0	15,7 ± 6,9	9,3 ± 1,0	4,0 ± 1,0

mit: ± Standardabweichung; n=3 für Horizont 1, 2 und 4; n=2 für Horizont 3

Die Kerne aus RL 116 zeigen in den oberen 2 cm eine 7 mal höhere Konzentration der Alkane als darunter. Auf den Kohlenstoffanteil bezogen, zeigt sich eine deutliche Häufung in den oberen 2 cm und unterhalb von 8 cm Sedimenttiefe. Der Abraumboden unterscheidet sich durch geringe Gehalte an kurzkettigen Alkanen und einem daraus resultierenden höheren terr./aq.-Verhältnis.

Dies wird besonders zwischen 2-5 cm deutlich. Der durchgehend niedrige CPI zeigt keinen Trend über der Tiefe.

6.4.2 Lignin

Die Kerne aus RL 116 weisen mit 5,2-19,2 $\mu\text{g}/\text{mg C}$ deutlich höhere Gehalte an ligninbürtigen Phenolen auf als die RL 77 und 117. Besonders der Abraumboden mit 19,2 $\mu\text{g}/\text{mg C}$ sticht heraus (siehe Tab. 6-2), die Ligninqualität ist jedoch vergleichbar. In den Ligninkennzahlen liegt der Abraumboden jedoch nur im C/V-Verhältnis niedriger, die übrigen Horizonte unterscheiden sich nicht weiter.

Tab. 6-2: Mittelwerte der ligninbürtigen Phenole und Ligninkennzahlen von Sedimentkernen im Restloch 116

Tiefe [cm]	S Phenole [$\mu\text{g}/\text{g}$]	S Phenole [$\mu\text{g}/\text{g C}$]	S / V	C / V	(ac / al) v	(ac / al) s
0 - 0,5	0,7 \pm 0,03	5,2 \pm 0,2	0,29 \pm 0,02	0,31 \pm 0,03	0,66 \pm 0,04	1,2 \pm 0,1
0,5 - 5	1,8 \pm 0,2	9,7 \pm 1,0	0,43 \pm 0,02	0,44 \pm 0,03	0,57 \pm 0,06	0,97 \pm 0,02
5 - 9	1,2 \pm 0,1	7,5 \pm 0,4	0,25 \pm 0,003	0,21 \pm 0,02	0,62 \pm 0,03	1,33 \pm 0,04
f 9	2,1 \pm 1,0	19,2 \pm 9,0	0,3 \pm 0,04	0,11 \pm 0,02	0,53 \pm 0,01	0,89 \pm 0,04

mit: \pm Standardabweichung; n=3 für Horizont 2, 3 und 4; n=2 für Horizont 1

S / V: Syringyleinheiten / Vanillineinheiten C / V: (Cumarsäure+Ferulasäure) / Vanillineinheiten

ac / al: Phenolsäuren / Phenolaldehyde v: Vanillineinheiten

s: Syringyleinheiten

6.4.3 Dichtefraktionierung

Die drei gewonnenen Dichtefraktionen unterscheiden sich farblich deutlich voneinander. So hatte die schwerste Fraktion eine rötlichbraune Farbe, dort dominierten Eisenhydroxide. Die Fazies der mittleren Fraktion war oliv-beige, und die leichte Fraktion bestand aus einem homogenen schwarz-braunen schluffigen Ton. Ein optischer Unterschied der Fraktionen zwischen den Seen 77 und 116 konnte nicht festgestellt werden. Eine Aufstellung der Fraktionen der beiden Seen ist in Tab. 6-3 und Tab. 6-4 zu sehen.

Tab. 6-3: Dichtefraktionen im Restloch 77

Kernsegment	Einwaage [g]	schwere Fraktion [g]	mittlere Fraktion [g]	leichte Fraktion [g]	Wiederfindung [%]
0 - 7 cm	10,03	9,25	0,17	0,12	95,1
7 - 15 cm	10,01	8,83	0,46	0,24	95,2
15 - 22 cm	10,04	4,10	1,78	2,46	83,1

mit: schwere Fraktion $> 2,4 \text{ g}/\text{cm}^3$, mittlere Fraktion $2,0-2,4 \text{ g}/\text{cm}^3$, leichte Fraktion $< 2,0 \text{ g}/\text{cm}^3$

Tab. 6-4: Dichtefraktionen im Restloch 116

Kernsegment	Einwaage [g]	schwere Fraktion [g]	mittlere Fraktion [g]	leichte Fraktion [g]	Wiederfindung [%]
0 – 3 cm	6,36	3,40	0,76	1,78	93,4
3 – 6 cm	10,01	4,16	2,22	2,55	89,2
6 – 11 cm	10,00	4,09	1,06	3,12	82,7

mit: schwere Fraktion > 2,4 g/cm³, mittlere Fraktion 2,0-2,4 g/cm³, leichte Fraktion < 2,0 g/cm³

Im RL 77 nahm der eisenhydroxidreiche schwere Horizont mit der Tiefe unterhalb von 15 cm deutlich ab, er verringerte sich von über 90% auf ca. 40%. Hingegen betrug der Anteil der schweren Fraktion im RL 116 schon in den oberen cm nur ca. 50% und verringerte sich mit der Tiefe nur geringfügig auf ca. 40% (siehe Abb. 6-5).

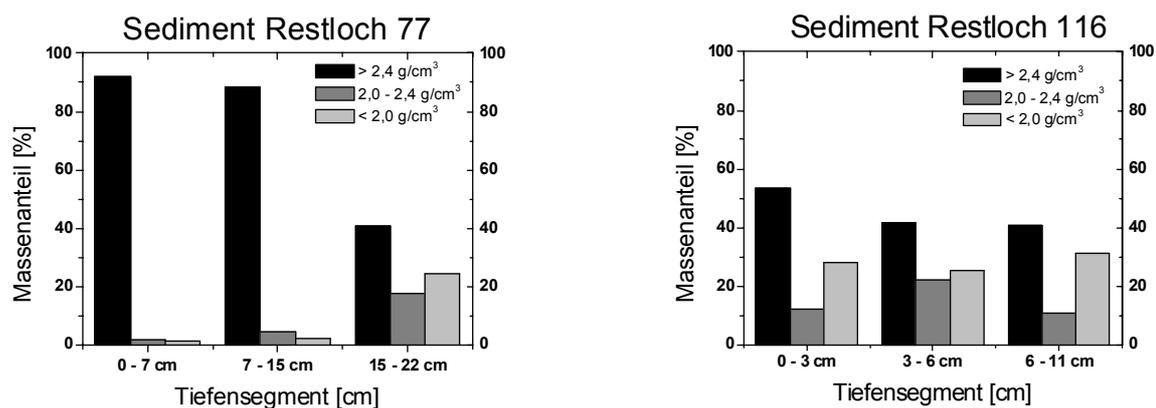


Abb. 6-5: Prozentuale Verteilung der Dichtefraktionen in den Sedimenten der RL 77 und 116

6.5 Diskussion des Kohlenstoffpools

Ein Teilziel innerhalb des Projektes stellte die Abschätzung des Kohlenstoffpools in Sedimenten mit geringem Schwertmannitgehalt und relativ zum Restloch 77 erhöhter Sulfatreduktion sowie die Isolierung von mit Schwertmannit assoziiertem Kohlenstoff durch eine Dichtefraktionierung dar. Obwohl RL 77 und 116 zwei sehr verschiedene Seentypen innerhalb der Restlochreihe repräsentieren (PEINE, 1998), konnten ungeachtet der unterschiedlichen Kohlenstoffgehalte keine prinzipiellen Unterschiede hinsichtlich der Herkunft und Zusammensetzung der organischen Substanz festgestellt werden. Vielmehr ähnelt See 116 seinem Nachbarn RL 117, bei dem nicht nur die Bürtigkeit des Kohlenstoffes gleich, sondern auch der Kohlenstoffgehalt annähernd identisch ist (NOHLEN, 1999). In allen drei Restlöchern (77, 116, 117) kommt der aquatischen Biomasse als leicht verfügbare C-Quelle eine untergeordnete Bedeutung zu. Auch die terrestrische organische Substanz macht nur ca. 20-30% des organischen Kohlenstoffs aus. Dominierend ist die braunkohlebürtige organische Substanz, welche in den oberen Sedimentschichten bis zu 80% betragen kann. Da die Ufervegetation vollständig entwickelt ist und die autochthone Primärproduktion durch die hydrochemischen Bedingungen limitiert wird, sind zunehmend frische terrestrische Einträge nicht mehr zu erwarten. Dies lässt darauf schließen, dass aus Mangel an verfügbarem Kohlenstoff mit keiner erhöhten Sulfat- oder Eisenreduktion zu rechnen ist, die eine seeinterne Neutralisation beschleunigen könnte.

6.6 Optimierung des Reaktorsystems

6.6.1 Aufarbeitung der synthetisierten Ferro(hydr)oxide

Vor der Verwendung des synthetisierten Goethits im Reaktor wurden verschiedene Verfahren der Aufarbeitung des Materials untersucht. Dabei war es Ziel, einen möglichst homogenen und zugleich noch kristallinen Goethit zu produzieren. Es wurden drei Verfahren getestet: eine einfache Trocknung im Ofen und anschließende Mörserung des Goethits, eine darauffolgende Gefriertrocknung und als drittes eine nachgeschaltete Homogenisierung in einer Kugelmühle. Es wurden REM-Aufnahmen von allen drei Stufen der Aufarbeitung angefertigt (siehe Abb. 6-6-Abb. 6-8). Dabei zeigte sich, dass bei einfacher Trocknung und anschließender Mörserung des Materials noch Verklumpungen übrigblieben, die bei nachfolgender Gefriertrocknung gelöst wurden. Eine Homogenisierung des Materials durch Mahlen in einer Kugelmühle führte zur Zertrümmerung der Goethitnadeln und wurde deshalb unterlassen.

Vergleiche von Ofen- und Gefriertrocknung zeigten, dass die Gefriertrocknung weniger Arbeit beim Mörsern verursacht, da das Material bereits als grobkörniges Pulver vorliegt und keine größeren Verklumpungen wie bei der Ofentrocknung auftreten. Daher wurde für die Aufarbeitung das Verfahren der Gefriertrocknung mit anschließender Mörserung angewandt.

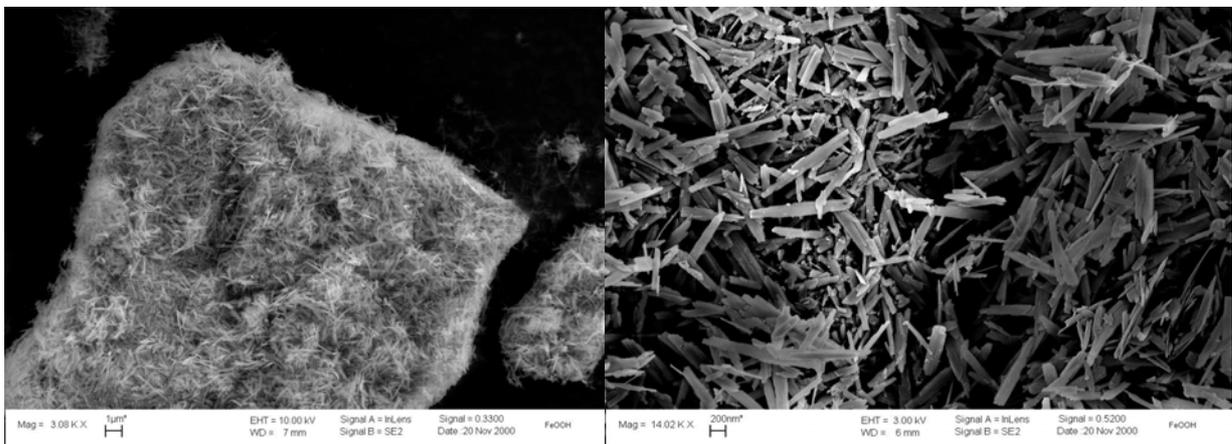


Abb. 6-6: Ofengetrockneter und gemörserter Goethit (Verklumpungen auf linkem Bild noch sichtbar)

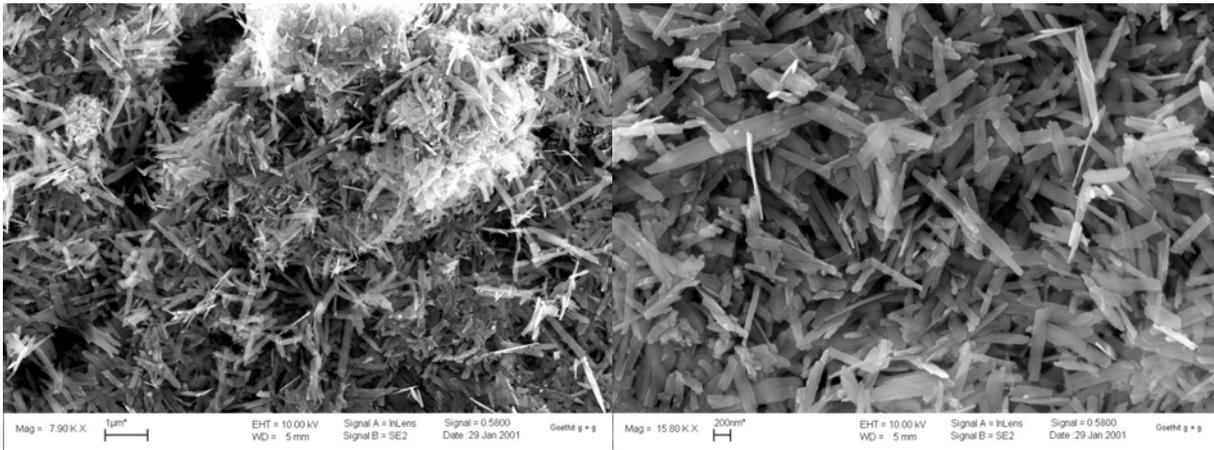


Abb. 6-7: Ofengetrockneter, gemörserter und gefriergetrockneter Goethit (keine Verklumpungen mehr)

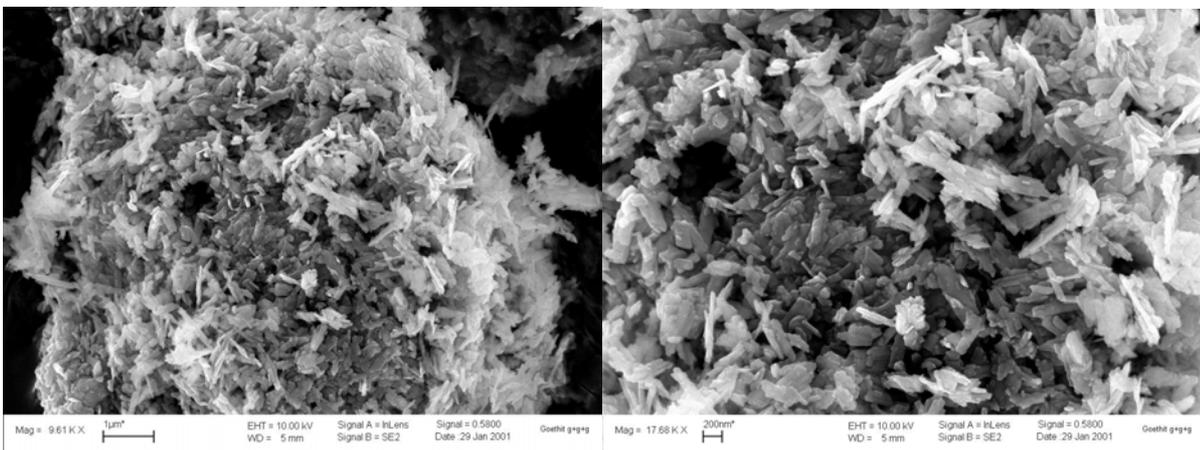


Abb. 6-8: Ofengetrockneter, gemörserter, gefriergetrockneter und Kugelmühlen-gemahlener Goethit (deutliche Zertrümmerung der Goethit-Nadeln)

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche mittels N₂-BET-Messung ergab bei allen Formen der Aufarbeitung ca. 52 m²/g. Die verschiedenen Aufarbeitungsmethoden übten also keinen Einfluss darauf aus. Eine röntgendiffraktometrische Untersuchung des synthetisierten Goethits zeigte deutlich, dass es sich um einen reinen Goethit handelte, der durch keinerlei Verunreinigungen gekennzeichnet war (siehe Anhang Abb. A-1A-1).

6.6.2 Auswahl der Trägerlösung

Der von uns verwendete H₂S-Generator wird vom Hersteller zur elektrochemischen Erzeugung von sauren H₂S-Standardlösungen, wie man sie zum Eichen von Elektroden benötigt, angeboten. Normalerweise wird dafür als Trägerlösung eine 1N = 0,5 M H₂SO₄ verwendet.

In unseren Versuchen wurde der Generator zweckentfremdet als Sulfidquelle und als gleichzeitigen Antrieb für einen Durchmischungsreaktor eingesetzt, der zusätzlich bei verschiedenen pH-Werten arbeiten sollte. Diese Zweckentfremdung zwang uns zur Lösung einiger dadurch verursachter Probleme:

Wie kommt man zu einer Minimierung der Sulfat-Hintergrundkonzentration in der Lösung, wenn man z.B. nur 100 µM H₂S generiert?

In der Elektrolysekammer des Generators ist eine gegen Metallionen extrem empfindliche Kationen-Austauschmembrane (Nafion®-Membrane) eingebaut. Welchen metallfreien Elektrolyten kann man also als Ersatz für die Schwefelsäure nehmen, damit die nötige Leitfähigkeit von 3,5 mS/cm für die Elektrolysereaktion erhalten bleibt?

Die kathodisch polarisierte Elektrode in der Elektrolysekammer darf nur im sauren Milieu arbeiten, sonst wird sie zerstört. Wie kann also der pH-Wert der Lösung gesteuert werden, ohne die Elektrode zu beschädigen?

Lösungen der Probleme

Es musste eine Trägerlösung gefunden werden, die sauer, metallionenfrei und gleichzeitig gut dissoziiert vorliegt. Erste Versuche mit Phthalsäure (C₈H₆O₄) schienen diese Probleme zu lösen. Anhand einer Verdünnungsreihe wurde die nötige Konzentration der C₈H₆O₄-Lösung bestimmt, die eine Leitfähigkeit von 3,5 mS/cm besitzt, diese betrug 25 mM. Anschließend wurden Ausbeuteversuche mit dem Generator unternommen, um den prozentualen Umsatz von SO₄²⁻ zu H₂S zu untersuchen. Es stellte sich heraus, dass die Ausbeute bei ca. 80% lag, also bei vorgelegten 125 µM H₂SO₄ ca. 100 µM H₂S produziert wurden und noch 25 µM SO₄²⁻ in der Hintergrundlösung verblieben. Der pH-Wert der Trägerlösung stellte sich bei 3,7 ein und Berechnungen mit der Software PhreeqC zufolge beträgt der pH dieser Lösung 3,663. Die Steuerung des pH erfolgte durch Zugabe einer NaOH-Lösung über eine Mischwendel direkt in die generierte H₂S-Lösung. Problematisch gestaltete sich jedoch ein konstanter pH, da die Fließraten der peristaltischen Schlauchpumpe in den beiden Schläuchen nicht exakt gleich gehalten werden konnten, was oftmals zu einem Shifting des pH innerhalb der Versuche führte.

Bei den anschließend durchgeführten Oxidationsversuchen von H_2S an verschiedenen Ferro(hydr)oxiden zeigten sich dann unerwartet katalytische Eigenschaften der Phthalsäure. Das H_2S wurde über das Intermediat Thiosulfat ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) vollständig zu SO_4^{2-} aufoxidiert. In einer rein anorganischen Oxidation von H_2S mit Ferro(hydr)oxiden war bisher nur eine Oxidation bis zum S^0 bekannt (PEIFFER et al., 1992; YAO & MILLERO, 1996). Die Phthalsäure verhält sich also nicht inert.

Aus diesem Grund suchten wir nach einer rein anorganischen Trägerlösung, die unsere Bedingungen erfüllen sollte, und fanden Ammoniumtetrafluorborat (NH_4BF_4). Nach Durchführung der gleichen Vorversuche wie bei der Phthalsäure entschieden wir uns für eine 20 mM NH_4BF_4 -Lösung mit 100 μM H_2SO_4 . Der pH-Wert der Trägerlösung stellte sich bei 2,8 ein, und PhreeqC-Berechnungen zufolge beträgt der pH dieser Lösung 2,834 (siehe Abb. 6-9). Ausbeuteversuche ergaben einen 100%igen Umsatz von SO_4^{2-} zu H_2S , so dass eine Lösung ohne Sulfathintergrund existiert. Das NH_4BF_4 zeigte keinerlei Wechselwirkungen innerhalb der Oxidationsversuche mit dem H_2S oder den Ferro(hydr)oxiden. Die Steuerung des pH-Wertes erfolgte durch Titration der Trägerlösung mit NH_3 bis zu pH-Werten von 5 (siehe Abb. 6-9), da bei pH-Werten $>5,5$ die Elektrode innerhalb der Elektrolysekammer zerstört werden würde. Somit war eine Lösung gefunden, die die Ansprüche erfüllte.

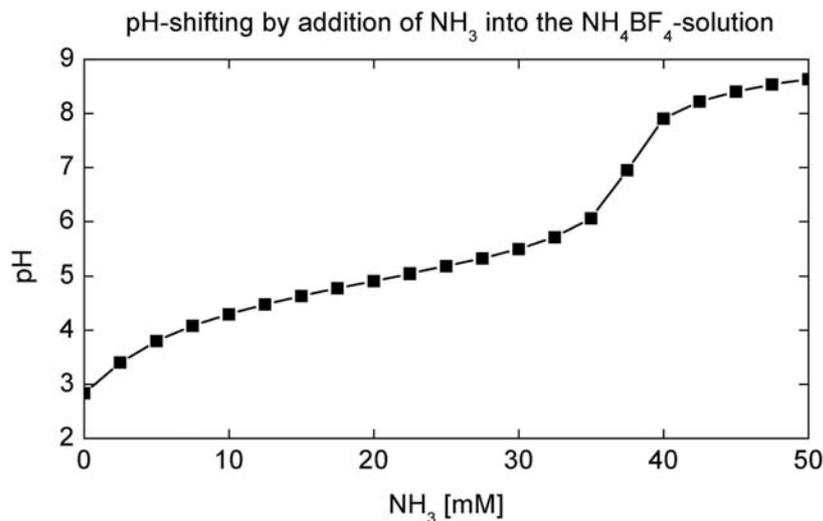


Abb. 6-9: PhreeqC-Berechnung zur Titration des pH-Wertes mittels NH_3 in einer 20 mM NH_4BF_4 -Lösung

Da die Versuche bei stabilen pH-Werten durchgeführt werden sollten, musste der Einfluss der Ferro(hydr)oxide auf den pH überprüft werden. Dazu wurden ebenfalls Berechnungen mit der Software PhreeqC durchgeführt (siehe Abb. 6-10).

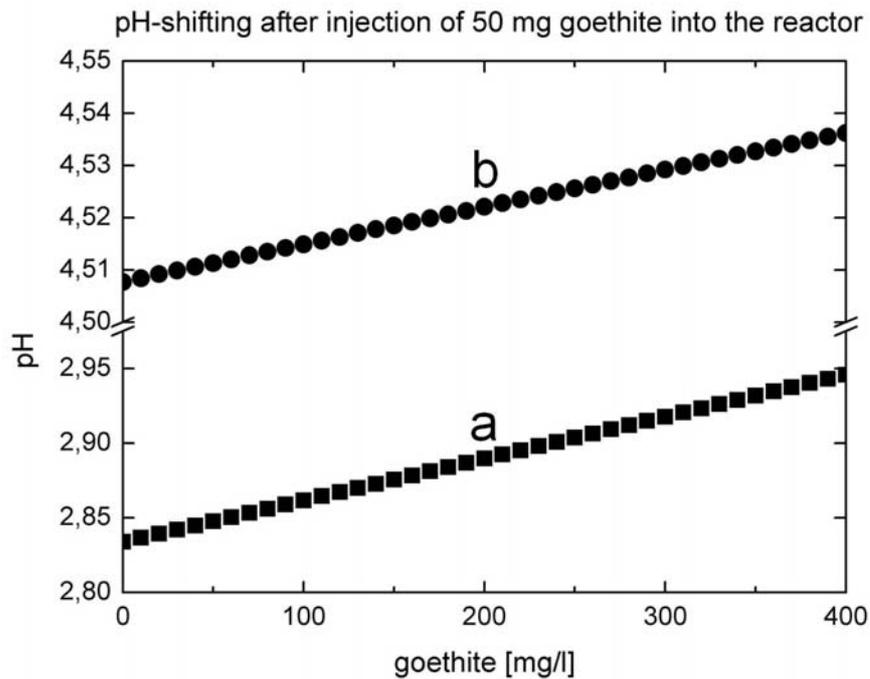


Abb. 6-10: Veränderung des pH-Wertes bei Zugabe von bis zu 50 mg Goethit auf 125 ml Reaktorvolumen, a) ohne Zugabe von NH_3 , b) wenn die NH_4BF_4 -Lösung mit NH_3 auf $\sim\text{pH } 4,5$ eingestellt wurde.

Eine Zugabe von 50 mg Goethit in die Lösung erhöht den pH in den durchgeführten Versuchen nur um 0,11 bis maximal 1,1 (siehe Abb. 6-10). In den praktischen Versuchen mit der NH_4BF_4 -Lösung wurde diese pH-Erhöhung eingeplant und stellte daher kein weiteres Problem dar.

6.6.3 Hydraulische Probleme

Der verwendete H₂S-Generator darf höchstens mit einem Fluss von 5 ml/min betrieben werden, daher ergeben sich einige hydraulische Probleme sowohl für den Generator selbst, als auch für das angekoppelte Reaktorsystem:

1. In der Elektrolysekammer des Generators ist eine gegen Metallionen extrem empfindliche Kationen-Austauschmembrane (Nafion®-Membrane) eingebaut. Da die Fließrate des Generators aber für den Antrieb des Durchmischungsreaktors genutzt wird, kommt es aufgrund des dadurch verursachten Widerstandes zu einer Druckerhöhung im System. Diese Druckerhöhung kann im Extremfall bis zum Rückstau führen, so dass metallionenhaltige Lösungen in den Generator zurückfließen können. Wie kann also die Nafion®-Membrane vor der Zerstörung durch Metallionen geschützt werden?
2. Wie groß ist eine sinnvolle Dimensionierung des Reaktors, damit sowohl ein ausreichendes Reaktionsvolumen bereitgestellt wird, als auch die nötige Turbulenz im System gehalten wird? Wie verhindert man einen Verlust an Festphase aus dem System, ohne den Durchfluss zu behindern?

Lösung der Probleme:

Unmittelbar hinter den Auslauf der H₂S-Standardlösung schalteten wir ein Rückschlagventil, welches bei sehr geringen Drücken öffnet, aber auch noch bei hohen Gegendrücken dicht ist. Dies verhindert, dass bei Verstopfungen im System ein Rückstau in den Generator erfolgt und die Nafion®-Membrane zerstören könnte.

Da wir dauerhaft mit einem Fluss von nur 3 ml/min arbeiteten, dieser geringe Fluss aber den Durchmischungsreaktor antreiben sollte, haben wir uns nach mehreren Versuchen für einen 125 ml großen Scheidetrichter entschieden, an den wir eine Düse (\varnothing 0,1 mm) angeschweißt haben. Die Düse befindet sich am unteren Ende, das als Einlauf für die H₂S-Lösung dient. Diese Düse ermöglicht es, die Festphase im Reaktor in Turbulenz zu halten. Die Form des Scheidetrichters lässt die Fließgeschwindigkeit nach oben hin so stark abnehmen, dass im oberen Bereich des Gefäßes eine annähernd suspensionsfreie Lösung existiert. Eine Glasfritte am Auslauf des Reaktors verhindert zusätzlich einen potentiellen Verlust an Festphase aus dem System.

6.7 Reaktorversuche

Zur Ermittlung der Reaktionskinetik von Sulfid und den Intermediaten des Schwefelkreislaufes (Thiosulfat, Tetrathionat) mit Ferro(hydr)oxiden wurde ein Versuchsaufbau entwickelt, der es ermöglichte, Sulfid in einem geschlossenen Durchmischungsreaktor mit verschiedenen Fe(III)-Festphasen reagieren zu lassen. Dabei wurde ein kontinuierlicher H_2S -Fluss in das System gegeben, der im Zulauf und im Reaktionsgefäß online detektiert und über einen Computer aufgezeichnet wurde. Ebenso wurde der pH-Wert im Reaktionsgefäß kontinuierlich aufgezeichnet (siehe Abb. 6-11).

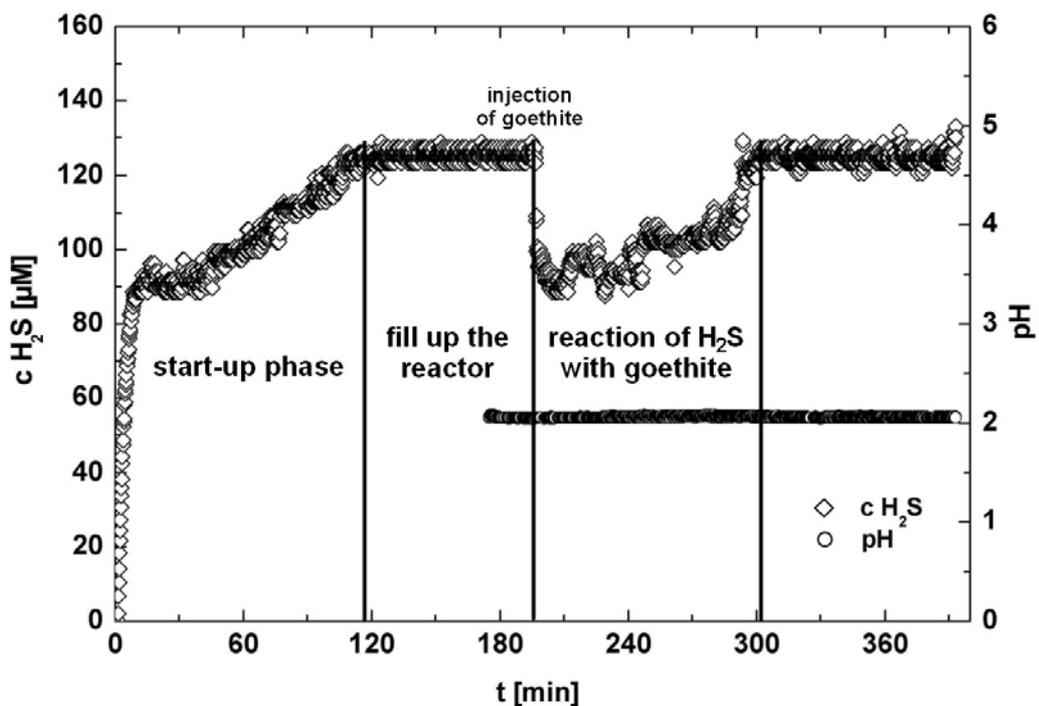
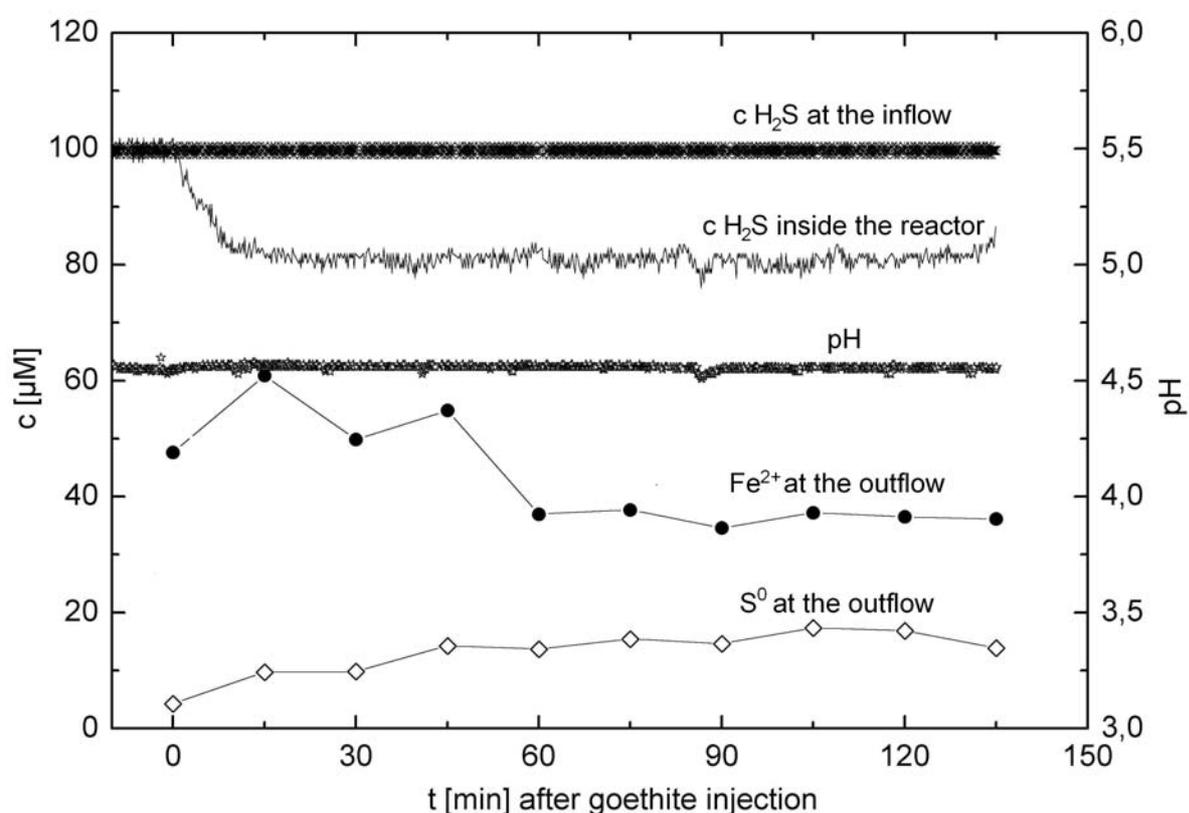


Abb. 6-11: Vollständiger Durchlauf eines Reaktorversuches zur Bestimmung der Reaktionsrate von H_2S mit Goethit

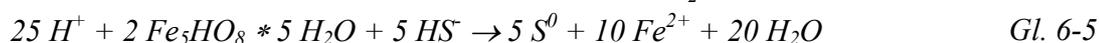
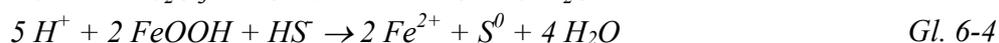
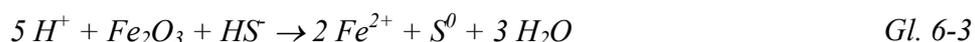
Abb. 6-11 zeigt die Sulfidkonzentration über die gesamte Dauer eines Versuches. Der erste Abschnitt zeigt die Startphase des H_2S -Generators, die bis zum Erreichen einer stationären H_2S -Konzentration dauert. Diese Phase dauerte bei den verwendeten verschiedenen Trägerlösungen unterschiedlich lang (von 45 Minuten bis zu 2 Stunden). Die Zeitspanne des zweiten Abschnittes wird benötigt, um das Reaktorsystem vollständig mit H_2S zu füllen und durchströmen zu lassen. Die dritte Phase bildet die Reaktionsphase, die unmittelbar nach der Injektion eines pulverförmigen Ferro(hydr)oxids (hier Goethit) beginnt, und spätestens mit Erreichen der H_2S -Ausgangskonzentration endet.

Am Auslauf des Reaktorgefäßes wurden Proben aufgefangen und spektralphotometrisch (Fe^{2+}), pulspolarographisch ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) sowie ionenchromatographisch ($\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$) analysiert. Zur Auswertung der Daten wurden ausschließlich die linearen Abschnitte (siehe Abb. 6-12 ≥ 60 min) verwendet, da in diesen stationäre Reaktionsverhältnisse existierten. Dadurch konnten wir innerhalb des Reaktorgefäßes einen stöchiometrischen Umsatz von H_2S zu S^0 bei der Oxidation durch Fe(III) beobachten und eine ebenso stöchiometrische Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+} (Abb. 6-12).

Abb. 6-12: Speziesverteilung während eines Versuches mit H_2S und Goethit bei pH 4,6 innerhalb des Reaktors



Diese Art der stöchiometrisch ablaufenden Reaktionen wiederholte sich bei Hämatit, Goethit, 2-line Ferrihydrit und 6-line Ferrihydrit. Die Reaktionsgleichungen der Sulfidoxidation durch Hämatit, Goethit und Ferrihydrit können somit durch Gl. 6-3 - Gl. 6-5 beschrieben werden:



Die linearen Abschnitte (siehe Abb. 6-12) ermöglichten es, die Reaktionsrate unmittelbar aus der Grafik abzulesen. Bei einem Fluss von 3ml/min einem Konzentrationsverlust von 19 μ mol/l, und 2,5m² Goethit im Reaktor, berechnet sich die Rate wie folgt:

$$R = \frac{3\text{ml}}{\text{min}} * \frac{19\mu\text{mol}}{\text{l}} : 2,5\text{m}^2 = \frac{0,003\text{l} * 19\mu\text{mol}}{2,5\text{min} * \text{m}^2} = 0,0228 \frac{\mu\text{mol}}{\text{min} * \text{m}^2} \quad \text{Gl. 6-6}$$

$$R = \underline{\underline{2,28 * 10^{-8} \text{mol} * \text{min}^{-1} * \text{m}^{-2}}}$$

Anschließend wurden Versuchsreihen mit diesen Ferro(hydr)oxiden bei verschiedenen pH-Werten durchgeführt, die im Folgenden beschrieben werden.

6.7.1 Experimentell ermittelte Reaktionsraten von Goethit, 2-line und 6-line Ferrihydrit

In rein anorganischen Reaktionen mit jeweils ~100 μ M H₂S und 50 mg Goethit, bzw. 100 mg 2-line oder 6-line Ferrihydrit wurden Versuche bei verschiedenen pH-Werten von 2,6 - 5,1 im Reaktor durchgeführt. Die beobachteten Raten zur normalisierten Oberflächenkonzentration ($R_{\text{obs}}A^{-1}$) wurden logarithmiert über dem pH aufgetragen (siehe Abb. 6.13).

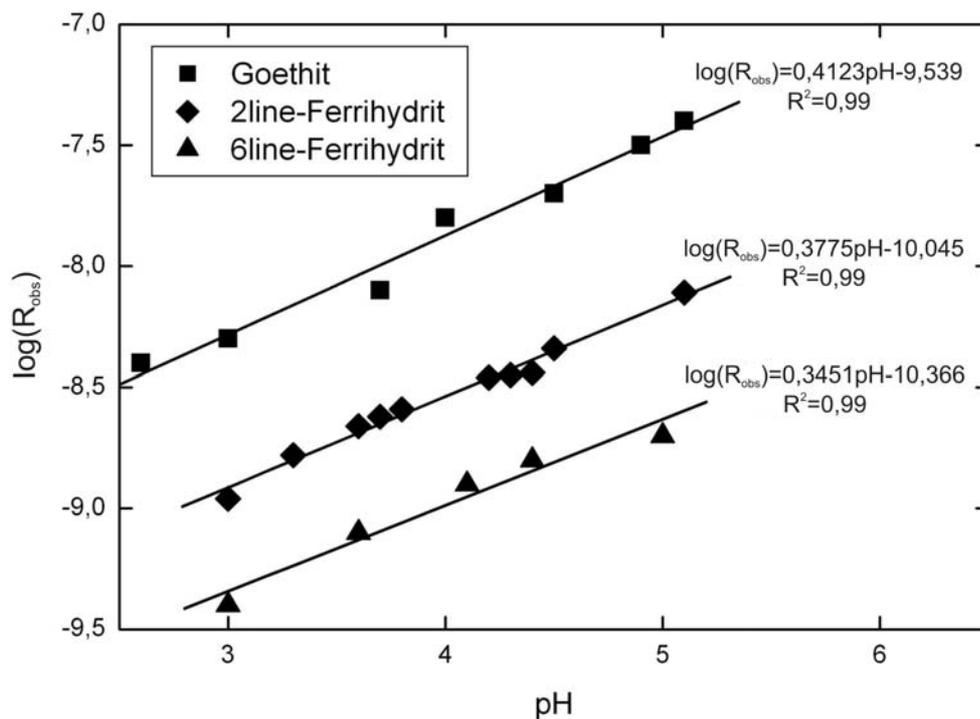


Abb. 6-13: Experimentell bestimmte Reaktionsrate $\log(R_{\text{obs}})$ für die Reaktion von H₂S mit Goethit, 2-line und 6-line Ferrihydrit, aufgetragen als Funktion des pH.

Abb. 6.13 lässt eine deutliche pH-Abhängigkeit der H₂S-Oxidation durch Goethit 2line- und 6line-Ferrihydrit erkennen.

6.7.2 Experimentell ermittelte Reaktionsraten von Hämatit

In rein anorganischen Reaktionen mit jeweils ~100 μM H₂S und 50 mg Hämatit wurden Versuche bei verschiedenen pH-Werten von 3 - 5 im Reaktor durchgeführt. Die beobachteten Raten (R_{obs}) wurden logarithmiert über dem pH aufgetragen (siehe Abb. 6-14).

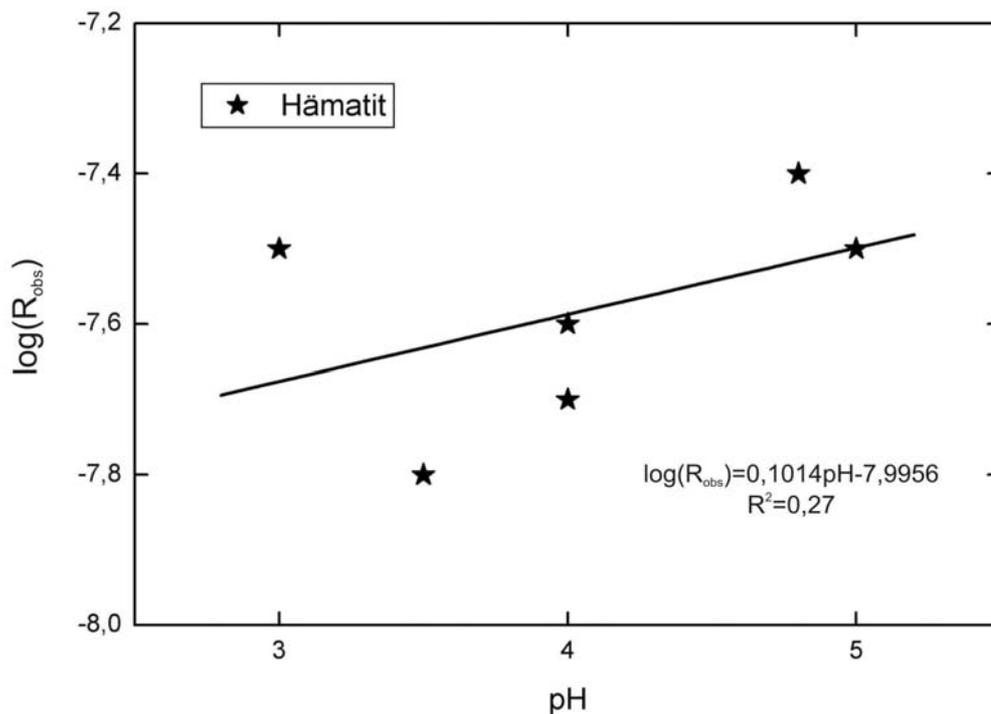


Abb. 6-14: Experimentell bestimmte Reaktionsrate (R_{obs}) für die Reaktion von H₂S mit Hämatit, aufgetragen als Funktion des pH.

Die Reaktionen von H₂S mit Hämatit verliefen stöchiometrisch und zeigten relativ hohe Umsatzraten, jedoch wiesen die Reaktionen keine pH-Abhängigkeit auf (siehe Abb. 6-14).

Da alle Versuche bei pH-Werten <5 durchgeführt wurden, lag das gelöste Gesamt-Sulfid ausschliesslich als H_2S vor. Aus der Kenntnis des H_2S -Umsatzes im Reaktor ($c_{H_2S_{in}} - c_{H_2S_{out}} = -d[H_2S]$) innerhalb einer bekannten Zeitspanne (dt) ließ sich eine Rate bestimmen, die bei bekannter Oberfläche (A) der Reaktionsmatrix auf eine Fläche bezogen werden konnte (siehe Gl. 6-6). Aus Abb. 6-13 wird eine pH-abhängige Reaktionskinetik gebrochener Ordnung ($\frac{-\Delta \log(R_{obs} A^{-1})}{\Delta pH} = n$) deutlich. Aus Abb. 6-13 und Abb. 6-14 kann nun

eine empirische Gesetzmäßigkeit für die Raten beschrieben werden, die ihre Abhängigkeit sowohl vom pH (hier als $[H^+]^{-n}$), als auch von der H_2S -Konzentration in der Lösung und von der Oberfläche der Reaktionsmatrix berücksichtigt. Als einzige Unbekannte bleibt eine Reaktionskonstante (k) (siehe Gl. 6-7):

$$\text{Für pH 3 - 5 gilt: } R_{obs} = \frac{-d[H_2S]}{dt * A} = k * [H^+]^{-n} * [H_2S] * A \quad \text{mit } n = \frac{\Delta \log(R_{obs} A^{-1})}{\Delta pH} \quad \text{Gl. 6-7}$$

mit: $[H_2S]$ = Konzentration von gelöstem Gesamt-Sulfid, A = Oberflächenkonzentration [$m^2 \cdot l^{-1}$], t = Zeit und k ist die Reaktionskonstante [$mol^n \cdot l^{1-n} \cdot min^{-1} \cdot m^{-2}$].

Anhand von Abb. 6-13 und Abb. 6-14 konnten die unterschiedlichen Steigungen n für die verschiedenen verwendeten Ferro(hydr)oxide bestimmt werden (siehe Tab. 6-5):

Tab. 6-5: Berechnete Steigungen n für verschiedene Ferro(hydr)oxide

Ferro(hydr)oxid	n
Goethit	0,8362
2-line Ferrihydrite	0,8693
6-line Ferrihydrite	0,7947
Hämatit	0,2763

6.7.3 Abhängigkeit der Reaktionsraten von H^+ - und Sulfidkonzentration

In Abb. 6-15 - Abb. 6-17 wurden die beobachteten Reaktionsraten R_{obs} der untersuchten Ferro(hydr)oxide mit normalisierter Oberflächenkonzentration gegen die Konzentrationen von H^+ und Sulfid der jeweiligen Reaktionssuspension aufgetragen. Wie die Umformung von Gl. 6-7 zeigt, konnte aus dieser Korrelation die Reaktionskonstante k wie folgt bestimmt werden (siehe Gl. 6-8):

$$k = \frac{R_{obs}}{A * [H^+]^{-n} * [H_2S]} = \frac{R_{obs} * A^{-1}}{[H^+]^{-n} * [H_2S]} \quad \text{Gl. 6-8}$$

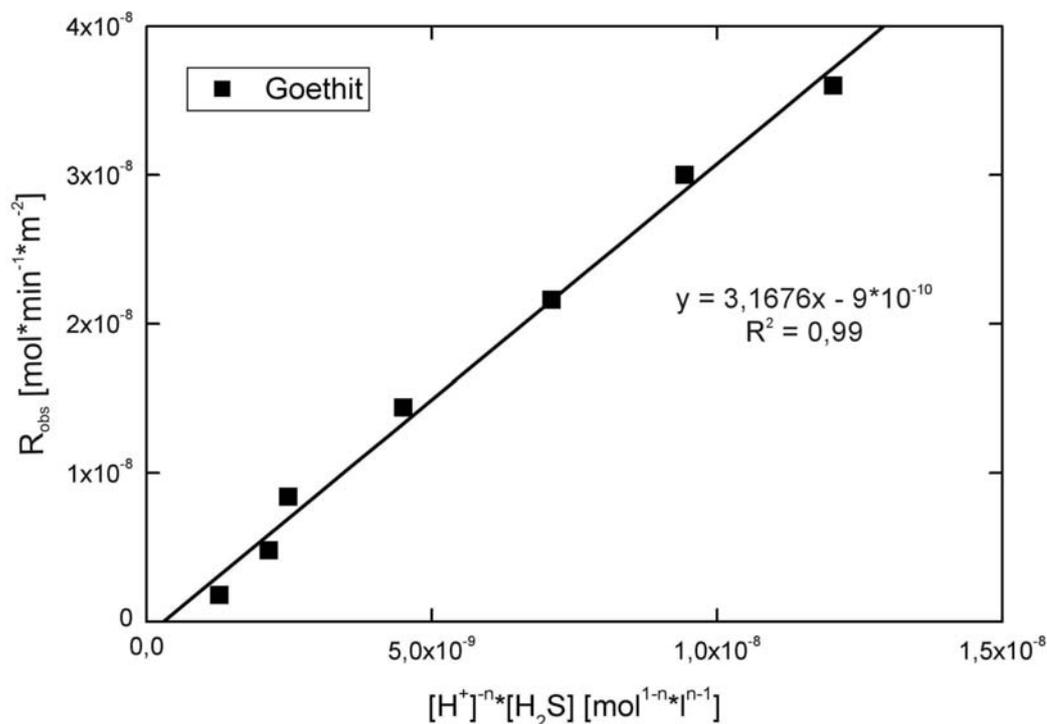


Abb. 6-15: Lineare Abhängigkeit der Reaktionsraten (R_{obs}) von H_2S mit Goethit bei pH 3 - 5, gegenüber den Konzentrationen von H^+ und Sulfid im Reaktorsystem.

Der lineare Zusammenhang der oberflächennormierten Reaktionsraten von der H^+ - und Sulfidkonzentration in der Lösung war deutlich erkennbar. Mit steigendem Produkt von H^+ - und Sulfidkonzentration nahm die Reaktionsrate von H_2S mit Goethit zu.

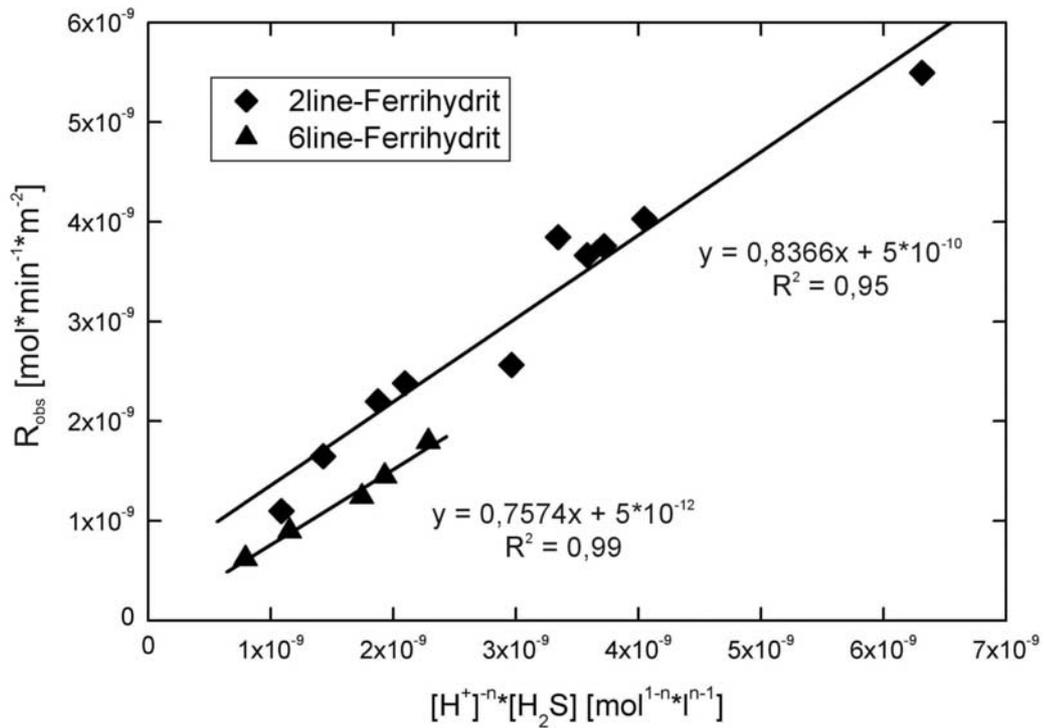


Abb. 6-16: Lineare Abhängigkeit der Reaktionsraten (R_{obs}) von H_2S mit 2line- und 6line-Ferrihydrit bei pH 3 - 5, gegenüber den Konzentrationen von H^+ und Sulfid im Reaktorsystem.

Auch in den Reaktionsversuchen von H_2S mit Ferrihydrit war der lineare Zusammenhang der oberflächennormierten Reaktionsraten und dem Produkt der H^+ - und Sulfidkonzentration in der Lösung deutlich erkennbar. Mit steigendem Produkt von H^+ - und Sulfidkonzentration nahmen auch hier die Reaktionsraten von H_2S mit 2line- und 6line-Ferrihydrit zu.

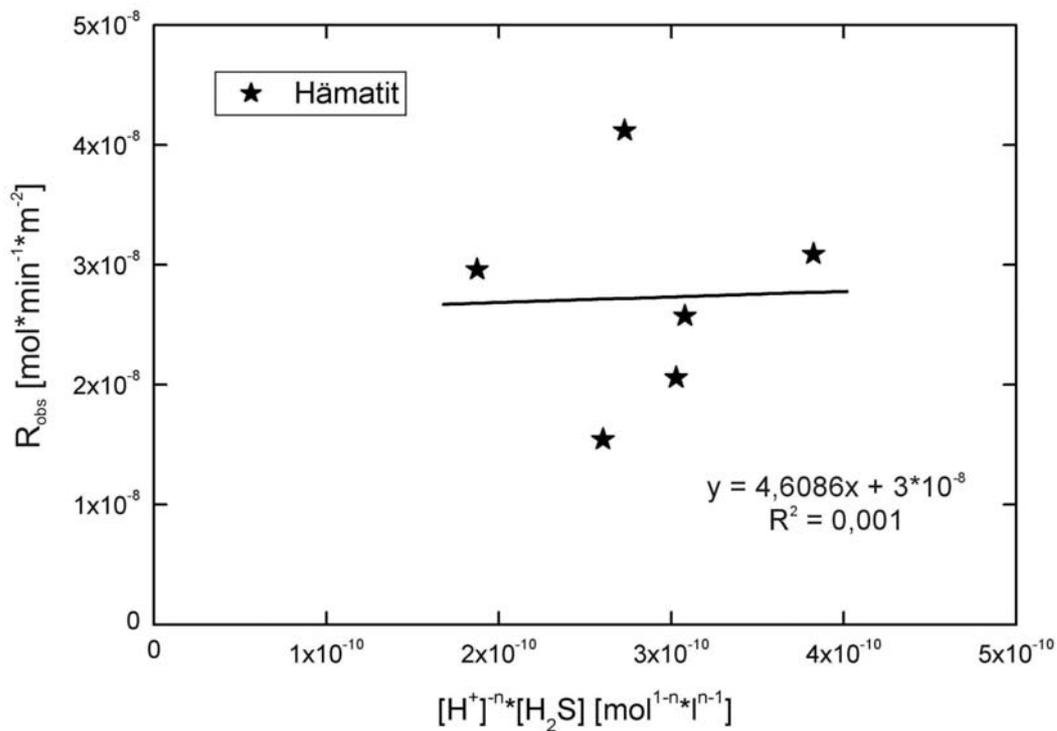


Abb. 6-17: Abhängigkeit der Reaktionsrate (R_{obs}) von H_2S mit Hämatit bei pH 3 - 5, gegenüber den Konzentrationen von H^+ und Sulfid im Reaktorsystem.

Hämatit zeigte keinen linearen Zusammenhang der oberflächennormierten Reaktionsraten vom Produkt der H^+ - und Sulfidkonzentration in der Lösung. Die Raten waren relativ hoch, zeigten aber keine Abhängigkeit von den Lösungskonzentrationen.

Die Reaktionskinetik der Oxidation von H_2S mit Goethit, 2-line und 6-line Ferrihydrit war nahezu identisch. Unterschiede waren nur in der Steigung der linearen Funktionen zu erkennen, welche die empirischen Reaktionskonstante k (siehe Tab. 6-6) darstellen. Auch wenn die H_2S -Oxidation von Hämatit keine deutlichen Abhängigkeiten vom pH oder dem Produkt von $[H^+]^{-n} \cdot [H_2S]$ erkennen ließ, so ließ sich doch eine Reaktionskonstante ermitteln (siehe Tab. 6-6).

Tab. 6-6: Spezifische Oberflächen und spezifische Reaktionskonstanten für die Oxidation von H_2S mit Hämatit, Goethit, 2-line und 6-line Ferrihydrit

Ferro(hydr)oxid	$A_{spec.}$ [m ² ·g ⁻¹]	k [mol ⁿ ·l ¹⁻ⁿ ·min ⁻¹ ·m ⁻²]
Hämatit	46,6	4,61
Goethit	50	3,17
2-line Ferrihydrite	163,7	0,84
6-line Ferrihydrite	217,5	0,76

6.7.4 Abhängigkeit der Reaktionsraten von der spezifischen Oberfläche

Da die chemischen Prozesse von Ferro(hydr)oxiden häufig oberflächengesteuert sind (PEIFFER, 1994; RODEN & ZACHARA, 1996), wurden die Reaktionskonstanten k gegen die spezifischen Oberflächen der verwendeten Ferro(hydr)oxide aufgetragen (siehe Abb. 6-18).

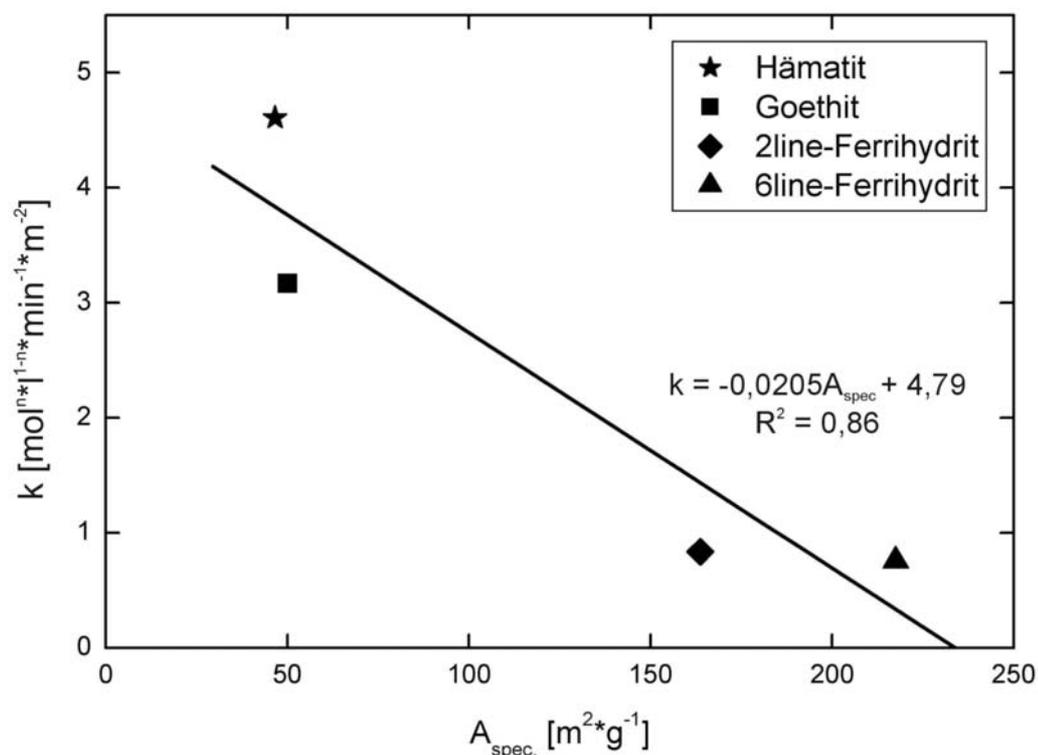


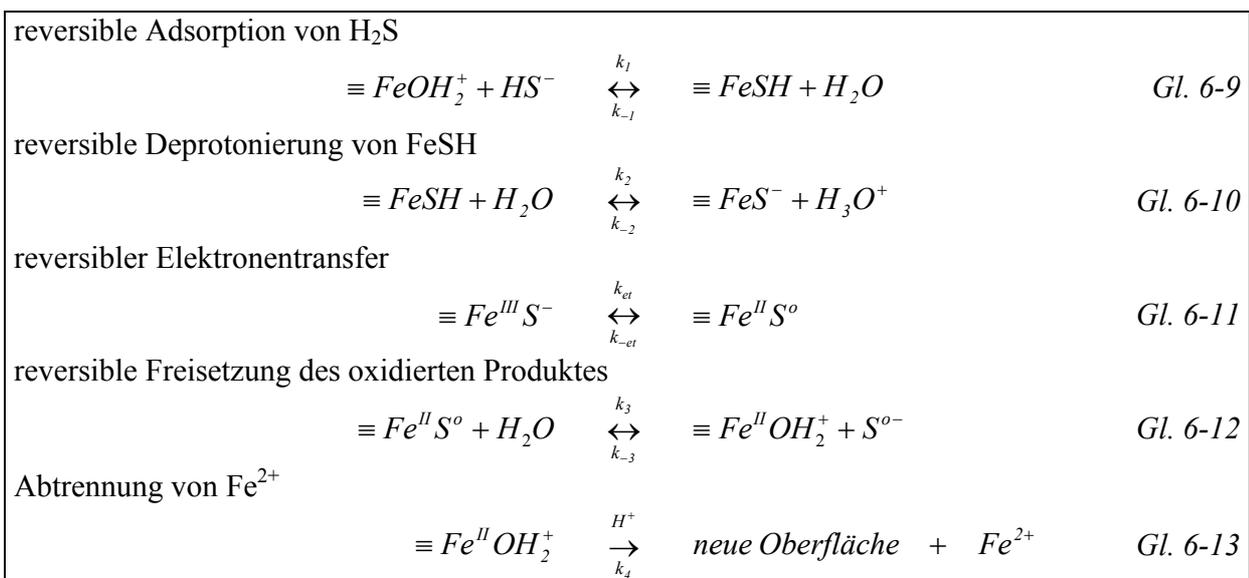
Abb. 6-18: Abhängigkeit der Reaktionskonstanten k gegenüber den spezifischen Oberflächen der Ferro(hydr)oxide

Abb. 6-18 zeigte keine klare Abhängigkeit zwischen der Reaktionskonstanten k und der spezifischen Oberfläche der Ferro(hydr)oxide. Es war lediglich ein Trend zu erkennen: je kleiner die spezifische Oberfläche $A_{\text{spec.}} [\text{m}^2 \text{g}^{-1}]$ der Ferro(hydr)oxide war, desto größer war die Reaktionskonstante k pro Quadratmeter.

6.7.5 Abhängigkeit der Reaktionskonstanten von der Oberflächenazidität

Nach DAVIS & KENT (1990) ist die Dichte und Anordnung der reaktiven Oberflächengruppen der Ferro(hydr)oxide ein entscheidender Faktor für die Reaktionskinetik. Nur solche reaktiven Gruppen, die oberflächenständig und für andere Ionen frei zugänglich sind, sind auch protonierbar. Ihre freie Lage im Kristallgitter, und damit ihre Reaktivität, darf also weder durch benachbarte Gruppen, noch durch deren Ladung beeinträchtigt werden. Daraus lässt sich ableiten, dass nicht alle oberflächenständigen und potentiell reaktiven Gruppen auch tatsächlich protonierbar sind, und damit zur Reaktivität beitragen können. Die Oberflächenprotonierung verschiedener Ferro(hydr)oxide wird dadurch zu einem entscheidenden Faktor für die Reaktionskinetik. Die Oberflächenprotonierung einer Verbindung wird durch die Säurekonstante = Oberflächenazidität (pKa) beschrieben. Daher untersuchten wir den Zusammenhang zwischen der spezifischen Reaktionskonstanten k und der Oberflächenazidität der verwendeten Ferro(hydr)oxide (HIEMSTRA et al., 1989; SCHINDLER & STUMM, 1987). Dazu wurde ein Reaktionsmodell nach DOS SANTOS AFONSO & STUMM (1992) entwickelt, welches als Grundlage für die weiteren Berechnungen verwendet wurde (siehe Tab. 6-7).

Tab. 6-7: Postulierter Mechanismus für die Oxidation von H_2S mit Ferro(hydr)oxid-Oberflächen (nach DOS SANTOS AFONSO & STUMM, 1992).



DOS SANTOS AFONSO & STUMM (1992) wiesen nach, dass HS^- die dominante reaktive Spezies im sauren Milieu darstellt. Weiterhin zeigten sie, dass die Oxidationsrate von H_2S proportional zur Konzentration der an Oberfläche gebildeten HS^- und S^{2-} inner-sphere Komplexe ist. Die Summe der gebildeten inner-sphere Komplexe von $>\text{FeHS}$ und $>\text{FeS}^-$ kann also unmittelbar mit der Reaktionsrate von H_2S korreliert werden.

Daher wurden mit der Software Phreeqc (PARKHUST & APPELO, 1999) die Adsorptionskurven von HS^- an Ferro(hydr)oxiden ($\equiv\text{FeHS}$, $\equiv\text{FeS}^-$) an die gemessenen Reaktionsraten von H_2S mit den verwendeten Ferro(hydr)oxiden durch Variierung des pKa_1 angeglichen (siehe Abb. 6-19). Zur Berechnung wurden folgende Reaktionskonstanten herangezogen (siehe Tab. 6-8):

Tab. 6-8: Reaktionskonstanten für die Bildung der Oberflächenkomplexe von HS^- mit Ferro(hydr)oxid-Oberflächen (aus DOS SANTOS AFONSO & STUMM, 1992).

$\equiv\text{FeOH} + \text{HS}^- \rightarrow \equiv\text{FeS}^- + \text{H}_2\text{O}$	$\log K = 3,5$
$\equiv\text{FeOH} + \text{HS}^- + \text{H}^+ \rightarrow \equiv\text{FeHS} + \text{H}_2\text{O}$	$\log K = 10,82$

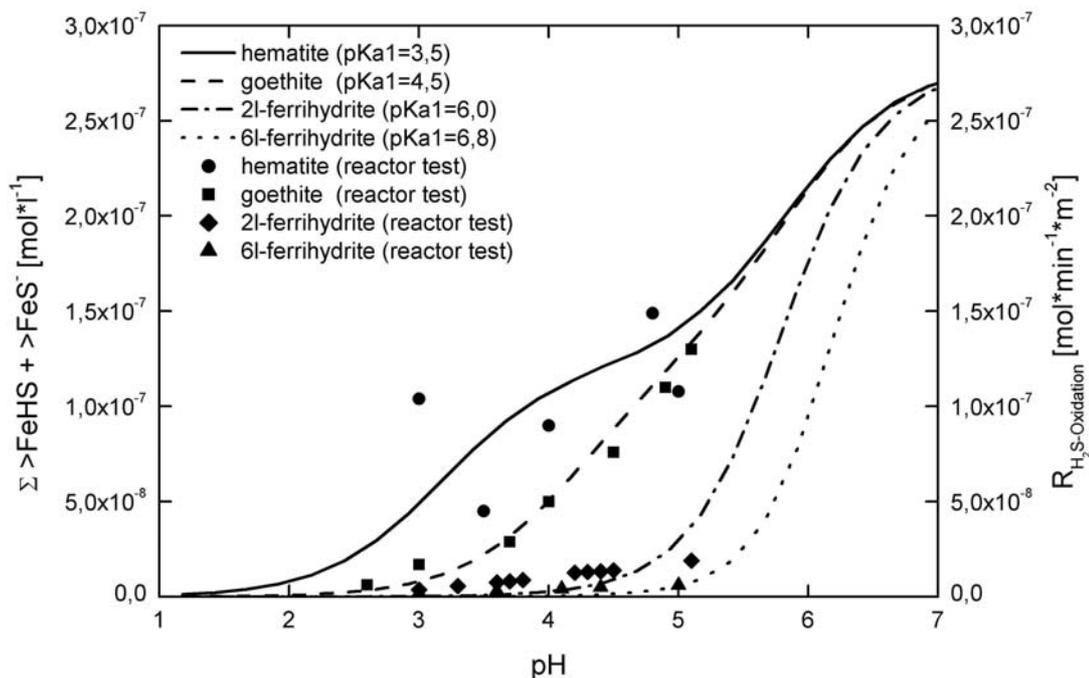


Abb. 6-19: Angepasste Adsorptionskurven von HS^- an Ferro(hydr)oxiden an die gemessenen Reaktionsraten von H_2S mit den verwendeten Ferro(hydr)oxiden.

Anschließend wurden die spezifischen Reaktionskonstanten k mit den angepassten Oberflächenaziditäten pKa_1 der verwendeten Ferro(hydr)oxide verglichen (siehe

Tab. 6-9) und k gegen pK_{a1} aufgetragen (siehe Abb. 6-20).

Tab. 6-9: Kalkulierte Oberflächenaziditäten pK_{a1} und spezifischen Reaktionskonstanten k der verwendeten Ferro(hydr)oxide.

Ferro(hydr)oxid	pK_{a1}	k [$\text{mol}^{n*} \text{l}^{1-n*} \text{min}^{-1} \text{m}^{-2}$]
Hämatit	3,5	4,6086
Goethit	4,5	3,1676
2line-Ferrihydrit	6,0	0,8366
6line-Ferrihydrit	6,8	0,7574

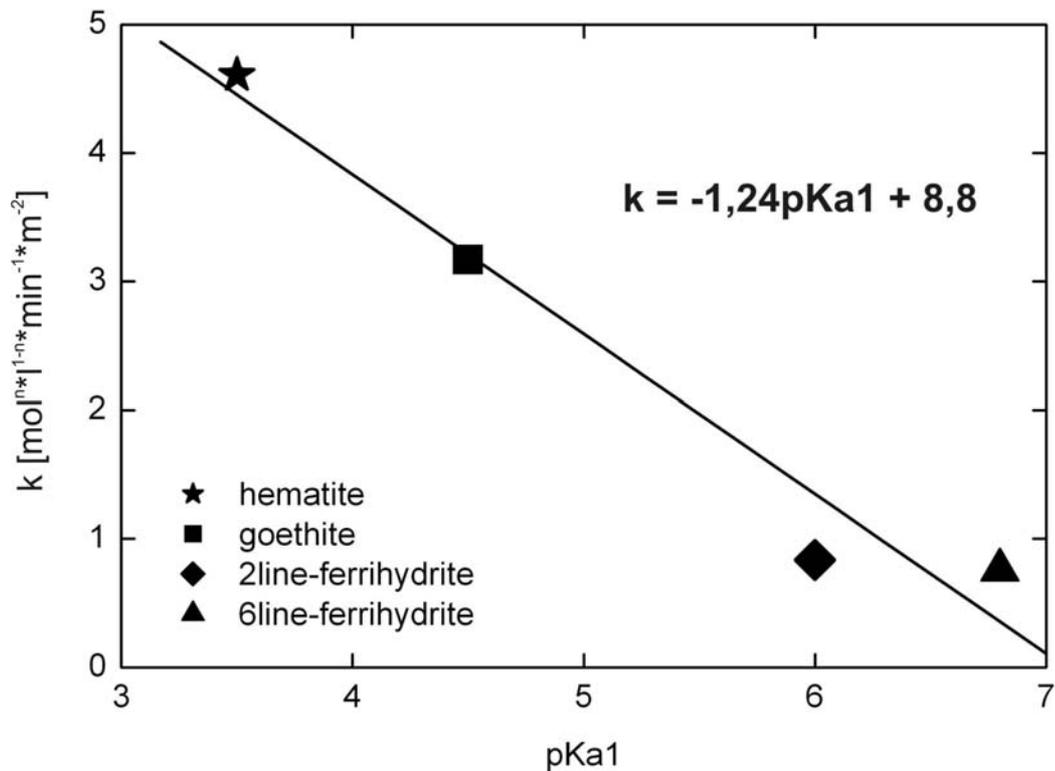


Abb. 6-20: Lineare Abhängigkeit der spezifischen Reaktionskonstanten k und der spezifischen Oberflächenazidität pK_{a1} verschiedener Ferro(hydr)oxide.

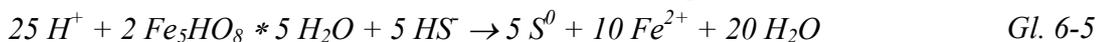
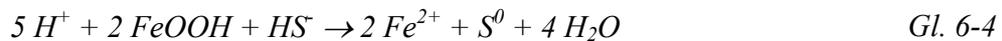
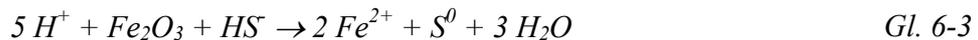
Abb. 6-20 zeigt die lineare Abhängigkeit der spezifischen Reaktionskonstanten k von der Oberflächenazidität pK_{a1} für die H_2S -Oxidation an Ferro(hydr)oxiden. Aus dieser Abhängigkeit schließen wir, dass die Oberflächenazidität die Kinetik der H_2S -Oxidation an Ferro(hydr)oxiden steuert, und die Reaktionskonstanten k bei Kenntnis der Oberflächenazidität vorhersagbar werden. Wir können die Kinetik dieser Reaktionen mit folgender empirischen Gesetzmäßigkeit beschreiben (siehe Gl. 6-14):

$$k = -1,24 pK_{a1} + 8,8$$

Gl. 6-14

6.7.6 Diskussion der Kinetik von H₂S mit Hämatit, Goethit und Ferrihydrit

Innerhalb der Reaktionsversuche von H₂S mit Goethit, 2-line Ferrihydrit und 6-line Ferrihydrit konnte die stöchiometrische Oxidation von H₂S zu S⁰, und die ebenso stöchiometrische Reduktion von Fe³⁺ zu Fe²⁺ (Abb. 6-12) beobachtet werden (PEIFFER et al., 1992; YAO & MILLERO, 1996). Die Reaktionsgleichungen der Sulfidoxidation durch Hämatit, Goethit und Ferrihydrit können somit durch Gl. 6-3 - Gl. 6-5 beschrieben werden:



Aus dem linearen Abschnitt der aufgezeichneten Reaktionsdaten (siehe Abb. 6-12 ≥ 60 min) ließ sich eine experimentelle Rate R_{obs} ablesen (siehe Gl. 6-6) (PEIFFER, 1994), die für die verwendeten Ferro(hydr)oxide gleichermaßen gilt.

Die Reaktionen wiesen eine starke pH-Abhängigkeit auf (siehe Abb. 6-13), aus der sich die Rate R_{obs} mittels linearer Regression berechnen ließ. Eine sich daraus ergebende empirische Gesetzmäßigkeit für die spezifischen Raten konnte, wie schon bei PEIFFER (1994), beschrieben werden:

$$\text{Für pH 3 - 5 gilt: } R_{obs} = \frac{-d[H_2S]}{dt} = k * [H^+]^{-n} * [H_2S] * A \quad \text{mit } n = \frac{\Delta \log R_{obs} * A^{-1}}{\Delta pH} \quad \text{Gl. 6-7}$$

mit: [S²⁻] = Konzentration von gelöstem Gesamt-Sulfid, A = Oberflächenkonzentration [m²*l⁻¹], t = Zeit und k ist die spezifische Reaktionskonstante [M⁻ⁿ m² min⁻¹].

Da die Reaktionen eine Kinetik mit starker pH-Abhängigkeit zeigten, wurden die spezifischen Reaktionsraten gegen das Produkt von H⁺-Konzentration [H⁺]⁻ⁿ und Sulfid-Konzentration [H₂S] der jeweiligen Reaktionssuspension aufgetragen (siehe Abb. 6-15). Der starke lineare Zusammenhang der spezifischen oberflächenabhängigen Reaktionsraten mit dem Produkt von [H⁺]⁻ⁿ und [H₂S] wurde ersichtlich. Die Reaktionsraten nahmen mit steigendem Produkt von [H⁺]⁻ⁿ * [H₂S] deutlich zu, also waren die Reaktionsraten konzentrationsabhängig. Um den Einfluss der Oberflächenabhängigkeit näher charakterisieren zu können, wurde der Zusammenhang zwischen den konzentrationsabhängigen Reaktionskonstanten gegen die spezifischen Oberflächen $A_{spez.}$ der verwendeten Ferro(hydr)oxide aufgetragen (siehe Abb. 6-18). Es konnte lediglich ein Trend zu höheren Umsatzraten von H₂S pro Quadratmeter an den verwendeten Ferro(hydr)oxiden festgestellt werden, je kleiner die spezifische Oberfläche war.

6.7.7 Experimentell ermittelte Reaktionsrate von Schwertmannit

In rein anorganischen Reaktionen mit jeweils 100 μM H_2S und 50 mg Schwertmannit wurden Versuche bei verschiedenen pH-Werten von 3 - 5 im Reaktor durchgeführt. Die beobachteten Raten (R_{obs}) wurden logarithmiert über dem pH aufgetragen (siehe Abb. 6-21).

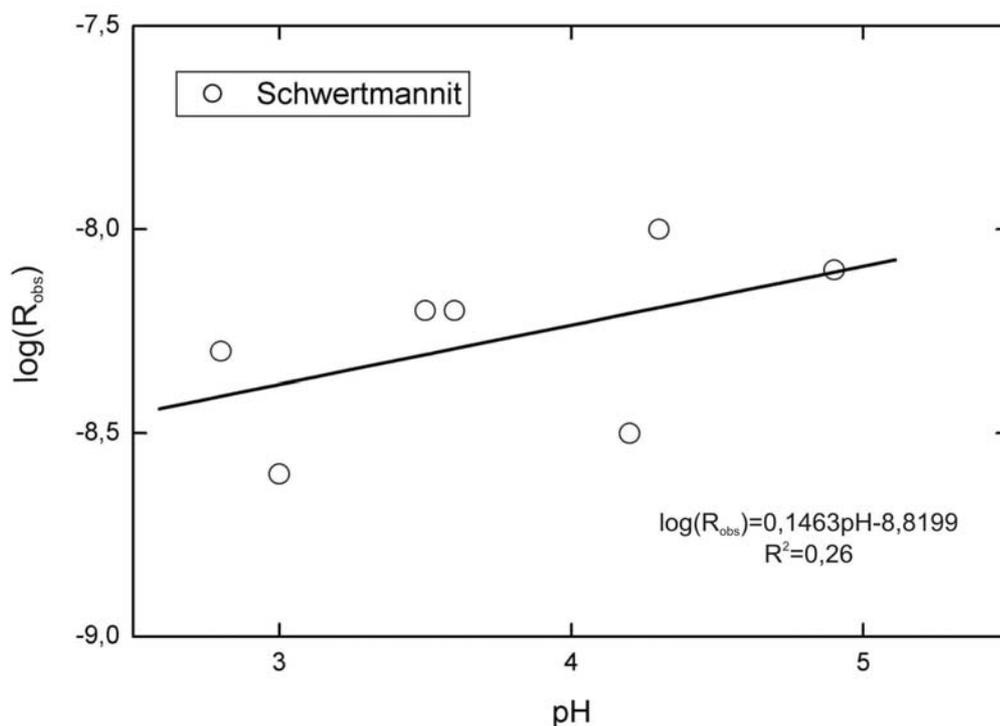


Abb. 6-21: Experimentell bestimmte Reaktionsraten (R_{obs}) für die Reaktion von H_2S mit Schwertmannit, aufgetragen als Funktion des pH.

Beim Schwertmannit konnte keine lineare Abhängigkeit des H_2S -Umsatzes beobachtet werden (siehe Abb. 6-21), die Reaktionen sind durch keine pH-Abhängigkeit gesteuert. Eine Beschreibung der Kinetik oder das Ablesen einer Rate R_{obs} war nicht möglich. Ein schwacher Trend zu höheren Reaktionsraten mit steigendem pH war jedoch zu erkennen. Da die Reaktionen jedoch nur über sehr kurze Zeitspannen verliefen, muss dieser Trend jedoch relativiert werden.

6.7.8 Abhängigkeit der Reaktionsraten von H^+ - und Sulfidkonzentration

Die Reaktionskinetik der Oxidation von H_2S durch Schwertmannit konnte nicht durch Gleichungssysteme beschrieben werden, es waren lediglich Trends zu gesteigerten Umsatzraten bei höherem pH auszumachen. Um Zusammenhänge mit der Sulfidkonzentration im System ausmachen zu können, wurden die Reaktionsraten der untersuchten Ferro(hydr)oxide gegen die Konzentrationen von H^+ und Sulfid der jeweiligen Reaktorlösung aufgetragen (siehe Abb. 6-22).

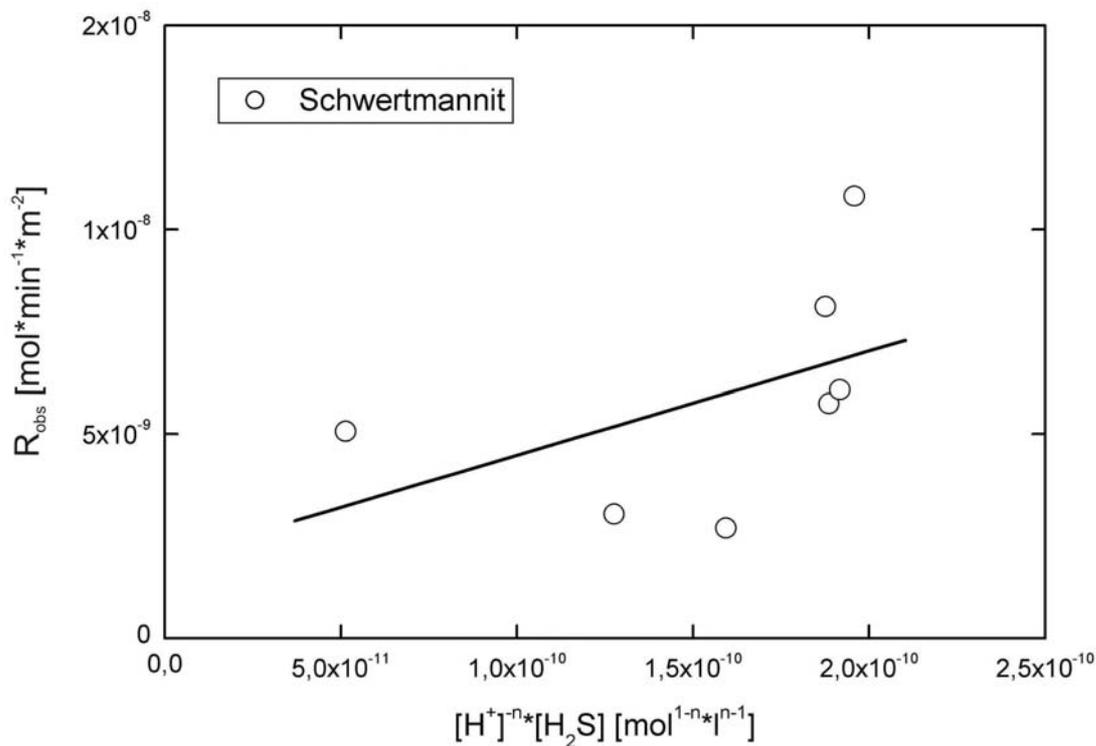


Abb. 6-22: Abhängigkeit der Reaktionsraten (R_{obs}) von H_2S mit Schwertmannit gegenüber dem Produkt der Konzentrationen von H^+ und Sulfid im Reaktorsystem.

Beim Schwertmannit war kein linearer Zusammenhang der Reaktionsraten vom Produkt der H^+ - und Sulfidkonzentration in der Lösung erkennbar.

Da kein Zusammenhang zwischen den Reaktionsraten und dem pH oder dem Produkt von $[H^+]$ und $[H_2S]$ festgestellt werden konnte, und die Reaktionsdauer nur wenige Minuten anhielt, lag die Vermutung nahe, dass, ähnlich wie bei BIBER et al. (1994), eine Reaktionsinhibierung durch höherwertige Ionen stattfand. Daher wurden weitere Versuche unternommen, die Sulfat als Ursache der Reaktionsinhibierung feststellen sollten.

6.7.9 Versuche zur Reaktionsinhibierung durch Sulfat

Die Sorptionsmechanismen und -kinetik von Sulfat an Ferro(hydr)oxiden sind in der Literatur eingehend beschrieben worden (DAVIS & LECKIE, 1979; HANSMANN & ANDERSON, 1985; ZHANG & SPARKS, 1990; STOLLENWERK, 1995; YAO & MILLERO, 1995; GEELHOED et al., 1997; SCHEFFER et al., 1998). Die Sulfatsorption stellt eine Konkurrenzreaktion zur H_2S -Oxidation an den Oberflächen der Ferro(hydr)oxide dar. Daher wurden Versuche mit verschiedenen Sulfat-Hintergrundkonzentrationen unternommen, um eine vermutete Inhibierung der H_2S -Oxidation zu dokumentieren (siehe Abb. 6-23).

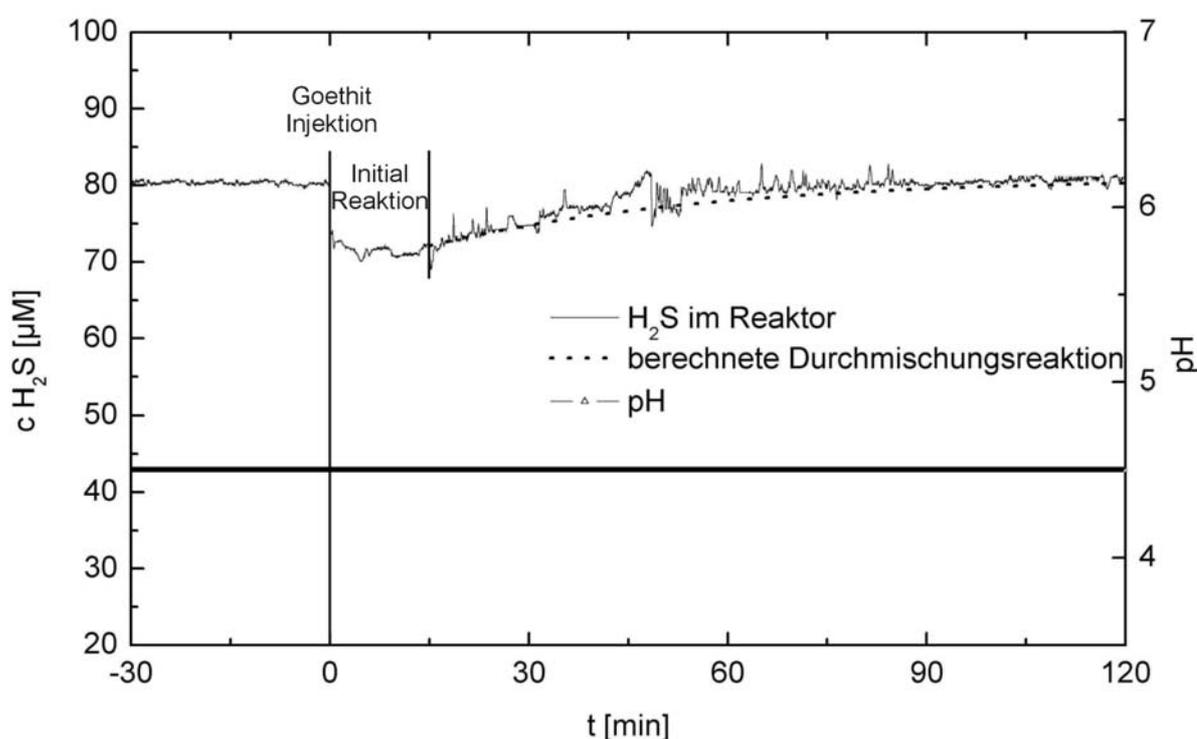


Abb. 6-23: H_2S -Konzentration und pH im Reaktor während eines Oxidationsversuches von H_2S mit Goethit in Anwesenheit von 5 mM Sulfat.

Schon bei einer 5 mM Sulfatlösung war nach der Goethitinjektion nur ein kurzzeitiger Abfall der H_2S -Konzentration im Reaktor zu beobachten (siehe Abb. 6-23). Nach ca. 15 Minuten stieg die H_2S -Konzentration im System (in einer normalen Durchmischungsreaktion → siehe gepunktete Linie in Abb. 6-23) wieder auf ihren ursprünglichen Wert an. Das gleiche Reaktionsschema zeigte sich in Versuchen mit höheren Hintergrundkonzentrationen von 10 und 15 mM Sulfat. Da trotz der sehr kurzen Reaktionsdauer eine konzentrationsabhängige Inhibierung der H_2S -Reaktion nicht ausgeschlossen werden konnte, wurden die Raten R_{obs} gegen die Sulfatkonzentration aufgetragen (siehe Abb. 6-24).

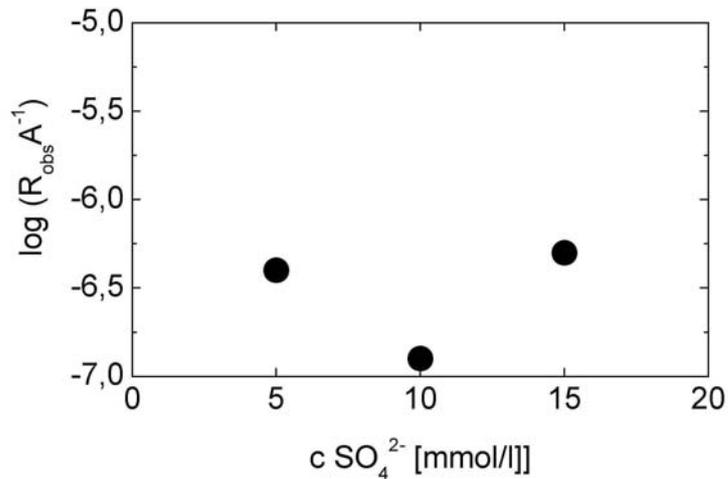


Abb. 6-24: Experimentell bestimmte Reaktionsrate (R_{obs}) (mit normalisierter Oberflächenkonzentration A) für die Reaktion von H_2S mit Goethit in Anwesenheit von Sulfat in der Hintergrundlösung, aufgetragen als Funktion der Sulfatkonzentration.

Eine Abhängigkeit der Reaktionsrate von der Sulfatkonzentration war zwischen 5 und 15 mM Sulfat nicht zu erkennen (siehe Abb. 6-24). Die Raten der sehr kurzen Reaktionen standen in keinem linearen Zusammenhang zur Sulfatkonzentration.

Zur näheren Untersuchung der Reaktionsinhibierung durch Sulfat wurde ein Oxidationsversuch von H_2S an einem Goethit durchgeführt, der zuvor in einer 5mM Sulfatlösung konditioniert wurde, wodurch die Reaktionsplätze an dessen Oberfläche belegt sein sollten (siehe Abb. 6-25).

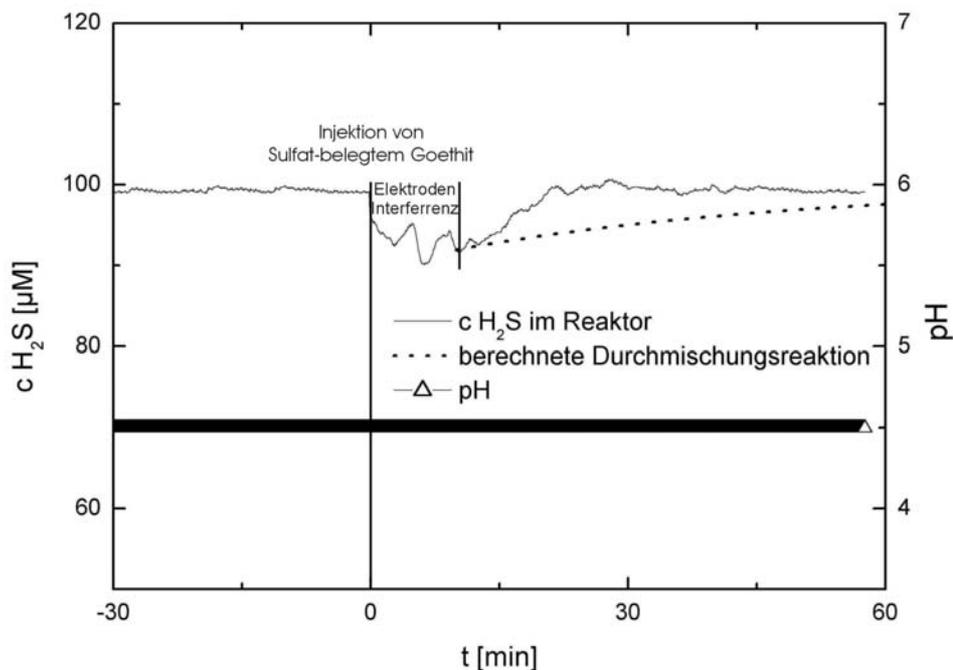


Abb. 6-25: H_2S -Konzentration und pH im Reaktor während eines Versuches mit sulfatbelegtem Goethit in Anwesenheit von 5 mM Sulfat.

Nach der Goethitinjektion war nur ein kurzzeitiger Abfall der H_2S -Konzentration im Reaktor zu beobachten (siehe Abb. 6-25). Nach ca. 10 Minuten stieg die H_2S -Konzentration im System innerhalb von weiteren 10 Minuten wieder auf ihren ursprünglichen Wert an. Wäre der Abfall der H_2S -Konzentration durch eine Oxidationsreaktion mit dem Goethit entstanden, so hätte der folgende Wiederanstieg der H_2S -Konzentration (wie in Abb. 6-23) in einer Durchmischungsreaktion stattfinden müssen (\rightarrow siehe gepunktete Linie in Abb. 6-25). Da der Wiederanstieg jedoch deutlich schneller eintrat, kann nicht von einem H_2S -Umsatz ausgegangen werden, sondern es müssen Interferenzen an der H_2S -Elektrode angenommen werden.

6.7.10 Diskussion der Reaktionsinhibierung durch Sulfat

Die Sorption von Sulfat ist eine Konkurrenzreaktion zur H_2S -Oxidation an den Oberflächen von Ferro(hydr)oxiden. Daher wurden Versuche zur Reaktionsinhibierung mit verschiedenen Sulfat Hintergrundkonzentrationen unternommen. Schon bei Versuchen mit einer 5 mM Sulfatlösung war nach der Goethitinjektion nur ein kurzzeitiger Abfall der H_2S -Konzentration im Reaktor zu beobachten (siehe Abb. 6-23). Bei höheren Sulfatkonzentrationen waren keine Unterschiede im Reaktionsverhalten zu erkennen. Ein Auftragen der beobachteten Reaktionsraten gegen die Sulfatkonzentration bestätigte den Eindruck (siehe Abb. 6-24). Bei den beobachteten Reaktionen von H_2S mit Goethit in Anwesenheit von ≥ 5 mM Sulfat handelte es sich also um sehr kurze Initialreaktionen, die durch die Sulfatsorption an den oberflächenständigen OH-Gruppen des Goethits zum Erliegen kommen (siehe auch 6.7.11). In einem Oxidationsversuch von H_2S mit Sulfat-belegtem Goethit fand keine Reaktion statt (siehe Abb. 6-25). Sulfat inhibiert also eindeutig die Redoxreaktionen von H_2S mit Ferro(hydr)oxiden.

6.7.11 Diskussion der Kinetik von H_2S mit Schwertmannit

Die Reaktionsversuche von H_2S mit Schwertmannit zeigten keinen stöchiometrischen Umsatz. Ebenso konnte keine lineare Abhängigkeit des H_2S -Umsatzes zum veränderten pH-Wert beobachtet werden (siehe Abb. 6-21), der Umsatz ist also durch keine pH-Abhängigkeit gesteuert. Eine Beschreibung der Kinetik oder das Ablesen einer Ratenkonstante k_{obs} war nicht möglich. Das Auftragen der Reaktionsraten von Schwertmannit mit normalisierter Oberflächenkonzentration gegen die Konzentrationen von H^+ und Sulfid der jeweiligen Reaktionssuspension zeigte deutlich auf, dass es keinen Zusammenhang von Reaktionsrate und Oberflächenkonzentration zur H^+ - oder Sulfidkonzentration gab (siehe Abb. 6-22). Dies ist dadurch zu

erklären, dass bei der Auflösung des Schwertmannits durch H_2S die Tunnel-Sulfate (siehe Abb. 6-26), die im Kristallgitter eingelagert sind, freigesetzt werden.

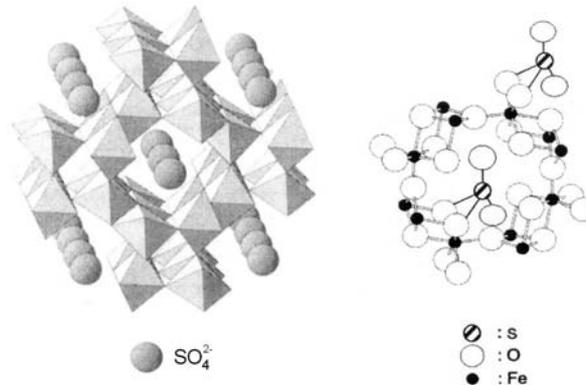


Abb. 6-26: Kristallstruktur eines synthetisierten Schwertmannits (aus CORNELL & SCHWERTMANN, 1996).

Das Sulfat sorbiert sofort an den oberflächenständigen OH-Gruppen des Fe(III) (siehe Kap. 3.6), so dass die potentiellen Reaktionsplätze des H_2S belegt werden. Dadurch sind keine weiteren Reaktionen des H_2S mit Schwertmannit möglich. Bei den beobachteten Reaktionen von H_2S und Schwertmannit handelte es sich also um sehr kurze Initialreaktionen, die dann durch das freigesetzte Sulfat zum Erliegen kommen.

6.7.12 Reaktionsversuche mit Sediment aus RL 77

Zum Vergleich der Kinetik der synthetisch hergestellten Ferro(hydr)oxide und der natürlicher Sedimente saurer Restseen wurden Versuche mit der schweren Fraktion ($>2,4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) aus drei Horizonten des RL 77 durchgeführt (siehe Tab. 6-3). Die schwere Fraktion wurde gewählt, weil diese mit bis zu 96% die höchsten Massenanteile an Ferro(hydr)oxiden besitzt. Die Reaktionsversuche von H_2S mit 50 mg jedes Horizontes aus RL 77 zeigten in allen Versuchen nur geringe Umsätze (siehe Abb. 6-27) von sehr kurzer Dauer (~ 15 Minuten). Das Ergebnis entsprach unseren Erwartungen, da die hohen Sulfatgehalte im Porenwasser des RL 77 die potentiellen Reaktionsplätze des H_2S durch Sorption belegt hatten und dadurch eine Reaktion inhibierten.

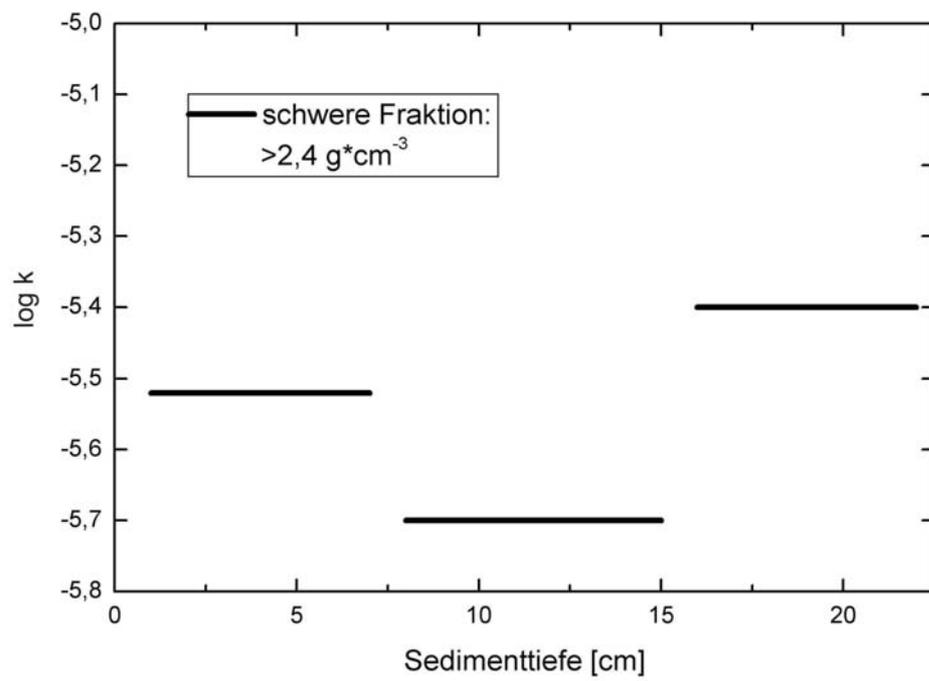


Abb. 6-27: Beobachtete Reaktionsraten der Reaktion von H_2S mit der schweren Fraktion aus drei Tiefenhorizonten des RL 77.

6.7.13 Reaktionsversuche mit 25 mM Phthalsäure in der Hintergrundlösung

Bei Versuchen zur der Optimierung des Reaktorsystems wurde u.a. auch Phthalsäure als Trägerlösung eingesetzt. Bei anschließend durchgeführten Oxidationsversuchen von H_2S an verschiedenen Ferro(hydr)oxiden zeigten sich dann unerwartet katalytische Eigenschaften der Phthalsäure. Das H_2S wurde über das Intermediat Thiosulfat ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) vollständig zu SO_4^{2-} aufoxidiert. In einer rein anorganischen Oxidation von H_2S mit Ferro(hydr)oxiden war bisher nur eine Oxidation bis zum S^0 bekannt (PEIFFER et al., 1992; YAO & MILLERO, 1996), die Phthalsäure verhielt sich also nicht inert. In natürlichen Habitaten existieren zahlreiche organische Säuren wie z.B. Fulvin-, Humin- oder Oxalsäure, deren Einfluss auf die H_2S -Oxidation im marinen Milieu bereits untersucht wurde (YAO & MILLERO, 1995; YAO & MILLERO, 1996). Der Einfluss von Phthalsäure auf die Reaktionskinetik von H_2S mit Ferro(hydr)oxiden wurde bisher nicht beschrieben. Daher wurden nun erste Versuche zur Reaktionskinetik von H_2S mit Goethit durchgeführt, die unter Anwesenheit einer 25 mM Phthalsäure in der Hintergrundlösung stattfanden (siehe Abb. 6-28).

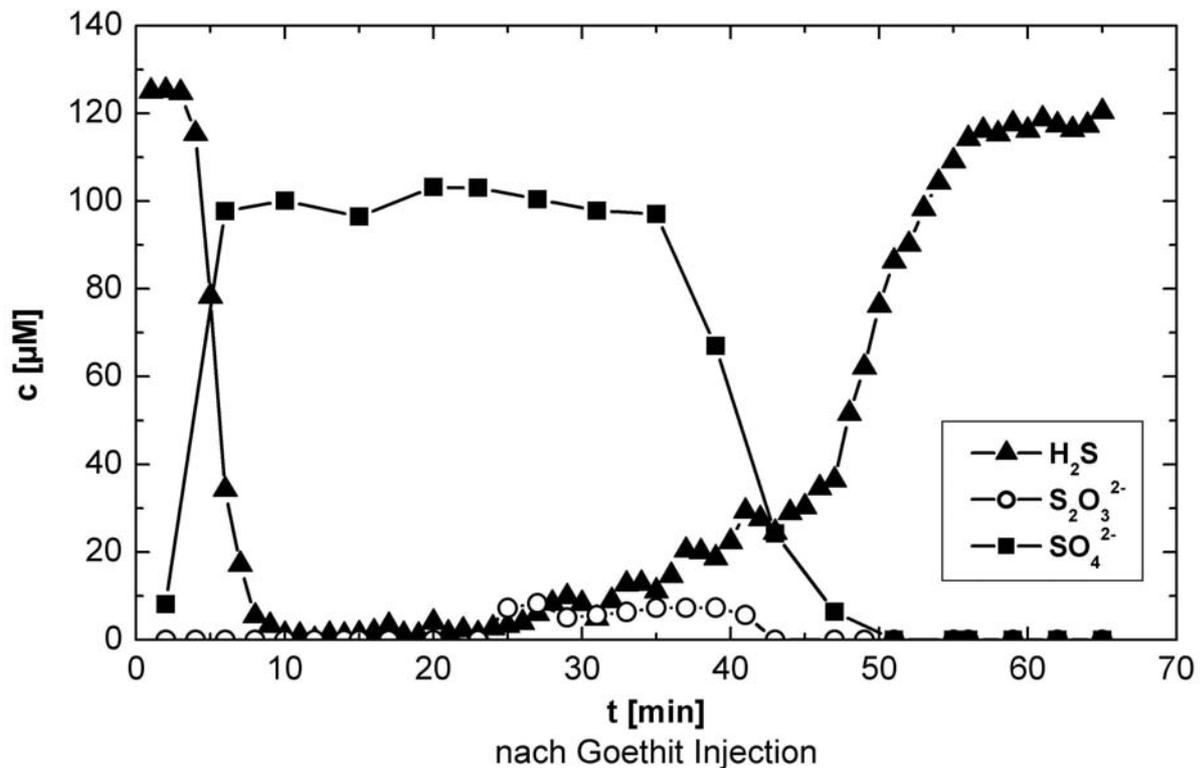


Abb. 6-28: Schwefel-Speziesverteilung innerhalb des Reaktors während eines Versuches mit H_2S und Goethit bei pH 4,5 in Anwesenheit von 25 mM Phthalsäure.

Abb. 6-28 zeigt bei einem pH von 4,5 unmittelbar nach der Injektion von Goethit ein rasches Absinken der H_2S -Konzentration bis auf 0 mM. Nahezu gleichzeitig stieg die Sulfatkonzentration auf über 80% der H_2S -Ausgangskonzentration an. Nach 25 Minuten stieg die H_2S -Konzentration langsam wieder auf ihre ursprüngliche Konzentration an, und Sulfat fiel zwischen 35 und 50 Minuten wieder auf 0 μM ab. Ebenfalls bei 25 Minuten konnte Thiosulfat zum ersten mal in geringen Konzentrationen von ca. 7 μM gemessen werden. Diese Konzentration blieb bis 43 Minuten nahezu konstant und nahm dann schnell wieder auf 0 μM ab.

Zur Abschätzung des Einflusses des pH-Wertes auf die Reaktion wurde der Versuch bei verschiedenen pH-Werten wiederholt und die verschiedenen Schwefelspezies gegen die Zeit aufgetragen (siehe Abb. 6.29-Abb.6.32), die im folgenden dargestellt werden.

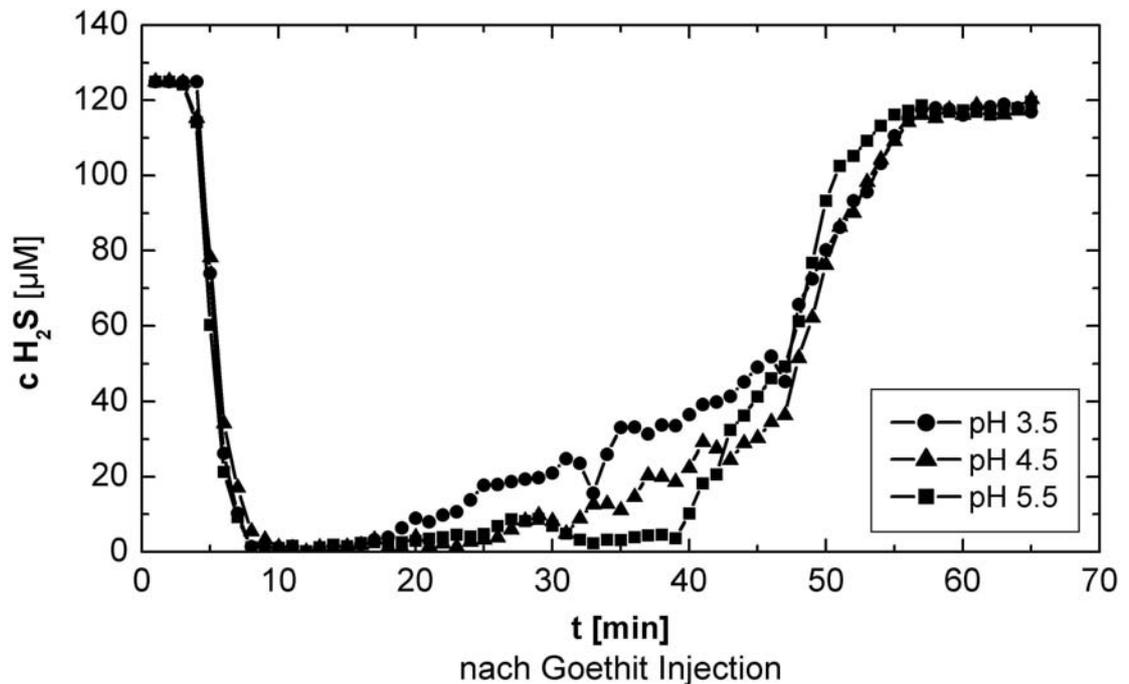


Abb. 6-29: H_2S -Konzentrationen innerhalb des Reaktors nach Goethit-Injektionen bei verschiedenen pH-Werten in Anwesenheit von 25 mM Phthalsäure.

Deutlich war bei den drei verwendeten pH-Werten zu Beginn der Reaktion das gleiche Absinken der H_2S -Konzentration auf 0 μM zu beobachten (siehe Abb. 6.29). Der Wiederanstieg der H_2S -Konzentration unterschied sich jedoch zeitlich. So stieg die H_2S -Konzentration bei pH 3,5 bereits nach 18 Minuten, bei pH 4,5 nach 25 Minuten und bei pH 5,5 erst nach 39 Minuten langsam wieder an. Bei erhöhten pH-Werten zeigte sich ein verspäteter Anstieg der

H₂S-Konzentration, und damit eine länger anhaltende Oxidationsreaktion von H₂S. Der Wiederanstieg des Sulfids sowie die Abnahme an gelöstem Fe²⁺ deuteten auf ein Ende der Reaktion hin. Dies kann jedoch nicht durch eine vollständige Reduktion des Fe³⁺ erklärt werden, da eine Braunfärbung der Festphase noch erkennbar war. Abb. 6.30 zeigt die Sulfatkonzentrationen der Versuche innerhalb des Reaktors bei den verschiedenen verwendeten pH-Werten.

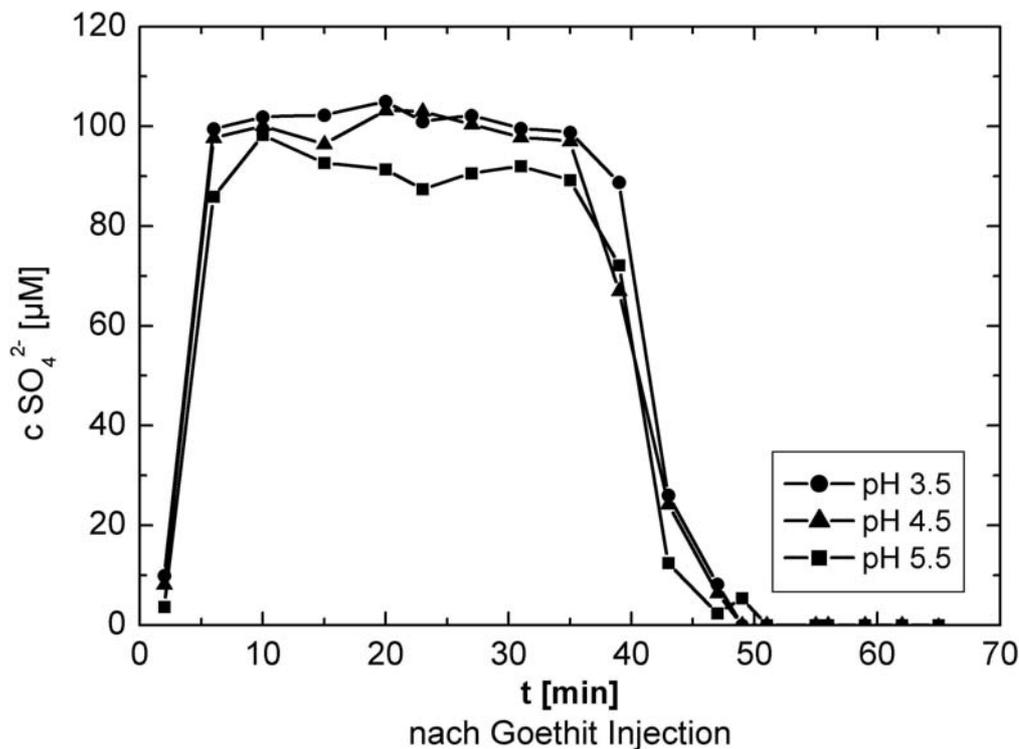


Abb. 6-30: Sulfat-Konzentrationen innerhalb des Reaktors nach Goethit-Injektionen bei verschiedenen pH-Werten in Anwesenheit von 25 mM Phthalsäure.

Der zeitliche Verlauf der Sulfatkonzentrationen war bei pH 3,5 - pH 5,5 annähernd identisch. Die Sulfatkonzentration stieg in allen Versuchen kurz nach der Goethit-Injektion rasch an und erreichte dann ein Plateau, auf der sie bis 35 Minuten nach Beginn des Versuches stabil blieb. Danach war ein rasches Absinken der Konzentrationen zu beobachten (siehe Abb. 6.30). Die Sulfatkonzentration der Plateaus unterschieden sich nur geringfügig und erreichten in keinem der durchgeführten Versuche die H₂S-Ausgangskonzentration von 125 μM. Mit steigendem pH wurde das Plateau bei niedrigeren Sulfatkonzentrationen ausgebildet, bei pH 5,5 betrug die Sulfatkonzentration noch 90 μM, und damit 75% der H₂S-Ausgangskonzentration.

In Abb. 6-31 sind die Thiosulfatkonzentrationen der Versuche innerhalb des Reaktors bei den verschiedenen verwendeten pH-Werten dargestellt.

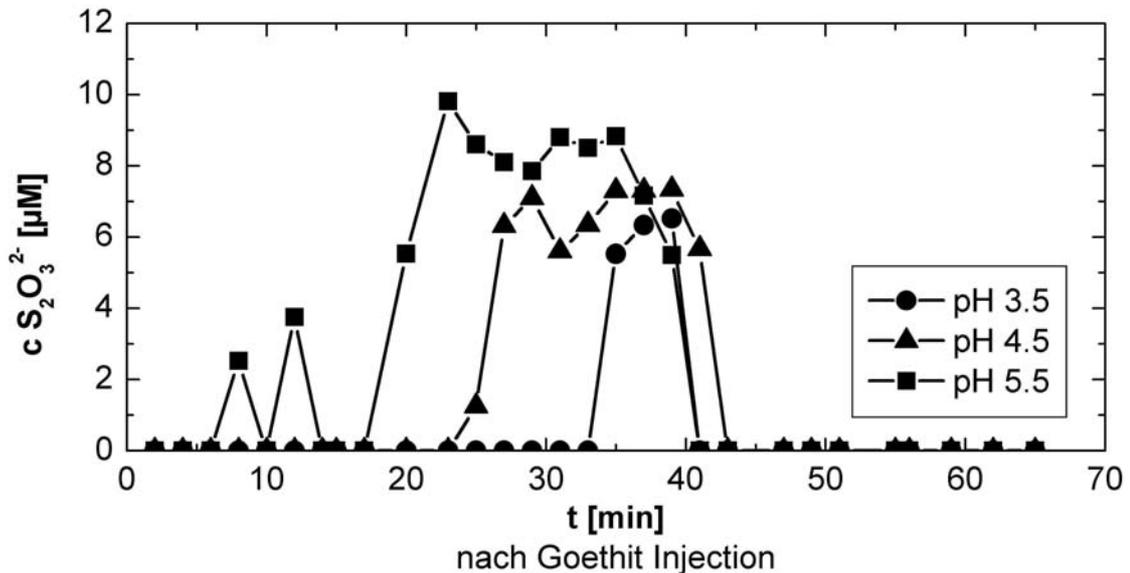


Abb. 6-31: Thiosulfat-Konzentrationen innerhalb des Reaktors nach Goethit-Injektionen bei verschiedenen pH-Werten in Anwesenheit von 25 mM Phthalsäure.

Eine pH-abhängige Retardation der Thiosulfatbildung innerhalb der durchgeführten Versuche war deutlich zu erkennen. Thiosulfat konnte bei pH 5,5 nach 20 Minuten, bei pH 4,5 nach 25 Minuten und bei pH 3,5 nach 35 Minuten nachgewiesen werden (siehe Abb. 6-31). Die Konzentration des gebildeten Thiosulfates wurde ebenfalls durch den pH der Lösung beeinflusst, so wurden bei pH 5,5 etwa 9 µM, bei pH 4,5 ca. 7 µM und bei pH 3,5 noch 6 µM nachgewiesen (siehe Abb. 6-31). Die Dauer der Thiosulfat-Produktion war ebenfalls pH-abhängig, sie nahm mit steigendem pH deutlich zu. Die Produktion hielt bei pH 3,5 über eine Zeitspanne von nur 4 Minuten, bei pH 4,5 von 16 Minuten und bei pH 5,5 sogar von 19 Minuten an (siehe Abb. 6-31). In der Anwesenheit von Phthalsäure wurde mit steigendem pH-Wert also früher und über eine längere Zeitspanne mehr Thiosulfat gebildet.

6.7.14 Diskussion der Kinetik in Anwesenheit von Phthalsäure

In Reaktionsversuchen von H_2S mit Goethit unter Anwesenheit von Phthalsäure verhielt sich die Phthalsäure nicht inert, sondern zeigte unerwartet katalytische Eigenschaften. Im rein anorganischen Milieu war bisher nur eine Oxidation von H_2S mit Ferro(hydr)oxiden bis zum S^0 bekannt (PEIFFER et al., 1992; YAO & MILLERO, 1996). Eine Anwesenheit von organischen Säuren, wie Fulvin-, Humin-, oder Oxalsäure hatte bisher nur leicht inhibierende oder gar keine Wirkungen auf den H_2S -Umsatz an Ferro(hydr)oxiden gezeigt (YAO & MILLERO, 1995; YAO & MILLERO, 1996). In den durchgeführten Versuchen mit einer 25 mM Phthalsäure in der Hintergrundlösung wurde das H_2S über das Intermediat Thiosulfat ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) vollständig zu SO_4^{2-} aufoxidiert. Dabei zeigte sich eine deutliche Beeinflussung durch den pH-Wert. Mit steigendem pH war eine Verlängerung der Reaktion verbunden (siehe Abb.6.29). Gleichzeitig konnte eine raschere und stärkere Thiosulfatproduktionen registriert werden (siehe Abb. 6-31), die mit einem leichten Absinken der Sulfatkonzentration in der Lösung verbunden waren (siehe Abb. 6.30). Diese Oxidations-Reaktionen laufen anfangs vermutlich so schnell ab, dass ein Detektieren des Thiosulfates mit unseren Mitteln in dieser Phase nicht möglich ist. Nachdem diese Initialreaktion abgeschlossen ist, verlangsamten sich die Reaktionen, so dass auch kurzlebige Intermediate detektiert werden können. Die Reaktionsraten dieser Intermediate sind jedoch noch unbekannt. So konnte Tetrathionat trotz verkürzten Beprobungsintervallen und optimierter analytischer Methoden nicht detektiert werden.

Die katalytischen Wirkung von Phthalsäure bei der Oxidation von H_2S an Goethit konnte bisher nur beobachtet werden, die Mechanismen dieser katalytischen Wirkung sind aber noch nicht verstanden. Versuche, in denen H_2S oder S^0 alleine durch Phthalsäure oxidiert werden sollte, sind fehlgeschlagen, Eisen(III) ist für die Reaktion also nötig. Eine mögliche Auflösung des Eisen(III) durch das Phthalat in der Lösung, die bei höheren pH-Werten hätte eintreten können, konnte nicht beobachtet werden. Auch wenn die Mechanismen der katalytischen Wirkung von Phthalsäure nicht verstanden sind, so können sie keinesfalls als exemplarisch für organischen Säuren natürlicher Habitats betrachtet werden, da Versuche von YAO & MILLERO (1995, 1996) mit anderen organischen Säuren gegenteilige Wirkungen aufgezeigt haben.

6.7.15 Analyse der reduzierten Fe(II)-Festphase im Reaktor

In den Reaktionen von H_2S mit Goethit unter Anwesenheit von Phthalsäure wurde eine deutliche Verfärbung der Festphase von ockerfarben zu olivgrün registriert, die auf eine Bildung von „green rust“ deutete. Wenn die Festphase nach Ende des Versuches längere Zeit im verschlossenen Reaktor stehen blieben, wurde ihre Konsistenz flockiger und die Farbe veränderte sich wieder etwas mehr zum ockerfarbenen hin. Zur näheren Charakterisierung der Reaktionen erschien es notwendig, die reduzierten Produkte der Festphase zu untersuchen. Röntgendiffraktometrische Analysen und Untersuchungen mit der Mösbauer Spektroskopie ließen jedoch nur das Kristallgitter des Goethits erkennen. Die Peaks des Goethit-Kristallgitters überlagerten die schwächerkristallinen reduzierten Spezies. Analysen mit Infrarotspektroskopie (FTIR) und massenspektrometrische Messungen lieferten ebenfalls keine verwertbaren Ergebnisse. Untersuchungen mittels Photoemissionsspektroskopie, von der wir uns Ergebnisse der Oberflächenspezies erhofften, schlugen ebenfalls fehl, da die Inkubationszeit des Gerätes über 18 Stunden dauerte, in der die reduzierte Festphase wieder oxidierte.

7 Diskussion und Interpretation

7.1 Analysen der sauren Restseen

Die Sedimente und Porenwässer in den Restlöchern 77 und 116 wurden im Jahre 2001 mehrfach analysiert. Bei der Analyse von Porenwässern erhält man Einblicke in die Speziesverteilung über der Tiefe und somit in die chemischen Prozesse. Ausgehend von der Hypothese eines existierenden Schwefelkreislaufes (PEINE, 1998) wurde das Porenwasser des RL 77 speziell auf die Intermediate des Schwefelkreislaufes hin analysiert. Dabei konnte Thiosulfat im Porenwasser in 10-12 cm Tiefe nachgewiesen werden. Im Hangenden wurde daraus innerhalb eines Zentimeters nahezu stöchiometrisch Sulfat gebildet. Das Vorkommen von Thiosulfat korreliert unmittelbar mit der Anwesenheit von Fe^{3+} , daher kann von einer Umsetzung an Ferro(hydr)oxiden ausgegangen werden. Die sehr hohen Sulfatkonzentrationen von bis zu 11 mM, die in 3-10 cm Sedimenttiefe gebildet werden, bestehen aus ca. 7 mM Hintergrund-sulfat des Seewassers und 4 mM, die durch freigesetztes Tunnelsulfat entstehen. Das Tunnelsulfat stammt aus dem Schwertmannit, der im Hangenden gebildet wird, bei seiner Alterung zu Goethit umkristallisiert, und dabei sein eingelagertes Tunnelsulfat abgibt (PEINE, 1998). Das freigesetzte Tunnelsulfat und der darauf folgende Fe^{3+} -Peak zeigen deutlich die Alterung und Umkristallisierung des Schwertmannits mit steigender Sedimenttiefe an. Der Nachweis von Thiosulfat in genau dieser Tiefe untermauert die Existenz des Schwefelkreislaufes in den Sedimenten der sauren Seen.

Ein Vergleich der Porenwasseranalysen mit der mineralogischen Zusammensetzung der Eisen(III)-Festphasen aus gezogenen Kernen des RL 77 bestätigte die bisherigen Ergebnisse (BRAND, 2001). Der obere rötlichbraune Horizont in ca. 0-5 cm Sedimenttiefe bestand vorwiegend aus Schwertmannit (siehe Abb. 6-3) bei einem pH-Wert von ~ 3 . Der mittlere ca. 12 cm mächtige oliv-beige Horizont bestand bei pH-Werten von ~ 5 zu großen Teilen aus Goethit, der durch die Transformation des gealterten Schwertmannits entstanden ist (siehe Abb. 6-4). Dieser Horizont war zweigeteilt: zwischen ~ 5 -10 cm fand der Transformationsprozess des Schwertmannits unter Sulfatfreisetzung statt und im Liegenden existierte ein scharfer, ~ 1 cm mächtiger Horizont der Sulfatreduktion. Die reduzierten Verhältnisse bleiben bis zum unteren schwarz-braunen Horizont erhalten, in dem die Azidität durch zuströmendes Kippengrundwasser aus anstehender Braunkohle wieder zunimmt. Die Analysen der Eisen(III)-Festphasen korrelieren

mit den Porenwasseranalysen. Der Nachweis und die räumliche Lage der Eisen- und Schwefelspezies in RL 77 untermauern die Hypothese von PEINE (1998) über die Existenz eines Schwefelkreislaufes in den Sedimenten saurer Restlochseen.

BLODAU et al. (1998) vermuteten, dass DOM an der Oberfläche von Eisenoxiden sorbiert werden kann, wodurch die mikrobielle Verfügbarkeit des reaktiven Eisens abnimmt. Weiterhin fanden BLODAU et al. (2000) heraus, dass die Azidität in den sauren Restseen teilweise neutralisiert werden kann, wenn reduzierte Schwefelspezies im Sediment eingelagert werden. Nachdem Fe(III) und Sulfat mikrobiell reduziert wurden, und DOM als Elektronenquelle zur Verfügung steht. Die Reaktionen wurden bereits bei PEINE (1998) beschrieben (siehe *Gl. 3-2-Gl. 3-4*). Eine Abschätzung des Kohlenstoffpools in den Sedimenten der Restseen ermöglicht also Einblicke in die Möglichkeit einer seeinternen Neutralisation. Diese Abschätzung wurde über eine Isolierung von mit Schwertmannit assoziiertem Kohlenstoff mittels Dichtefraktionierung durchgeführt. Ungeachtet der unterschiedlichen Kohlenstoffgehalte konnten keine prinzipiellen Unterschiede hinsichtlich der Herkunft und Zusammensetzung der organischen Substanz in den Restlöchern 77, 116, und 117 festgestellt werden (NOHLEN, 1999). In den drei untersuchten Restlöchern kommt der aquatischen Biomasse als leicht verfügbare C-Quelle nur eine untergeordnete Bedeutung zu, auch die terrestrische organische Substanz macht nur ca. 20-30% des organischen Kohlenstoffs aus. Dominierend ist die braunkohlebürtige organische Substanz, die in den oberen Sedimentschichten bis zu 80% beträgt. Die Ufervegetation ist vollständig entwickelt und die autochthone Primärproduktion wird durch die hydrochemischen Bedingungen limitiert. Da keine zunehmenden terrestrischen Einträge zu erwarten sind, ist aus Mangel an verfügbarem Kohlenstoff mit keiner erhöhten Sulfat- oder Eisenreduktion zu rechnen, die eine seeinterne Neutralisation beschleunigen könnte.

7.2 Analysen der Reaktorversuche

Zur Ermittlung der Reaktionskinetik von Sulfid und den Intermediaten des von PEINE (1998) postulierten Schwefelkreislaufes wurde im Labor ein Versuchsaufbau entwickelt. In einem geschlossenen Durchmischungsreaktor wurde ein kontinuierlicher H₂S-Fluss vorgegeben, in den pulverisierte Ferro(hydr)oxide injiziert wurden. Dadurch konnten die Reaktivitäten von H₂S mit verschiedenen Ferro(hydr)oxiden und deren unterschiedlichen Kristallisationsformen bei variablem pH untersucht werden.

Innerhalb der Reaktionsversuche von H₂S mit Hämatit, Goethit, 2line- und 6line-Ferrihydrit konnten die stöchiometrische Oxidation von H₂S zu S⁰ und die ebenso stöchiometrische Reduktion von Fe³⁺ zu Fe²⁺ (Abb. 6-12) beobachtet werden (PEIFFER et al., 1992; YAO & MILLERO, 1996). Die Reaktionsgleichungen der Sulfidoxidation durch Hämatit, Goethit und Ferrihydrit können durch Gl. 6-3 - Gl. 6-5 beschrieben werden. Aus dem linearen Abschnitt der aufgezeichneten Reaktionsdaten (siehe Abb. 6-12 ≥ 60 min) ließen sich experimentelle Raten ablesen (PEIFFER, 1994), die für die verwendeten Ferro(hydr)oxide gelten. Die Reaktionen verliefen stark pH-abhängig (siehe Abb. 6.13 und Abb. 6.15). Eine empirische Gesetzmäßigkeit (siehe Gl. 6-7) konnte für die spezifischen Raten beschrieben werden (PEIFFER, 1994). Ein Auftragen der spezifischen oberflächenabhängigen Reaktionsraten gegen das Produkt von $[H^+]^{-n}$ und $[H_2S]$ der jeweiligen Reaktionssuspension (siehe Abb. 6-15) zeigte einen starken linearen Zusammenhang. Die Reaktionsraten nahmen mit steigendem $[H^+]^{-n} * [H_2S]$ deutlich zu, also sind sie konzentrationsabhängig.

Zur näheren Charakterisierung des Oberflächeneinflusses wurde der Zusammenhang zwischen den Reaktionskonstanten gegen die spezifischen Oberflächen aufgetragen (siehe Abb. 6-18). Es war lediglich ein Trend zu erkennen, dass die Umsatzrate von H₂S pro Quadratmeter mit sinkender spezifische Oberfläche des Ferro(hydr)oxids stieg, jedoch keine Abhängigkeit von der Oberfläche.

Die Dichte und Anordnung der reaktiven Oberflächengruppen der Ferro(hydr)oxide ein entscheidender Faktor für die Reaktionskinetik (DAVIS & KENT, 1990). Die Kristallinität bedingt relativ viele oberflächenständige OH-Gruppen (STUMM & MORGAN, 1996), die erhöhte Reaktionsraten ermöglichen. Daher untersuchten wir den Zusammenhang zwischen der spezifischen Reaktionskonstanten k und der Oberflächenazidität, die durch die reaktiven Oberflächengruppen bedingt ist (HIEMSTRA et al., 1989; SCHINDLER & STUMM, 1987). Dazu

wurde ein Reaktionsmodell nach DOS SANTOS AFONSO & STUMM (1992) entwickelt, das als Grundlage für weitere Berechnungen verwendet wurde (siehe Abb. 6-19). Es zeigte sich eine lineare Abhängigkeit der spezifischen Reaktionskonstanten k von der Oberflächenazidität pK_{a1} für die H_2S -Oxidation an Ferro(hydr)oxiden Abb. 6-20. Aus dieser Abhängigkeit schließen wir, dass die Oberflächenazidität die Kinetik der H_2S -Oxidation an Ferro(hydr)oxiden steuert, und die Reaktionskonstanten k bei Kenntnis der Oberflächenazidität vorhersagbar werden. Wir können die Kinetik dieser Reaktionen mit folgender empirischen Gesetzmäßigkeit beschreiben (siehe Gl. 6-14):

$$k = -1,24 pK_{a1} + 8,8 \quad \text{Gl. 6-14}$$

Reaktionsversuche von H_2S mit Schwertmannit zeigten keinen stöchiometrischen Umsatz und keine Abhängigkeit des H_2S -Umsatzes bei verändertem pH-Wert (siehe Abb. 6-21). Es war kein Zusammenhang von Reaktionsrate und Oberflächenkonzentration zu $[H^+]^n * [S^{2-}]$ zu erkennen (siehe Abb. 6-22). Dies ist dadurch zu erklären, dass die Tunnel-Sulfate (siehe Abb. 6-26), die im Kristallgitter eingelagert sind, bei der Auflösung des Schwertmannits durch H_2S freigesetzt werden. Das Sulfat sorbiert anschließend an den oberflächenständigen OH-Gruppen des Fe^{3+} (siehe Kap. 3.6), so dass die potentiellen Reaktionsplätze des H_2S belegt werden und keine weiteren Reaktionen des H_2S mit Schwertmannit möglich sind. Die beobachteten Reaktionen von H_2S mit Schwertmannit spiegeln also sehr kurze Initialreaktionen wider, die durch das freigesetzte Sulfat gestoppt werden.

Die Mechanismen der Sulfatsorption an Ferro(hydr)oxiden sind eingehend beschrieben worden (DAVIS & LECKIE, 1979; HANSMANN & ANDERSON, 1985; ZHANG & SPARKS, 1990; STOLLENWERK, 1995; YAO & MILLERO, 1995; GEELHOED et al., 1997; SCHEFFER et al., 1998). Sie stellt eine Konkurrenzreaktion zur H_2S -Oxidation an den Oberflächen der Ferro(hydr)oxide dar. Da dies eine Reaktionsinhibierung impliziert, wurden Versuche mit verschiedenen Sulfathintergrundkonzentrationen unternommen. Schon bei einer 5 mM Sulfatlösung war nach der Goethitinjektion nur ein kurzzeitiger Abfall der H_2S -Konzentration im Reaktor zu beobachten (siehe Abb. 6-23), auch bei höheren Sulfatkonzentrationen waren keine Veränderungen der Raten erkennbar (siehe Abb. 6-24). Die beobachteten Reaktionen zeigten sehr kurze Initialreaktionen, die dann durch die Sulfatsorption an den oberflächenständigen OH-Gruppen des Goethits zum Erliegen kamen (siehe Kap. 6.7.11). Anschließend wurde ein Versuch mit Sulfat-belegtem Goethit durchgeführt, bei dem keine H_2S -Oxidation mehr zu beobachten war (siehe Abb. 6-25).

Sulfat inhibiert also die Redoxreaktionen von H_2S mit Ferro(hydr)oxiden. Dies bestätigt und erklärt die Beobachtungen des inhibierten H_2S -Umsatzes mit Schwertmannit.

Zum Vergleich der Kinetik der synthetisch hergestellten Ferro(hydr)oxide und der natürlicher Sedimente saurer Restseen wurden Versuche mit der schweren Fraktion (siehe Tab. 6-3) aus drei Horizonten des RL 77 durchgeführt. Die Reaktionen von H_2S mit 50 mg jedes Horizontes aus RL 77 zeigten in allen Versuchen nur geringe Umsätze (siehe Abb. 6-27) von sehr kurzer Dauer (~15 Minuten). Dies war zu erwarten, da die hohen Sulfatgehalte im Porenwasser des RL 77 die potentiellen Reaktionsplätze des H_2S durch Sorption belegen und dadurch eine Reaktion inhibieren.

7.2.1 Analyse der Versuche mit Phthalsäure

Bei der Optimierung des Reaktorsystems wurde u.a. auch Phthalsäure als Trägerlösung eingesetzt. In Reaktionsversuchen von H_2S mit Goethit verhielt sich die Phthalsäure nicht inert, sondern zeigte unerwartet katalytische Eigenschaften. Das H_2S wurde über das Intermediat Thiosulfat ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) vollständig zu SO_4^{2-} aufoxidiert. Aus Arbeiten von PEIFFER et al. (1992) und YAO & MILLERO (1996) war bisher nur eine Oxidation von H_2S mit Ferro(hydr)oxiden bis zum S^0 bekannt. Die Anwesenheit von Fulvin-, Humin-, oder Oxalsäure hatte bisher nur leicht inhibierende oder gar keine Wirkungen auf den H_2S -Umsatz an Ferro(hydr)oxiden gezeigt (YAO & MILLERO, 1995 & 1996). Der Einfluss von Phthalsäure auf die Reaktionskinetik von H_2S mit Ferro(hydr)oxiden wurde bisher nicht beschrieben. Daher wurden Versuche zur Reaktionskinetik von H_2S mit Goethit durchgeführt, die in Anwesenheit einer 25 mM Phthalsäure stattfanden (siehe Abb. 6-28). Die Versuche zeigten eine deutliche Beeinflussung durch den pH-Wert. Mit steigendem pH liefen die Reaktionen länger (siehe Abb. 6.29), verbunden mit schnellerer und höherer Thiosulfatproduktion und einem leichten Absinken der Sulfatkonzentration (siehe Abb. 6.30). Wir vermuten, dass die Produktion von Thiosulfat bereits am Anfang der Reaktion beginnt und sofort zum Sulfat weiter aufoxidiert wird. Nachdem diese Initialreaktion abgeschlossen ist, sinken die Raten, so dass auch metastabile Intermediate detektiert werden können. Die Reaktionsraten dieser Intermediate sind noch unbekannt. Tetrathionat konnte nicht detektiert werden. H_2S oder S^0 oxidieren nicht alleine durch Phthalsäure, Eisen(III) ist für die Reaktion nötig. Eine Auflösung des Fe^{3+} durch das Phthalat wurde nicht beobachtet. Die katalytische Wirkung von Phthalsäure bei der Oxidation von H_2S an Goethit konnte bisher nur beobachtet werden, die Mechanismen sind aber noch nicht verstanden. Keinesfalls können sie exemplarisch für organischen Säuren natürlicher Habitate betrachtet werden, da Versuche von

YAO & MILLERO (1995, 1996) mit anderen organischen Säuren gegenteilige Wirkungen aufgezeigt haben.

Die Festphase zeigte in den Reaktionen eine deutliche Verfärbung von ockerfarben zu olivgrün, was auf eine Bildung von „green rust“ deutete BONIN et al., (2000). Alle näheren Untersuchungen der reduzierten Festphase schlugen leider fehl, da es mit den gegebenen Geräten unmöglich war, reduzierte Verbindungen zu analysieren.

8 Zusammenfassung

PEINE (1998) formulierte die Hypothese eines existierenden Schwefelkreislaufes in den Sedimenten saurer Restlochseen. Innerhalb dieses Kreislaufes kommt es durch verschiedene geochemische und mikrobiologische Prozesse zur Oxidation von H_2S . Um ein besseres Verständnis der chemischen H_2S -Oxidation zu bekommen, wurden natürliche Proben mit Laborexperimenten verglichen. Sediment und Porenwasser des RL 77 wurden auf die Intermediate des Schwefelkreislaufes (Thiosulfat und Tetrathionat) hin analysiert. Anschließend wurde ein Reaktorsystem entwickelt, mit dem die Kinetik der H_2S -Oxidation an verschiedenen Ferro(hydr)oxiden untersucht werden konnte.

Die Analysen der Proben aus RL 77 zeigten in den oberen ~5 cm des Sedimentes das Mineral Schwertmannit (REGENSPURG, 2002), welches absedimentiert wurde. In einem Alterungsprozess in ~5-10 cm Sedimenttiefe kristallisiert der Schwertmannit zu Goethit um und gibt dabei sein eingelagertes Tunnelsulfat ab (PEINE, 1998). Hohe Sulfatwerte und ein darauf folgender Fe^{3+} -Peak zeigen deutlich die Umkristallisierung an. Im Porenwasser konnte in 10-12 cm Tiefe Thiosulfat nachgewiesen werden, das unmittelbar mit der Anwesenheit von Fe(III) korrelierte. Im Hangenden wurde daraus innerhalb eines Zentimeters nahezu stöchiometrisch Sulfat gebildet, daher kann von einer Umsetzung an Ferro(hydr)oxiden ausgegangen werden. Diese Prozesse untermauern die Existenz des Schwefelkreislaufes in den Sedimenten saurer Seen.

Die Azidität in sauren Restseen kann neutralisiert werden, wenn reduzierte Schwefelspezies im Sediment eingelagert werden, nachdem Fe(III) und Sulfat mikrobiell reduziert wurden, und DOM als Elektronenquelle zur Verfügung steht (BLODAU et al., 2000). Eine Abschätzung des Kohlenstoffpools in den Sedimenten der Restseen sollte Einblicke in deren seeinterne Neutralisation gewähren. Die braunkohlebürtige organische Substanz ist in den oberen Sedimentschichten dominierend. Die Ufervegetation ist vollständig entwickelt und die autochthone Primärproduktion wird durch die hydrochemischen Bedingungen limitiert. Da keine zunehmenden terrestrischen DOM-Einträge zu erwarten sind, ist mit keiner erhöhten Sulfat- oder Eisenreduktion zu rechnen, die eine seeinterne Neutralisation beschleunigen könnte.

In Laborversuchen von H_2S mit Goethit, 2line- und 6line-Ferrihydrit konnte die stöchiometrische Oxidation von H_2S zu S^0 und die ebenso stöchiometrische Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+} (Abb. 6-12) beobachtet werden (PEIFFER et al., 1992; YAO & MILLERO, 1996). Die Reaktionen

verliefen stark pH-abhängig (siehe Abb. 6.13) und waren durch die H^+ - und Sulfidkonzentration in der Lösung gesteuert (siehe Abb. 6-15 und

Abb. 6-16). Daraus konnte eine empirische Gesetzmäßigkeit (siehe Gl. 6-7) für die Raten beschrieben werden (PEIFFER, 1994). Ein Trend war zu erkennen, dass die Umsatzrate von H_2S pro Quadratmeter mit sinkender spezifische Oberfläche des Ferro(hydr)oxids stieg.

Versuche mit H_2S und Hämatit zeigten ebenfalls stöchiometrische Redoxreaktionen, jedoch konnte die Kinetik nicht eindeutig beschrieben werden. Die Reaktionsraten von H_2S mit Hämatit sind weder durch den pH, noch konzentrationsabhängig gesteuert.

Eine lineare Abhängigkeit der spezifischen Reaktionskonstanten k von der Oberflächenazidität pK_{a1} für die H_2S -Oxidation an Ferro(hydr)oxiden konnte nachgewiesen werden Abb. 6-20. Wir gehen davon aus, dass die Oberflächenazidität die Kinetik der H_2S -Oxidation an Ferro(hydr)oxiden steuert. Die Reaktionskonstanten k bei Kenntnis der Oberflächenazidität durch Gl. 6-14 berechenbar:

$$k = -1,24 pK_{a1} + 8,8 \quad \text{Gl. 6-14}$$

Es wurde nachgewiesen, dass Sulfat die Redoxreaktionen von H_2S mit Ferro(hydr)oxiden inhibiert. Die Versuche der H_2S -Oxidation durch Schwertmannit mussten daher scheitern, da dieser bei seiner Auflösung das eingelagerte Tunnelsulfat freigab, welches dann die weitere Reaktion stoppte.

Ein Vergleich der Kinetik von H_2S mit der schweren Fraktion (siehe Tab. 6-3) aus drei Horizonten des RL 77 bestätigte diese Ergebnisse. Die Reaktionsversuche zeigten in allen Horizonten nur geringe Umsätze (siehe Abb. 6-27) von sehr kurzer Dauer (~15 Minuten). Die hohen Sulfatgehalte im Porenwasser des RL 77 belegen durch Sorption die potentiellen Reaktionsplätze des H_2S an den Ferro(hydr)oxiden und inhibieren dadurch eine Reaktion.

In Anwesenheit von Phthalsäure wurde H_2S durch Goethit über das Intermediat Thiosulfat ($S_2O_3^{2-}$) vollständig zu SO_4^{2-} aufoxidiert. Die Festphase wurde vermutlich zu „green rust“ reduziert (BONIN et al., 2000).

9 Fazit und Ausblick

Die durchgeführten Laborversuche zeigen, dass H_2S durch Ferro(hydr)oxide in einer pH-abhängigen Redoxreaktion oxidiert werden kann (siehe Abb. 6-18). Die Kinetik dieser Redoxreaktionen lässt sich erstmals durch eine empirische Gesetzmäßigkeit beschreiben (siehe Gl. 6-7). Diese Reaktionen werden jedoch durch die Anwesenheit von ≥ 5 mM Sulfat unterbunden. In den Sedimenten saurer Restseen existieren reichlich Ferro(hydr)oxide (siehe Abb. 6-5), die das durch mikrobielle Reduktion entstandene H_2S oxidieren könnten. Diese Reaktionen werden aber durch Sulfatgehalte von ≥ 10 mM (siehe Abb. 6.1 und Abb. 6.3) inhibiert. Versuche zur H_2S -Oxidation mit der ferro(hydr)oxidreichen Fraktion aus Sedimentproben des RL 77 bestätigten dies (siehe Kap. 6.7.12). Die Oxidation von H_2S innerhalb des Schwefelkreislaufes der sauren Restseen muss durch mikrobiologische Prozesse, oder durch organische Komponenten, die ähnliche Wirkungen wie die Phthalsäure besitzen (siehe Kap. 6.7.14), gesteuert sein. Durch rein anorganische Reaktionen ist die H_2S -Oxidation in diesen Habitaten nicht zu erklären.

Einige Mikroorganismen können Fe(III) und Sulfat reduzieren und zu einer Festlegung reduzierter Schwefelspezies führen, wenn genügend organisches Material als Elektronenquelle zur Verfügung steht (BLODAU et al., 2000). Andere erzielen einen Energiegewinn durch die Oxidation von H_2S . Die Arbeitsgruppe von Frau PD Dr. Kirsten Küsel im BITÖK untersucht die Oxidation von H_2S durch Mikroorganismen in sauren Restseen derzeit bereits. Die erwarteten Ergebnisse können Aufschlüsse über die mikrobiellen Umsatzraten geben, welche eine ausreichende Erklärung für die H_2S -Oxidation innerhalb der Seen bieten könnten.

Der Einfluss der verschiedenen organischen Säuren auf die H_2S -Oxidation in natürlichen Habitaten ist bisher unzureichend untersucht worden. Weder die Wirkung dieser Säuren, noch die chemischen Reaktionsmechanismen sind ausreichend verstanden. Daher sollte eine gezielte Untersuchung darüber, welche organischen Säuren überhaupt innerhalb der Sedimente saurer Restseen existieren, durchgeführt werden. Anschließend sollten ihre Wirkungen auf die H_2S -Oxidation bestimmt und die Mechanismen der Wirkungen erforscht werden.

Sowohl von den mikrobiologischen Untersuchungen, wie auch der organischer Säuren wären grundlegende Erkenntnisse über Mechanismen und Raten der H_2S -Oxidation in sauren Seen zu erwarten.

10 Literaturverzeichnis

- ALLER, R. C. und RUDE, R. D. (1988): Complete oxidation of solid phase sulfides by manganese and bacteria in anoxic marine sediments. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, 751-765.
- AMELUNG, W. (1997): Bayerische Bodenkundliche Berichte. - Zum Klimaeinfluß auf die organische Substanz nordamerikanischer Böden, 53.
- BEIERKUHNEIN, C. und WEBER, M. (1992): Zur Problematik hoher Aluminiumgehalte in Fließgewässern aus dem Lehestener Schieferabbaugebiet in Thüringen. *Geologische Blätter für Nordost-Bayern und angrenzende Gebiete*, 42, Heft 3-4, Erlangen, 205-228.
- BIBER, M. V., DOS SANTOS AFONSO, M. und STUMM, W. (1994): The coordination chemistry of weathering: IV. Inhibition of the dissolution of oxide minerals. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 1999-2010.
- BIGHAM, J. M., SCHWERTMANN, U., TRAINA, S. J., WINLAND, R. L. und WOLF, M. (1996): Schwertmannite and the chemical modelling of iron in acid sulfate waters. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 2111-2121.
- BLODAU, C., HOFFMANN, S., PEINE, A. und PEIFFER, S. (1998): Iron and sulfate reduction in the sediments of acidic mine lake 116 (Brandenburg, Germany): Rates and geochemical evaluation. - *Water, Air, and Soil Pollution*, 108, 249-270.
- BLODAU, C., HOFFMANN, S., PEINE, A. und PEIFFER, S. (2000): Organic Matter Diagenesis in Acidic Mine Lakes. - *Acta hydrochimica et hydrobiologica*, 28, 123-135.
- BONIN, P. M. L., ODZIEMKOWSKI, M. S., REARDON, E. J. und GILLHAM, R. W. (2000): In situ Identification of Carbonate-Containing Green Rust of Iron Electrodes in Solutions Simulating Groundwater. - *Journal of Solution Chemistry*, 29, No.10, 1061-1074.
- BÖTTCHER, M. E. und THAMDRUP, B. (2001): Anaerobic sulfide oxidation and stable isotope fractionation with bacterial sulfur disproportionation in the presence of MnO₂. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, No. 10, 1573-1581.
- BRAND, A. (2001): Diplomarbeit im Fach Geoökologie. - Vorkommen, Bedeutung und Bildung von Schwertmannit in Restseen des Braunkohletagebaus, unveröffentlichte Arbeit am Lehrstuhl für Hydrologie der Universität Bayreuth, Bayreuth, 91 S.
- BRAY, E. E. und EVANS, E. D. (1961): Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 22, 2-15.
- BRUNAUER, S., EMMETT, P. H. und TELLER, E. (1938): Adsorption of gases in multimolecular layers. - *Journal of American Chemical Society*, 60, 309-319.
- BUFFLAP, S. E. und ALLEN, H. E. (1995): Sediment Pore Water Collection Methods For Trace Metal Analysis: A Review. - *Water Resources Research*, 29, 165-177.
- BUTLER, I. B. und RICKARD, D. (2000): Framboidal pyrite formation via the oxidation of iron (II) monosulfide by hydrogen sulphide. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, No. 15, 2665-2672.

- CANFIELD, D. E., RAISWELL, R. und BOTTRELL, S. (1992): The reactivity of sedimentary iron minerals towards sulfide. - *American Journal of Science*, 292, 659-683.
- CANFIELD, D. E., THAMDRUP, B. und FLEISCHER, S. (1998): Isotope fractionation and sulfur metabolism by pure and enrichment cultures of elemental sulfur-disproportionating bacteria. - *Limnology and Oceanography*, 43 (2), 253-264.
- CARIGNAN, R. (1984): Interstitial water sampling by dialysis: Methodological notes. - *Limnology and Oceanography*, 29(3), 667-670.
- CORNELL, R. M. und SCHWERTMANN, U. (1996): Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses. - *The Iron Oxides*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, VCH Publishers, New York, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 573 S.
- CRANWELL, P. A., EGLINGTON, G. und ROBINSON, N. (1987): Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments-II. - *Organic Geochemistry*, 11, 513-527.
- DAVIS, J. A. und KENT, D. B. (1990): Surface Complexation Modeling in Aqueous Geochemistry. *Mineral-Water Interface Geochemistry*, 23, M. F. Hochella, Jr. and A. F. White, eds., Mineralogical Society of America, Washington, D.C., 177-260.
- DAVIS, J. A. und LECKIE, J. O. (1979): Surface Ionization and the Oxide/Water Interface. - *Journal of Colloid and Interface Science*, 74 (1), 32-43.
- DOS SANTOS AFONSO, M. und STUMM, W. (1992): Reductive Dissolution of Iron(III) (Hydr)oxides by Hydrogen Sulfide. - *Langmuir*, 8, 1671-1675.
- DZOMBAK, D. A. und MOREL, F. M. M. (1990): - Surface complexation modeling - hydrous ferric oxide, Wiley-Interscience, New York, 393 S.
- EDWARDS, K. J., SCHRENK, M. O., HAMERS, R. und BANFIELD, J. F. (1998): Microbial oxidation of pyrite: Experiments using microorganisms from an extreme acidic environment. - *American Mineralogist*, 83, 1444-1453.
- EGLINGTON, G. und HAMILTON, R. J. (1967): Leaf epicuticular waxes. - *Science*, 156, 1322-1335.
- FAHL, K. und STEIN, R. (1997): Modern organic carbon deposition in the Laptev Sea and the adjacent continental slope: surface water productivity versus terrigenous input. - *Organic Geochemistry*, 26, 379-390.
- GEELHOED, J. S., HIEMSTRA, T. und VAN RIEMSDIJK, W. H. (1997): Phosphate and sulfate adsorption on goethite: Single anion and competitive adsorption. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61 (12), 2389-2396.
- GIGER, W., SCHAFFNER, C. und WAKEHAM, S. G. (1980): Aliphatic and olefinic hydrocarbons in recent sediments of Greifensee, Switzerland. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 119-129.
- GOLDHABER, M. B. (1983): Experimental study of metastable sulfur oxyanion formation during pyrite oxidation at pH 6-9 and 30°C. - *American Journal of Science*, 283, 193-217.
- HANSMANN, D. D. und ANDERSON, M. A. (1985): Using Electrophoresis in Modeling Sulfate, Selenite, and Phosphate Adsorption onto Goethite. - *Environmental Science & Technology*, 19, No. 6, 544-551.
- HEDGES, J. I. und ERTEL, J. R. (1982): Characterization of lignin by gas capillary chromatography of cupric oxidation products. - *Analytical Chemistry*, 54, 174-178.

- HENNINGSEN, D. und KATZUNG, G. (1998): - Einführung in die Geologie Deutschlands, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 244 S.
- HIEMSTRA, T., DE WIT, J. C. M. und VAN RIEMSDIJK, W. H. (1989a): Multisite Proton Adsorption Modeling at the Solid/Solution Interface of (Hydr)oxides: A New Approach, II. Application to Various Important (Hydr)oxides. - Journal of Colloid and Interface Science, 133 (1), 105-117.
- HIEMSTRA, T., VAN RIEMSDIJK, W. H. und BOLT, G. H. (1989): Multisite Proton Adsorption Modeling at the Solid/Solution Interface of (Hydr)oxides: A New Approach, I. Model Description and Evaluation of Intrinsic Reaction Constants. - Journal of Colloid and Interface Science, 133 (1), 91-104.
- JACKSON, B. E. und MCINERNEY, M. J. (2000): Thiosulfate Disproportionation by Desulfotomaculum thermobenzoicum. - Applied and Environmental Microbiology, 66, No. 8, 3650-3653.
- JAMES, R. O. und PARKS, G. A. (1982): Charakterisation of aqueous colloids by their electrical double layer and intrinsic surface chemical properties. Surface and Colloid Science, 12, E. Matijevic, ed., 119-216.
- JANNEY, D. E., COWLEY, J. M. und BUSECK, P. R. (2000): Structure of synthetic 2-line ferrihydrite by electron nanodiffraction. - American Mineralogist, 85, 1180-1187.
- JANNEY, D. E., COWLEY, J. M. und BUSECK, P. R. (2001): Structure of synthetic 6-line ferrihydrite by electron nanodiffraction. - American Mineralogist, 86, 327-335.
- JOCHIM, J. I. (1996): Diplomarbeit im Fach Agrarwissenschaften. - Die organische Substanz in den Dichtefractionen von Ah-Horizonten nordamerikanischer Prärien in ihren Variationen durch Landnutzungsform, Klima und Hydroregime, Unveröffentlichte Arbeit an der Fakultät für Agrarwissenschaften der Georg-August-Universität zu Göttingen, Göttingen.
- KÖGEL, I. (1986): Estimation and decomposition pattern of the lignin component in forest soils. - Soil Biology and Biochemistry, 18, 589-594.
- KÜSEL, K., ROTH, U., TANJA, T. und PEIFFER, S. (2001): Effect of pH on the anaerobic microbial cycling of sulfur in mining-impacted freshwater lake sediments. - Environmental and Experimental Botany, 46, 213-223.
- LANDESUMWELTAMT-BRANDENBURG. (1995): - Wasserbeschaffenheit in Tagebaurestseen, Studien und Tagungsberichte, 6, Potsdam, 86 S.
- LASKOV, C., AMELUNG, W. und PEIFFER, S. (2002): Organic matter preservation in the sediment of an acidic mining lake. - Environmental Science and Technology, 36, No. 20, 4218-4223.
- LAUBAG. (1995): (Lausitzer Braunkohle Aktiengesellschaft). - Das schwarze Gold der Lausitz, Senftenberg, 27 S.
- LUTHER, G. W., III (1987): Pyrite oxidation and reduction: Molecular orbital theory considerations. - Geochimica et Cosmochimica Acta, 51, 3193-3199.
- MEYERS, P. A. und EADIE, B. J. (1993): Sources, degradation and recycling of organic matter associated with sinking particles in Lake Michigan. - Organic Geochemistry, 20, 47-56.

- MEYERS, P. A. und ISHIWATARI, R. (1993): Lacustrine organic geochemistry - an overview of indicators of organic matter source and diagenesis in lake sediments. - *Organic Geochemistry*, 20, 867-900.
- MOSES, C. O., NORDSTROM, D. K., HERMAN, J. S. und MILLS, A. L. (1987): Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 1561-1571.
- NEAL, A. L., TECHKARNJANARUK, S., DOHNALKOVA, A., MC CREADY, D., PEYRON, B. M. und GEESY, G. G. (2001): Iron sulfides and sulfur species produced at the hematite surfaces in the presence of sulfate-reducing bacteria. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 223-235.
- NOHLEN, C. (1999): Diplomarbeit im Fach Geoökologie. - Differenzierung der partikulären organischen Substanz hinsichtlich ihrer Herkunft in sauren Restlochseen des Braunkohletagebaus der Lausitz, Unveröffentlichte Arbeit am Lehrstuhl für Hydrologie und am Lehrstuhl für Bodenkunde und Bodengeographie der Universität Bayreuth, Bayreuth, 52 S.
- NORDSTROM, D. K. und ALPERS, C. N. (1999): Geochemistry of Acid Mine Waters. The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, 7A, G. S. Plumlee and M. J. Logsdon, eds., Littleton, CO, Chapter 6, 133-160.
- NORTH, P. F. (1979): Towards an absolute measurement of soil structure stability using ultrasound. - *Journal of Soil Science*, 27, 451-459.
- NOWEL, W., BÖNISCH, R., SCHNEIDER, W. D. und SCHULZE, H. (1995): - Geologie des Lausitzer Braunkohlereviere, Lausitzer Braunkohle Aktiengesellschaft, Senftenberg, 104 S.
- OBERMANN, P. und WISOTZKI, F. (1998): Auswirkungen der Pyritoxidation im Bereich des Braunkohletagebaues Garzweiler auf die Qualität des Kippengrundwassers - Möglichkeiten und Maßnahmen der Qualitätsverbesserung. - *Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen*, 42, H.6, 234-240.
- PARRISH, C. C., EADIE, B. J., GARDENER, W. S. und CAVALETTO, J. F. (1992): Lipid class and alkane distribution in settling particles of the upper Laurentian Great Lakes. - *Organic Geochemistry*, 18, 33-44.
- PEIFFER, S. (1994): Reaction of H₂S with Ferric Oxides. - *Environmental Chemistry of Lakes and Reservoirs*, 11, 371-390.
- PEIFFER, S., DOS SANTOS AFONSO, M., WEHRLI, B. und GÄCHTER, R. (1992): Kinetics and Mechanism of the Reaction of H₂S with Lepidocrocite. - *Environmental Science & Technologie*, 26, No. 12, 2408-2413.
- PEIFFER, S. und STUBERT, I. (1999): The oxidation of pyrite at pH 7 in the presence of reducing and nonreducing Fe(III)-chelators. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, No. 19/20, 3171-3182.
- PEINE, A. (1998): Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth. - Saure Restseen des Braunkohletagebaus - Charakterisierung und Quantifizierung biogeochemischer Prozesse und Abschätzung ihrer Bedeutung für die seeinterne Neutralisierung, Bayreuth, 165 S.

- PEINE, A., TRITSCHLER, A., KÜSEL, K. und PEIFFER, S. (2000): Electron flow in an iron-rich acidic sediment - evidence for an acidity-driven iron cycle. - *Limnology and Oceanography*, 45(5), 1077-1087.
- REGENSPURG, S. (2002): Dissertation aus dem Lehrstuhl für Hydrologie der Fakultät für Chemie, Biologie und Geowissenschaften, der Universität Bayreuth. - Characterisation of Schwertmannite - Geochemical Interactions with Arsenate and Chromate and Significance in Sediments of Lignite Opencast Lakes, Bayreuth, 124 S.
- RITCHIE, A. I. M. (1994): Rates of Mechanisms That Govern Pollutant Generation from Pyritic Wastes. Numerical Modelling of Sulfide Oxidation in Tailings, Waste Rock, and in situ Deposits, C. N. Alpers, US Geological Survey and D. W. Blowes, University of Waterloo, eds., Washington, DC, 108-122.
- RODEN, E. E. (2003): Fe(III) Oxide Reactivity Toward Biological versus Chemical Reduction. - *Environmental Science & Technology*, 37, 1319-1324.
- RUSTAD, J. R., FELMY, A. R. und HAY, B. P. (1996): Molecular statics calculations for iron oxide and oxyhydroxide minerals: Toward a flexible model of the reactive mineral water interface. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60 (9), 1553-1562.
- SCHEFFER, P., SCHACHTSCHABEL, P., BLUME, H.-P., BRÜMMER, G., HARTGE, K. H., SCHWERTMANN, U., AUERSWALD, K., BEYER, L., FISCHER, W. R., KÖGEL-KNABER, I., RENGER, M. und STREBEL, O. (1998): - Lehrbuch der Bodenkunde, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 494 S.
- SCHINDLER, P. W. und STUMM, W. (1987): The Surface Chemistry of Oxides, Hydroxides, and Oxide Minerals. *Aquatic Surface Chemistry*, W. Stumm, ed., John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 520.
- SCHIPPERS, A., JOZSA, P.-G. und SAND, W. (1996): Sulfur Chemistry in Bacterial Leaching of Pyrite. - *Applied and Environmental Microbiology*, 62 No. 9, 3424-3431.
- SCHWERTMANN, U. und CORNELL, R. M. (2000): Preparation and Characterisation. - Iron oxides in the laboratory., Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, 188 S.
- SMITH, R. W. und JENNE, E. A. (1991): Recalculation, Evaluation, and Prediction of Surface Complexation Constants for Metal Adsorption on Iron and Manganese Oxides. - *Environmental Science & Technology*, 25 (3), 525-531.
- STOLLENWERK, K. G. (1995): Modeling the effects of variable groundwater chemistry on adsorption of molybdate. - *Water Resources Research*, 31 (2), 347-357.
- STUMM, W. und MORGAN, J. J. (1996): *Aquatic Chemistry. - Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, 1, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1022 S.
- SUZUKI, I., CHAN, C. W. und TAKEUCHI, T. L. (1994): Oxidation of Inorganic Sulfur Compounds by Thiobacilli. Numerical Modeling of Sulfide Oxidation in Tailings, Waste Rock, and in situ Deposits, C. N. Alpers, US Geological Survey and D. W. Blowes, University of Waterloo, eds., American Chemical Society, Washington, DC, 60-67.
- SWEENEY, R. E. und KAPLAN, I. R. (1973): Pyrite framboid formation: Laboratory synthesis and marine sediments. - *Economic Geology*, 68, 618-634.

- TAMURA, H., GOTO, K., YOTSUYANAGI, T. und NAGAYAMA, M. (1974): Spectrophotometric Determination of Iron(II) with 1,10-Phenanthroline in the presence of large amounts of Iron(III). - *Talanta*, 21, 314-318.
- VAIRAVAMURTHY, M. A. und ZHOU, W. (1995): Characterization of a Transient +2 Sulfur Oxidation State Intermediate from the Oxidation of Aqueous Sulfide. *Geochemical Transformation of Sedimentary Sulfur*, M. A. Vairavamurthy and M. A. A. Schoonen, eds., American Chemical Society, Washington DC, 281-292.
- VOLKMANN, J. K., JOHNS, R. B., GILLAN, F. T., PERRY, G. J. und BAVOR, H. J. (1980): Microbial lipids of an intertidal sediment- I. fatty acids and hydrocarbons. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 1133-1143.
- WANG, X.-G., SHAIKHUTDINOV, S. K., RITTER, M., PETERSEN, M., WAGNER, F., SCHLÖGL, R. und SCHAFFLER, M. (2003, sub. 05. Aug.): The hematite (α -Fe₂O₃) (0001) surface: evidence for domains of distinct chemistry. - *Physical Review Letters*.
- WEBER, L. (2000): Inaugural-Dissertation an der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät. - Modellierung von Porenwasserprofilen in sauren Bergbaurestseen unter Berücksichtigung der advektiven Strömung im Sediment, Ruprecht-Karls-Universität zu Heidelberg, Heidelberg.
- WILKIN, R. T. und BARNES, H. L. (1997a): Formation processes of framboidal pyrite. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 323-339.
- WILLIAMSON, M. A. und RIMSTIDT, J. D. (1993): The rate of decomposition of the ferric-thiosulfate complex in acidic aqueous solutions. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 3555-3561.
- WISOTZKI, F. (1996): Hydrogeochemische Reaktionen im Sicker- und Grundwasserbereich von Braunkohletagekippen. - *Grundwasser - Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie 2/96 der Ruhr-Universität Bochum*, Heft 1/3-4, 129-136.
- WISOTZKI, F. und OBERMANN, P. (2001): Acid mine groundwater in lignite overburden dumps and its prevention - The Rhineland lignite mining area (Germany). - *Ecological Engineering*, 17, 115-123.
- YAO, W. und MILLERO, F. J. (1993): The rate of sulfide oxidation by δ MnO₂ in seawater. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 3359-3365.
- YAO, W. und MILLERO, F. J. (1995): Oxidation of Hydrogen Sulfide by Mn(IV) and Fe(III) (Hydr)Oxides in Seawater. *Geochemical Transformations of Sedimentary Sulfur*, M. A. Vairavamurthy and M. A. A. Schoonen, eds., American Chemical Society, Washington, DC, 261-279.
- YAO, W. und MILLERO, F. J. (1996): Oxidation of hydrogen sulfide by hydrous Fe(III) oxides in seawater. - *Marine Chemistry*, 52, 1-16.
- ZHANG, P. C. und SPARKS, D. L. (1990): Kinetics and Mechanisms of Sulfate Adsorption/Desorption on Goethite Using Pressure-Jump-Relaxation. - *Soil Science Society of America*, 54, 1266-1273.
- ZIMMERMANN, E. (1896): Polster von Moos-Protonema in dem den Lehester Schieferbruchhalden entströmenden sulfatreichen Bachwasser. - *Naturwissenschaftliche Wochenschrift*, 444-445.

Danksagungen

Zu tiefem Dank bin ich Herrn **Prof. Dr. Stefan Peiffer** verpflichtet, der mir diese Projektarbeit übertrug, in der Limnologischen Forschungsstation die nötigen Arbeitsmöglichkeiten stellte und diese Arbeit mit steter Diskussionsbereitschaft und zahlreichen Anregungen begleitet hat.

Herrn **Prof. Dr. Reimer Herrmann** danke ich für die Genehmigung der Forschungsarbeiten am Lehrstuhl für Hydrologie.

Ich bedanke mich bei unseren Projektpartnern des BITÖK, Frau **PD Dr. Kirsten Küsel** und ganz besonders bei Herrn **Dipl.-Biol. Marco Blöthe** für die fruchtbare und in vieler Hinsicht bereichernde Zusammenarbeit.

Ebenso gilt mein besonderer Dank Frau **Renate Krauß**, für die gewissenhafte und zuverlässige Durchführung zahlreicher analytischer Laborarbeiten, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Den Mitarbeitern der **Geo-Werkstatt** danke ich für ihre jederzeit schnelle und unbürokratische Hilfe bei der Lösung und Behebung von technischen Problemen.

Bei Herrn **Prof. Dr. Rhett Kempe** bedanke ich mich für die selbstlose Hilfe bei der Suche nach einem geeigneten Elektrolyten für das Reaktorsystem.

Ich danke **Clarissa Drummer**, **Dr. Simona Regenspurg**, **Dr. Frank Heidenau** und **Ph.D. Catherine McCammon** für die Unterstützung bei Messungen mit REM, FTIR, BET und Mössbauer-Spektroskopie.

Den **Kollegen** und **Mitarbeitern** des Lehrstuhls für Hydrologie gilt mein Dank für die Unterstützung in zahllosen Diskussionen und Anregungen. Besonders danke ich dabei **Ph.D. Christian Blodau** für die Korrekturlesung der Dissertationsschrift und die Einbringung seiner konstruktiven Kritiken.

Nicht zuletzt danke ich der **Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG)** für die dreijährige Finanzierung des Forschungsprojektes DFG-Ku 1367/1-2, die diese Arbeit erst ermöglicht hat.

Anhang A

Röntgendiffraktogramme der synthetisierten Ferro(hydr)oxide

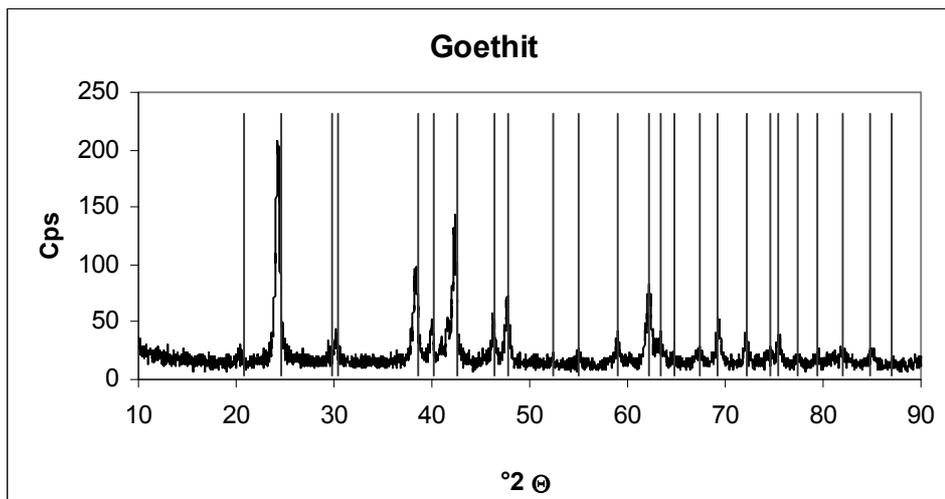


Abb. A-1: Röntgendiffraktogramm des synthetisierten Goethits mit Vergleichsbanden eines Standards aus der Spektren Bibliothek (Banden über D-Werten des Goethit-Kristallgitters)

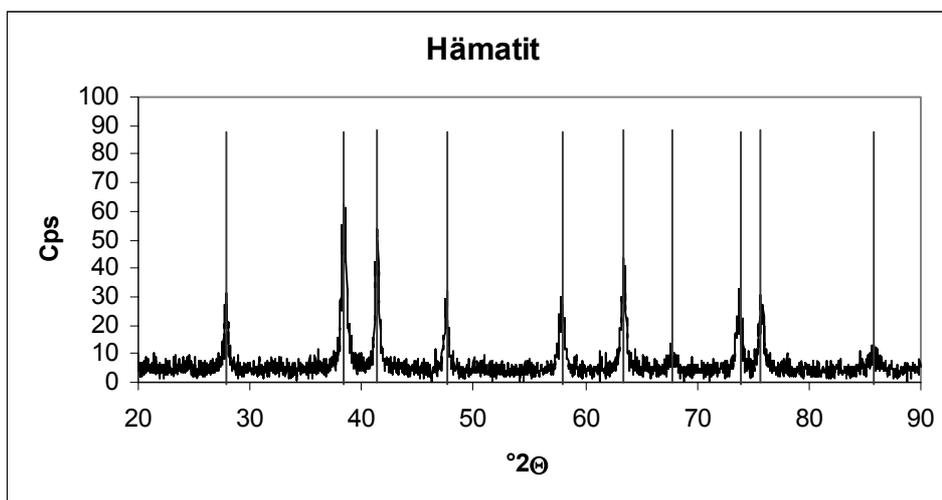


Abb. A-2: Röntgendiffraktogramm des synthetisierten Hämatits mit Vergleichsbanden eines Standards aus der Spektren Bibliothek (Banden über D-Werten des Hämatit-Kristallgitters)

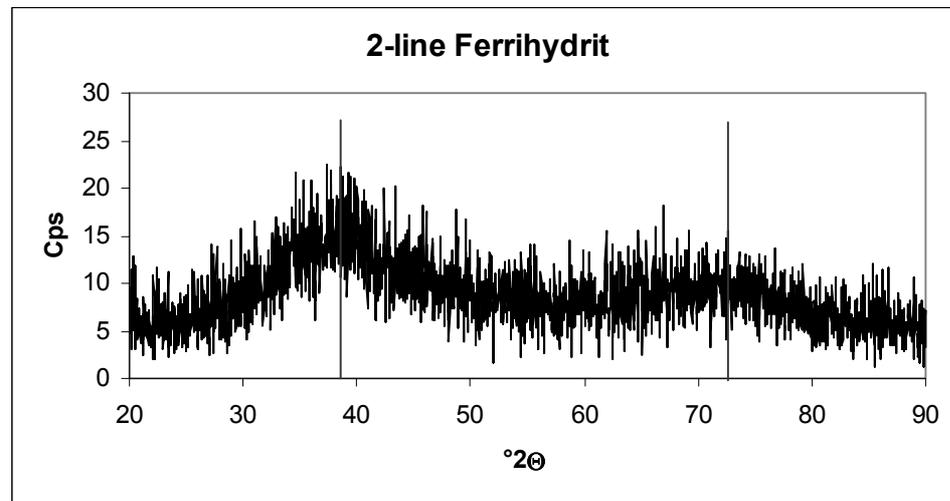


Abb. A-3: Röntgendiffraktogramm des synthetisierten 2-line Ferrihydrits mit Vergleichsbanden eines Standards aus der Spektren Bibliothek (Banden über D-Werten des 2-line Ferrihydrit-Kristallgitters)

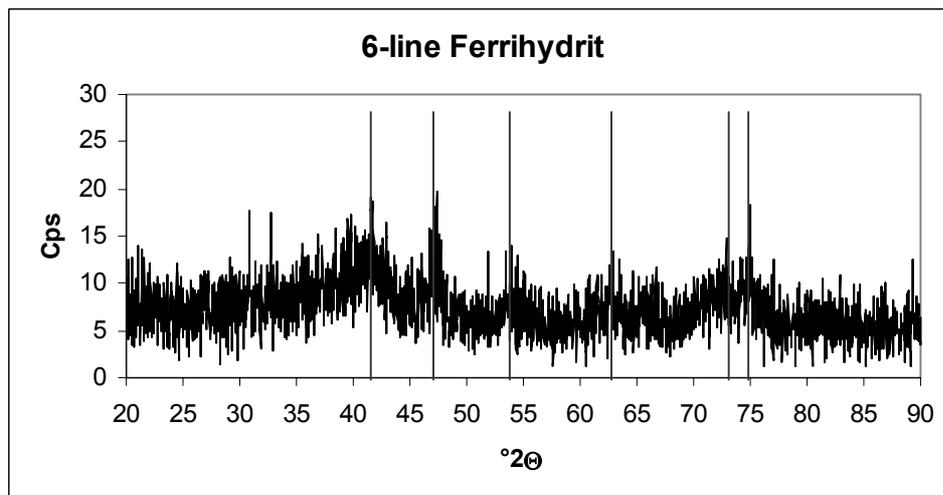


Abb. A-4: Röntgendiffraktogramm des synthetisierten 6-line Ferrihydrits mit Vergleichsbanden eines Standards aus der Spektren Bibliothek (Banden über D-Werten des 6-line Ferrihydrit-Kristallgitters)

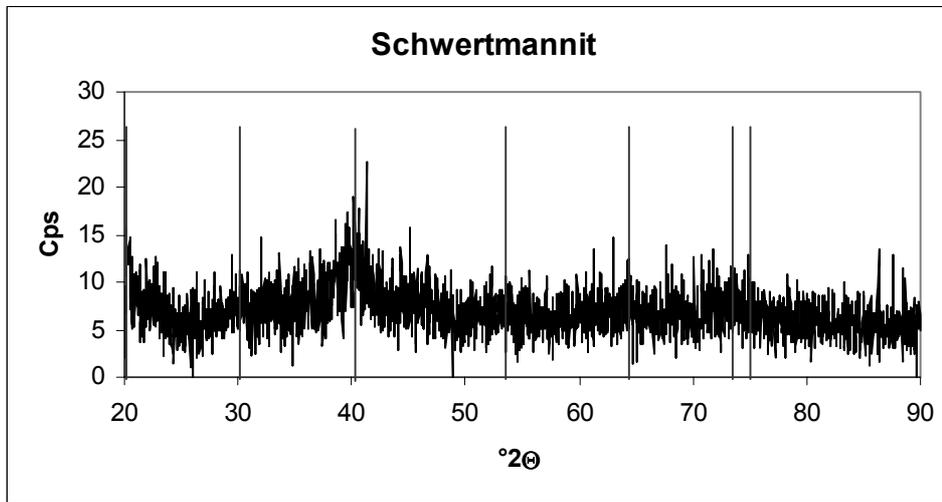


Abb. A-5: Röntgendiffraktogramm des synthetisierten Schwertmannits mit Vergleichsbanden eines Standards aus der Spektren Bibliothek (Banden über D-Werten des Schwertmannit-Kristallgitters)

Anhang B

Experimentell bestimmte Umsatzraten

Tab. B-1: Experimentell bestimmte Umsatzraten der untersuchten Ferro(hydr)oxide

Goethit (50m ² *0,05g=2,5m ²)					
pH-Wert	c H ₂ S _{Einlauf} [M]	c H ₂ S _{Reaktor} [M]	R _{gemessen} [M]	R _{obs} A ⁻¹ [mol/min*m ²]	log(R _{obs} A ⁻¹)
2,6	0,000108	0,000105	0,000003	3,60E-09	-8,4
3,0	0,000124	0,000120	0,000004	4,80E-09	-8,3
3,7	0,000074	0,000060	0,000007	8,40E-09	-8,1
4,0	0,000101	0,000080	0,000012	1,44E-08	-7,8
4,5	0,000099	0,000075	0,000018	2,16E-08	-7,7
4,9	0,000090	0,000060	0,000025	3,00E-08	-7,5
5,1	0,000095	0,000085	0,000030	3,60E-08	-7,4

2-Line Ferrihydrit (163,7m ² *0,1g=16,37m ²)					
pH-Wert	c H ₂ S _{Einlauf} [M]	c H ₂ S _{Reaktor} [M]	R _{gemessen} [M]	R _{obs} A ⁻¹ [mol/min*m ²]	log(R _{obs} A ⁻¹)
3,0	0,000080	0,000074	0,000006	1,10E-09	-8,96
3,3	0,000081	0,000072	0,000009	1,65E-09	-8,78
3,6	0,000082	0,000070	0,000012	2,20E-09	-8,66
3,7	0,000084	0,000071	0,000013	2,38E-09	-8,62
3,8	0,000109	0,000085	0,000014	2,57E-09	-8,59
4,2	0,000093	0,000084	0,000019	3,48E-09	-8,46
4,3	0,000093	0,000073	0,000020	3,57E-09	-8,45
4,4	0,000073	0,000053	0,000020	3,67E-09	-8,44
4,5	0,000081	0,000056	0,000025	4,58E-09	-8,34
5,1	0,000075	0,000045	0,000042	7,70E-09	-8,11

6-Line Ferrihydrit (217,5m ² *0,1g=21,75m ²)					
pH-Wert	c H ₂ S _{Einlauf} [M]	c H ₂ S _{Reaktor} [M]	R _{gemessen} [M]	R _{obs} A ⁻¹ [mol/min*m ²]	log(R _{obs} A ⁻¹)
3,0	0,000073	0,000071	0,000003	4,14E-10	-9,4
3,6	0,000066	0,000071	0,000006	8,28E-10	-9,1
4,1	0,000067	0,000057	0,000009	1,24E-09	-8,9
4,4	0,000059	0,000065	0,000011	1,45E-09	-8,8
5,0	0,000043	0,000067	0,000015	2,07E-09	-8,7

Hämatit (46,6m ² *0,05g=2,33m ²)					
pH-Wert	c H ₂ S _{Einlauf} [M]	c H ₂ S _{Reaktor} [M]	R _{gemessen} [M]	R _{obs} A ⁻¹ [mol/min*m ²]	log(R _{obs} A ⁻¹)
3,0	0,000093	0,000070	0,000023	2,96E-08	-7,5
3,5	0,000115	0,000103	0,000010	1,29E-08	-7,9
4,0	0,000121	0,000101	0,000020	2,58E-08	-7,6
4,0	0,000119	0,000103	0,000016	2,06E-08	-7,7
4,8	0,000089	0,000057	0,000033	4,25E-08	-7,4
5,0	0,000119	0,000095	0,000024	3,09E-08	-7,5

Schwertmannit (177,5m ² *0,05g=8,875m ²)					
pH-Wert	c H ₂ S _{Einlauf} [M]	c H ₂ S _{Reaktor} [M]	R _{gemessen} [M]	R _{obs} A ⁻¹ [mol/min*m ²]	log(R _{obs} A ⁻¹)
2,8	0,000020	0,000050	0,000015	5,07E-09	-8,3
3,0	0,000058	0,000082	0,000008	2,70E-09	-8,6
3,5	0,000058	0,000094	0,000017	5,75E-09	-8,2
3,6	0,000057	0,000040	0,000018	6,08E-09	-8,2
4,2	0,000031	0,000080	0,000009	3,04E-09	-8,5
4,3	0,000046	0,000080	0,000032	1,08E-08	-8,0
4,9	0,000036	0,000067	0,000024	8,11E-09	-8,1

Korrelationsdaten

Tab. B-2: Korrelationsdaten zur Bestimmung der Konzentrations- und Oberflächenabhängigkeiten der verwendeten Reaktionslösungen und Ferro(hydr)oxide

Goethit	
$[H^+]^n \cdot [H_2S]$	$R_{obs} \cdot A^{-1}$ [mol*min ⁻¹ *m ⁻²]
1,27E-09	3,60E-09
2,14E-09	4,80E-09
2,48E-09	8,40E-09
4,50E-09	1,44E-08
7,10E-09	2,16E-08
9,43E-09	3,00E-08
1,20E-08	3,60E-08

Oberflächenabhängigkeit		
Ferro(hydr)oxid	A_{spec} [m ² *g ⁻¹]	k [mol ⁿ *min ⁻¹ *m ⁻²]
Hämatit	46,6	4,61
Goethit	50	3,17
2-line Ferrihydrite	163,7	0,84
6-line Ferrihydrite	217,5	0,76

2-Line Ferrihydrit	
$[H^+]^n \cdot [H_2S]$	$R_{obs} \cdot A^{-1}$ [mol*min ⁻¹ *m ⁻²]
1,09E-09	1,10E-09
1,43E-09	1,65E-09
1,87E-09	2,20E-09
2,09E-09	2,38E-09
2,96E-09	2,57E-09
3,58E-09	3,48E-09
3,72E-09	3,57E-09
3,34E-09	3,67E-09
4,05E-09	4,58E-09
6,31E-09	7,70E-09

Abhängigkeit von der Oberflächenazidität		
Ferro(hydr)oxid	pKa1	k [mol ⁿ *min ⁻¹ *m ⁻²]
Hämatit	3,5	4,6086
Goethit	4,5	3,1676
2line-Ferrihydrit	6,0	0,8366
6line-Ferrihydrit	6,8	0,7574

6-Line Ferrihydrit	
$[H^+]^n \cdot [H_2S]$	$R_{obs} \cdot A^{-1}$ [mol*min ⁻¹ *m ⁻²]
7,92E-10	4,14E-10
1,15E-09	8,28E-10
1,74E-09	1,24E-09
1,93E-09	1,45E-09
2,29E-09	2,07E-09

Hämatit	
$[H^+]^n \cdot [H_2S]$	$R_{obs} \cdot A^{-1}$ [mol*min ⁻¹ *m ⁻²]
1,87E-10	2,96E-08
2,60E-10	1,29E-08
3,08E-10	2,58E-08
3,03E-10	2,06E-08
2,73E-10	4,25E-08
3,82E-10	3,09E-08

Schwertmannit	
$[H^+]^n \cdot [H_2S]$	$R_{obs} \cdot A^{-1}$ [mol*min ⁻¹ *m ⁻²]
5,14E-11	5,07E-09
1,59E-10	2,70E-09
1,89E-10	5,75E-09
1,92E-10	6,08E-09
1,28E-10	3,04E-09
1,96E-10	1,08E-08
1,88E-10	8,11E-09

Anhang C

Porenwasseranalysen

Tab. C-1: Porenwasseranalyse einer Dialysekammer aus Restloch 77 (großer Wobergsee) vom 29.03.2001

Tiefe [cm]	pH	pe [mV]	c Fe II [mM]	c Fe _{gesamt} [mM]	c Sulfat [mM]	c Thiosulfat [mM]
16	2,91	533	0,23	0,02	6,66	0
15	2,86	543	0,00	0,38	6,41	0
14	2,89	544	0,65	0,79	6,39	0
13	2,88	555	0,46	0,53	6,41	0
12	2,88	559	0,16	0,25	6,45	0
11	2,88	540	0,46	0,65	6,45	0
10	2,86	545	0,12	0,40	6,51	0
9	2,85	542	0,01	0,19	6,51	0
8	2,86	545	0,03	0,55	6,53	0
7	2,85	545	0,03	0,32	6,47	0
6	2,82	545	0,10	0,32	6,41	0
5	2,85	558	0,27	1,16	6,52	0
4	2,85	557	0,04	0,46	6,58	0
3	2,86	569	0,26	0,45	6,51	0
2	2,88	556	0,30	0,84	6,48	0
1	2,88	592	0,33	0,42	6,43	0
0	2,87	563	0,13	0,43	6,47	0
-1	2,86	579	0,03	0,70	6,62	0
-2	2,83	557	0,18	1,00	6,75	0
-3	2,88	494	0,78	0,60	6,65	0
-4	2,91	444	0,03	2,14	7,74	0
-5	3,01	403	1,85	3,32	8,69	0
-6	3,1	399	3,32	3,09	9,40	0
-7	3,17	377	4,35	4,30	9,92	0
-8	3,19	376	5,62	10,68	10,39	0
-9	3,29	365	6,52	15,76	10,76	0
-10	3,35	356	6,75	10,24	0,98	2,52
-11	3,45	351	7,28	11,04	0,96	2,71
-12	3,52	343	7,41	12,95	0,92	2,79
-13	3,65	325	7,77	12,18	0,95	2,86
-14	3,72	317	7,75	13,40	0,95	2,91
-15	3,8	309	8,12	13,31	0,91	2,98
-16	3,75	320	8,81	13,72	0,95	3,04
-17	3,79	314	8,92	13,05	0,96	3,07
-18	3,86	301	8,47	11,64	0,94	3,14
-19	3,92	297	8,99	12,82	0,96	3,17
-20	3,98	289	8,49	12,72	0,97	3,24
-21	4,07	270	8,50	12,70	0,97	3,25
-22	3,99	284	8,33	11,32	1,04	3,23
-23	3,96	287	6,54	12,20	1,11	3,20

Tab. C-2: Porenwasseranalyse einer Dialysekammer aus Restloch 77 (großer Wobergsee) vom 02.08.2001

Tiefe [cm]	pH	E _H [mV]	c Fe II [mM]	c Fe _{gesamt} [mM]	c Sulfat [mM]	c Thiosulfat [mM]
24	3,00	220	2,81	5,70	6,98	0
14	3,03	218	2,67	4,36	7,58	0
9	3,01	214	3,59	5,27	7,66	0
7	3,01	212	3,73	5,16	8,47	0
5	3,02	213	3,59	5,54	8,03	0
4	3,01	216	3,02	5,48	10,94	0
3	3,03	210	3,45	5,00	9,01	0
2	3,04	209	3,66	5,16	8,83	0
1	3,05	207	3,66	5,22	9,64	0
0	3,05	209	3,31	5,16	10,14	0
-1	3,03	210	3,80	5,81	7,57	0
-2	3,00	209	2,88	5,22	8,13	0
-3	3,05	203	3,52	4,57	10,23	0
-4	3,03	203	4,50	5,22	9,67	0
-5	3,06	199	4,22	5,32	9,31	0
-6	3,09	189	4,36	5,11	7,79	0
-7	3,10	181	4,71	5,43	9,29	0
-8	3,17	174	5,42	5,48	7,98	0
-9	3,12	171	4,50	5,32	7,75	0
-10	3,15	170	3,80	6,67	8,14	0
-11	3,16	166	4,64	5,70	8,26	0
-12	3,16	161	4,93	6,08	10,21	0
-13	3,22	161	4,36	5,75	12,08	2,13
-14	3,10	180	4,08	5,22	15,84	2,35

Tab. C-3: Porenwasseranalyse einer Dialysekammer aus Restloch 77 (großer Wobergsee) vom 02.05.2002

Tiefe [cm]	pH	pe [mV]	Fe II [mM]	Fe _{gesamt} [mM]	Sulfat c[mM]
22,5	3,00	543	0,09	1,02	3,96
21,5	3,03	544	0,14	0,99	4,07
20,5	3,01	548	0,05	1,30	4,02
19,5	3,01	553	0,15	0,81	3,98
18,5	3,02	557	0,09	0,85	4,00
17,5	3,01	542	0,08	1,37	3,83
16,5	3,03	543	0,06	0,93	4,32
15,5	3,04	542	0,09	0,94	4,09
14,5	3,05	545	0,07	0,86	4,18
13,5	3,05	548	0,08	0,61	4,11
12,5	3,03	546	0,05	0,55	4,04
11,5	3,00	556	0,07	0,94	4,04
10,5	3,05	557	0,05	0,86	4,57
9,5	3,03	570	0,22	0,83	4,05
8,5	3,06	559	0,09	0,79	4,34
7,5	3,09	590	0,07	1,16	4,04
6,5	3,10	568	0,11	1,15	4,17
5,5	3,17	573	0,13	1,01	4,15
4,5	3,12	574	0,08	1,03	4,14
3,5	3,15	583	0,09	0,87	4,08
2,5	3,16	572	0,26	1,37	5,07
1,5	3,16	570	0,11	0,22	3,89
0,5	3,22	571	0,09	0,88	3,86
-0,5	3,20	564	0,61	2,04	4,49
-1,5	3,23	574	2,56	4,13	4,89
-2,5	3,25	565	3,66	5,83	5,62
-3,5	3,26	484	4,54	6,85	5,76
-4,5	3,28	433	5,22	7,55	6,37
-5,5	3,30	402	5,28	8,03	7,27
-6,5	3,31	401	6,23	8,39	6,98
-7,5	3,33	377	6,91	9,12	7,14
-8,5	3,35	367	7,11	9,64	6,95
-9,5	3,36	356	8,40	10,50	7,18
-10,5	3,38	365	8,65	10,96	7,18
-11,5	3,39	352	8,91	10,96	7,27
-12,5	3,41	333	8,96	11,02	7,33
-13,5	3,43	320	8,80	10,90	7,23
-14,5	3,44	316	8,82	10,95	7,12
-15,5	3,46	310	9,01	11,11	7,25
-16,5	3,48	319	8,86	11,02	7,35

Tab. C-4: Porenwasseranalyse einer Sedimentkerns (1) aus Restloch 77 (großer Wobergsee) vom 04.09.2001

Tiefe	pH	c Sulfat [mM]
1	2,95	11,20
0	2,95	11,86
-1	3,41	11,97
-2	3,08	14,40
-3	3,31	13,24
-4	3,18	14,45
-5	3,26	12,10
-6	3,32	13,97
-7	3,36	13,70
-8	3,38	14,64
-9	3,36	14,33
-10	3,38	12,84
-11	3,51	12,86
-12	3,55	12,97
-13	3,64	14,32
-14	3,72	11,25
-15	3,76	12,15
-16	3,94	11,97
-17	4,05	8,99
-18	4,16	12,19
-19	4,33	11,93
-20	4,62	10,69
-21	4,21	10,20

Tab. C-5: Porenwasseranalyse einer Sedimentkerns (2) aus Restloch 77 (großer Wobergsee) vom 04.09.2001

Tiefe [cm]	pH	c Sulfat [mM]
1	2,75	8,10
0	2,61	10,39
-1	2,62	11,28
-2	2,82	10,70
-3	2,96	10,41
-4	3,12	10,68
-5	3,17	10,64
-6	3,47	10,44
-7	3,66	10,52
-8	4,03	10,42
-9	4,78	10,41
-10	5,47	9,41
-11	5,76	10,92
-12	5,78	9,25
-13	5,84	9,07
-14	6,01	8,35
-15	5,8	7,82
-16	5,29	7,31
-17	5,34	7,52
-18	5,65	7,14
-19	4,55	6,57
-20	5,79	6,82
-23	4,22	6,28

Tab. C-6: Porenwasseranalyse einer Sedimentkerns (1) aus Restloch 77 (großer Wobergsee) vom 27.11.2001

Tiefe [cm]	pH	Fe II [mM]	Fe _{gesamt} [mM]	c Sulfat [mM]
0,5	2,92	2,54	4,14	14,32
-0,5	2,84	4,64	6,37	14,67
-1,5	3,05	5,73	7,53	16,69
-2,5	3,10	6,54	8,48	17,36
-3,5	3,26	7,03	9,58	16,02
-4,5	3,39	7,50	9,75	19,29
-5,5	3,62	8,01	10,30	20,59
-6,5	3,60	8,16	10,54	21,44
-7,5	3,50	8,27	10,58	21,03
-8,5	3,55	8,46	10,72	21,46
-9,5	3,60	8,45	10,61	21,58
-10,5	3,80	8,40	10,58	22,08
-11,5	3,79	8,38	10,69	20,52
-12,5	4,11	8,37	10,49	21,95
-13,5	4,70	8,45	10,43	21,92
-14,5	4,97	7,73	9,91	21,31
-15,5	5,22	7,99	10,00	20,18
-16,5	5,65	8,04	9,99	21,82
-17,5	5,66	7,56	9,41	20,09
-18,5	5,56	7,44	9,30	20,01
-19,5	5,55	7,18	9,01	19,87
-20,5	5,60	6,86	8,59	19,24
-21,5	5,38	6,59	8,30	18,62
-22,5	5,27	6,32	7,98	18,10

Tab. C-7: Porenwasseranalyse einer Sedimentkerns (2) aus Restloch 77 (großer Wobergsee) vom 27.11.2001

Tiefe [cm]	pH	Fe II [mM]	Fe _{gesamt} [mM]
1	2,93	2,24	3,15
0	3,04	6,30	7,67
-1	3,14	8,65	10,51
-2	3,26	9,09	11,45
-3	3,36	9,67	12,66
-4	3,60	11,50	13,82
-5	3,78	12,24	14,88
-6	4,02	12,76	15,49
-7	4,12	13,28	16,08
-8	4,27	13,52	16,31
-9	4,51	13,42	16,31
-10	4,68	12,47	15,16
-11	4,73	11,76	15,09
-12	4,78	11,12	13,57
-13	4,90	10,66	12,99
-14	4,85	10,34	12,73
-15	4,90	10,03	12,19
-16	4,88	9,24	12,20
-17	4,69	9,15	11,03
-18	4,68	8,69	10,71
-19	4,73	8,52	10,54
-20	4,74	7,57	9,80
-21	4,78	6,98	10,77
-22	4,78	6,46	8,70
-23	4,87	5,89	8,56
-24	4,99	5,99	8,63
-25	5,44	5,14	6,84
-26	5,38	4,82	6,67
-27	5,24	4,34	6,26
-28	5,46	2,75	6,84
-29	4,91	4,10	6,95
-30	4,86	3,89	6,03
-31	4,67	3,53	5,55
-32	4,92	3,64	5,51
-33	4,77	3,42	5,17
-34	4,71	3,61	5,01
-35	4,46	3,68	4,60
-36	4,46	3,49	4,35

Hiermit erkläre ich, dass ich die Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Ferner erkläre ich, dass ich anderweitig mit oder ohne Erfolg nicht versucht habe, diese Dissertation einzureichen. Ich habe keine gleichartige Doktorprüfung an einer anderen Hochschule endgültig nicht bestanden.

Bayreuth, den 12.11.2003