

THE INTERACTION BETWEEN FERRIC HYDROXIDES AND DISSOLVED SULFIDE IN ANOXIC AQUIFERS:

Pathway and Kinetics of iron and sulfur products formation

Zusammenfassung

Die Wechselwirkungen zwischen Eisen(III) und Sulfid sind in durchgehend oder vorübergehend anoxischen Umgebungen von großer Bedeutung. Sie sind eingebunden im biogeochemischen Kreislauf von Eisen, Schwefel und schließlich auch von Kohlenstoff. Die Elektronenübertragung zwischen Eisenhydroxiden und Sulfid führt zu elementarem Schwefel und metastabilen Eisensulfidmineralen und schließlich zu Pyrit, einem thermodynamisch stabileren Eisensulfid. Die Pyritbildung, die ein bedeutender frühzeitiger Diagenese-Prozess ist, spielt eine unbestreitbare Rolle als globale Senke für die Elemente Fe und S. Deshalb wurden die Wechselwirkungen zwischen Eisen(III) und Sulfid, besonders die Pyritbildung, seit sehr langer Zeit untersucht. Jedoch bleiben Fragen bezüglich der Rolle der Elektronenübertragung zwischen Eisenhydroxiden und Sulfid für die Bildung der Zwischenprodukte und von Pyrit. Die Ziele dieser Doktorarbeit sind deshalb i) den Einfluss der chemischen Eigenschaften der Eisenhydroxide auf die Kinetik der Elektronenübertragung zwischen S(-II) und Fe(III) und schließlich auf die Bildung verschiedener Zwischenprodukte zu verstehen, ii) die Eigenschaften und das Verhalten von Zwischenprodukten zu charakterisieren, iii) den Verlauf und die Kinetik der Ausbildung des Endproduktes, d.h. die Pyritbildung, zu verstehen, und iv) ein Konzept zu entwickeln, das die Elektronenübertragung zwischen Sulfid und Eisenhydroxiden an Oberflächen und in deren Nähe beschreibt.

Deshalb untersuchte diese Arbeit die Reaktionen von gelöstem Sulfid und verschiedenen Eisenhydroxiden bei neutralem pH unter anoxischen Bedingungen. Das anfängliche Verhältnis von Fe/S wurde auf „hoch“ (HR) eingestellt, wenn die Eisenhydroxidkonzentration nach vollständigen Verbrauch von Sulfid im Übermaß blieb und auf „niedrig“ (LR) im umgekehrten Fall. Spezies wurden durch nasschemische Analytik sowie Transmissionselektronenmikroskopie (TEM),

Mößbauerspektroskopie und Röntgenstrahlphotoelektronenspektroskopie (XPS) charakterisiert.

Die Reaktion zwischen Eisenhydroxiden und Sulfid erwies sich als sehr kompliziert. Die nasschemische Analytik zeigte verschiedene Reaktionsmuster zwischen HR- und LR-Experimenten. Sulfid wurde innerhalb der ersten 3 h verbraucht und $\text{Fe(II)}_{\text{HCl}}$ und MES bildeten sich. Nach 24 – 48 h trat in HR-Experimenten eine Abnahme von $\text{Fe(II)}_{\text{HCl}}$ und MES auf, die von Pyritbildung begleitet wurde. In LR-Experimenten wurde jedoch bis zu 2160 h keine Pyritbildung beobachtet. Ein Teil von $\text{Fe(II)}_{\text{HCl}}$ konnte nicht als stöchiometrisches FeS (sog. „excess Fe(II)“) wiedergefunden werden (HELLIGE et al., 2012; POULTON, 2003; POULTON et al., 2004). Die Bildung von „excess Fe(II)“ konkurrierte mit der von FeS/Mackinawit. Die Konzentration von „excess Fe(II)“ zeigte eine positive Korrelation zum anfänglichen Verhältnis von Fe/S und zur mineralogischen Reaktivität von Eisenhydroxiden.

Die XPS-Analyse bestätigte, dass nicht nur elementarer Schwefel, sondern auch Polysulfide die Hauptschwefelprodukte waren. Die Polysulfide, überwiegend Disulfid, die sich an der Oberfläche der Eisenhydroxide bildeten, konnten mit Zinkacetat vorbehandeltem Methanol extrahiert werden. Deshalb beinhaltete MES nicht nur elementaren Schwefel und gelöste Polysulfide, sondern auch Oberflächenpolysulfide. Die Anwesenheit von Polysulfiden und „excess Fe(II)“ an der Oberfläche könnte zur potenziellen Bildung von Eisen-Polysulfiden und einer Übersättigung von Pyrit geführt haben und dadurch die schnelle Pyritbildung in HR-Experimenten veranlasst haben. Die schnelle Pyritbildung wurde als „neuartiger“ Polysulfidpfad vorgeschlagen, weil Fe(II) und Disulfid direkt aus „excess Fe(II)“ und Oberflächenpolysulfiden entstanden. Deshalb wurde die Pyritbildung nicht kinetisch durch die Auflösung von FeS kontrolliert, das als wichtigste Quelle von Fe(II) für die Pyritbildung im normalen Polysulfidpfad betrachtet wird. Letzteres trat in den LR-Experimenten auf. Die elektromagnetischen Eigenschaften von Eisen(II) in FeS/Mackinawit könnten sich aufgrund der Assoziierung von Eisen-Polysulfiden verändert haben und darum zeigte sich ein asymmetrisches Sechs-Linien Mößbauerspektrum. Das Spektrum der gemischten Eisensulfidphasen, die sich in der Reaktion zwischen Fe(III) und S(-II) bildeten, unterschied sich von dem des FeS, das aus einer homogenen Lösung von Eisen(II) und Sulfid ausfiel. Die FeS-Phase war jedoch instabil und wandelte sich langsam in die Mischphase um.

Drei wichtige Entdeckungen dieser Arbeit sind von großer Bedeutung.

- 1) Das Vorkommen von Oberflächenpolysulfiden wurde bisher noch nicht berichtet und kann eine bisher übersehene Rolle sowohl im abiotischen als auch im biotischen Schwefelkreislauf spielen.
- 2) Das Fe/S-Verhältnis, das die Kinetik und den Verlauf der Pyritbildung kontrolliert, kann als ein Indikator angewandt werden, um eine schnelle Pyritbildung in vorübergehend anoxischen Umgebungen vorherzusagen.
- 3) Die Sechs-Linien-Mößbauer-Spektren von Eisensulfidphasen zeigten, dass die elektromagnetischen Eigenschaften von Eisen(II) in FeS/Mackinawit leicht durch Verunreinigungen verändert werden könnten. Deshalb ist, i) eine Mößbauer-Charakterisierung von Mackinawit, der nach einem genauen Syntheseplan hergestellt wurde, und ii) die Untersuchung der Transformation zwischen verschiedenen Eisensulfidphasen erforderlich.