

Bestimmung verschiedener Formen des Schwefels mit Anwendungsbeispiel aus der Umweltforschung

J. Göttlicher, S. Mangold, ISS

Einleitung

Schwefel ist eines der häufigeren Elemente in der Lithosphäre (feste Gesteinshülle) und Hydrosphäre (Wasserhülle). Er kommt – je nach herrschendem geochemischem Milieu (pH, Redoxbedingungen) – vor allem in den Wertigkeiten -2 , -1 und $+6$ in Form von Metall-Sulfiden und Sulfaten vor. Mineralische Schwermetall-Sulfide wie FeS_2 (Pyrit, Markasit) sind extrem schwerlöslich und wirken daher als Speicher für Schwermetalle und Schwefel.

Wenn beim Braunkohlentagebau im Abraum enthaltene Metall-Sulfide mit Luftsauerstoff in Berührung kommen, werden sie oxidiert, FeS_2 z.B. zu Sulfat und Fe(III) . Durch die damit verbundene pH-Erniedrigung (Versauerung) gelangen in den Sulfiden enthaltene Schwermetalle in das Grund- und Oberflächenwasser sowie in die nach Beendigung des Tagebaus entstandenen schwefelsauren Restseen und gefährden die Umwelt. Dem kann man beispielsweise durch Zufuhr neutralisierender Substanzen wie Calciumcarbonat (CaCO_3) entgegenwirken, das aber nur selten vor Ort verfügbar ist. Als Alternative bietet sich an, sulfatreduzierende Bakterien (SRB's) einzusetzen um gelöstes oder als Jarosit $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ aussedimentiertes dreiwertiges Eisen und Sulfat wieder in Eisensulfide umzuwandeln [1,2]. Bei derartigen Sanierungsansätzen ist eine Kontrolle des Reaktionsfortschritts unerlässlich, was z.B. mit Hilfe der Röntgen-Absorptionsspektroskopie möglich ist [3]. Im Folgenden werden die Grundlagen und der Messaufbau der Röntgenabsorptions-

spektroskopie an der Schwefel-K-Absorptionskante erläutert und zwei Anwendungsbeispiele vorgestellt.

Röntgenabsorptionsspektroskopie von Schwefelverbindungen: Prinzip und Realisierung

Grundprinzip

Zur Speziation des Schwefels in Sedimentproben der untersuchten Braunkohlentagebau-Restseen und in Reaktionsprodukten aus Laborversuchen, d.h. zur Bestimmung des Bindungszustandes und der Wertigkeit des Schwefels sowie der Zahl, Anordnung und Ordnungszahl seiner nächsten Nachbarn, eignen sich die Röntgenabsorptionsspektroskopie-Varianten XANES und EXAFS.

Das Absorptionsmaximum (Absorptionskante, auch mit White-line oder Hauptresonanz bezeichnet) verschiebt sich in Abhängigkeit der Elektronenkonfiguration. Es kann damit als ein Maß für den Oxidationszustand des Schwefels verwendet werden. Der kantennahe Bereich oberhalb der Absorptionskante wird als X-ray Absorption Near Edge Fine Structure (XANES) bezeichnet. Die qualitative und quantitative Auswertung der XANES-Spektren von Proben, in denen unterschiedliche Schwefelspezies enthalten sind, erfolgt üblicherweise mit der „Fingerprint“-Methode, bei der mit Hilfe von Referenzspektren das Spektrum der Probe rekonstruiert wird [4]. Der oszillierende Verlauf des Absorptionsspektrums deutlich oberhalb der Absorptionskante wird als „Extended X-ray Absorption Fine Structure“ (EXAFS) bezeichnet. Die

Oszillationen enthalten Informationen über Anzahl der Nachbaratome (Amplitude), Abstände zu den Nachbaratomen (Frequenz) und Ordnungszahl (Amplitude und Frequenz der Oszillationen). Diese Informationen sind durch Anpassung über Modellsysteme zugänglich.

XANES- und EXAFS-Bereiche enthalten also wesentliche chemische Informationen über den Röntgenabsorber.

Messaufbau

Die Aufzeichnung von Röntgenabsorptionsspektren erfordert durchstimbare Röntgenstrahlung und ausreichend Photonenfluss. Diese Bedingungen werden am besten an Synchrotron-Strahlungsquellen erfüllt. An ANKA wurde das Strahlrohr für Röntgenabsorptionsspektroskopie in der Weise aufgebaut, dass es auch für die Messung von Schwefel-K-Kanten-Spektren optimal geeignet ist (Abb. 1a).

Bei den für die Schwefel-K-Kanten-Spektroskopie benötigten niedrigen Energien wird Röntgenstrahlung so stark von Luft absorbiert, dass die übliche Anordnung von getrennten Ionisationskammern – den am häufigsten bei XAS eingesetzte Detektoren – nicht mehr verwendet werden kann. Stattdessen wird ein Verbund aus zwei Ionisationskammern und einer Probenkammer installiert, der störende Absorptionseffekte minimiert (Abb. 1b).

Schwefel-K-Kanten-Spektren können direkt durch Aufzeichnung der energieabhängigen Strahlungstransmission der Probe (Abb. 1a, 1b: Transmissionsmodus) oder indirekt durch energieabhängige Mes-

sungen der Schwefel-K-Fluoreszenzlinien (Abb. 1a: Fluoreszenzmodus) erhalten werden. Für letzteren Modus ist ein Fluoreszenzdetektor (5 Element Ge-Halbleiter) vorhanden, der es ermöglicht durch das höhere Signal-zu-Rausch-Verhältnis aufgrund seiner Energie-dispersivität verdünnte Proben zu untersuchen. Für konzentrierte Proben eignet sich der Transmissionsmodus besser, weil hier Selbstabsorptionsprozesse nicht stören.

Für unsere Untersuchungen wurde der Transmissionsmodus gewählt. Dafür wurden fein gemahlene Proben auf einen dünnen Kapton-Film aufgetragen.

XANES-Daten aus schwefelhaltigen Sedimenten eines Tagebaurestsees

Die Sedimente des untersuchten Sees sind reich an Fe(III)-Mineralen (Goethit FeOOH , Jarosit $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, auch Schwertmannit $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{S}$). SRB's sollen an der Sediment-Wasser-Grenze Sulfat und Fe(III) aus den Festphasen und der Wassersäule zu Fe-Sulfid katalysieren und somit dazu beitragen, dass sich dort eine langfristig stabile Sulfid-Schicht bildet [2]. Die Aktivität der SRB's ist jedoch durch die niedrigen pH-

Werte und dem Mangel an organischer Substanz gehemmt. Durch Zugabe von Carbokalk, einem Abfallprodukt aus der Zuckerindustrie, das organische Substanz und Calciumcarbonat enthält, werden günstige „Arbeitsbedingungen“ für die Bakterien geschaffen. Aus einem Bereich des Sees, der mit Carbokalk beaufschlagt wurde, sind Sedimentkerne gezogen worden (Serie a, b). Ihre Schwefel-K-Kanten-XANES-Spektren werden mit Kernmaterial aus einem unbehandelten Bereich (Serie d) verglichen, um den Sanierungs- und Neutralisations-Fortschritt zu messen.

Um mikrobiell-katalysierte Umwandlungsprodukte nach der Probenahme vor Rückoxidation zu schützen, wurden die Proben im Gelände unmittelbar nach der Entnahme und Teilung eingefroren (Serie a, bzw. vorher mit Ar begast, Serie b, d) und im Labor unter Stickstoffatmosphäre gefriergetrocknet. Sie lagerten unter Sauerstoffausschluss bis zur Messung in der mit trockenem Stickstoffgas gefüllten kombinierten Detektor-Probenkammer.

Referenzsubstanzen

Die Zuordnung der Merkmale in den XANES-Spektren geschieht über den Vergleich mit Referenzspektren von schwefelhaltigen Mineralen und reinen Schwefelverbindungen (Abb. 2). Organische Schwefelspezies wurden in dieser Studie bisher nicht berücksichtigt. Sulfat, elementarer Schwefel, Disulfid und Monosulfid können auch in Mischungen gut voneinander unterschieden werden (Abb. 2).

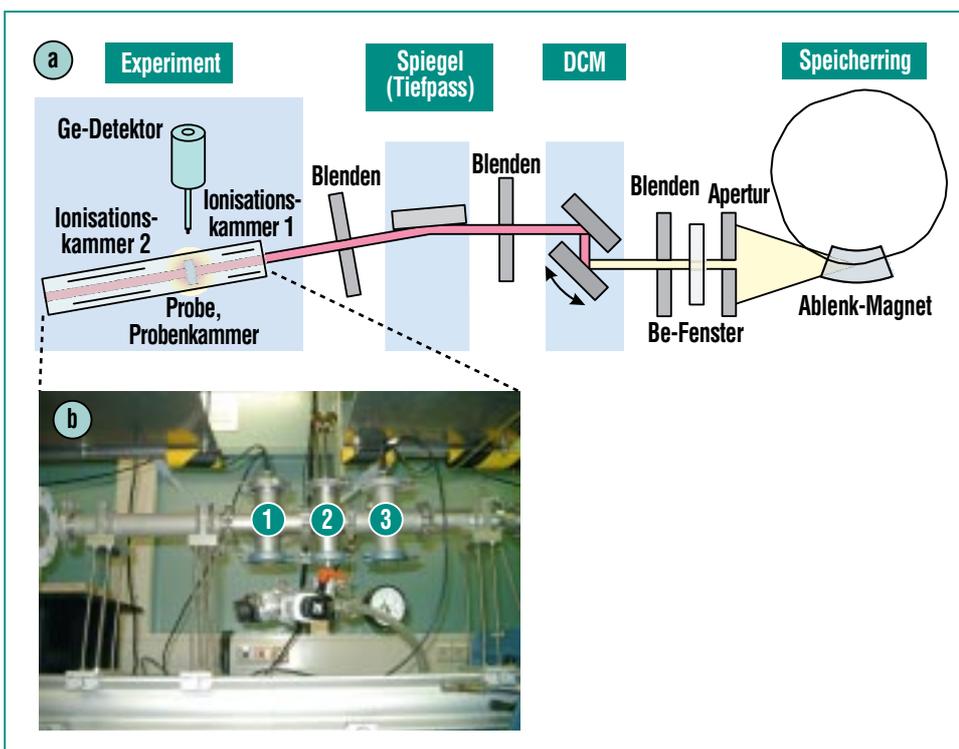


Abb. 1a: Schematischer Aufbau des Röntgen-Absorptionsspektroskopie-Experiments im Transmissions-Modus (Ionisationskammer 1, Probe, Ionisationskammer 2) und im Fluoreszenzmodus (Ionisationskammer 1, Probe, Ge-Detektor) am XAS-Strahlrohr von ANKA.

Abb. 1b: Experimenteller Aufbau zur Messung von Schwefel-K-Absorptionsspektren im Transmissionsmodus. Detektoren: 1. Ionisationskammer (1), 2. Ionisationskammer (3); Probenkammer (2). Hier nicht gezeigt: Ge-Detektor.

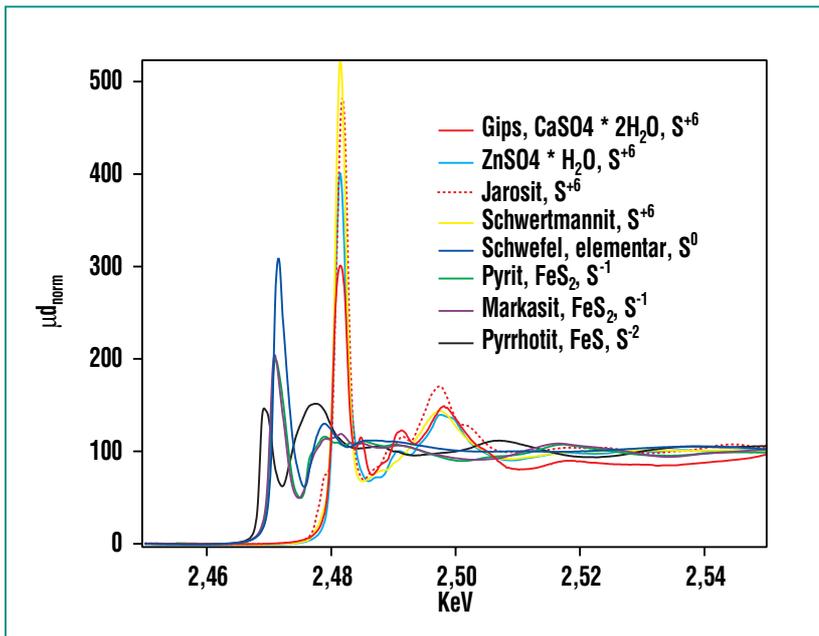


Abb. 2: Schwefel-K-Kanten-XANES-Spektren der Referenzsubstanzen. Mit zunehmendem Oxidationsgrad verschieben sich die Absorptionskanten zu höheren Energien [5].

Seesedimente

In Abb. 3a sind die XANES-Spektren der Sedimente aus dem unbehandelten (Serie d) und aus dem mit Carbokalk behandelten Seebereich (Serie a) über eine Tiefe von 1-4 cm dargestellt. Im unbehandelten Sediment sind in den beiden oberen Lagen (0-1 cm, 1-2 cm) geringe Anteile reduzierten Schwefels nachweisbar, die nach der Lage der Hauptresonanz am besten mit der des elementaren Schwefels (2471,5 eV) übereinstimmen, sofern nur anorganische Referenzmaterialien betrachtet werden.

In den Sedimenten der beaufschlagten Bereiche sind die reduzierten Schwefelanteile deutlich höher. Hier ist in der obersten Schicht (0-1 cm) die Lage der

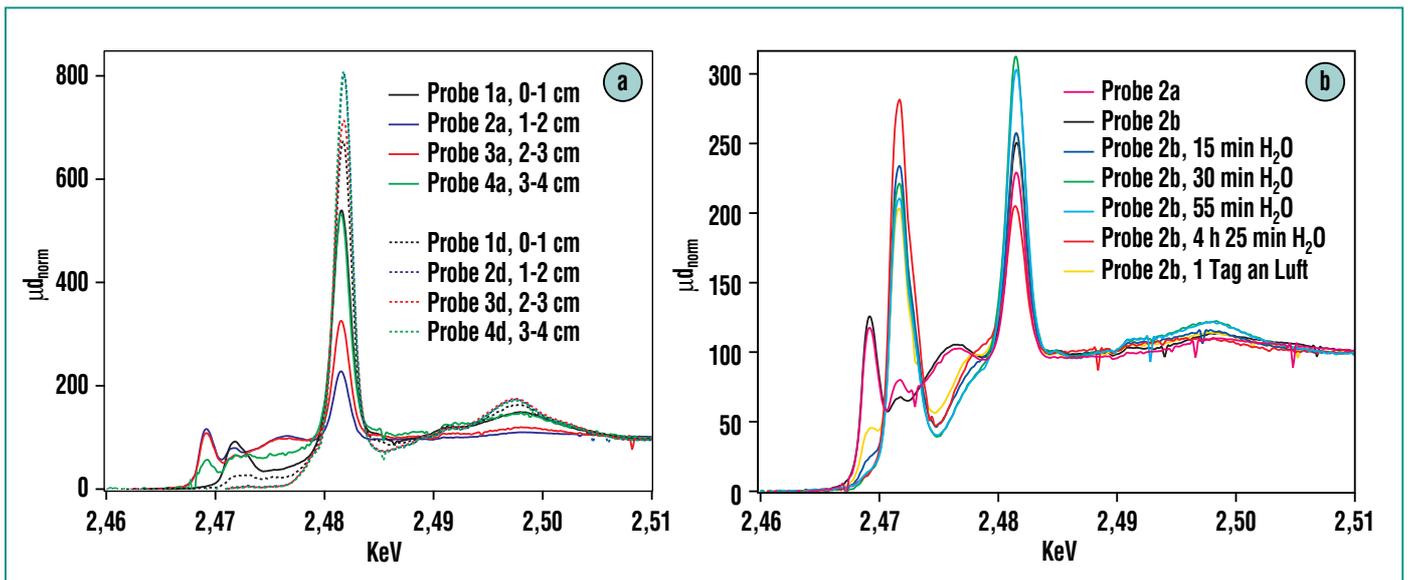


Abb. 3a: Schwefel-K-Kanten-XANES-Spektren von Sedimenten eines schwefelsauren Tagebaurestsees, der durch Stimulation sulfatreduzierender Bakterien neutralisiert werden soll: Aus behandeltem Seebereich (Serie a, durchgezogene Linien) und Vergleichsproben aus unbehandeltem Seebereich (Serie d, gepunktete Linien). In Serie a sind reduzierte S-Spezies (0-1cm Sedimenttiefe Resonanz bei 2471,7 eV, vermutlich S^0 ; 1-4cm Resonanzen bei 2469,2 eV, Monosulfid) nachgewiesen.

Abb. 3b: Schwefel-K-Kanten-XANES Spektren einer monosulfidreichen Sedimentprobe aus dem behandelten Seebereich (Probe 2, Serie b), unterschiedlich lang warmem Wasserdampf ausgesetzt, um Rückoxidationsreaktionen zu untersuchen (die angegebenen Zeiten sind jeweils aufzuaddieren).

Hauptresonanz ähnlich wie in den Spektren der unbehandelten Bereiche, bei 1-3 cm jedoch liegen Hauptresonanzen bei ca. 2469,2 eV, eine gute Übereinstimmung mit der Eisen-Monosulfid-Referenz. Die Intensität dieser Resonanz nimmt mit zunehmender Tiefe ab. Mit Carbokalk beaufschlagtes Seesediment zeigt mit der Bildung von Monosulfiden deutlich die Wirkung mikrobieller Sulfat-Reduktion, die mit zunehmender Sedimenttiefe aber abnimmt.

Neben dem Nachweis der Umwandlungsprodukte ist ihre Stabilität ein wichtiges Kriterium um den Sanierungsfortschritt zu beurteilen. Dazu wurde beispielhaft eine der Proben, in der sich deutlich Monosulfid gebildet hat (Probe 2, Serie b, 1-2 cm Sedimenttiefe), zwischen den Messungen wiederholt feuchtwarmer Luft ausgesetzt. Die Monosulfid-Resonanz nimmt rasch ab und ist nach ca. 30 Minuten kaum noch zu sehen (Abb. 3b). An trockener Luft geschieht die Rückoxidation langsamer, hier ist nach ca. 1 Tag die Mono-Sulfid-Hauptresonanz bereits auf ca. ein Drittel ihrer ursprünglichen Höhe gesunken (Abb. 3b). Bei den mit Wasser behandelten Proben steigt die Intensität der Resonanz bei ca. 2471,7 eV zunächst auf Kosten des Monosulfids an. Dies spricht für eine stufenweise Rückoxidation, zunächst vermutlich bis zum S^0 .

Laborexperimente zur mikrobiell katalysierten Reduktion von mineralisch gebundenem Fe(III) und Sulfat

An der Sediment-Wasser-Grenze kommen Bakterien mit den Fe(III)-

und sulfathaltigen Mineralen in Kontakt. Um die Wechselwirkung der Bakterien mit den Mineralen gezielt zu untersuchen, wurde eine aus einem sauren Tagebaurestsee isolierte sulfatreduzierende Bakterienkultur mit synthetischem Jarosit (größere Kristalle als der „See-Jarosit“) in Laborexperimenten zusammengebracht. Jarosit wurde ausgewählt, weil es das dominierende Sulfat-Mineral im Sediment des Untersuchungsobjektes ist. Als Mineralmedium wurden Fe- und sulfatfreie Lösungen eingesetzt, als Nahrungsquelle der Bakterien dienten Ethanol und Lactat. Die Versuche wurden durch bakterienfreie Blindexperimente ergänzt. Die Jarosit-Kristalle sind nach einigen Wochen mit schwarzen Krusten überzogen, die Krus-

ten sind mit Bakterien übersät (Abb. 4).

Die Schwefel-K-Kanten-XANES-Spektren zeigen starke Resonanzen bei ca. 2469,2 eV (Monosulfid), 2471,1 (Disulfid) und 2481 eV (Sulfat) (Abb. 5). Im Gegensatz zu den Seesedimenten konnte sich im Laborexperiment auch Disulfid bilden. Da keine andere Fe(III)- und Sulfat-Quelle als der Jarosit im System vorhanden war, müssen die Sulfide durch mikrobiell katalysierte Sulfatreduktion entstanden sein. Blindproben ohne Bakterien zeigten dagegen keine Reaktion. Auch hier wurde das Rückoxidations-Verhalten der Reaktionsprodukte qualitativ in ähnlicher Weise wie bei den Seesedimenten untersucht. Es erfolgte ebenfalls ein vollständiger Abbau

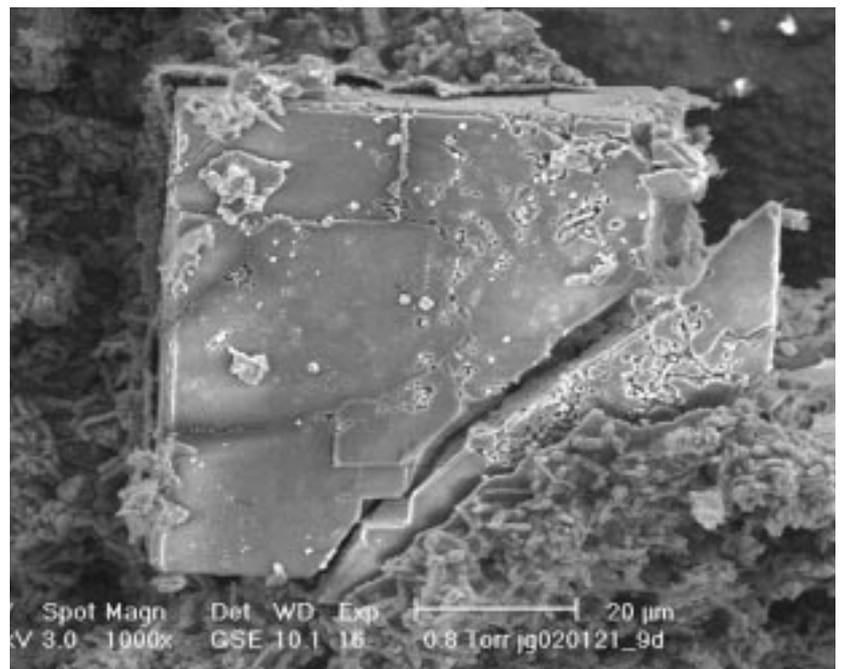


Abb. 4: Eisen(III)- und sulfathaltiges -Mineral (synthetischer Jarosit, „würfelförmig“) nach Exposition mit sulfatreduzierenden Bakterien: Die Mineraloberfläche ist von Bakterien und Reaktionsprodukten (Krusten) überzogen (Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme, Sekundärelektronen-Bild).

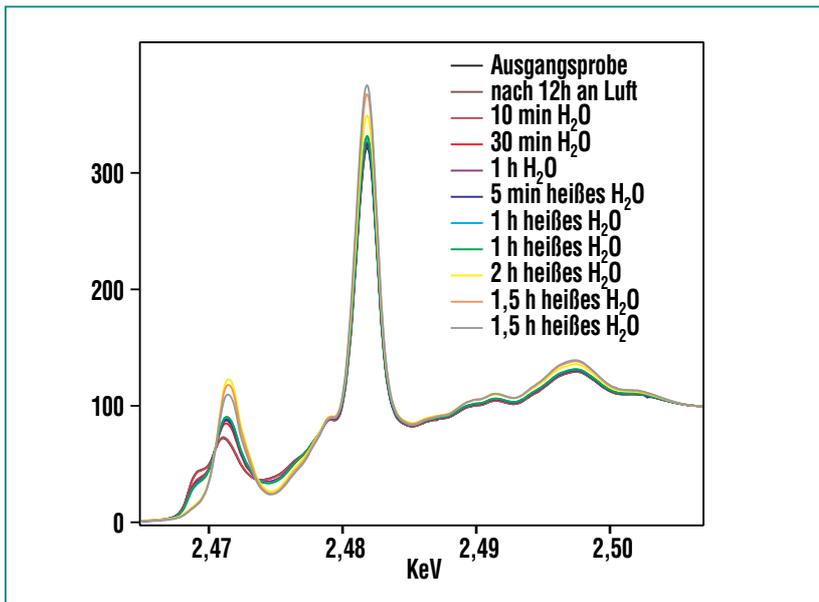


Abb. 5: Schwefel-K-Kanten-XANES-Spektren einer Jarositprobe, die sulfatreduzierenden Bakterien ausgesetzt war. Die Resonanz bei ca. 2469 eV kann der Monosulfid-Form, die bei 2471 eV einer Disulfid-Spezies, zugeordnet werden. Die Resonanz bei ca. 2482 eV entspricht der von Sulfat-Gruppen. Das Redoxverhalten der durch mikrobielle Katalyse gebildeten Sulfide wurde durch Exposition der Probe zwischen den Messungen mit kaltem und warmem Wasserdampf beschleunigt (die angegebenen Zeiten sind jeweils aufzuaddieren). Die Intensität der Resonanz bei ca. 2469 eV verringert sich, die bei 2471 eV und 2482 eV nimmt zu.

der Monosulfide auf Kosten des Anstiegs einer Resonanz bei ca. 2471,4 eV, deren Lage gut mit der Hauptresonanz von Schwefel übereinstimmt (Abb. 5).

Zusammenfassung und Ausblick

Röntgen-Absorptionsspektroskopie an der Schwefel-K-Kante liefert wichtige Beiträge zur Aufklärung der Wechselwirkungen von Bakterien mit Mineralen. Die hier vorgestellten Untersuchungen zeigen, dass dadurch der Fortschritt von Neutralisierungsreaktionen verfolgt und der Sanierungs-Status eines schwefelsauren Braunkohlenta-

gebau-Restsees qualitativ erfasst werden kann. Die Datenauswertung soll demnächst auf die quantitative Bestimmung der relativen Anteile der Schwefelspezies erweitert werden.

Aus den bisherigen Untersuchungen oxidationsempfindlicher Proben lassen sich folgende Anforderungen für die Ausstattung von Messplätzen ableiten: Mit Schleusensystem und gekoppelter Probenkammer können zukünftig extrem luft- und feuchteempfindliche Proben unter definierten Atmosphären untersucht werden. Die Installation von Tieftemperatur-Probenhaltern wird ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis, die

Messung von Proben mit hohem Wassergehalt und eine Verlangsamung unerwünschter Nebenreaktionen ermöglichen. In-situ-Messungen an der Schwefel-K-Kante werden auch von externen Forschergruppen, die sich bei ANKA um Strahlzeit beworben haben, erfolgreich in der Katalysatorforschung (Abbau von SO_x) eingesetzt [6].

Zukünftig wird es am ANKA-Röntgenstrahlrohr für Umweltanalytik mit Mikrofokussierung (SUL-X) auch die Möglichkeit geben, die laterale Verteilung von Schwefelspezies im Sub-Millimeterbereich zu detektieren. Dies könnte interessant sein um z.B. Feinschichtung von extrem wasserreichen Sedimenten in Kombination mit einem Gefrier-Probenhalter unter inerter Atmosphäre zu erfassen.

Literatur

- [1] K. Wendt-Potthoff, M. Koschorrek, (2003) *Forschen für die Umwelt*, 4. Ausgabe, UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle in der Helmholtz-Gemeinschaft, ISSN 0948-6925
- [2] P. Herzsprung, K. Friese, R. Frömmichen, J. Göttlicher, M. Koschorrek, W.V. Tümping Jr., K. Wendt-Potthoff, (2002) *Water, Air, and Soil Pollution*, 2, 123-140
- [3] D.C. Koningsberger, R. Prins (eds), (1988) *John Wiley & Sons*, New York
- [4] S.C.B. Myeni, in: *Review in Mineralogy & Geochemistry* (2000), Vol. 40, 113-172
- [5] J. Prietzel, J. Thieme, U. Neuhäusler, J. Susini, I. Kögel-Knabner, (2003) *European Journal of Soil Science*, 54, 423-433
- [6] H. Dathe, A. Jentys, J.A. Lercher, (2005) *PCCP* 7(6), 1283-1292