

Jber. Abt. Limnol. Innsbruck 7: 122 - 147 (1981)

Eisenverbindungen im anaeroben Sediment des Piburger Sees
mit besonderer Berücksichtigung von Pyrit (PSENNER R.)

Abstract: In part 1 the probabilities of the formation of iron sulfide (pyrrhotite and pyrite), iron carbonate (siderite), iron phosphate (vivianite) and iron silicate are calculated by means of thermodynamic equations for the uppermost cms of sediment in the deepest part of Piburger See. Part 2 contains a mineralogical characterization of the sediments. The formation and occurrence of pyrite is discussed in detail with reference to the theories of sulfide formation in marine and freshwater environments.

Die bisherigen Sedimentuntersuchungen im Rahmen des Österreichischen Eutrophieprogrammes (ÖEP) "Piburger See" erbrachten unter anderem sehr interessante Ergebnisse über Redoxpotentiale, Eisen und Sulfide. So wurden z.B. in den Sedimenten des epilimnischen Bereiches immer stark negative Redoxpotentiale gemessen und Pyrit gefunden, mit Ausnahme der obersten zwei bis drei cm. Der folgende Bericht befaßt sich im ersten Teil mit den theoretischen Voraussetzungen der Entstehung von anaeroben Eisenverbindungen und deren Berechnung, im zweiten Teil wird vor allem das Problem der Pyritbildung genauer untersucht. Ich möchte an dieser Stelle Herrn Univ.-Prof. Dr. G. HOSCHEK vom Institut für Mineralogie der Univ. Innsbruck für seine wertvollen Hinweise, mineralogischen Analysen und die Bereitstellung von Rechnerprogrammen danken, die mir die hier beschriebenen Zusammenhänge vermittelten.

soest through monsoon precipitation. - Nature 194:112
Lit. in COMOLEA (1975)

I. Berechnung der Entstehungsmöglichkeit verschiedener Eisenminerale

Die thermodynamischen Gleichungen liefern einen Hinweis dafür, ob unter den bestehenden Temperaturen, Drücken, Ionenkonzentrationen ... die gesuchte mineralogische Species anzutreffen ist. Für die folgenden Rechenbeispiele wurde das Interstitialwasser der obersten 2,5 cm des anaeroben Sediments in 24,5 m Tiefe vom 80-06-05 herangezogen

Temperatur	5 ⁰ C
Druck	2,5 bar
Eh	- 0,240 V
pH	6,27
Gelöste Kieselsäure	6,01 mg Si l ⁻¹
Fe ²⁺	6,78 mg l ⁻¹
Sulfide	40 µMol l ⁻¹
Alkalinität	0,93 mVal l ⁻¹
NH ₄ -N	3,35 mg l ⁻¹
Ortho-Phosphat	29,2 µg l ⁻¹
Gelöster Phosphor	47,7 µg l ⁻¹
Sulfat, Nitrat, Nitrit	n.n.

pH und Eh wurden an frischen Proben gemessen, die zur Berechnung von HS⁻, S²⁻, CO₃²⁻ und PO₄³⁻ nötigen Dissoziationskonstanten müssen für 5⁰ C korrigiert werden. Diese von den Standardbedingungen abweichenden Verhältnisse müssen auch bei den thermodynamischen Berechnungen berücksichtigt werden.

Um die Aktivität der einzelnen Ionen zu berechnen, muß der Aktivitätskoeffizient aus der Ionenstärke und der DEBYE-HÜCKEL-Gleichung bestimmt werden.

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad z = \text{Ladung} \quad (1)$$

$$\log \gamma = \frac{-AZ^2 \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}} \quad \begin{array}{l} A_{50} = 0,4921 \\ B_{50} = 0,3249 \end{array} \quad (2)$$

Der Wert a kann für die verschiedenen Ionen Größen zwischen 2,5 und 9 ($\times 10^{-8}$) annehmen.

Die Ionenstärke für den Piburger See beträgt $I = 0,002$.

Daraus ergibt sich für Fe^{2+} ein Aktivitätskoeffizient von $\gamma = 0,85$, für HCO_3^- ein $\gamma = 0,96$, für PO_4^{3-} ein $\gamma = 0,68$ und für HS^- ein $\gamma = 0,96$.

DAVISON (1979) geht auf die Frage ein, wieviel des gelösten Fe(II) als Hydroxy-, Chloro- und Sulphato-Verbindung vorliegen kann, da frühere Arbeiten behaupteten, im Meerwasser sei nicht Fe^{2+} die vorherrschende Form, sondern FeOH^+ , gefolgt von FeCl^+ , dann komme erst Fe^{2+} und zum Schluß FeSO_4^0 . Diese Gleichgewichte sind natürlich sehr stark abhängig von pH, Ionenstärke, weniger von der Temperatur. Für Süßwasser mit einer Ionenstärke von $I = 0,002$ errechnete DAVISON (1979) mit neueren thermodynamischen Daten sowohl bei pH 8 (96,6 %) als auch für pH 7 (98,8 %) ein enormes Überwiegen des Fe^{2+} -Ions. Bei einem pH von etwa 6,3 kann man also mit Sicherheit annehmen, daß über 99 % des gelösten Eisens (II) als Fe^{2+} vorliegt.

Schwefelwasserstoff (H_2S) dissoziiert in wässriger Lösung zu HS^- und S^{--} , hat also den Charakter einer schwachen Säure. Das Gas hat in Wasser bei 1 atm und $4^{\circ}C$ eine Löslichkeit von etwa 7 mg l^{-1} , bei $20^{\circ}C$ etwa 4 mg l^{-1} .

Für die Dissoziationskonstanten K_{H_2S} und K_{HS^-} findet man in der Literatur verschiedene Angaben. Da diese Daten nicht nur von der Meßgenauigkeit, sondern auch von der Temperatur, der Ionenstärke bzw. der Salinität abhängen (diese Angaben fehlen oft bei älteren Arbeiten), empfiehlt es sich, auf neuere Untersuchungen zurückzugreifen. So nennen DAVISON und HEANEY (1978) für $10^{\circ}C$ und eine Ionenstärke von 0,002 - was in etwa den Bedingungen des Piburger Sees entspricht - Dissoziationskonstanten von $10^{-7,20}$ bzw. $10^{-14,28}$.

$$\frac{(H^+) (HS^-)}{(H_2S)} = K_{H_2S} = 10^{-7,20} \quad (3)$$

$$\frac{(H^+) (S^{--})}{(HS^-)} = K_{HS^-} = 10^{-14,28} \quad (4)$$

Da bei der Messung - nach Ansäuern mit HCl - nur die Summe der Sulfide bestimmt wird (GANTHALER 1977), müssen die einzelnen Molekül- bzw. Ionenarten aus dem pH und den Dissoziationskonstanten berechnet werden.

$$(\Sigma S) = (H_2S) + (HS^-) + (S^{--}) \quad (5)$$

$$(\Sigma S) = (H_2S) + (HS^-) \quad (\text{bis etwa pH} = 9) \quad (6)$$

$$(HS^-) = \frac{(H_2S) 10^{-7,20}}{(H^+)} \quad (7)$$

$$(HS^-) = \frac{((\Sigma S) - (HS^-)) 10^{-7,20}}{(H^+)} \quad (8)$$

$$(\text{H}^+) (\text{HS}^-) + 10^{-7,20} (\text{HS}^-) = (\Sigma \text{S}) 10^{-7,20} \quad (9)$$

$$(\text{HS}^-) = \frac{(\Sigma \text{S}) 10^{-7,20}}{(\text{H}^+) + 10^{-7,20}} \quad (10)$$

Um aus den Ionenaktivitäten von Fe^{2+} , HS^- , HCO_3^- die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Pyrit, Pyrrhotit, Siderit... zu berechnen, kann man bei Standardbedingungen die Formel

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K \quad (11)$$

verwenden, wobei

$$K = \frac{(a_C^c) (a_D^d)}{(a_A^a) (a_B^b)} \quad (\text{aus: } A + B = C + D) \quad (12)$$

Im Gleichgewichtszustand wird $\Delta G = 0$ und man kann die Gleichung umschreiben in

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K \quad (13)$$

wobei K die Gleichgewichtskonstante darstellt.

Bei anderen Temperaturen als 25°C und anderen Drücken als 1 b müssen die Differenzen in der freien Energie (ΔG oder ΔF) aus der Entropie-, Enthalpie- und Volumsänderung berechnet werden.

$$\Delta G_f^{P,T} = 0 = (\Delta H^\circ_{1,25} + \int_{25}^T \Delta C_p dT) - T(\Delta S^\circ_{1,25} + \int_{25}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT) + \Delta V(P-1) + \int_I^P \Delta V dP \quad (\text{Ionen} + \text{Gase}) + n RT \ln K \quad (14)$$

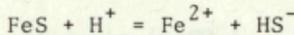
Durch Umformung entsteht

$$\begin{aligned}
 - RT \ln K &= (\Delta H^{\circ} + \int_{25}^T \Delta C_p dT) - T(\Delta S^{\circ} + \int_{25}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT) + \\
 &+ \Delta V(P-1) + \int_I^P \Delta V dP_{(\text{Ionen})} + nRT \ln \frac{P}{P_{\text{Gas}}}
 \end{aligned} \tag{15}$$

C_p Wärmekapazität

Im konkreten Fall wird die Änderung der freien Energie aus den in thermodynamischen Datensammlungen (HELGESON 1978, Daten für Ionen aus HELGESON 1978) vorgefundenen Faktoren und Koeffizienten berechnet. Temperatur und Druckeinfluß auf die freie Energie der gelösten Species werden nach dem Algorithmus von WALTHER & HELGESON (1977, p.1323) berücksichtigt.

1. Entstehung von Magnetkies (FeS)



	H	S	V	a	b	c
1X Fe ²⁺	-21302	-32,9				
1X HS ⁻	- 4200	15,0				
-1X FeS	-24000	14,41	18,2	5,19	26,40	0
-1X H ⁺	0	0				
Δ	- 1502	-32,31	-18,2	-5,19	-26,4	0
			-0,435 cal/b			

b	°C	$\log((a_{\text{Fe}^{2+}}) (a_{\text{HS}^-}) / (a_{\text{H}^+}))$
1	25	-5,96
1	0	-5,91
1	5	-5,91
5	5	-5,91

Wenn man die am 80-06-05 in 24,5 m Tiefe in der Schicht zwischen 0 und 2,5 cm Sedimenttiefe gemessenen Daten damit vergleicht (pH = 6,27, $a_{\text{Fe}^{2+}} = 10^{-4,03}$, $a_{\text{HS}^-} = 10^{-5,4}$), kommt man auf einen Wert von

$\log K = -3,16$, eine Pyrrhotit-Bildung wäre unter diesen Bedingungen also möglich.

Verwendet man die von HELGESON (1969) angegebene Reaktionsgleichung $\text{FeS} = \text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-}$ mit dem $\log K$ Wert von etwa -19, so macht der aus den obigen Analysendaten berechnete Wert von $\log (a_{\text{Fe}^{2+}} \cdot a_{\text{S}^{2-}}) = -17,5$ eine Magnetkies-Bildung ebenfalls möglich.

2. Entstehung von Pyrit (FeS_2)

	H	S	V	a	b	c
$\text{FeS}_2 + \text{H}_2\text{O}_1 = \text{Fe}^{2+} + 2 \text{HS}^- + 1/2 \text{O}_2$						
1X Fe^{2+}	-21302	-32,9				
2X HS^-	-4200	15,0				
.5X O_2	0	49,0		7,16	1,0	-0,4
-1X FeS_2	-41000	12,65	23,94	17,88	1,32	-3,05
-1X $\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}}$	-68315	16,718	18,069	18,04	0	0
Δ	79613	-7,7665	-42,009	-32,34	-0,82	2,85
				-1,004 cal/b		

b	°C	$\log((a_{\text{Fe}^{2+}}) \cdot (a_{\text{HS}^-})^2 \cdot (f_{\text{O}_2})^{0,5})$
1	25	-60,06
1	0	-65,48
1	5	-64,30
5	5	-64,20
1	10	-63,18

Um diese Berechnungen mit den Messungen vom gleichen Proben- datum wie oben zu vergleichen, muß man f_{O_2} aus dem Redox- Potential und dem pH berechnen

$$\log f_{\text{O}_2} = \text{Eh}/0,0148 - 83,108 + 4 \text{ pH}$$

Bei einem pH von 6,27 und einem Eh von - 0,240 ergibt sich ein $\log f_{\text{O}_2}$ von -74,244.

$\log K = - 51,95$, damit wäre eine Pyrit-Bildung unter den beschriebenen Bedingungen sehr wahrscheinlich.

3. Entstehung von Siderit (FeCO_3)



	H	S	V	a	b	c
1X Fe^{2+}	- 21302	-32,9				
1X HCO_3^-	-164898	23,5				
-1X FeCO_3	-179172	25,1	29,778	11,63	26,8	
-1X H^+						
	- 7028	-34,5	-29,778	-11,63	-26,8	0
			- 0,7021			

b °C	$\log ((a_{\text{Fe}^{2+}}) (a_{\text{HCO}_3^-}) / (a_{\text{H}^+}))$
1 x, 25	-2,39
2,5, 5	-2,04

Wieder mit den gleichen Analysendaten des obigen Beispiels ($a_{\text{HCO}_3^-} = 10^{-3,05}$) durchgerechnet ergibt sich ein Wert von $\log K = -0,81$, d.h. auch eine Sideritbildung wäre im Bereich des Möglichen.

HELGESON (1969) gibt für das System $\text{FeCO}_3 = \text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ einen $\log K = -10,69$ für 25° C an. Aus den Analysendaten vom 80-06-05 ergibt $\log (a_{\text{Fe}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}})$ einen Wert von -11,45, was eine Sideritbildung ausschließen würde.

4. Entstehung von Vivianit ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$)

Für die Reaktionsgleichung $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 = 3 \text{Fe}^{2+} + 2 \text{PO}_4^{3-}$ gibt es kaum thermodynamische Daten, deshalb greife ich auf das von TESSENOW (1974) berechnete Löslichkeitsprodukt (für unendliche Verdünnung und 5° C) von Vivianit zurück:

$$\log K_{s0} = -33,5$$

Da die Konzentration von PO_4^{3-} nicht direkt gemessen werden kann, muß sie aus der Konzentration des Ortho-Phosphats berechnet werden; dazu benötigt man die drei Dissoziationskonstanten und den pH.

Für das Probandatum 80-06-05 wurde eine Ortho-Phosphatkonzen-

tration von ziemlich genau 1 μM in der Schicht von 0-2,5 cm gemessen, bei einem pH von 6,27 ergibt das eine PO_4^{3-} -Konzentration von $10^{-13,4}$, bzw. eine Aktivität von $10^{-13,7}$, berechnet aus der DEBYE-HÜCKEL-Gleichung für 5°C .

Aus diesen Angaben kommt man auf ein Ionenprodukt von

$$(a_{\text{Fe}^{2+}})^3 (a_{\text{PO}_4^{3-}})^2 = 10^{-39,49}$$

Eine Ausfällung von Eisen (II) und Phosphat als Vivianit ist also sehr unwahrscheinlich.

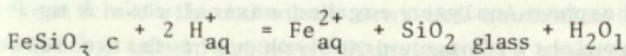
5. Entstehung von Fe-Olivin (Fe_2SiO_4)



Für diese Reaktion nennt HELGESON (1969) einen $\log K(T)$ von 17,22 für 25°C , bei 5°C läge dieser Wert etwa bei 20.

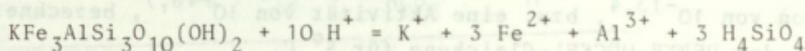
Rechnet man wieder mit den Werten aus dem obengenannten Beispiel (die gelöste Kieselsäure ergab $6,01 \text{ mg Si l}^{-1}$), kommt man auf einen Wert von 13,32. Die Konzentrationen an Fe^{2+} und Silikat reichen also für eine Eisensilikatbildung nach obigem Schema bei weitem nicht aus.

GARRELS und CHRIST (1965) nennen eine andere Reaktion (für Fe-Pyroxen):



Dafür sind mir allerdings keine thermodynamischen Daten bekannt.

Nach HELGESON (1969) ist die Bildung von Annit



mit einem $\log K = 23,3$ bei 25°C verbunden.

Da die Konzentrationen an Al^{+++} nicht gemessen wurden, läßt sich $\log K$ aus dem bisher zitierten Beispiel nicht berechnen.

Alle drei Eisensilikate sind unter sedimentären Bedingungen nicht stabil, statt dessen diverse Fe-hältige Glimmerminerale (Tonminerale) wie Illit, Fe-hältiger Montmorillonit usw.

Davon gibt es jedoch keine oder sehr unzulängliche thermodynamische Daten. Nach HELGESON sind solche Daten in absehbarer Zeit verfügbar.

II. Mineralogische Charakterisierung und Vorkommen von Pyrit

Die mikroskopische Untersuchung ergab ziemlich grobes Sediment mit dem Hauptanteil der Partikelgrößen zwischen 10 und 100 μm . Unter dem Mikroskop ließen sich Fe-Oxyde, Biotit, Amphibol, Hellglimmer, Quarz und Feldspat erkennen, Karbonat konnte nur in Spuren festgestellt werden.

Die röntgenographische Analyse ergab folgende Zusammensetzung: Quarz, Muskovit, Chlorit, Plagioklas. In Proben aus 24 m Tiefe kann eindeutig Pyrit nachgewiesen werden.

Phosphate konnten wegen der geringen Konzentrationen (die Gesamtphosphor-Analysen ergaben maximal etwa 3 mg P pro g Trockengewicht) röntgenographisch nicht festgestellt werden; die Chance, Phosphatkristalle im Mikroskop festzustellen, ist ebenfalls gering.

Bei allen Eisenverbindungen ist zu erwarten, daß die Entdeckung relativ schwerfallen dürfte, da der Gesamteisengehalt an der untersuchten Stelle nur etwa 1 % des Trockengewichtes ausmacht.

Eine Ausnahme stellt Pyrit dar.

Pyrit läßt sich bereits im Stereomikroskop ab einer Vergrößerung von etwa 25 x feststellen. Es handelt sich um Framboide von maximal 0,5 mm Durchmesser (Abb.7), die aus vielen Einzelkugeln von etwa 10 - 20 μm Durchmesser bestehen und metallisch-silbrigen Glanz aufweisen. Zerdrückt man diese Gebilde, zerfallen die einzelnen Kügelchen in Würfel.

Pyrit-Framboide konnten in Tiefen zwischen 5 und 24,6 m gefunden werden, sie treten meist ab einer Sedimenttiefe von 1 - 2 cm - in 5 m Tiefe erst ab 3 - 4 cm - auf. Zwischen 18 und 24,6 m findet man in den obersten 5 cm des Sediments schwarze Einlagerungen, die aber nicht vom umgebenden Material abgetrennt werden konnten. In diesen Tiefen (14 bis 24,6 m) findet man sehr viele Blaualgen (Oscillatoria limosa und O. chlorina) sowie Schwefelbakterien (Beggiatoa) auf dem Sediment.

In den bisher untersuchten Proben aus dem Piburger See konnte Pyrit als einzige Eisenverbindung eindeutig nachgewiesen werden. Auf Grund der oben angestellten thermodynamischen Berechnungen kann man das Vorhandensein von Vivianit und Eisensilikat ziemlich sicher ausschließen, möglich wäre das Vorkommen von Kalium-Eisen-Aluminium-Silikaten (als Minerale des Einzugsgebietes), von Magnetkies und Siderit. Hämatit und Magnetit sind unter den Bedingungen im Sediment des Piburger Sees ($\text{pH} = 5,5 - 6,5$, $E_h = - 0,2$ bis $- 0,3$ V) nicht stabil.

Für die Erstellung des Siderit-Diagramms wurde die gemessene Konzentration an HCO_3^- unter Berücksichtigung des pH (6,27) in Gesamtkarbonat-Aktivität umgerechnet, woraus sich dann P_{CO_2} berechnen läßt. Das Siderit-Feld ist bei diesen Konzentrationen ziemlich klein und würde erst bei neutralem pH ($\text{HCO}_3^- \longrightarrow \text{CO}_3^{--}$) einen größeren Sideritanteil erwarten lassen (Abb.1).

Deshalb soll hier das System Eisen-Schwefel näher betrachtet werden. BERNER (1971) nennt als die drei Hauptfaktoren, welche die Bildung von Pyrit oder anderer Eisensulfide limitieren, die Konzentration und Reaktionsfähigkeit von Eisenverbin-

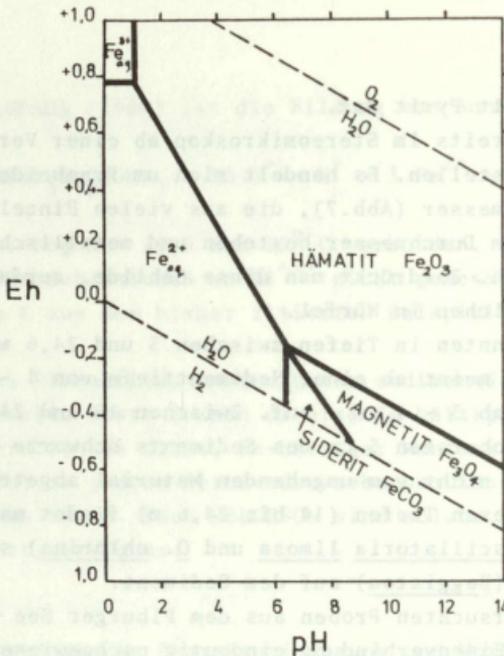


Abb.1: Stabilitätsdiagramm für Eisenoxide und -karbonate in Wasser bei 25° C und 1 bar.

$$a_{\text{Karbonate}} = 10^{-2,80} = 10^{-1,47} \cdot P_{CO_2g}$$

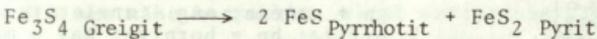
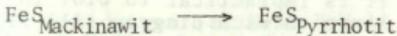
$$a_{Fe_{aq}} = 10^{-4}$$

Berechnet nach GARRELS und CHRIST (1965)

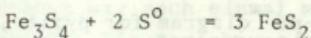
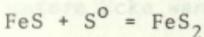
dungen, die Konzentration an gelöstem Sulfat und das Vorhandensein abbaubarer organischer Substanz, die von Schwefelreduzieren zur Produktion von H₂S verwendet wird. Der bedeutendste limitierende Faktor ist dabei wahrscheinlich die Konzentration umsetzbarer organischer Substanz. In marinen Sedimenten ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Kohlenstoffgehalt und dem Quotienten aus Pyrit / Pyrit + HCl-lösliches Eisen (BERNER 1971). In meromiktischen Seen aller-

dings kann sich Pyrit auch in der Grenzschicht Wasser-Sediment bilden, da gelöstes H_2S ja auch im überstehenden Wasser vorhanden ist, sodaß hier die Konzentration an reaktiven Eisenverbindungen (letztlich Fe^{2+}) zum limitierenden Faktor werden kann.

Pyrit entsteht nicht direkt durch die Reaktion von Sulfid mit sedimentierten Eisenmineralien. Zuerst kristallisieren andere metastabile Sulfide, BARTON und SKINNER (1979) nennen mindestens 12, BERNER (1971) beschreibt einige Übergänge zwischen Mackinawit ($Fe_{1+x}S$) tetragonal, Greigit (Fe_3S_4) kubisch, Pyrrhotit und Pyrit.



Für die Entstehung von Pyrit aus Pyrrhotit wird eine Reaktion mit elementarem Schwefel angenommen (BERNER 1971), da auch unter Laborbedingungen bei niedriger Temperatur und neutralem pH keine Pyritbildung ohne Vorhandensein von elementarem Schwefel nachgewiesen werden konnte.



Neuere Autoren allerdings (zit. in BARTON und SKINNER 1979) geben zu, daß man über das System Pyrrhotit bei Temperaturen unter $300^\circ C$ sehr widersprüchliche Daten hat, während die Phasenbeziehungen über dieser Temperatur meist allgemein akzeptiert werden. Unter $300^\circ C$ besteht jedoch eine "plethora" von Phasen (Fe_3S , Mackinawit, Hochdruck- FeS , verschiedene Fe_2S_3 -Konfigurationen, Greigit ... sowie eine Reihe von

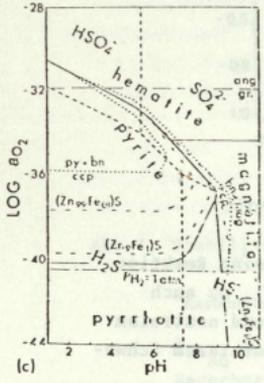
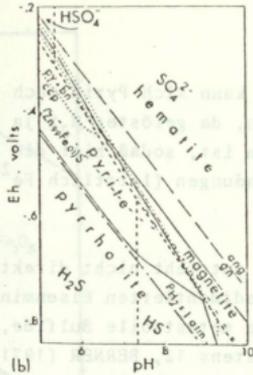
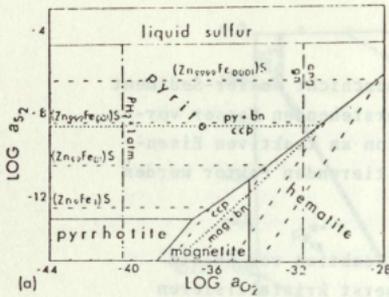


Abb.2: Commonly employed methods of representing noninterfering, multicomponent equilibria. The same type of line is used to indicate each sort of reaction in each figure, but it is impractical to plot the full set of lines on each diagram. All of these diagrams are calculated for 250° C and an H₂O pressure of 40 bars. Abbreviations: py = pyrite; gn = galena; ang = anglesite; ccp = chalcopyrite; bn = bornite; mag = magnetite. The stability field for ferrous sulfate would appear in (a), but has not been included; it would be off the diagrams at low pH in (b) and (c).
(Aus BARTON und SKINNER 1979)

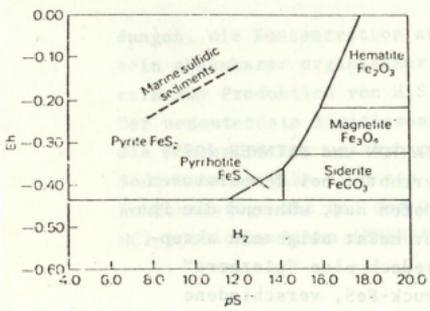


Abb.3: Eh-pS diagram for pyrite, pyrrhotite, hematite, magnetite, and siderite. pH = 3.7, log PCO₂ = -2.40. T = 25° C, P_{total} = 1 atm. The field marked H₂ corresponds to the area where water is unstable relative to H₂ gas. Measurements of natural sulfidic marine sediments fall closely along the dashed line.
(aus BERNER 1971)

Oberstrukturen), die metastabil sind und Aufschlüsse über die geologische Vergangenheit an Orten niedriger Temperatur geben können.

Pyrit dagegen ist eine eher inerte Phase und macht dadurch die Laborbeobachtung schwierig. Ein Problem dabei ist, daß es auch unter Laborbedingungen zu großen Übersättigungen an Pyrit kommen kann. Zuverlässige Angaben für das Gleichgewicht Pyrit - Pyrrhotit_{monoklin} sind nach BARTON und SKINNER (1979) immer noch ausständig, und zwar für jeden Temperaturbereich.

Aus den Abbildungen 2 (die Aufnahme gilt allerdings für 250° C und 40 bar) und 3 kann man entnehmen, daß Pyrrhotit einerseits nur bei sehr reduzierten Bedingungen ($E_h < - 0,4$), andererseits nur bei niedrigen S_2 -Aktivitäten gegenüber Pyrit beständig ist.

Da beide Abbildungen (zu hohe Drücke und Temperaturen bzw. zu hoher pH) den Bedingungen, die im anaeroben Teil des Piburger Sees in Sedimentnähe herrschen, nicht entsprechen, habe ich aus den Gleichungssystemen von GARRELS und CHRIST (1965) für die entsprechenden Eisen (II) - und Sulfidkonzentrationen ein Stabilitätsdiagramm berechnet (Abb.4).

Man erkennt daraus, daß Pyrrhotit nur bei relativ hohem pH und stark reduzierten Bedingungen beständig ist. Würde man die Sulfidkonzentration erhöhen, wäre zwar das Pyrit-Feld größer, das Pyrrhotit-Feld würde jedoch noch weiter in die rechte untere Ecke wandern.

Kommen wir noch einmal auf die Berechnung für FeS (Beispiel 1) zurück. Die Berechnung ergab ein $\log K$ von $- 5,91$ für Pyrrhotit.

In einer neueren Arbeit nennen DAVISON und HEANY (1980) für amorphes Eisensulfid einen

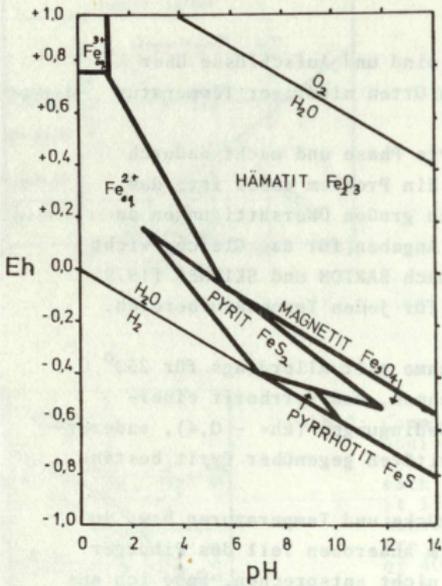


Abb.4: Stabilitätsdiagramm für Eisenoxyde und Sulfide in Wasser bei 25° C und 1 bar.

$a_{\text{Sulfide}} = 10^{-5}$, $a_{\text{Fe}_{\text{aq}}} = 10^{-4}$

Berechnet nach GARRELS und CHRIST (1965)

$$\log \frac{(a_{\text{Fe}^{2+}}) (a_{\text{HS}^-})}{(a_{\text{H}^+})} = - 2,76 \text{ bis } - 3,04 \quad (\text{aus: } \text{FeS} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{HS}^- + \text{H}^+)$$

bei 10° C in einem marinen Becken von 20 m Tiefe.

Für einen zeitweise anaeroben See errechneten sie einen Wert von

$$\log K = - 2,59$$

Laborversuche lieferten die Bestätigung für diese Werte, und die Autoren nehmen deshalb an, daß - unabhängig von der Ionenstärke - in dynamischen, zeitweise durchmischten Systemen die

effektive Löslichkeit von Eisensulfid ähnlich dem gemessenen Wert für frisch gebildetes amorphes Eisensulfid ist.

Verglichen mit diesen Ergebnissen wäre also eine Entstehung von FeS in unserem Beispiel eher nicht zu erwarten, sondern erst bei höheren Fe^{2+} - und Sulfidkonzentrationen.

LINDSTRÖM und BÄGANDER (1980) bestimmten das Löslichkeitsprodukt für frisch ausgefallenes amorphes Eisensulfid im Baltischen Meer und geben - die Ionenstärke ist in dieser Formel berücksichtigt (sie gilt bis zu $\mu = 0,41$) - folgende Angaben:

$$p K_S = -3,04 \mu + 3,05 \quad (p K_S \hat{=} - \log K)$$

Bei ihrem in-situ-Versuch fanden sie im Temperaturbereich von 4,2 bis 18,8° C keine signifikante Änderung von pK_S .

Diese Unterschiede von 3 Zehnerpotenzen zwischen den aus den thermodynamischen Daten von HELGESON (1978) berechneten und den in der Literatur gefundenen Löslichkeitsprodukten kommen daher, daß es sich zum einen um Daten für gut kristallisierten Magnetkies (Pyrrhotin) handelt, zum anderen aber um amorphes FeS (BERNER 1967 geht auf diese Problematik näher ein).

DAVISON (1980) findet in einem kritischen Vergleich von gemessenen Löslichkeitsprodukten für FeS, daß diese Unterschiede auch auf Alterungsprozesse zurückgehen können, sodaß diese Verbindungen immer unlöslicher werden.

Der für den Piburger See errechnete Wert von $pK_S = 3,16$ ist damit fast identisch mit diesen beiden Angaben, eine Limitierung der Eisen(II)- und der Sulfidkonzentration durch FeS-Bildung ist also zu erwarten (Schwarze Einlagerungen). Diese schwarzen Einlagerungen treten erst ab 18 m Tiefe auf und sind auf die obersten 5 cm des Sediments beschränkt.

Die höchsten Sulfidkonzentrationen werden - abhängig vom Angebot an abbaubarer organischer Substanz - meist in den obersten cm des Interstitialwassers gefunden (Abb.6), also dort, wo Pyrit kaum gefunden wird, was möglicherweise ein Hinweis dafür ist, daß sich FeS mit der Zeit in Pyrit umwandelt.

BERNER (1967) untersuchte die thermodynamische Stabilität von künstlich hergestelltem "frisch ausgefälltem FeS", Mackinawit (FeS), Greigit (Fe_3S_4), Pyrrhotit ("Troilit" FeS) und Pyrit (FeS_2). Für die ersten vier gibt er aus der Gleichung $\text{FeS} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-}$ folgenden $-\log K_{\text{FeS}}$ an: 16,9, 17,6, 18,2 und 18,9.

Diese Werte gelten für 25° C, allerdings nimmt der Autor an, daß auch bei 10° C dieselben Reaktionsrichtungen gelten, daß nämlich Mackinawit und Greigit gegenüber stöchiometrischem Pyrrhotit bzw. Pyrrhotit plus Pyrit instabil sind. Für geordneten monoklinen Pyrrhotit (Fe_7S_8) und Smythit (Fe_3S_4) gibt es keine thermodynamischen Daten.

Wenn - wie BERNER annimmt - das schwarze Eisensulfid, das man in den meisten rezenten Sedimenten antrifft, schwach kristallisierte Mackinawit, Greigit oder eine Mischung aus beiden darstellt, dann könnte man erwarten, daß die Löslichkeit der natürlichen Verbindungen zwischen jener für frisch ausgefallenem FeS ($\text{pK} = 16,9$) und Greigit ($\text{pK} = 18,2$) liegt; in unserem Beispiel aus dem Piburger See $(a_{\text{Fe}^{2+}}) \cdot (a_{\text{S}^{2-}}) \approx 10^{-17}$ bis 10^{-18} .

Es ist möglich, daß während der Diagnose mancherorts ursprünglich ausgefallenes FeS zuerst zu Greigit und nachher zu Pyrit oxidiert wurde. Diese schrittweise Oxidation kann im Labor bei erhöhten Temperaturen durch Zugabe von kleinen Luftmengen zu einer H_2S -gesättigten FeSO_4 -Lösung demonstriert werden.

VOLKOV (1961) schrieb das Nicht-Verschwinden von schwarzem Eisensulfid mit der Tiefe in den Sedimenten des Schwarzen Meeres dem Fehlen von oxidierendem Agens (elementarer Schwefel) zu, der nicht ausreichte, alles schwarze Material zu Pyrit zu transformieren.

PYZIK (1976) untersuchte die Reduktion von Goethit durch H_2S und stellte fest, daß nach dem Austausch von OH^- gegen HS^- an der Kristalloberfläche die Eisenreduktion zu Fe^{2+} und die Schwefeloxidation zu S^0 erfolgt. Erst dann folgt das In-Lösung-Gehen der Eisenionen und die Reaktion von Eisen(II) mit HS^- . Der bei der Reduktion des dreiwertigen Eisens entstehende elementare Schwefel kann mit FeS weiterreagieren zu Pyrit. PYZIK trifft, als Ergebnis seiner "literature review" einige prinzipielle Feststellungen:

1. Mackinawit ist das erste gebildete Eisensulfid
2. Greigit entsteht nur bei saurem pH
3. Mackinawit wandelt sich bei saurem pH in Greigit um
4. Zur Bildung von Markasit und Pyrit ist elementarer Schwefel notwendig
5. Mackinawit wandelt sich in Pyrit um, wenn elementarer Schwefel vorhanden ist.

Ob diese Reaktionsmechanismen so auch für den Piburger See gelten, kann aufgrund der bisher vorliegenden Untersuchungen nicht geklärt werden. Dazu wären genauere Messungen der Sulfid- und Schwefelkonzentrationen sowie die mineralogische Charakterisierung der Eisensulfide notwendig.

Wenn man von der Pyrit-Bildung nach dem in Beispiel I.2. dargestellten Reaktionsschema ausgeht, ist die Bildung von Pyrit auch in Sediementbereichen möglich, wo die Eisenkonzentrationen nur 1 % von jener der Maximaltiefe (Abb.5) ausmachen ($0,1 \text{ mg l}^{-1}$ z. B. in 5 und 10 m gegenüber 10 mg l^{-1} in 24,6 m Tiefe) und auch die H_2S -Konzentrationen niedriger sind.

Dies wurde durch die mineralogische Untersuchung bestätigt, bei der Pyrit auch in 5 m festgestellt wurde, hier allerdings erst ab einer Sedimenttiefe von 4 - 5 cm. Zur Bildung von amorphem Eisensulfid allerdings reichen die in 5 m festgestellten Fe^{2+} - und Sulfidkonzentrationen bei weitem nicht aus, und es wurden auch nur in Tiefen zwischen 18 und 24,6 m schwarze Einlagerungen identifiziert.

Zu bemerken ist hier, daß die Fe^{2+} -Konzentrationen zwischen 5 und 15 m Tiefe mit der Sedimenttiefe zunehmen (Abb.5), während die H_2S -Konzentrationen ihr Maximum meist an der Sedimentoberschicht haben (Abb.6).

Die "Pyrit-Bildungszone" liegt in 24,6 m bereits in etwa 1 - 2 cm Sedimenttiefe und wandert in 5 m bis in etwa 5 cm Sedimenttiefe. Hier ergibt sich offensichtlich ein Widerspruch: entweder ist zur Pyritbildung das von BERNER (1967) und anderen Autoren aufgezeigte Reaktionsschema, das von dem Vorhandensein von FeS und S^0 ausgeht, nicht zutreffend, oder die Löslichkeitsprodukte für amorphes FeS , Mackinawit, Greigit, usw. stimmen nicht.

Diese zweite Möglichkeit scheint mir unwahrscheinlich, da diese Werte von vielen Autoren unabhängig gefunden wurden und alle Angaben wenig differieren.

Wir haben hier in 5 m Wasser- und 5 cm Sedimenttiefe Fe^{2+} -Konzentrationen von ca. $1 \mu\text{Mol l}^{-1}$, Gesamtsulfid-Konzentrationen von etwa 1 bis $10 \mu\text{Mol l}^{-1}$ bei einem pH von etwa 6,5 bis 6,3. Das ergibt ein Ionenprodukt von $\log K = -19$ bis -20 für die Reaktion $\text{FeS} = \text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-}$ und damit wäre eine Reaktion, wie sie von BERNER (1967) für die Bildung von Pyrit beschrieben wird, nicht möglich. Es müßte hier also ein anderer Reaktionsschritt vorliegen, als in den Tiefen unterhalb von 18 m, wo die Eisen- und Sulfidkonzentrationen ausreichen, schwarze Niederschläge d.h. FeS zu bilden.

Eine dritte Erklärungsmöglichkeit für das Zustandekommen genügend hoher Sulfid- und Fe^{2+} -Konzentrationen wäre die Ausbildung von Mikronischen im Sediment. So fand z.B. JØRGENSEN (1977) in Mikronischen eine Sulfatreduktion auch in oxidierten marinen Sedimenten. Diese lokal eng begrenzten hohen Konzentrationen an Sulfid und wahrscheinlich auch Fe^{2+} , hervorgerufen durch den Abbau organischen Materials, z.B. im Inneren von Testaceengehäusen, Diatomeenschalen, Chironomidensegmenten, Detritusflocken (Abb.7), führen wahrscheinlich zur Ausfällung von Pyrit.

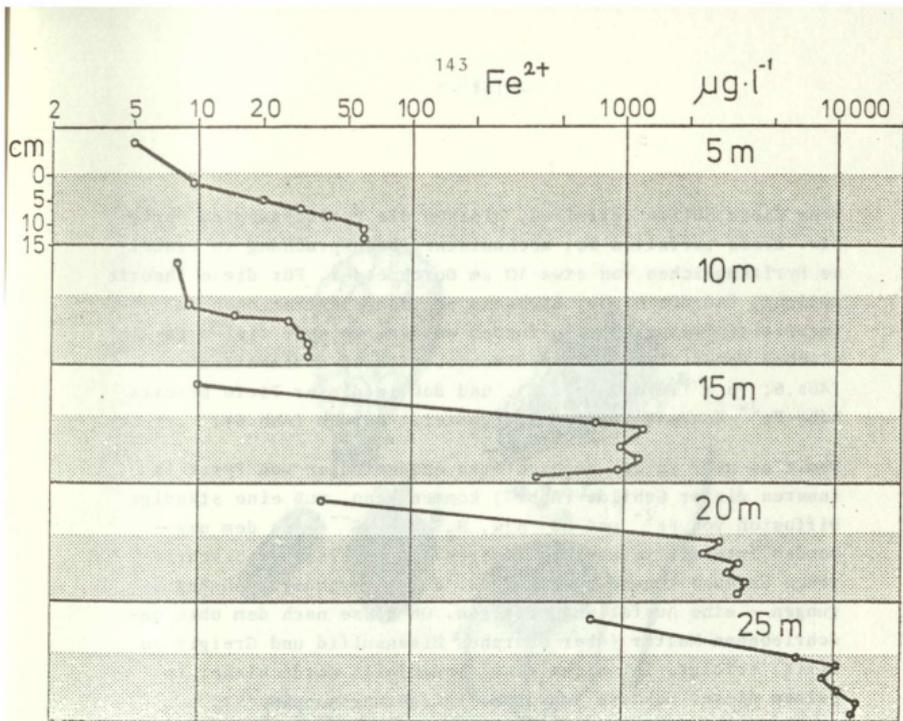


Abb.5: Fe²⁺-Konzentrationen im Interstitialwasser sowie im Bodenkontaktwasser während der Sommerstagnationsperiode.

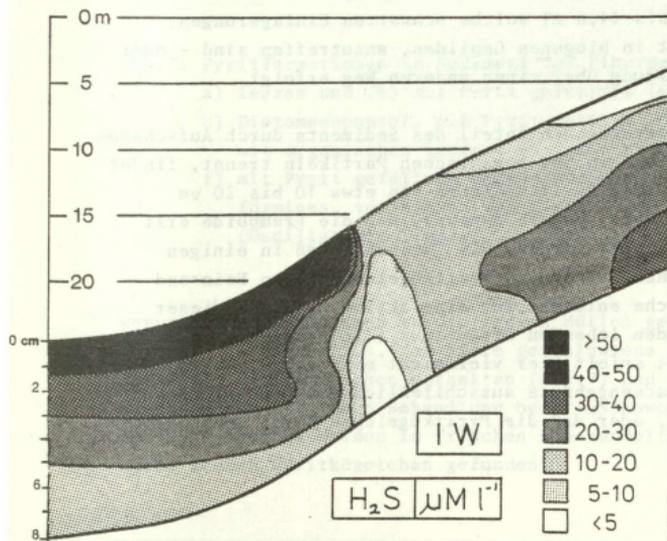


Abb.6: Sulfidkonzentrationen (µMol·l⁻¹) im Interstitialwasser des Sediments von 0 - 8 cm in 5, 10, 15, 20 und 24,5 m Tiefe am 80-11-20.

Wenn diese Hüllen zerfallen, bleiben die Pyritframboide übrig bzw. diese zerfallen bei mechanischer Beanspruchung in einzelne Pyritkügelchen von etwa 10 μm Durchmesser. Für diese Theorie spricht, daß die bisher höchsten Sulfidkonzentrationen im Interstitialwasser dort gefunden wurden, wo sehr viel organisches Material auf die Sedimentoberfläche sedimentierte (Abb.6; 16 m Tiefe 0 - 1 cm), und daß in dieser Tiefe bereits hohe Fe^{2+} -Konzentrationen festgestellt wurden (Abb.5).

Damit es aber zu den beobachteten Ansammlungen von Pyrit im Inneren dieser Gebilde (Abb.7) kommen kann, muß eine ständige Diffusion von Fe^{2+} und HS^- bzw. H_2S oder S^{--} aus dem umgebenden Interstitialwasser erfolgen. Im Inneren der beschriebenen Gehäuse könnte dann - z. B. durch veränderte pH-Bedingungen - eine Ausfällung erfolgen. Ob diese nach dem oben beschriebenen Muster (über amorphes Eisensulfid und Greigit zu Pyrit) erfolgt, ist nicht klar, jedenfalls wurde bisher in keinem dieser Gehäuse schwarze Einlagerungen entdeckt.

Das könnte bedeuten, daß die Reaktionen von Eisensulfid zu Pyrit zu schnell ablaufen - vielleicht sind diese stark temperaturabhängig, da unterhalb von Maximaltemperaturen von etwa 5 - 6° C (18 m bis 24,6 m) solche schwarzen Einlagerungen, allerdings nicht in biogenen Gebilden, anzutreffen sind - oder daß die Pyritbildung über einen anderen Weg erfolgt.

Wenn man den anorganischen Anteil des Sediments durch Aufschwemmen und Auswaschen von den organischen Partikeln trennt, findet man sehr viele freie Pyritkügelchen von etwa 10 bis 20 μm Durchmesser. Es wäre deshalb denkbar, daß die Framboide erst nachträglich gebildet werden; die Tatsache, daß in einigen dieser organischen Strukturen Pyritkügelchen neben Feinsand auftreten, spräche entweder für eine aktive Aufnahme dieser Partikel durch den lebenden Organismus (die Aufnahme von Pyrit als Stützelement spielt hier vielleicht eine Rolle, obwohl die gefundenen Testaceengehäuse ausschließlich aus Quarzsteinchen aufgebaut sind), oder daß die Pyritkügelchen durch Sedimentbe-

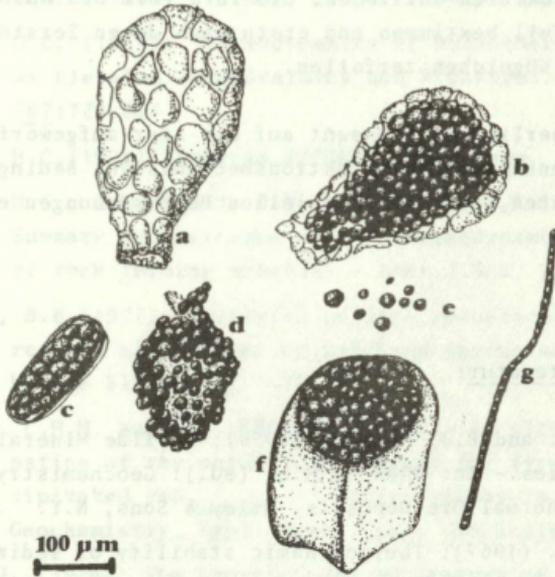


Abb.7: Pyritformationen im Sediment des Piburger Sees;
a) leeres und (b) mit Pyrit gefülltes Testaceengehäuse;
c) Diatomeenpanzer, mit Pyrit gefüllt; d) Pyrit-Framboid
mit organischen Resten; e) freie Pyritkugelchen;
f) mit Pyrit gefülltes Chironomidensegment; g) schlauch-
förmiges, vollkommen von Pyrit ausgefülltes Gebilde
(*Oscillatoria limosa*?).

wegungen und Strömungen in die leeren Hüllen gelangen. Dagegen spricht die Erkenntnis, daß viele geschlossene Diatomeenschalen ebenfalls Pyritkugelchen enthalten (Abb.7) und daß Framboide leicht durch die raue Behandlung beim Ausschwemmen zerstört werden. Außerdem wurden im frischen unbehandelten Sediment keine freien Pyritkugelchen gefunden.

Ich würde deshalb eher annehmen, daß die Framboide in diesen biogenen Strukturen entstehen, die ihre Form und Ausdehnung zum großen Teil bestimmen und erst nach deren Zerstörung in einzelne Kügelchen zerfallen.

Es wäre sicherlich interessant auf die hier aufgeworfenen Probleme (Ionenprodukte, Reaktionsmechanismen, Bedingungen in Mikronischen, usw.) in speziellen Untersuchungen einzugehen.

Zitierte Literatur:

- BARTON, P.B. and B.J. SKINNER (1979): Sulfide Mineral Stabilities.- in: BARNES, H.L. (ed.): Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits. Wiley & Sons, N.Y.
- BERNER, R.A. (1967): Thermodynamic stability of sedimentary iron sulfides.- *Am.J.Science* 265: 773 - 785
- BERNER, R.A. (1971): Principles of Chemical Sedimentology.- McGraw-Hill, N.Y.
- DAVISON, W. (1979): Soluble inorganic ferrous complexes in natural waters.- *Geochim. Cosmoch. Acta* 43: 1693-1696
- DAVISON, W. (1980): A critical comparison of the measured solubilities of ferrous sulphide in natural waters.- *Geochim.Cosmoch. Acta* 44:803-808
- DAVISON, W. and S.I. HEANEY (1978): Ferrous Iron-Sulfide Interactions in Anoxic Hypolimnetic Waters.- *Limnol. Ocean.* 23:1194-1200
- DAVISON, W. and S.I. HEANEY (1980): Determination of the solubility of ferrous sulfide in a seasonally anoxic marine basin.- *Limnol. Ocean.* 25:153-156
- GANTHALER (1977): Eisenkreislauf und Eisenbakterien im Pelagial des Piburger Sees (Ötztal, Tirol).- Diss. Abt. Limnol. Innsbruck 6:1-167

- GARRELS, R.M. and C.L. CHRIST (1965): Solutions, Minerals and Equilibria.- Freeman, Cooper & Comp. San Francisco
- HELGESON, H.C. (1969): Thermodynamics of Hydrothermal Systems at Elevated Temperatures and Pressures.- Am.J. Science 267:729-804
- HELGESON, H.C.(1978): Program SUPCRT, priv. comm.
- HELGESON, H.C., J.M.DELANY, H.W. NESBITT and D.K. BIRD (1978): Summary and critique of the thermodynamic properties of rock forming minerals.- Amer.J.Sci. 278-A: 1-229
- JØRGENSEN, B.B.(1977): Bacterial sulfate reduction within reduced microniches of oxidized marine sediments.- Marine Biology 41:7-17
- LINDSTRÖM, C.H.M. and L.E. BÄGANDER (1980): In situ determination of the solubility product for freshly precipitated FeS_(amorph) .- Contributions in Microbial Geochemistry, Dept. Geol. Univ. Stockholm 4 (1980)
- PYZIK, A.J. (1976): The kinetics and mechanisms of sedimentary iron sulfide formation.- Ph.D. Univ. Maryland 1976
- TESSENOW, U. (1974): Lösungs-, Diffusions- und Sorptionsprozesse in der Oberschicht von Seesedimenten. IV. Reaktionsmechanismen und Gleichgewichte im System Eisen - Mangan - Phosphat im Hinblick auf die Vivianitakkumulation im Ursee.- Arch. Hydrobiol. Suppl. 47 (Falkau-Arbeiten 9): 1-79
- VOLKOV, I.I. (1961): Iron sulfides, their interdependence and transformation in the Black Sea bottom sediments.- Akad. Nauk SSSR, Inst. Okeanologii Trudy 50:68-92
Zit. BERNER (1967)
- WALTHER, J.W. and H.C. HELGESON (1977): Calculation of the thermodynamic properties of aqueous silica and the solubility of quartz and its polymorphs at high pressures and temperatures.- Amer. J.Sci. 277:1315-1351.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Jahresbericht der Abteilung für Limnologie am Institut für Zoologie der Universität Innsbruck](#)

Jahr/Year: 1980

Band/Volume: [1980](#)

Autor(en)/Author(s): Psenner Roland

Artikel/Article: [Eisenverbindungen im anaeroben Sediment des Piburger Sees mit besonderer Berücksichtigung von Pyrit 122-147](#)