

Abschnitt 4.4.4, Auswahl 1

Schwefel und Sulfat, Bilder 4.4.4 A bis P

Querverweise: Bilder zum Thema "Schwefel" und "Eisendisulfid" befinden sich auch in den Abschnitten "4.3.1 Auswahl 1, Pyrit, Denitrifikation, Verockerung" und "4.4.4 Auswahl 2, Schwefel in Korrosionsprodukten".

Allgemeines

Schwefel kommt schlechterdings überall vor: Die Erdkruste enthält im Mittel 260 g/t Schwefel, das Meerwasser 300 mg/l (berechnet als Schwefel), Landpflanzen enthalten 3,4 g/kg Schwefel. Selbst der Eisen-Nickel-Kern der Erde soll beträchtliche Anteile an Schwefel enthalten.

Der Schwefel unterliegt einem interessanten Stoffkreislauf, an dem biologische und abiotische Prozesse beteiligt sind und der sowohl die Erdoberfläche, als auch tiefere Bereiche der Erdkruste umschließt. Ein Seitenzweig dieses Kreislaufs läuft über die vorübergehende Fixierung von Schwefel in Kohle und Erdöl und dessen Freisetzung durch die Nutzung fossiler Energieträger.

Die mobilste Verbindung des Schwefels ist der Schwefelwasserstoff. Man findet ihn in Vulkangasen, in hydrothermalen Quellen der Tiefsee, in Erdgas und Erdöl und in Thermalquellen. Im Rahmen biologischer Prozesse entsteht Schwefelwasserstoff bei Fäulnisvorgängen (in den sprichwörtlichen faulen Eiern) und bei der biologischen Sulfatreduktion.

Der Autor hatte im September 2009 Gelegenheit, eine Thermalquelle im Nordwesten der Peloponnes (Griechenland) zu besuchen, die seit der Antike als Heilquelle genutzt wird: Λουτρά Κυλλήνης – Ρωμαϊκά Λουτρά (engl.: Loutra Killinis Roman Baths). Die historische Stätte wird nicht bewirtschaftet und ist frei zugänglich. Der geologisch aktive Nordwesten der Peloponnes wird von ETIOPE et al (2006) ausführlich beschrieben.

Nach ETIOPE et al (2006) enthält das Wasser der besuchten Quelle Methan (10 Volumenprozent, gemessen im Headspace). Dieses soll in tiefen Schichten bei hohen Temperaturen aus Kerogen, einem sedimentären, polymeren organischen Material (Präkursor von Kohlenwasserstoffen) freigesetzt werden. Außerdem enthält das Wasser Schwefelwasserstoff (3,5 Volumenprozent, gemessen im Headspace). Der Schwefelwasserstoff soll durch eine thermochemische Reduktion von Sulfat durch Methan entstehen:



Ein Teil des Quellwassers plätschert in einen Trog und bildet dort einen auffälligen, sehr hellen Biofilm, wie er für filamentöse Bakterien typisch ist, die Schwefelwasserstoff oxidieren. Das Oxidationsprodukt ist elementarer Schwefel, den die Bakterien als weiße Tröpfchen in ihren Zellen speichern.

Oxidation von Schwefelwasserstoff (Thermalquelle)



Bild 4.4.4 A: Ausfließendes Quellwasser der Thermalquelle bei Kyllini, Peloponnes, Griechenland, Sept. 2009. Die helle Färbung ist auf einen Biofilm zurückzuführen (Organismus: möglicherweise *Beggiatoa alba*).



Bild 4.4.4 B: wie A, Nahaufnahme des Biofilms an der Aufschlagstelle des Wassers, Bildformat ca. 5 x 7 cm. Die unscharfen Stellen wurden durch Spritzwasser auf dem Kamera-Objektiv verursacht.

Die Oxidation von Schwefelwasserstoff zu elementarem Schwefel ist eine ausgesprochen häufige Reaktion. Der Autor stieß erstmals im Jahre 1963 auf Schwefel. Damals war die Verunreinigung der Oberflächengewässer mit Mineralölprodukten ein Thema höchster Priorität. Zur quantitativen Bestimmung der Ölverunreinigungen wurden die Wasserproben mit einem organischen Lösungsmittel extrahiert und die Extrakte über aktives Aluminiumoxid säulenchromatographisch gereinigt. Die Eluate enthielten die unpolaren Komponenten der Extrakte, nämlich Kohlenwasserstoffe und Schwefel. In einem zweiten Arbeitsschritt konnte der Schwefel eliminiert werden. Hierzu wurden mit Aluminiumoxid gefüllte Chromatographiesäulen mit einer kleinen Menge einer gesättigten Natriumsulfidlösung beaufschlagt. Beim erneuten Durchgang der Lösung wurde der Schwefel als Di- bzw. Polysulfid in der Säule festgehalten (HOLLUTA et al., 1969). Neben Situationen, wie sie in den Bildern A und B gezeigt werden, entsteht elementarer Schwefel in den folgenden Situationen:

- In Brunnen, denen aus verschiedenen Richtungen schwefelwasserstoff- und sauerstoffhaltige Wässer zufließen, kann eine Massenentwicklung von filamentösen Schwefelbakterien einsetzen. Durch die eintretende "Verschleimung" wird die Förderleistung des Brunnens beeinträchtigt.
- In Grundwasserleitern, in denen eine Sulfatreduktion abläuft, können erhebliche Mengen Schwefelwasserstoff gebildet werden. Wenn dieser mit Spuren

von Sauerstoff oder Nitrat in Kontakt kommt, entsteht elementarer Schwefel. Bild C zeigt Schwefel, der aus dem Aquifermaterial eines nordrhein-westfälischen Wassergewinnungsgebietes mit Benzol extrahiert wurde. Der Benzol-extrakt wurde danach säulenchromatographisch gereinigt. Das gereinigte Produkt bestand überwiegend aus Schwefel und geringen Anteilen von Kohlenwasserstoffen. Die Schwefelkonzentration lag bei 42 mg/kg.

- In Gewässersedimenten kann Schwefelwasserstoff gebildet werden, der nach oben ausgast und dabei zu Schwefel oxidiert wird.
- In Trinkwasserleitungen aus Stahl und Gussleitungen kann durch den Einfluss des Eisens Sulfat reduziert werden. Der entstehende Schwefelwasserstoff kann als eisensulfidhaltiger "grena rust" fixiert oder zu elementarem Schwefel oxidiert werden (siehe "4.4.2 Auswahl 2, Schwefel in Korrosionsprodukten").



Bild 4.4.4 C: Schwefel, Brunnen 42 der Nordhorner Versorgungsbetriebe GmbH, Tiefe 21 m, 7 x 10 mm.

Schwefel als Produkt des Vulkanismus

In den aktiven Zonen von Vulkanen gasen häufig Schwefelverbindungen aus. Auffällig sind gelbe Schwefelablagerungen, die hauptsächlich dadurch entstehen, dass Schwefelwasserstoff bei den oft vorherrschenden hohen Temperaturen zu Schwefel oxidiert wird. Der Autor hatte im Mai 1986 Gelegenheit, einige Bilder innerhalb des Teide-Kraters (Teneriffa) aufzunehmen.



Bild 4.4.4 D: Schwefelablagerungen im Krater des Teide, Teneriffa, Mai 1986.



Bilder 4.4.4 E und F: Monokliner Schwefel in einer Fumarole im Teide-Krater. Zur Aufnahme dieser Bilder musste Autor in die Knie gehen. Aus dem 24 Stunden später festzustellenden Zustand der Kordhose war zu schließen, dass sich stellenweise auch Schwefelsäure gebildet haben musste.



Bilder 4.4.4 G und H: Rhombischer Schwefel aus dem Teide-Krater

Sonderfall Weenzen

Eine interessante Mineralbildung, die im Bild 4.4.4 I zu sehen ist, stammt aus einer Gipsgrube bei Weenzen (bei Duingen, zwischen Alfeld (Leine) und Salzhemmendorf).

Zum Vorkommen von Gips und Schwefel schreibt die Gemeinde in ihrer Internet-Präsentation (www.weenzen.de → Geschichte → Bruch): "Von großer Bedeutung für Weenzen ist der Gipsabbau Der Bruch ist Teil des Salzstocks von Weenzen (Gipshut). Hier wird mit Unterbrechungen schon seit Jahrhunderten Gips abgebaut. Er ist von hervorragender Qualität An Besonderheiten gibt es den mit bituminösen Lagen durchsetzten gediegenen Schwefel auf Gips, einmalig in Mitteleuropa. Der Schwefel ist durch eine chemische Reaktion (Reduktion) aus dem Gips mit Hilfe von Kohlenwasserstoffen freigesetzt worden."



Bild 4.4.4 I: Schwefel auf Gips aus Weenzen

Gips

Gips wird seit dem Altertum als mineralischer Rohstoff genutzt. Entsprechend vielfältig sind seine Anwendungsmöglichkeiten. Sie werden hier nicht im Detail aufgelistet. Gips wird in Gipslagerstätten abgebaut und in Rauchgasentschwefelungsanlagen produziert ("REA-Gips"). Den Wasserchemiker interessiert die Tatsache, dass die Auflösung von Calcium- und Sulfationen aus gipsführenden Schichten nicht einfach von einer Situation zu unterscheiden ist, in der Nitrat mit Sulfiden zu Sulfat umgesetzt wird ("Denitrifikation durch Pyrit"). Das dominierende Kation ist auch in diesem Falle meist das Calcium. Gipskristalle findet man daher als Folgeprodukt der Denitrifikation auch in getrocknetem Aquifermaterial (Abschnitt "4.3.1 Auswahl 1, Pyrit...").



Bild 4.4.4 J: Gipslagen im Gestein bei Mitsero, Zypern, 1987



Bild 4.4.4 K: Gips



Bilder 4.4.4 L und M: Gips an der Außenwand einer Soleleitung, Bad Oeynhausen
Bild L: 9 x 14 cm, Bild M: 2,7 x 4 cm

Auflösung von Gips durch Regenwasser

Beim Bau des Palastes von Knossos, Kreta, wurde neben anderen Materialien auch Gipsstein (Alabaster) – teilweise sehr grobkristallin – verwendet. Die Ausgrabungsarbeiten sind im Jahre 1900 begonnen worden, die offen zutage liegenden Gipssteine waren daher gut 100 Jahre dem Einfluss der Atmosphäre ausgesetzt.



Bild 4.4.4 N: Gipsstein mit Regenwasserspuren, Knossos, Kreta, Oktober 2012



Bild 4.4.4 O: wie Bild N, Detail



Bild 4.4.4 P: wie Bild N, grobkristalline Strukturen

Interessant ist ein Vergleich der Verwitterungsspuren von Gips mit denen von Kalk (siehe Abschnitt 4.1.1 Calciumcarbonat in der Natur, Bild J). Von Regenwasser mit einem pH-Wert von 5,7 werden bei 10 °C maximal ca. 11 mg/l Kalk aufgelöst. Die Löslichkeit von Gips beträgt dagegen bei 10°C maximal ca. 2,5 g/l. Die unterschiedlichen Löslichkeiten von Kalk und Gips können der Grund dafür sein, dass die Verwitterungsspuren auf Gips schon nach ca. 100 Jahren ausgeprägter sind als die Spuren auf Kalk nach einigen Jahrmlionen.