

**Stabilität von
Selen-dotiertem Pyrit
unter variablen hydrochemischen Bedingungen**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
von der Fakultät für
Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften

des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
genehmigte
DISSERTATION

von
M.Sc. Sebastian Potsch
aus Karlsruhe

Tag der mündlichen
Prüfung: 16.03.2017

Referent: Prof. Dr. Thomas Neumann
Korreferent: apl. Prof. Dr. Jörg-Detlef Eckhardt

Karlsruhe 2017

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation, abgesehen von der Benutzung der von mir vollständig und genau bezeichneten Hilfsmittel, selbstständig verfasst und die Grundsätze des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis in ihrer aktuell gültigen Fassung beachtet habe.

Karlsruhe, den 03.01.2017

Sebastian Potsch

Danksagung

Diese Arbeit wäre ohne die Unterstützung von vielen hilfsbereiten Menschen nicht möglich gewesen. Ich möchte auf diesem Wege meine Dankbarkeit gegenüber all den Menschen zum Ausdruck bringen, die mich auf irgendeine Art und Weise unterstützt haben. Sei es durch die hilfreichen Kommentare und Diskussionen oder die moralische Unterstützung.

Als erstes möchte ich meinem Betreuer **Herrn Professor Dr. Thomas Neumann** danken. Er hat diese Arbeit ermöglicht und mich jederzeit in allen Belangen unterstützt und beraten. Ebenso möchte ich meinen Dank meinem Korreferent **Herrn apl. Professor Dr. Jörg-Detlef Eckhardt** für seine hilfreichen Gespräche und Anregungen zum Gelingen dieser Arbeit aussprechen.

Den anderen Mitgliedern der Prüfungskommission **Herrn Professor Dr. Heinz-Günter Stosch**, **Herrn Professor Dr. Frank Schilling** und **Herrn Professor Dr. Stefan Norra** möchte ich ebenso für die hilfreichen Diskussionen und Anregungen danken.

Herrn Nicolas Börsig gilt mein Dank für seine Unterstützung ebenso wie für seine zahlreichen Gespräche und Diskussionen, die mich auf immer neue Ansätze brachten. **Herrn Dr. Andreas Holbach** danke ich hiermit für seine Unterstützung rund um die Arbeit.

Ein besonderer Dank für ihre Unterstützung gilt allen Mitarbeitern der Abteilung. Hierzu gehören **Frau Dr. Elisabeth Eiche**, **Herrn Dr. Utz Kramar**, **Herrn Dr. Zsolt Berner**, **Herrn Dr. Hans-Christoph Einfalt**, **Herrn Dr. Gerhard Ott**, **Frau Dr. Monika Stelling**, die Laborassistentinnen **Gesine Preuß**, **Beate Oetzel**, **Claudia Mößner**, **Romy Neumann**, **Cornelia Haug**, die Techniker **Kristian Nikoloski**, **Ralf Wachter** und **Sven Knoch** sowie die Sekretärinnen **Andrea Friedrich**, **Victoria Weist** und **Halina Nytz**.

Die externen Analysen wären ohne die folgenden Personen nicht möglich gewesen, weshalb ich auch ihnen meinen Dank für ihre Unterstützung aussprechen möchte: **Dr. Andreas Scheinost**, **Dr. Johannes Bauer**, **Volker Zibat**, **Petra Schlager**, **Dr. Jens Glowacky**, **Dr. Peter G. Weidler**, **Dr. Dieter Schild**, **Dr. Jörg Göttlicher** und **Dr. Ralph Steininger**.

Meinen erfolgreichen Forschungsaufenthalt in Grenoble, Frankreich, an der European Synchrotron Radiation Facility ermöglichte mir das Team von **Dr. Andreas Scheinost**. Sie unterstützten mich in allen Belangen und machten ihn mir sehr angenehm, daher möchte ich mich bei **Dr. Janeth Lozano-Rodriguez, Dr. Andre Rossberg, Joerg Exner, Eric Dräger** und **Randolf Butzbach** dafür bedanken.

Unterstützung im Institut fand ich auch jederzeit bei den Doktoranden und ehemaligen Doktoranden **Dr. Alexandra Nothstein, Arno Hartmann, Dr. Peter Illner, Dr. Helena Banning, Dr. Xiaohui Tang, Dr. Yuan Chen, Olga Körting, Josephine Mühlbach, Philipp Holz, Dr. Alexander Diener** und **Wei Hu**. **Eric Fischer** möchte ich für die Erörterung von grundlegenden Fragen während seiner Bachelorarbeit danken. Instituts- und abteilungsübergreifend gilt mein besonderer Dank **Fabian Nitschke, Sebastian Held, Jonas Kaltenbach** und **Manuel Grimm**.

Dem **Bundesministerium für Bildung und Forschung** möchte ich für die Förderung des ImmoRad-Projekts mit der Fördernummer 02NUK019B danken. Den zahlreichen Mitarbeitern des Projekts gilt mein Dank für ihre Unterstützung. Für die finanzielle Unterstützung zu meinem Auslandsaufenthalt in Frankreich möchte ich **GRACE**, der Graduiertenschule des KIT-Zentrum Klima und Umwelt, danken.

Einen ganz besonderen Dank möchte ich meiner Schwester **Petra Potsch** aussprechen, die mich in allen Belangen während dieser schönen aber auch nervenaufreibenden Zeit unterstützt hat. Ebenso gilt dieser Dank meiner Freundin **Kerstin Wieber** für ihre nicht endende moralische Unterstützung. **René Pohl** möchte ich für seine Korrektur und seine Anmerkungen danken. Für ihre Unterstützung richte ich gleichermaßen meinen Dank an meine restliche **Familie** sowie an meine **Freunde**.

Kurzfassung

Das im Jahre 1847 von Jöns Jakob Berzelius während der Schwefelsäureproduktion entdeckte Element Selen galt bis in die Mitte des letzten Jahrhunderts als Gift für Menschen und Tiere. Seitdem seine Eigenschaft als essentielles Element erkannt wurde, nahm seine biologische Bedeutung als Nähr- und Schutzmittel gegen Umweltgifte immer mehr zu und ist Gegenstand intensiver Forschung. Dabei ist der Bereich zwischen Unterversorgung und Selentoxizität sehr schmal. Die Versorgung hängt in der Regel mit der Nahrungsaufnahme von regional angebauten Lebensmitteln zusammen, deren Selenaufnahme und -gehalte wiederum durch den geogenen Hintergrund der Region beeinflusst wird. Selenmangel kann ebenso wie die übermäßige Einnahme von Selen zu Krankheiten führen, deren Symptome sich in Reizungen der Atemwege, Herzerkrankungen oder Abnormitäten des Nervensystems äußern. Allerdings ist Selen nicht gleich Selen. Es hat ein sehr komplexes chemisches Verhalten, wobei es große Unterschiede der verschiedenen Selenspezies in Bezug auf seine Bioverfügbarkeit gibt. Die reduzierten Selenspezies Se(-II) und Se(0) gelten als weniger mobil, während die oxidierten Spezies Se(IV) und Se(VI) sehr mobil sind.

Diese Erkenntnis der Mobilität spielt auch in der Umgebung eines Endlagers für hochradioaktiven Atommüll eine große Rolle. ^{79}Se ist ein radioaktives Isotop von Selen und ein langlebiges Spaltprodukt aus dem Zerfall von ^{235}U und ^{239}Pu , welche aus den Reaktoren von Kernkraftwerken stammen. Seine Halbwertszeit beträgt 327.000 Jahre und gehört zu den Spaltprodukten mit den höchsten Halbwertszeiten. Ein Endlager soll für eine Zeit von bis zu einer Million Jahren den Atommüll sicher einschließen. Berechnungen zeigen jedoch, dass eine Freisetzung von Radionukliden aus einem Endlager nicht nur bei einem Schadensfall mit Grundwassereintrag unvermeidlich ist. Die Freisetzung geschieht zwar nur in einer sehr entfernten Zukunft und gilt nur für sehr mobile Spezies, dennoch zeigt sich am Beispiel Selen, dass es aufgrund seiner langen Halbwertszeit und seines chemischen Verhaltens in der Lage ist, bis in die Biosphäre migrieren zu können. Um Migrationen von Radionukliden zu verhindern, bestehen Endlager aus dem Konzept eines Multibarrierensystems. Dabei sollen die Radionuklide beim Entweichen aus ihren Abfallmatrizen mit den verschiedenen Barrierematerialien so lange in Wechselwirkung treten und damit eine Migrationsretention erfahren, bis die radioaktive Toxizität auf ein unbedenkliches Maß abgeklungen ist. Um eine

Sicherheitsbeurteilung eines Endlagers für hoch-radioaktiven Atommüll durchführen zu können, sind genaue Kenntnisse über die möglichen Wechselwirkungen zwischen Radionukliden und der Umgebung des Endlagers, d.h. mit den Barrierematerialien, dem Wirtsgestein und den Grundwasserbestandteilen, von entscheidender Bedeutung. Ein besonderes Mineral, das in der Umgebung von Endlagern in Tonsteinformationen vorkommen und gebildet werden kann, ist das Eisendisulfid Pyrit. Es ist nicht nur das am weitesten verbreitete Sulfidmineral in der Erdkruste, sondern es zeigte sich, dass es eine Senke für diverse Radionuklide und andere Elemente ist. Die Affinität von Selen gegenüber Eisensulfiden und vor allem Pyrit, wurde in vielen Studien bewiesen. Hier fand eine Immobilisation des Selens an der Oberfläche des Minerals statt. Innerhalb eines natürlichen Pyrits wurden bisher auch beachtliche Mengen des Elements eingebaut gefunden. Diese Mitfällung des Selens während der Bildung eines Pyrits konnte auch in unterschiedlichen Verfahren nachgestellt werden und lässt eine langfristige Immobilisierung des Selens vermuten, denn dies gilt als effizientester Prozess, ein Fremdion zu immobilisieren. Es gibt bisher jedoch keinerlei experimentelle Studien über die Stabilität eines solchen Selen-dotierten Pyrits. Dies ist besonders dann von großem Interesse, wenn dieses Mineral veränderte hydrochemische Bedingungen vorfindet, in denen es nicht mehr als stabile Mineralphase vorliegt. Die Kenntnisse über seine Stabilität würden zur Sicherheitsbewertung beitragen. Man erhält Informationen, ob das Selen langfristig bis zu dessen Abklingen der radioaktiven Toxizität auf ein unbedenkliches Maß im Pyrit gebunden werden kann oder ob der Einbau in den Pyrit dessen Stabilität soweit herabsetzt, damit er sogar als Quelle von Selen dienen könnte. Mit dieser Studie soll nun dieses fehlende Wissen über die Stabilität eines Selen-dotierten Pyrits ergänzt werden, indem thermodynamische Daten zu diesem Mineral generiert werden. Ebenso gibt es bisher noch keine einheitliche Meinung darüber, wie das Selen in einem Pyrit gebunden ist. Die Charakterisierung der Struktur eines Selen-dotierten Pyrits vor und nach dem Oxidationsprozess wird ebenfalls helfen, Aussagen über die Stabilität zu liefern. Diese gewonnenen Daten sollen mit Pyriten ohne Selenkontaminationen verglichen werden, um den Einfluss des Selens auf das Verhalten der Mineralphase gegenüber veränderten Umweltbedingungen bewerten zu können.

Damit diese zahlreichen Daten und Information generiert werden konnten, wurden Pyrite und Selen-dotierte Pyrite synthetisiert, indem bisherige Syntheseverfahren optimiert wurden, um

reine Mineralphasen zu erhalten. Dieser Schritt war notwendig, um den Einfluss von Verunreinigungen auf die Analyseergebnisse zu minimieren. Die gewünschten Mineralphasen wurden durch Batchexperimente hergestellt, in dem die Chemikalien Natriumhydrogensulfid und Eisen(III)-Chlorid Hexahydrat sowie Natriumselenid bei dem Selen-dotierten Pyrit in definierten Verhältnissen verwendet wurden. Die nasschemische Synthese fand in einer Glovebox mit Sauerstoff-freier Atmosphäre statt. Die Versuchsbedingungen wurden während der Synthesen konstant gehalten. Darunter zählten Temperatur, Druck, pH-Werte und Redoxbedingungen. Letztere konnten mittels elektrochemischer Zelle auf reduziertem Niveau gehalten werden. Nach den Synthesen wurden verschiedene Reinigungsschritte angewandt, um die unerwünschten Mitfällungen von den Mineraloberflächen der Pyrite und Selen-dotierten Pyrite zu entfernen. Es wurde versucht alle Verfahrensschritte, Lagerungsbedingungen und Analysen unter Ausschluss von Sauerstoff durchzuführen. Im Anschluss wurde ein Teil der Proben definierten oxidierenden Bedingungen 14 Wochen lang ausgesetzt, um deren Stabilität zu untersuchen.

Die Analysemethoden, die in dieser Arbeit verwendet wurden, waren unter anderem für die mineralogische Charakterisierung die Röntgendiffraktometrie (XRD), mit deren Hilfe die Mineralphasen der synthetisierten Produkte identifiziert und ebenso eine Quantifizierung von Mineralgemischen sowie strukturelle Anpassungen zur Bestimmung von Gitterparametern der einzelnen Phasen durchgeführt werden konnten. Morphologische Untersuchungen der Pyritkörner und der Selenverteilung innerhalb des Syntheseprodukts wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) und der Kombination von Focused Ion Beam (FIB) mit einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) vollzogen. Die spezifische Oberfläche der Pyritkörner ließ sich mit Brunauer-Emmett-Teller-Messungen (BET) bestimmen. Die energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (ED-RFA) gab Aufschlüsse über den Selengehalt in den synthetisierten Selen-dotierten Pyriten. Der Selengehalt in der Restlösung nach den Synthesen konnte ebenso wie der Selengehalt in aufgelösten Selen-dotierten Pyriten mit der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) bestimmt werden. Zur Bestimmung der Oberflächenspezies auf den Selen-dotierten Pyriten kam die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) zum Einsatz. Die Spezies im Innern der Körner sowie Informationen über die Art, die Anzahl und die Bindungsabstände zu den Atomnachbarn des Selen wurden mit Hilfe der Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS - XANES und EXAFS)

durchgeführt. Thermodynamische Daten über den Pyrit und den Selen-dotierten Pyrit wurden durch Kalorimetriemessungen mit einem PPMS aufgezeichnet.

Die XRD-Analysen offenbarten nach der Anwendung der originalen Syntheseverfahren Unreinheiten diverser anderer Mineralphasen als Pyrit. Diese Minerale waren hauptsächlich andere Eisensulfide und machten bis zu 33 Gew.-% aus. Durch die Optimierung der Verfahren konnten keine unerwünschten Mineralphasen durch XRD erkannt werden. Die REM-Aufnahmen zeigten eine sphärolithische Gestalt mit einem Durchmesser der einzelnen Körner im niedrigen Mikrometerbereich. Durch die Kombination des REM mit der EDX konnte zusätzlich gezeigt werden, dass sich das Selen tatsächlich an oder innerhalb des Pyrits befinden musste und nicht eine separate Mineralphase darstellte. Bei der Messung der Selengehalte zeigte sich die hohe Affinität des Selens gegenüber Eisen und Eisensulfiden. In der Restlösung wurde so gut wie kein Selen detektiert und in den nicht-oxidierten Pyritkörnern lag der Selengehalt bei bis zu 2,5 Gew.-%. Die Kapazität des möglichen Einbaus während der Pyritbildung überschreitet damit deutlich die Konzentrationen, die für die Umgebung eines tiefen geologischen Atommüllendlagers für realistisch erachtet werden. Die XRD-Analysen zeigten weiterhin, dass die Gitterparameter je nach Selengehalt der Selen-dotierten Pyrite vergrößert sind. Dies war eine Bestätigung für den Einbau des Selens während der Bildung eines Pyrits aufgrund des mehr benötigten Platzes eines Selenatoms gegenüber eines Schwefelatoms. Die Selenspezies an der Oberfläche ist mit großer Wahrscheinlichkeit $\text{Se}(0)$. Ebenso zeigten die XAS-Messungen durch Anpassungen an verschiedene Strukturmodelle, dass diese reduzierte Spezies im Innern des Selen-dotierten Pyritkorns vorliegt und es beim Einbau eine aliovalente Substitution für ein Schwefelatom gab. Ergebnisse früherer Studien einer reinen Substitution eines $\text{Se}(-I)$ für ein $\text{S}(-I)$ konnte hier nicht bestätigt werden. Die Ergebnisse dieser Studie stimmen jedoch mit einem theoretischen Modell überein, das besagt, dass Selen nur als Fremdmineral wie Ferroselit in Pyrit eingebaut werden kann oder als $\text{Se}(0)$. Weiterhin konnte mit Hilfe der gewonnenen Erkenntnisse des Seleneinbaus während der Pyritbildung ein Strukturmodell eines Selen-dotierten Pyrits konstruiert werden.

Die Ergebnisse nach der kontrollierten Oxidation der Pyrite und Selen-dotierten Pyrite zeigten im REM eine Auflösung der sphärolithischen Struktur an der Oberfläche. Im XRD wurden neue Mineralphasen identifiziert, die auch bei der natürlichen Pyritoxidation in Erscheinung treten. Unterschiede beim Verhalten während der Oxidation von Pyriten und Selen-dotierten Pyriten

wurden nicht erkannt, ebenso blieb die Selenspezies an der Oberfläche der oxidierten Probe im reduzierten Zustand als Se(0) unberührt. Das Selen im Innern der Selen-dotierten Pyrite erfuhr keine Auswirkungen während der Oxidation, wodurch die Struktur im Innern identisch zu den nicht-oxidierten Selen-dotierten Pyriten war. Für die Quantifizierung der Stabilität aller synthetisierten Mineralphasen wurden die Wärmekapazitäten bestimmt. Hier zeigten sich keine signifikanten Unterschiede zwischen synthetisierten Pyriten und den synthetisierten Selen-dotierten Pyriten, weder im nicht-oxidierten noch im oxidierten Zustand.

Diese Arbeit zeigte nun, dass die Selen-dotierten Pyrite genauso wie die Pyrite ohne Selenkontaminationen bei veränderten hydrochemischen Bedingungen einer oberflächenkontrollierten Reaktion unterliegen. Das Innere der Körner wird durch die veränderten Bedingungen vorerst nicht beeinflusst. Mit diesen Untersuchungen konnten nun erstmals thermodynamische Daten wie die Wärmekapazität, die Entropie und die Enthalpie von Selen-dotierten Pyriten aufgezeigt werden. Diese bilden die Grundlage zur Beschreibung der Mineralstabilitäten von Selen-dotierten Pyriten. Der Einfluss des eingebauten Selens auf den Selen-dotierten Pyrit und dessen Stabilität ist im Vergleich zum nicht-kontaminierten Pyrit nicht messbar. Beide Mineralphasen weisen sehr ähnliche Eigenschaften beim Verhalten während der Oxidation auf.

Sollten diese Ergebnisse, die innerhalb eines relativ kurzen Zeitraums generiert wurden, tatsächlich den Bedingungen über einen langen Zeitraum entsprechen, zeigt diese Arbeit, dass ein Pyrit während seiner Bildung ein enormes Potential hat den größten Teil des freigesetzten Selens aus dem Atommüll während eines Schadenfalls nicht nur an seiner Migration in die Biosphäre zu hindern, sondern durch dessen Einbau in die Mineralstruktur langfristig zu immobilisieren. Dies könnte so lange dauern, bis dessen Beitrag zur radioaktiven Toxizität auf ein unbedenkliches Maß reduziert wurde. Auch wenn sich diese Arbeit mit der Rückhaltung von Selen in der Umgebung eines hochradioaktiven Endlagers beschäftigt, sind die Ergebnisse ebenso gültig für das Verhalten in einer anderen geologischen Umgebung mit ähnlichen hydrochemischen Bedingungen, in denen es zur Pyritbildung kommen kann und Selen gelöst vorliegt.

Abstract

The element selenium was discovered in 1847 by Jöns Jakob Berzelius during sulfuric acid production and was considered a poison for humans and higher animals until the middle of the last century. Since the characteristic was recognized as an essential element, the biological significance as a nutrient and protective agent against environmental toxins has increased. The range between deficiency and selenium toxicity is very narrow. The supply usually depends on the food intake of local crop growing. The selenium uptake and content of the plants is influenced by the geological background of the region. Selenium deficiency as well as the excessive intake of selenium can lead to diseases whose symptoms may cause irritation of the respiratory tract, heart diseases or abnormalities of the nervous system. However, it has a very complex chemical behavior with great variations of the different selenium species in terms of bioavailability. The reduced selenium species Se(-II) and Se(0) are less mobile and the oxidized species Se(IV) and Se(VI) show a contrary behavior.

This knowledge of mobility also plays an important role in the environment of a high-level nuclear waste repository. ^{79}Se is a radioactive isotope of selenium and a long-lived cleavage product from the decay of ^{235}U and ^{239}Pu , which are derived from the reactors of nuclear power plants. The half-life is 327,000 years which makes it one of the cleavage products with the highest half-lives. A repository should tightly seal nuclear waste for a time of up to a million years. However, calculations show that a release of radionuclides from a repository is not only inevitable in the event of a groundwater entry. Although the release occurs in a very remote future and only applies for very mobile species, selenium shows that its long half-life and its chemical behavior are capable of migrating in the biosphere. Repositories are based on the concept of a multibarrier system in order to prevent the migrations of radionuclides. During the escape from their waste matrices, the radionuclides are expected to interact with the various barrier materials and therefore to undergo a migration retention until the radioactive toxicity has decayed to an acceptable degree. Detailed knowledge of the potential interactions between radionuclides and the environment of the repository is of crucial importance to give a contribution to the safety assessment of a high-radioactive nuclear waste repository. A special mineral is the iron disulfide pyrite, which can occur and be formed in the vicinity of repositories located in clay formations. It is the most widespread sulfide mineral in the Earth's

crust and it is known to be a sink for various radionuclides and other elements. The affinity of selenium for iron sulfides and especially for pyrite has been proven in many studies. Selenium can be immobilized on the surface of the mineral or can co-precipitate during the formation of a pyrite. Being the most efficient process for immobilizing a foreign ion, the co-precipitation is suggested to be a long-term immobilization of selenium. So far there have not been experimental studies of the stability of such a selenium-doped pyrite. The stability is of great interest in changing environments, in which the mineral is no longer a stable mineral phase. The knowledge of its stability would contribute to the safety assessment. This way, information will be received whether the selenium can be bound in the pyrite until the decay of the radioactive toxicity has proceeded to an acceptable level or whether the incorporation into the pyrite reduces its stability, so that it could even act as a source of selenium. This intends to supplement this lack of knowledge about the stability of a selenium-doped pyrite by generating thermodynamic data on this mineral. Similarly, until now there has not evolved consistent opinion on how the selenium is bound in a pyrite. The characterization of the structure of a selenium-doped pyrite before and after the oxidation process will also help to provide information about the stability. These data are to be compared with pyrites without selenium contamination in order to evaluate the influence of selenium on the behavior of the mineral phase during altered environmental conditions.

In order to generate these numerous data and information, pyrites and selenium-doped pyrites were synthesized by optimizing conventional synthetic procedures to obtain pure mineral phases. This step was necessary to minimize the influence of impurities on the analysis results. The mineral phases were produced in batch experiments by using the chemicals sodium hydrosulfide hydrate and iron(III) chloride hexahydrate as well as sodium selenide for the selenium-doped pyrite in defined ratios. The synthesis was set in a glove box with oxygen-free atmosphere. The experimental conditions including temperature, pressure, pH and redox potential were kept on a constant level during the syntheses. The latter could be kept at a reduced level by electrochemical cells. After the syntheses, various purification steps were taken to remove the undesirable co-precipitations from the mineral surfaces of the pyrites and selenium-doped pyrites. It was attempted to carry out all procedure steps, storage conditions and analyses with the exclusion from oxygen. Subsequently, one part of a sample was subjected to defined oxidizing conditions for 14 weeks to study the stability.

The analytics used in this work were the X-ray diffraction (XRD) for the mineralogical characterization, in order to identify the mineral phases of the synthesized products and to quantify the mineral mixtures as well as to determine the lattice parameter. Morphological investigations of the pyrite grains and the selenium distribution within the grains were performed with a scanning electron microscope (SEM) and the combination of focused ion beam (FIB) and a transmission electron microscope (TEM). The specific surface area of the pyrite grains was determined with the help of Brunauer-Emmett-Teller measurements (BET). The energy-dispersive X-ray fluorescence analysis (ED-XRF) provided information about the selenium content of the synthesized selenium-doped pyrites. The selenium content of the residual solution and the content of dissolved selenium-doped pyrites were determined with the employment of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used to analyze the surface species on the selenium-doped pyrites. The species within the grains as well as information about the type, number and distances to the atomic neighbors of the selenium were performed by X-ray absorption spectroscopy (XAS - XANES and EXAFS). Thermodynamic data of the pyrite and the selenium-doped pyrite were recorded by calorimetry measurements with a PPMS. After using the original synthesis, the XRD analyses revealed impurities of mineral phases different from pyrite. These minerals were mainly other iron sulfides and accounted for up to 33 wt.-%. Having optimized the procedures, no undesired mineral phases could be detected by XRD. The SEM images showed a spherulitic habitus with a diameter of the individual grains in the range of few micrometers. Combining SEM and EDX, it was shown that the selenium actually had to be on or within the pyrite and that it was no separate mineral phase. The measurements of the selenium contents show the high affinity of selenium for iron and iron sulfides. In the residual solution only minimal amounts of selenium were detected and the selenium content of the pristine pyrite grains was up to 2.5 wt.-%. The capacity of the potential incorporation during the formation of pyrite clearly exceeds the concentrations considered realistic for the environment of a deep geological nuclear waste repository. The XRD analyses also showed that the lattice parameters are increased depending on the selenium content of the selenium-doped pyrites. This fact was a confirmation of the incorporation of the selenium during the formation of a pyrite due to the greater space requirements of a selenium atom compared to a sulfur atom. It can be assumed that the selenium species on the surface is Se(0). Similarly,

the XAS measurements showed that this reduced species is presented within the bulk of the selenium-doped pyrite grain and there was an aliovalent substitution of a sulfur atom during incorporation. The results of former studies of an incorporation by a pure substitution of Se(-I) for S(-I) could not be confirmed. However, the results in this study agree with a theoretical model proposing that selenium would either be incorporated in pyrite as an external mineral such as ferroselite or as Se(0). Furthermore, a structural model of a selenium-doped pyrite could be generated with the acquired knowledge of the incorporation of selenium during the pyrite formation.

After the controlled oxidation of the pyrites and selenium-doped pyrites the results showed a dissolving of the spherulitic structure at the surface using SEM. New mineral phases were identified via XRD, which also occurred during natural pyrite oxidation. During the same process, no differences in the behavior of pyrites and selenium-doped pyrites were detected and the selenium species on the surface of the oxidized sample remained unaffected in the reduced state as Se(0). The selenium in the bulk of the selenium-doped pyrite also remained unaffected during the oxidation, whereby the bulk structure was identical to the non-oxidized selenium-doped pyrite. The heat capacities were determined for the quantification of the stability of all synthesized mineral phases. There were no significant differences between synthesized pyrites and the synthesized selenium-doped pyrites, neither in the pristine nor in the oxidized state.

This work has shown that the selenium-doped pyrites, like the pyrites without selenium contamination, undergo a surface-controlled reaction under altered hydrochemical conditions. In the first place, the bulk of the grains is not affected by the changed conditions. With these investigations, thermodynamic data such as the heat capacity, the entropy and the enthalpy of selenium-doped pyrites could be shown for the first time. These data represent the basis for the characterization of the mineral stability of selenium-doped pyrites. The influence of the incorporated selenium on the selenium-doped pyrite and on its stability compared to the non-contaminated pyrite is not measurable. Both mineral phases show very similar behavior during oxidation.

If these results generated within a relatively short period of time actually correlate with the conditions over a long period of time, this work shows that a pyrite has a huge potential during its formation not only to prevent the migration of most of the released selenium from the

nuclear waste into the biosphere, but to immobilize selenium in the long term by incorporating it into the mineral structure. This could take so long until its contribution to radioactive toxicity was reduced to a safe level. Even though this work deals with the retention of selenium in the environment of a high-level nuclear waste repository, the results are equally valid for the behavior in a different geological environment with similar hydrochemical conditions in which pyrite formation can occur and selenium is dissolved.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Endlager von radioaktivem Abfall.....	6
3. Geochemie von Selen und Eisensulfiden.....	10
3.1. Selen in der Umwelt.....	10
3.1.1. Eigenschaften von Selen	10
3.1.2. Wirkung auf Lebewesen.....	17
3.1.3. Selen in Endlagern von hoch-radioaktivem Atommüll	22
3.2. Pyrit in der Umwelt	27
3.2.1. Eigenschaften von Pyrit.....	27
3.2.2. Wässrige Bildung von Pyrit.....	34
3.2.3. Pyrit und Fremdionen	41
3.2.4. Oxidation von Pyrit.....	42
3.3. Weitere Eisensulfid- und Selenminerale in der Umwelt	58
3.3.1. Eisensulfide	58
3.3.2. Eisenselenide.....	60
3.4. Sorptionswechselwirkungen von Selen mit seiner Umwelt und mit Pyrit	62
3.5. Hydrogeochemische Überlegungen.....	73
3.5.1. Hydrogeochemische Modellierung.....	73
3.5.2. Pourbaix-Diagramme	75
4. Methodik.....	86
4.1. Syntheseverfahren	86
4.2. Oxidation der Syntheseprodukte.....	88
4.3. Auflösungsverfahren für pyritische Mineralphasen	89
5. Analytik	90
5.1. Röntgendiffraktometrie (XRD)	90
5.2. Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (ED-RFA)	94
5.3. Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS).....	94
5.4. Rasterelektronenmikroskop (REM).....	95
5.5. Focused Ion Beam (FIB) und Transmissionselektronenmikroskop (TEM)	96
5.6. Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)	96
5.7. Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)	98
5.8. Kalorimetrie-messungen (PPMS)	99
5.9. Brunauer-Emmett-Teller-Messungen (BET)	100
6. Ergebnisse	101
6.1. Mineralogische Charakterisierung.....	101
6.1.1. Reinheit der synthetisierten Mineralphasen	101
6.1.2. Bestimmung der Gitterparameter	106

6.1.3.	Charakterisierung der Morphologie.....	108
6.1.4.	Verteilung des Selen innerhalb eines Selen-dotierten Pyrits.....	113
6.1.5.	Bestimmung der Oberflächengröße	114
6.1.6.	Identifikation der Oberflächenspezies	115
6.1.7.	Identifikation der Bulkspezies	117
6.2.	Selenaufnahme	125
6.2.1.	Restkonzentration der Synthese	125
6.2.2.	Selengehalte im Selen-dotierten Pyrit	126
6.3.	Thermodynamische Untersuchungen.....	129
7.	Diskussion.....	133
7.1.	Einfluss der Synthesebedingungen auf einen Selen-dotierten Pyrit	133
7.2.	Charakterisierung des Selen-dotierten Pyrits	136
7.2.1.	Morphologie des Selen-dotierten Pyrits	136
7.2.2.	Struktur des Selen-dotierten Pyrits.....	142
7.3.	Bildungsweg des Selen-dotierten Pyrits	151
7.4.	Retentionsfähigkeit des Selen-dotierten Pyrits	154
7.5.	Thermodynamische Stabilität des Selen-dotierten Pyrits	161
8.	Fazit.....	168
9.	Literaturverzeichnis	172
10.	Anhang	190
A.	Diffraktometrie	190
A1.	Quantitative Auswertung.....	190
A2.	Bestimmung der Gitterparameter	204
B.	REM und EDX	210
C.	XAS	216
D.	Thermodynamische Daten.....	222
D1.	Relevante Datenbankeinträge	222
D2.	Lösungsberechnungen	223
E.	Pourbaix-Diagramme	224
F.	Wärmekapazitätsmessung.....	226

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Schematische Darstellung eines tiefen geologischen Endlagers.....	2
Abbildung 3-1: Elementarzelle von Pyrit.....	29
Abbildung 3-2: Typische Formen von Pyrit.	31
Abbildung 3-3: Bildungsmechanismus mittels Polysulfid nach Rickard & Luther (2007).	37
Abbildung 3-4: Bildungsmechanismus mittels H ₂ S nach Rickard & Luther (2007).	38
Abbildung 3-5: Mechanismus der atmosphärischen Pyritoxidation.....	46
Abbildung 3-6: Pyritoxidation nach Moses & Herman (1991).	51
Abbildung 3-7: Pyritoxidation nach Rimstidt & Vaughan (2003).	54
Abbildung 3-8: Adsorptionsstudien nach Mitchell et al. (2013).	63
Abbildung 3-9: Sorption von Selen an Mackinawit nach Finck et al. (2012).	65
Abbildung 3-10: Eisen-Schwefel-Seleniden aus Yakovleva et al. (2003).....	70
Abbildung 3-11: XANES-Selen-Spektren aus Matamoros-Veloza et al. (2014).....	72
Abbildung 6-1: REM-Mikroskopie der Synthese ohne HCl-Reinigung.	108
Abbildung 6-2: REM-Mikroskopie der Synthese mit HCl-Reinigung.	110
Abbildung 6-3: REM-Mikroskopie von Pyriten mit und ohne Selen.	111
Abbildung 6-4: REM-Mikroskopie von oxidierten Mineralen.	112
Abbildung 6-5: TEM-Aufnahmen einer Pyritlamelle.	114
Abbildung 7-1: Synthetisierte Selen-dotierte Pyrite aus Diener & Neumann (2011).....	137
Abbildung 7-2: Synthetisierte Pyrite aus Sun et al. (2012).	138
Abbildung 7-3: Elementverteilung in einem Selen-dotierten Pyrit aus Diener (2012).....	141
Abbildung 7-4: Strukturmodell eines Selen-dotierten Pyrits.....	149
Abbildung 10-1: REM-Aufnahme verschiedener synthetisierter Minerale. Teil II.....	210
Abbildung 10-2: REM-Aufnahme verschiedener synthetisierter Minerale. Teil I.....	211

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1: Initiale Konzentrationen für PhreeqC.	74
Tabelle 3-2: Berechnete initiale Hauptspeziesverteilung durch PhreeqC.	74
Tabelle 3-3: Sättigungsindizes verschiedener Phasen ermittelt durch PhreeqC.	74
Tabelle 6-1: Ergebnisse der Strukturanpassungen.....	107
Tabelle 6-2: Se-K XANES Kantenenergien und EXAFS Anpassungsergebnisse.....	121
Tabelle 6-3: XAS-Ergebnisse von Selen-dotierten Pyriten.	124
Tabelle 6-4: Ergebnisse der kalorimetrischen Untersuchungen.	129
Tabelle 6-5: Teil I der detaillierten Ergebnisse der kalorimetrischen Untersuchungen.	131
Tabelle 6-6: Teil II der detaillierten Ergebnisse der kalorimetrischen Untersuchungen.	132
Tabelle 7-1: Selen-K-Kantenenergien von Referenzmaterialien aus Ryser et al. (2005).	145
Tabelle 10-1: Quantitative Phasenanalysen von Proben SP095 und SP128. Teil I.	192
Tabelle 10-2: Quantitative Phasenanalysen von Proben SP095 und SP128. Teil II.	193
Tabelle 10-3: Quantitative Phasenanalysen von Proben SP095 und SP128. Teil III.	194
Tabelle 10-4: Quantitative Phasenanalysen von Proben SP095 und SP128. Teil IV.	195
Tabelle 10-5: Quantitative Phasenanalyse von Probe SP121. Teil I.....	196
Tabelle 10-6: Quantitative Phasenanalyse von Probe SP121. Teil II.....	197
Tabelle 10-7: Quantitative Phasenanalyse von Probe SP121. Teil III.....	198
Tabelle 10-8: Quantitative Phasenanalyse von Probe SP121. Teil IV.	199
Tabelle 10-9: Quantitative Phasenanalysen von Proben SP179 und SP180. Teil I.	200
Tabelle 10-10: Quantitative Phasenanalysen von Proben SP179 und SP180. Teil II.	201
Tabelle 10-11: Quantitative Phasenanalysen von Proben SP179 und SP180. Teil III.	202
Tabelle 10-12: Quantitative Phasenanalysen von Proben SP179 und SP180. Teil IV.	203
Tabelle 10-13: Gitterparameter von Pyriten und Selen-dotierten Pyriten. Teil I.	206
Tabelle 10-14: Gitterparameter von Pyriten und Selen-dotierten Pyriten. Teil II.	207
Tabelle 10-15: Gitterparameter von Pyriten und Selen-dotierten Pyriten. Teil III.	208

Tabelle 10-16: Gitterparameter von Pyriten und Selen-dotierten Pyriten. Teil IV..... 209

Tabelle 10-17: Datenbankeinträge für thermodynamische Berechnungen. 222

Tabelle 10-18: Lösungsberechnungen zu Beginn und nach den Ausfällungen..... 223

Diagrammverzeichnis

Diagramm 3-1: Isotopenzusammensetzungen von Selen.....	23
Diagramm 3-2: Eh-pH-Diagramm für das System Fe-S-Se-H ₂ O aus Yakovleva et al. (2003)...	69
Diagramm 3-3: Pourbaix-Diagramm des Fe-Systems.....	76
Diagramm 3-4: Pourbaix-Diagramm des Fe-Systems mit festen Mineralphasen.....	77
Diagramm 3-5: Pourbaix-Diagramm des S-Systems.....	78
Diagramm 3-6: Pourbaix-Diagramm des Se-Systems.....	79
Diagramm 3-7: Pourbaix-Diagramm des Se-Systems mit verschiedenen Konzentrationen....	80
Diagramm 3-8: Pourbaix-Diagramm des Se-Systems mit unterschiedlichen Datenbanken....	81
Diagramm 3-9: Pourbaix-Diagramm des Fe-S-Systems.....	82
Diagramm 3-10: Pourbaix-Diagramm des Fe-S-Systems unter Ausschluss von Pyrit.....	83
Diagramm 3-11: Pourbaix-Diagramm des Fe-Se-Systems.....	84
Diagramm 3-12: Pourbaix-Diagramm des Fe-Se-Systems unter Ausschluss von Achavalit....	85
Diagramm 6-1: Diffraktogramm eines Mineralgemisches.....	102
Diagramm 6-2: Quantitative Phasenanalyse eines Mineralgemisches.....	103
Diagramm 6-3: Diffraktogramm vor der Reinigung mit HCl.....	104
Diagramm 6-4: Diffraktogramm einer Synthese von einem Pyrit.....	105
Diagramm 6-5: Diffraktogramm einer Synthese von einem Selen-dotierten Pyrit.....	105
Diagramm 6-6: Diffraktogramm nach der Oxidation.....	106
Diagramm 6-7: Strukturanpassung eines Selen-dotierten Pyrits.....	107
Diagramm 6-8: EDX-Messung eines Synthese-Konglomerats.....	109
Diagramm 6-9: EDX-Messungen eines Selen-dotierten Pyrits.....	110
Diagramm 6-10: EDX-Messungen einer neu gebildeten Phase.....	112
Diagramm 6-11: Ergebnis einer XPS-Messung eines Selen-dotierten Pyrits.....	116
Diagramm 6-12: Darstellung der Anpassungsergebnisse einer EXAFS-Messung.....	122
Diagramm 6-13: XAS-Spektren von Selen-dotierten Pyriten.....	123

Diagramm 6-14: Selenaufnahme der Syntheseprodukte.	125
Diagramm 6-15: Selenkonzentrationen der reinen Selen-dotierten Pyrite.....	126
Diagramm 6-16: Selenkonzentration vor und nach dem Oxidationsprozess.	127
Diagramm 6-17: Konzentrationsmessungen mit unterschiedlichen Analysemethoden.	128
Diagramm 7-1: Selen XANES-Spektren aus Ryser et al. (2005).....	144
Diagramm 7-2: Darstellung der Kinetik bei der Pyritbildung.	157
Diagramm 7-3: Vergleich der initialen Selenmenge und der tatsächlichen Selenaufnahme.	159
Diagramm 7-4: Quantitative Analyse einer Synthese mit hohen Selenkonzentrationen.....	160
Diagramm 7-5: Gemessene Wärmekapazitäten gegenüber der Temperatur.	162
Diagramm 7-6: Wärmekapazitätsmessungen aus Meyer et al. (2003).	163
Diagramm 7-7: Einfluss der Korngröße auf die Wärmekapazität.	164
Diagramm 10-1: Quantitative Phasenanalyse eines Mineralgemisches.....	190
Diagramm 10-2: Quantitative Phasenanalyse nach der Oxidation.....	191
Diagramm 10-3: Quantitative Analyse einer Synthese mit hohen Selenkonzentrationen....	191
Diagramm 10-4: Probe SP129. Strukturanpassung an einen Selen-dotierten Pyrit.	204
Diagramm 10-5: Probe SP144. Strukturanpassung an einen Selen-dotierten Pyrit.	204
Diagramm 10-6: Probe SP165_ox. Strukturanpassung an einen Selen-dotierten Pyrit.	205
Diagramm 10-7: Probe SP190. Strukturanpassung an einen Selen-dotierten Pyrit.	205
Diagramm 10-8: EDX-Messung eines Selen-dotierten Pyrits.....	212
Diagramm 10-9: EDX-Messung eines Konglomerats.....	212
Diagramm 10-10: EDX-Messung eines Selen-dotierten Pyrits.....	213
Diagramm 10-11: EDX-Messung eines Selen-dotierten Pyrits.....	213
Diagramm 10-12: EDX-Messung eines Pyrits.	214
Diagramm 10-13: EDX-Messung eines Selen-dotierten Pyrits.....	214
Diagramm 10-14: EDX-Messung eines Selen-dotierten Pyrits ohne Reinigungsschritte.....	215
Diagramm 10-15: EDX-Messung eines Selen-dotierten Pyrits ohne Reinigungsschritte.....	215
Diagramm 10-16: XAS-Ergebnisse von Probe SP165, nicht oxidiert.	216
Diagramm 10-17: XAS-Ergebnisse von Probe SP165, nicht oxidiert.	216

Diagramm 10-18: XAS-Ergebnisse von Probe SP165, nicht oxidiert.	217
Diagramm 10-19: XAS-Ergebnisse von Probe SP165, nicht oxidiert.	217
Diagramm 10-20: XAS-Ergebnisse von Probe SP135, nicht oxidiert.	218
Diagramm 10-21: XAS-Ergebnisse von Probe SP152, oxidiert im Wasser.	218
Diagramm 10-22: XAS-Ergebnisse von Probe SP153, oxidiert im Wasser.	219
Diagramm 10-23: XAS-Ergebnisse von Probe SP154, oxidiert im Wasser.	219
Diagramm 10-24: XAS-Ergebnisse von Probe SP165, oxidiert an Luft.	220
Diagramm 10-25: XAS-Ergebnisse von Probe SP165, oxidiert im Wasser.	220
Diagramm 10-26: XAS-Ergebnisse von Probe SP190, nicht oxidiert.	221
Diagramm 10-27: Pourbaix-Diagramme des Se-Systems.....	224
Diagramm 10-28: Pourbaix-Diagramme des Se-Systems.....	224
Diagramm 10-29: Pourbaix-Diagramm des Eisen-Schwefel-Systems.	225
Diagramm 10-30: Gemessene Wärmekapazitäten gegenüber der Temperatur. Teil I.	226
Diagramm 10-31: Gemessene Wärmekapazitäten gegenüber der Temperatur. Teil II.	227

Gleichungsverzeichnis

Gleichung 3-1.....	24
Gleichung 3-2.....	33
Gleichung 3-3.....	33
Gleichung 3-4.....	33
Gleichung 3-5.....	34
Gleichung 3-6.....	34
Gleichung 3-7.....	35
Gleichung 3-8.....	37
Gleichung 3-9.....	37
Gleichung 3-10	38
Gleichung 3-11	38
Gleichung 3-12	39
Gleichung 3-13	40
Gleichung 3-14	40
Gleichung 3-15	48
Gleichung 3-16	48
Gleichung 3-17	48
Gleichung 3-18	49
Gleichung 3-19	52
Gleichung 3-20	52
Gleichung 3-21	52
Gleichung 3-22	53
Gleichung 3-23	53
Gleichung 3-24	56
Gleichung 3-25	56

Gleichung 3-26	58
Gleichung 3-27	59
Gleichung 3-28	67
Gleichung 3-29	73
Gleichung 5-1.....	91
Gleichung 5-2.....	91
Gleichung 5-3.....	92
Gleichung 5-4.....	92
Gleichung 5-5.....	92
Gleichung 5-6.....	92
Gleichung 5-7.....	93
Gleichung 5-8.....	93
Gleichung 5-9.....	93
Gleichung 5-10	100
Gleichung 5-11	100
Gleichung 5-12	100
Gleichung 7-1.....	142
Gleichung 7-2.....	152
Gleichung 7-3.....	152
Gleichung 7-4.....	152

1. Einleitung

Selen ist heutzutage in vielen unterschiedlichen Umweltbereichen ein wichtiges Element. Seine frühere Kenntnisnahme ausschließlich als Gift hat sich entscheidend in der Mitte des 20. Jahrhunderts verändert. Man erkannte, dass das 34. Element im Periodensystem lebenswichtig für Menschen und Wirbeltiere ist. Die Wirkung als essentielles Spurenelement und als Gift beschränkt sich jedoch auf einen engen Konzentrationsbereich bei der täglichen Nahrungsaufnahme (Schrauzer 2004). Allerdings ist es in seiner oxidierten Form wesentlich mobiler als im reduzierten Zustand. Deshalb sind die unterschiedlichen Spezies, in denen Selen auftreten kann, nicht gleichermaßen bioverfügbar (Lenz & Lens 2009). Aus diesem Grund weist Selen ein sehr komplexes Verhalten auf, das bis heute noch nicht vollständig entschlüsselt ist. Es war daher Gegenstand jahrelanger Forschung und bleibt es auch weiterhin. Ein weiterer Bereich, in dem Selen auftritt, wurde seit der Nutzung der Kernenergie entdeckt. Das Radioisotop ^{79}Se entsteht als Spaltprodukt aus dem Zerfall von ^{235}U und ^{239}Pu , welche zur Energienutzung in Kernkraftwerken eingesetzt werden. Aufgrund seiner hohen Halbwertszeit von ungefähr 327.000 Jahren übersteht Selen auch die Mindestanforderung an ein tiefes geologisches Endlager für hoch-radioaktiven Atommüll (Jörg et al. 2010). Wegen dieser langen Halbwertszeit und den mobilen Eigenschaften gilt es als potentiell Radionuklid, das im ungünstigsten Fall bis in die Biosphäre vordringen könnte. Um die unvermeidliche Freisetzung von Radionukliden aus geologischen Atommüllendlagern in einer fernen Zukunft und für nur eine sehr mobile Fraktion zu minimieren, basiert die Endlagerung dieser Abfälle auf einem Multibarrierensystem. Diese Anordnung soll die Migration der Radionuklide in die Biosphäre auch bei einem vorzeitigen Schadensfall mit Grundwassereintrag ausreichend verzögern. Dabei sollen die Radionuklide mit den verschiedenen Barrierematerialien so lange in Wechselwirkung treten, bis die radioaktive Toxizität auf ein unbedenkliches Maß abgeklungen ist (Grambow 2008; Röhlig et al. 2012). Die Abbildung 1-1 zeigt eine schematische Darstellung eines tiefen geologischen Endlagers mit dem Eintritt von Grundwasser. Die zahlreichen Wechselwirkungen, die ein Radionuklid in dieser Umgebung eingehen kann, sollen die Migration verzögern und im besten Fall sogar verhindern.

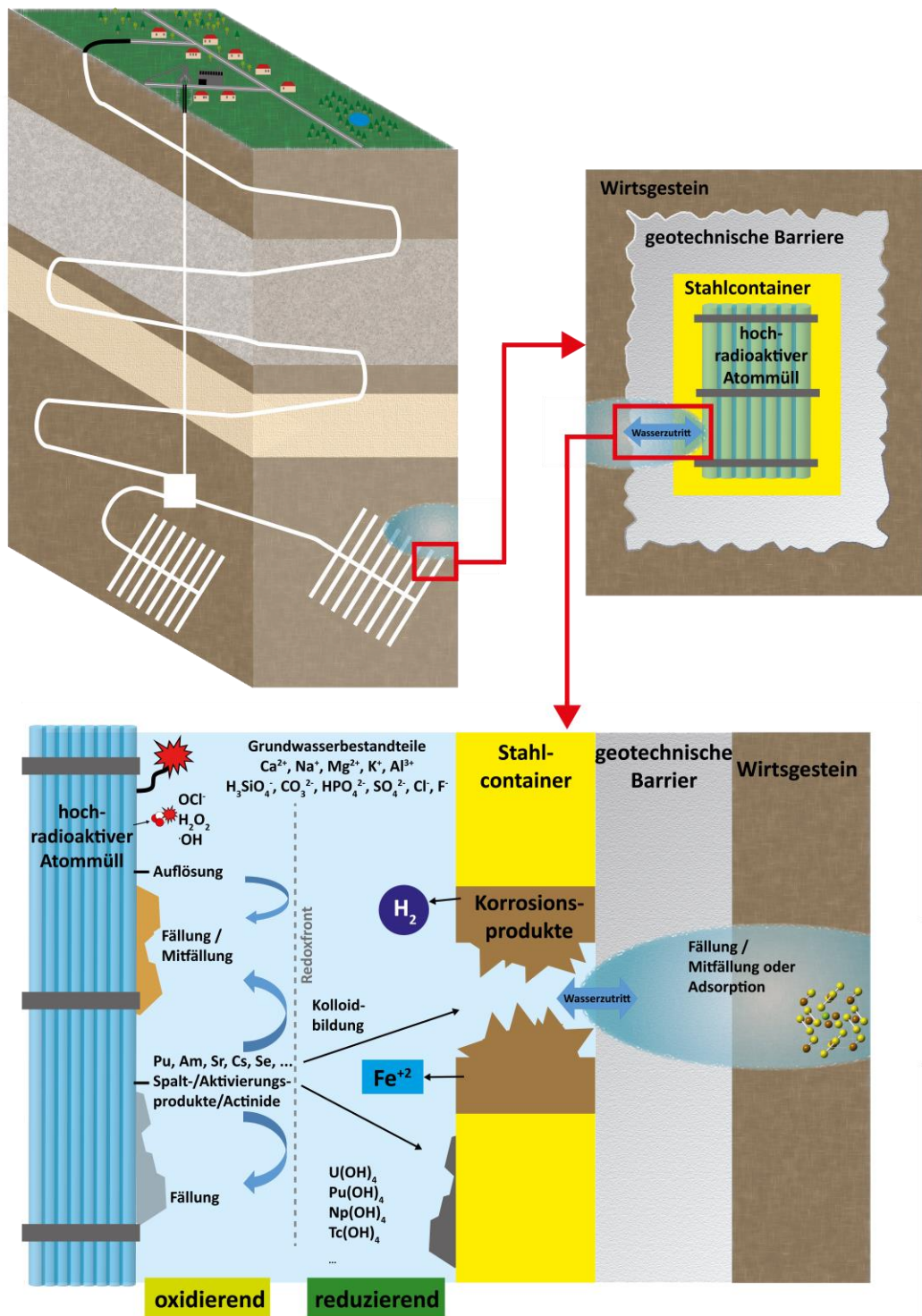


Abbildung 1-1: Schematische Darstellung eines tiefen geologischen Endlagers. Die Darstellung zeigt ein Endlager für radioaktiven Abfall mit einem Szenario des Grundwassereintritts und möglichen chemischen Prozessen, die überwiegend im Nahfeld stattfinden. Modifiziert nach Geckeis et al. (2012) und SKB (2015).

Materialien und vor allem Minerale sind in einem Endlager zahlreich vorhanden. Eine besondere Mineralgruppe, die in der Umgebung von Endlagern in Tonformationen

vorkommen und gebildet werden kann, sind Eisensulfide. Ihr stabilster und am weitesten verbreiteter Vertreter ist das Eisendisulfid Pyrit (Rickard & Luther 2007). Es gilt als Senke für viele Elemente und auch für einige Radionuklide (Liu et al. 2008). So wurde auch in zahlreichen Studien herausgefunden, dass Selen aufgrund eines chemisch ähnlichen Verhaltens wie Schwefel eine hohe Affinität zu Eisen und Eisensulfiden besitzt. Damit hat es beste Voraussetzungen bei einem Schadensfall durch Grundwassereintrag von dieser Mineralgruppe an der Migration in die Biosphäre gehindert zu werden. Die Studien zeigten nicht nur, dass Selen auf der Oberfläche der Eisensulfide adsorbiert wird, sondern auch bei dessen Entstehung in deren Mineralstruktur eingebaut werden kann (Scheinost et al. 2008; Liu et al. 2008; Diener & Neumann 2011; Diener & Köppe 2012; Finck et al. 2012).

Allerdings gibt es bisher keine Studien über das Verhalten des Selens innerhalb eines Pyrits, wenn der Selen-dotierte Pyrit einem hydrochemischen Milieu ausgesetzt wird, bei dem es nicht mehr als stabile Phase vorliegt. Die Bedeutung des Pyrits als Senke für diverse Elemente wurde erwiesen, doch nun gilt es zu klären, ob es ebenso auch als Quelle solcher Elemente wirkt oder ob eine Immobilisation des Radionuklids Selen so lange andauern kann, bis die Toxizität auf ein unbedenkliches Maß abgeklungen ist. Dazu soll in dieser Arbeit ein Pyrit synthetisiert werden, der während seiner Bildung Selen einbaut, um ihn dann unterschiedlichen hydrochemischen Bedingungen auszusetzen. Das Ziel dieser Arbeit ist es mit Hilfe verschiedener Analysen Aussagen über den Einbaumechanismus von Selen in Pyrit und damit zusammenhängend über die Stabilität der synthetisierten Mineralphase zu sammeln. Der Einbau gilt gegenüber der Adsorption an der Oberfläche eines Minerals als effizientester Prozess, ein Fremdelement zu immobilisieren, denn die Freisetzung kann nur über die Auflösung des Minerals stattfinden. Der erste Teil der Analysen soll sich um die mineralogische Charakterisierung kümmern und eine Erklärung dafür liefern, wie das Selen in den Pyrit eingebaut wird. Bleibt die initiale Selenspezies bestehen oder wird sie Redoxreaktionen unterworfen? Kommt es dabei zum Einbau einer fremden Selen-Mineralphase, wie beispielsweise Achavalit oder Ferroselit, oder kann ein Selenatom direkt ein Schwefelatom substituieren, wodurch sich eine Mischkristallphase einer FeS_{Se}-Verbindung bildet? Die Erkenntnis über die Art des Einbaus kann helfen, die Immobilisierungseigenschaften von Selen während der Pyritbildung in umweltrelevanten Bereichen einzuschätzen. Dies gilt nicht nur für den Bereich von Atommüllendlagern, bei

denen im Schadensfall die Rückhaltung von ^{79}Se ein wichtiger Sicherheitsaspekt wäre, sondern auch in oberflächennahen Gebieten, bei denen eine zu hohe, gesundheitsgefährdende Selenkonzentration vorherrscht. Ein weiterer großer Teil der Analysen soll eine Einschätzung über die Menge der Selenaufnahme liefern und dabei charakterisieren, wie affin das Eisendisulfid bei seiner Bildung für Selen wirkt. Ist der Einbau an eine maximale Menge an Selen gebunden oder ist die Selenmenge nicht relevant? Hydrochemische Berechnungen können ebenfalls Anhaltspunkte über das Verhalten während dieser Bildung liefern, jedoch sollten diese mit den experimentellen Ergebnissen verglichen und bewertet werden. Allerdings reicht es nicht aus, nur Kenntnisse über die Aufnahme von Selen durch Pyrit zu erlangen. Falls Pyrit, wie in älteren Studien bereits angemerkt, als Senke für diverse Elemente wirken kann, kann im Fall von veränderten Umweltbedingungen der Pyrit auch aufgelöst werden. Hierbei könnte der Pyrit mit eingebautem Selen als Quelle dienen und Selen wieder in den mobilen Stoffkreislauf freigeben. Aussagen über die Stabilität der Selen-dotierten Pyrite soll der dritte Teil der Analysen mittels thermodynamischer Untersuchungen liefern, um das Retentionspotential von Pyrit für Selen von der Bildung bis zur Auflösung einschätzen zu können. Bisher gibt es keinen Eintrag von thermodynamischen Daten in der Literatur, wie z.B. die Wärmekapazität, die Entropie oder die Enthalpie von Selen-dotierten Pyriten, die die Grundlagen zur Beschreibung der Mineralstabilität bilden. Mit diesem dritten Teil soll diese Lücke geschlossen und erstmals thermodynamische Daten von Selen-dotierten Pyriten generiert werden.

Diese Arbeit ist ein Teil des Verbundprojekts zum Themenfeld „Grundlegende FuE-Arbeiten in der nuklearen Sicherheits- und Entsorgungsforschung zur Förderung des wissenschaftlichen Nachwuchses und zum Kompetenzerhalt“ im Rahmen des Förderkonzeptes „Grundlagenforschung Energie 2020+“. Die Projektbezeichnung trägt den Titel „ImmoRad“ und steht für „Grundlegende Untersuchungen zur Immobilisierung langlebiger Radionuklide durch die Wechselwirkung mit endlagerrelevanten Sekundärphasen“. Ziel des Vorhabens ist es einen Beitrag zur sicheren Endlagerung hochradioaktiven Abfalls zu leisten. In diesem Kontext soll ein auf atomarer Skala basierendes Prozessverständnis der Wechselwirkung von Actiniden und Spaltprodukten mit endlagerrelevanten Mineralen bzw. Mineraloberflächen erlangt werden, um so Retentionsmechanismen auf langen Zeitskalen zu verstehen. Im Detail sollen die strukturellen, physikalischen und thermodynamischen Eigenschaften von

endlagerrelevanten Verbindungen experimentell charakterisiert werden. Diese Arbeiten werden benötigt, um thermodynamische Modellrechnungen durchführen zu können, die wiederum die unverzichtbare Grundlage für eine Vorhersage des Langzeitretentionsverhaltens für Radionuklide bilden. Das Ziel dieses Teilprojekts war die Aufklärung des strukturellen Einbaus einer reduzierten Selenspezies in das Eisensulfid Pyrit und die Bestimmung der Stabilität der Selen-dotierten Phase unter variablen hydrochemischen Bedingungen. Die Fördernummer lautet „02NUK019B“ und wurde vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) der Bundesrepublik Deutschland finanziert.

2. Endlager von radioaktivem Abfall

Seit einigen Jahrzehnten macht sich die Menschheit die Eigenschaft von radioaktiven Stoffen auf vielen Gebieten zu Nutzen. Allerdings ist dieses Material nach seiner Verwendung längst nicht mit dem täglichen Hausmüll zu vergleichen. In diesem Abfall ist ein Anteil langlebiger Nuklide zwar so gering, dass man dessen Zerfall abwarten und ihn somit zwischenlagern könnte, bis er tatsächlich ohne Bedenken entsorgt werden kann, aber die Lebensdauer anderer Nuklide übersteigt die menschliche Vorstellungskraft und liegt im Bereich geologischer Zeiträume. Das Ziel ist deshalb mit der Endlagerung radioaktiver Abfälle die radio- oder chemisch toxischen Stoffe langfristig dem Menschen und der Umwelt zu entziehen (Röhlig et al. 2012).

Bevor es jedoch zu einer sicheren und umweltverträglichen Endlagerung radioaktiver Abfälle kommen kann, muss man sich über die Art, Beschaffenheit und Menge im Klaren sein. In erster Linie verbindet man die Nutzung der Kernenergie mit radioaktivem Abfall. Allerdings gibt es diesen Abfall, hierzu gehören Isotope in Form von Zerfallsprodukten, Aktivierungsprodukten oder Actinid-Zerfallsketten, nicht nur bei der Energieerzeugung, sondern auch in der Forschung, Industrie und Medizin. Der gesamte Abfall besteht somit aus vielerlei Produkten, wie zum Beispiel aus kontaminierter Laborkleidung, radioaktiven Quellen aus medizinischen Anwendungen, Bauschutt aus dem Rückbau von Kernkraftwerken oder verbrauchten Kernbrennstoffen. Prognosen für das Gesamtvolumen für Deutschland betragen bis zum Jahr 2040 etwa 300.000 m³, wovon ungefähr 90 Volumenprozent schwach oder mittelaktiver Abfall ist (LLW bzw. ILW – engl. „Low/Intermediate Level Waste“), welcher auch als „Abfall mit vernachlässigbarer Wärmeentwicklung“ bezeichnet wird. Zu dem restlichen Abfall gehören hauptsächlich verbrauchte Kernbrennstoffe aus der Energieproduktion und aus Forschungsreaktoren sowie verglaste, hochaktive Abfälle aus der Wiederaufarbeitung solcher Kernbrennstoffe (HLW – engl. „High Level Waste“). Diese werden als „Wärme entwickelnder Abfall“ bezeichnet. Der Volumenanteil dieses Abfalls beträgt zwar nur ca. 29.000 m³, jedoch macht deren Anteil an der Gesamtaktivität mehr als 99 % aus. Diese Gesamtaktivität kann allerdings stark variieren. Sie ist von der Anfangsanreicherung des Kernbrennstoffs mit spaltbaren Stoffen (z.B. ²³⁵U) sowie des Abbrandes abhängig und kann schon 10 Jahre nach

dem Entladen aus dem Kernreaktor durch den hohen Anteil an stark strahlender, jedoch auch schnell zerfallender Nuklide um den Faktor 1.000 sinken (Röhlig et al. 2012).

Die Entsorgung und Endlagerung radioaktiver Abfälle ist ein schwieriges Thema und zahlreiche Überlegungen wurden getätigt, wie diese Stoffe langfristig sicher verwahrt werden können. Jedoch sind die meisten Ideen wie der Transport in den Weltraum, Einlagerung im arktischen Eis, Versenkung im Meer, Einlagerung im Meeresboden, Verbringung in Subduktionszonen oder in Vulkane heutzutage aus Kostengründen, international geltenden gesetzlichen Bestimmungen, fehlenden erprobten Techniken oder erheblichen Umweltrisiken mit nicht kalkulierbaren Konsequenzen nicht möglich (Röhlig et al. 2012; CoRWM 2006).

Der vielversprechendste Weg, radioaktiven Abfall so lange zu verschließen, bis keine Gefahr mehr von ihm ausgeht, ist die Entsorgung in einem tiefen geologischen Endlager. Auf die Möglichkeit der Rückholbarkeit aufgrund der Verwendung des radioaktiven Materials als Wertstoff oder für zukunftssträchtigere, bessere Entsorgungsoptionen, oder auf die Möglichkeit ein Endlager in Vergessenheit geraten zu lassen, damit nachfolgende Generationen mit dem Atommüll nicht belastet werden sollen, soll hier nicht eingegangen werden. Ein tiefes Endlager sollte sich in einer geologisch „ruhigen“ Region befinden. Das heißt, dass es in der Region keine großräumigen Vertikalbewegungen und keine aktiven Störungszonen gibt, ebenso ist seismische oder vulkanische Aktivität nicht vorhanden (AkEnd 2002). Diese geologischen Rahmenbedingungen sollten für den Zeitraum von einer Million Jahre nicht zweifelhaft sein (Bienvenu et al. 2007; BGR 2007). Das Endlager sollte in einer passenden Wirtsgesteinsformation bergwerksähnlich in einigen hundert Metern Tiefe angesiedelt werden. Als Voraussetzungen für das Wirtsgestein gehören neben der Möglichkeit Bergwerksarbeiten sicher und effizient durchführen zu können, auch die Eigenschaft die Schadstoffmigration zu verhindern oder wenigstens zu verzögern. Ebenso muss es überwiegend resistent gegenüber teils hohem Wärmeeintrag durch die Abfälle sein. In der engeren Auswahl stehen momentan drei unterschiedliche Typen von Wirtsgesteinen, die sowohl optimale als auch weniger wünschenswerte Eigenschaften hinsichtlich ihres mechanischen und chemischen Verhaltens aufweisen. Das Kristallingestein (Granit und metamorphe Gesteine) ist sehr fest und mechanisch stabil, hat ein geringes Lösungsverhalten und ist wärmeresistent. Leider ist es oft von Klüften durchzogen, so dass Schadstoffe durch Flüssigkeiten und Gase transportieren werden können. Auf Vorschlag der BGR (2007) muss in

Deutschland wegen dieser hohen Durchlässigkeit in klüftigen Bereichen der Standort Kristallingestein ausgeschlossen werden, anders als in Skandinavien (Forsmark, Schweden; Loviisa und Olkiluoto, beides Finnland). Ein anderer Typ ist Steinsalz als Wirtsgestein (New Mexico, Vereinigte Staaten von Amerika; Strassfurt-Folge in Norddeutschland: Wahn, Zwischenahn, Waddekath, Gülze-Sumte und Gorleben), das sehr wärmeleitfähig und wasserundurchlässig sowie für den Bergbau gut geeignet ist. Durch seine viskoplastischen Eigenschaften verschließt es durch äußere Krafteinwirkung entstehende Klüfte und Risse von selbst. Der Nachteil ist die Wasserlöslichkeit. Der letzte Typ an Wirtsgestein ist Ton und Tongestein (Tonsteinvorkommen der Unterkreide in Norddeutschland sowie des Jura in Nord- und Süddeutschland; Opalinus-Ton, Schweiz; Callovo-Oxford-Formation, Frankreich). Sie existieren als plastischer Ton mit Übergangsformen zu stark verfestigten und teilweise geklüfteten Tongestein, sind aber im günstigsten Fall nur sehr wenig wasserdurchlässig und bestens geeignet migrierende Radionuklide chemisch zurückzuhalten. Allerdings leidet die Rückhalteeigenschaften der Schichtsilikate für Radionuklide bei Wärmeentwicklung und der Bergbau ist häufig schwierig, wodurch Ausbaumaßnahmen für die Standsicherheit der Strecken notwendig werden (BGR 2007; Mengel et al. 2012).

Wenn die Wahl für einen Standort eines Endlagers mit einer günstigen geologischen Gesamtsituation für radioaktiven Abfall getroffen wurde, müssen in einem nächsten Schritt die günstigen Eigenschaften des Wirtsgesteins ausgenutzt werden und die ungünstigen Eigenschaften kompensiert werden. Das heißt, dass es je nach Wirtsgesteinstyp unterschiedliche Endlagerkonzepte in der Konstruktion der Abfallbehälter, der Gestaltung von Einlagerungsstrecken, -kammern und -bohrlöchern, bei der Verfüllung und dem Verschluss gibt (Röhlig et al. 2012; BGR 2007). Die radio- und chemisch toxischen Stoffe sollen durch diverse Materialschichten langfristig vor eindringendem Wasser geschützt werden. Dies erfolgt durch das Multibarrierensystem, wie in Abbildung 1-1 dargestellt ist (Naveau et al. 2007; BGR 2007; Geckeis et al. 2012; SKB 2015).

Die innerste Barriere stellt die technische Barriere dar. Sie beinhaltet den radioaktiven Abfall. Abgebrannte Brennelemente werden zu Keramik-Urandioxid-Pellets verarbeitet, die mit einer Verkleidung aus einer Zirkoniumlegierung (engl. „Zircaloy“) zusammen mit anderen strukturgebenden Materialien wie Stahllegierungen umgeben sind. Nach der Wiederaufarbeitung der Brennelemente bzw. nach Abtrennung von Uran und Plutonium

durch Flüssig-flüssig-Extraktion bleiben weitere hochradioaktive Abfälle zurück, die in einer Glasmatrix eingeschmolzen werden. Diese bestehen hauptsächlich aus Borosilikatglas, in das ungefähr 14–16 Gew.-% Abfalloxide eingeschmolzen werden. Diese Schmelze wird in Stahlkokillen abgefüllt und erstarrt darin. Nach dieser ersten technischen Barriere folgt eine Zweite, indem dieses Abfallmaterial in Stahlkanistern (oder in kupferbeschichtete Behälter, z.B. in Skandinavien) fest verschlossen werden, um den Zufluss von Wasser und die Freisetzung von Radionukliden für mehrere tausend Jahre zu verhindern. Abfall mit vernachlässigbarer Wärmeentwicklung kann nur direkt in einer Zement- oder Bitumenmatrix gebunden werden, um dann ebenfalls in Stahlfässern eingebracht zu werden (Nagra 2002; Geckeis et al. 2012).

Die darauffolgende geotechnische Barriere besteht in den meisten Fällen aus Bentonit als Hinterfüllmaterial, in Endlagern im Steinsalz wird oft auch kompaktierter Salzgrus verwendet. Bentonit, das hauptsächlich aus Tonmineralen besteht, sorgt einerseits durch seine Eigenschaften dafür, dass eindringendes Wasser durch die sehr hohe Rücksättigungszeit sehr lange zurückgehalten wird und dass durch seine Plastizität Klüfte oder Risse aufgrund physischer Störungen wieder von selbst verdichtet werden. Andererseits bietet es mittels Diffusion durch Nanoporen nur niedrige Stofftransportraten und hohe Rückhaltezeiten der Radionuklide durch Sorption (Nagra 2002; Geckeis et al. 2012).

Die letzte Barriere ist die geologische Barriere, die das Wirtsgestein darstellt und wie bereits erwähnt aus Kristallin, Salz oder Ton besteht. Auch hier sollen die günstigen Eigenschaften der verschiedenen Materialien genutzt werden, d.h. die Rückhaltung von Wasser, die Stabilität gegenüber Wärme, Verzögerung der Radionuklidmigration, etc. Verschiedene Quellen bezeichnen alle über dem Wirtsgestein liegende Schichten als Barrieren, die einerseits das Endlager und das Wirtsgestein z.B. physikalisch vor glazialer Erosion schützen und andererseits zur Verzögerung der Migration von Radionukliden beitragen (Nagra 2002).

Die Komponenten der technischen und der geotechnischen Barriere werden als „Nahfeld“ eines Endlagers bezeichnet, darunter fallen jedoch nicht nur die Abfallform, der Endlagerbehälter und das Hinterfüllmaterial, sondern auch die Verschlüsse der Einlagerungskammern und alle baulichen Maßnahmen in diesem Bereich. Das „Fernfeld“ eines Endlagers bezieht sich auf alles weiter entfernte, vor allem das Wirtsgestein und dessen Zusammensetzung sowie vorkommende Grundwässer (Geckeis et al. 2012).

3. Geochemie von Selen und Eisensulfiden

3.1. Selen in der Umwelt

3.1.1. Eigenschaften von Selen

Das chemische Element Selen (Se) wurde erstmals in seiner elementaren Form im Jahre 1817 von dem schwedischen Chemiker Jöns Jakob Berzelius während der Schwefelsäureproduktion entdeckt. Es bekam seinen Namen nach der griechischen Göttin des Mondes „Selene“, in der Homologie zu dem chemisch ähnlichen Element Tellur (lateinisch Tellus = Erde) (Lenz & Lens 2009; Fernández-Martínez & Charlet 2009). Selen wurde zunächst nur für seine Eigenschaft als Gift und den unangenehmen Geruch von einigen seiner Verbindungen bekannt. Allerdings wurde 1957 erwiesen, dass Selen ein essentielles Spurenelement für Wirbeltiere und Menschen ist. Heutzutage steigt die biologische Bedeutung von Selen stetig. So hat es in den letzten 60 Jahren eine Entwicklung von einem allgemein gefürchteten Element zu einem lebenswichtigen Nähr- und Schutzmittel gegen Umweltgifte und die wichtigsten Formen von Krebs erfahren (Schrauzer 2004).

Chemie von Selen

Selen findet sich im Periodensystem der Elemente zwischen Schwefel (S) und Tellur (Te) in der Gruppe der Chalkogene (Gruppe 16) wieder (Lenz & Lens 2009). Sein chemisches Verhalten ähnelt dem Schwefel stärker als dem Tellur. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften sind zwischen denen eines Metalls und eines Nichtmetalls (Schrauzer 2004). Seine Ordnungszahl ist 34, die Atommasse beträgt 78,96 u und die Elektronenkonfiguration ist $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^4$ (Lenz & Lens 2009; Fernández-Martínez & Charlet 2009). Es besitzt sechs natürliche Isotope (die Zahlen in den Klammern zeigen die globale Verteilung) mit ^{74}Se (0,87 %), ^{76}Se (9,02 %), ^{77}Se (7,58 %), ^{78}Se (23,52 %), ^{80}Se (49,82 %) und ^{82}Se (9,19 %), das als einzig natürliches Isotop radioaktiv ist und eines der längsten Halbwertszeiten von ungefähr 10^{20} Jahren überhaupt hat. Es wird quasi als stabil angesehen. Weitere 24 radioaktive Isotope

haben sehr kleine Halbwertszeiten von kleiner einer Minute bis wenige Stunden, außer ^{72}Se mit 8,4 Tagen, ^{75}Se mit 119,8 Tagen (welches oft als Tracer in Umweltstudien verwendet wird) und ^{79}Se , das nach neuesten Berechnungen eine Halbwertszeit von 327.000 Jahren aufweist (Audi et al. 2003; Schrauzer 2004; Fernández-Martínez & Charlet 2009; Jörg et al. 2010).

Selen kommt in den Oxidationsstufen -II, -I, 0, +IV und +VI in der Natur vor, sowohl in anorganischen als auch in organischen Formen, in fester und flüssiger Form und in der Gasphase. Die Löslichkeit, Reaktivität, Mobilität und Bioverfügbarkeit hängen weitestgehend vom pH-Wert und von den Redoxbedingungen ab, was wiederum in Verbindung mit seinen verschiedenen Oxidationsstufen steht (Masscheleyn et al. 1990; Séby et al. 1998; Ryser et al. 2005; Lenz & Lens 2009; Fernández-Martínez & Charlet 2009). Se(+II)-Verbindungen können synthetisch hergestellt werden (Matamoros-Veloza et al. 2014).

Unter reduzierenden Bedingungen wird die Bildung von elementarem Selen erwartet und deckt einen großen pH-Eh Bereich ab. Es hat einen Schmelzpunkt von 217°C und einen Siedepunkt von 685°C . Im Gegensatz zu seinen oxidierten Spezies ist das elementare Selen wasserunlöslich und somit weniger bioverfügbar. Seine Chemie ist sehr komplex, da verschiedene allotrope Formen zwischen 74° und 217°C existieren können. Elf verschiedene Kristallformen sind bisher beschrieben worden, einschließlich einer trigonalen (metallisches grau), drei verschiedenen monoklinen (dunkelrot), drei verschiedenen kubischen und einer orthorhombischen Form. Rote, schwarze und glasig amorphe Formen können ebenfalls existieren (Presser & Swain 1990; Minaev et al. 2005; Fernández-Martínez & Charlet 2009). Außerdem kann elementares Selen mit Schwefel in einem beliebigen Verhältnis gemischt werden (Taavitsainen et al. 1998; Wiberg et al. 2001). In seiner nicht-metallischen Modifikation sind die Selenatome wie in elementarem Schwefel in Form von acht-gliedrigen Ringen vorhanden. In seiner hexagonalen "metallischen" Form weist Selen das typische Verhalten eines Halbleiters auf, indem seine elektrische Leitfähigkeit mit der Temperatur steigt (Schrauzer 2004). Die amorphe Modifikation wird gebildet, wenn geschmolzenes Selen schnell abkühlt. Beim Erhitzen auf 190°C wandelt es sich zu der metallischen Form um. Kondensation von Selendampf auf kalten Oberflächen ergibt eine metastabile rote Modifikation, bei der die Selenatome als Ringe kleiner bis mittlerer Größe angeordnet sind (Schrauzer 2004).

In den meisten seiner organischen Verbindungen ist der Valenzzustand von Selen -II. Zudem reagiert es mit den meisten Metallen, um anorganische Metall-Selenide zu bilden. Alle Schwermetall-Selenide sind praktisch in Wasser unlöslich und ebenfalls nicht bioverfügbar. Unter stark reduzierenden Bedingungen reagiert es mit Wasserstoff, um das hoch toxische und flüchtige Wasserstoffselenid (H_2Se) zu bilden, das als Analog zu H_2S gilt (Presser & Swain 1990; Schrauzer 2004; Lenz & Lens 2009).

Zu den Verbindungen der oxidierten Formen des Selens (+IV und +VI) gehören die Halogenide (SeF_4 und SeF_6), Selendioxid (SeO_2) und Selentrioxid (SeO_3). Selendioxid reagiert mit Wasser, um eine selenige Säure (H_2SeO_3 , HSeO_3^- und SeO_3^{2-}) zu bilden, eine schwache Säure. Selentrioxid reagiert mit Wasser, um die viel stärkere Selensäure (H_2SeO_4 , HSeO_4^- und SeO_4^{2-}) zu bilden. Salze von seleniger und Selensäure sind als Selenite (Selenit-Anion SeO_3^{2-}) und Selenate (Selenat-Anion SeO_4^{2-}) bekannt, von denen alle in Wasser löslich sind (Séby et al. 2001; Schrauzer 2004). Die leichter löslichen oxidierten Spezies treten in Oberflächengewässer häufig auf, von wo sie meist in partikelassoziiierter Form transportiert werden. Sowohl Selenit als auch Selenat haben ein hohes Bioverfügbarkeits- und Bioakkumulationspotential (Ryser et al. 2005; Lenz & Lens 2009).

Je nach hydrochemischen Bedingungen können sich die verschiedenen Spezies wieder in andere Spezies umwandeln, auf abiotischem Weg kann das jedoch sehr langwierig sein. Je höher die Oxidationsstufe ist, desto schwerer und länger dauert die Reduktion (Séby et al. 1998; Cannière et al. 2010). Biotische Transformationen sind hingegen zahlreich und können als assimilatorische und dissimilatorische Reduktion, Alkylierung, Dealkylierung und Oxidationsreaktionen kategorisiert werden. Es ist offensichtlich, dass verschiedene Selenspezies in selenkontaminierten Umgebungen gleichzeitig vorhanden sein können. Dies erfolgt sowohl durch abiotische als auch biotische Umwandlungen (Lenz & Lens 2009). Ein Beispiel dafür ist unter anderem die Reduktion von Selenoxyanionen, die durch verschiedene Bakterienstämme zu elementarem Selen mikrobiell umgewandelt werden (Hunter & Kuykendall 2006; Hunter 2007). Dieses unlösliche elementare Selen kann wiederum durch mikrobielle Reoxidation zu löslichen Oxyanionen (meist Selenit) bei oxidischen Bedingungen mobilisiert (Sarathchandra & Watkinson 1981; Dowdle & Oremland 1998; Losi & Frankenberger 1998) oder durch mikrobielle Reduktion (*Bacillus selenitireducens* oder *Desulfovibrio desulfuricans*) zu gelöstem Selenid überführt werden (Nelson et al. 1996; Herbel

et al. 2003). Es reagiert leicht mit Metallkationen und bildet starke Metall-Selenid-Ausfällungen (Séby et al. 2001). Aber auch diese starken Komplexe können der Oxidation durch Mikroorganismen (*Thiobacillus ferrooxidans*) unterliegen, wie bei der Auflösung von Kupferseleniden (CuSe) gezeigt wurde, eine der schwersten löslichen Metall-Selenide ($\text{pK}_s = 48,1$) (Torma & Habashi 1972).

Vorkommen

Es existiert eine Reihe von reinen selenhaltigen Mineralen. Jedoch wird übereinstimmend die Annahme vertreten, dass es weltweit keine Vorkommen gibt, die groß genug sind, um als Lagerstätte eine wirtschaftliche Bedeutung zu erreichen (Butterman & Brown 2004). Allerdings wird nach Song (1989) in China, in der Mitte des nordöstlichen Sektors der Jangtze Paraplatteform und im nordwestlichen Teil der Shuanghe Synklinale Selenerz abgebaut. Das Selenerz ist eine Art von Brennstoff (Steinkohle). Die Gewinnung erfolgt durch das Verbrennen des Selenerzes und anschließendem Sammeln des selenreichen Rußes mit Selengehalten von 19,96 bis 23,31 % aus Rauchablagerungskammern. Das Selen wird aus diesem Ruß extrahiert. Abgesehen von dieser Lagerstätte gibt es etwa 40 Minerale in denen Selen überwiegt. Es gilt als Hauptbestandteil in mindestens 22 Seleniden, sechs Sulfosalze, einem Oxid, vier Seleniten und einem Selenat, sowie als Nebenbestandteil von 24 Sulfiden und Telluriden. Selbst die höheren Gehalte an Selen in Berzelianit (Cu_2Se), Tiemannit (HgSe) und Naumannit (Ag_2Se) reichen nicht aus, um als Erz-Material betrachtet zu werden (Schrauzer 2004). Aufgrund des ähnlichen Verhaltens zu Schwefel wird Selen mit natürlichen Sulfiden wie Pyrit, Chalkopyrit und Sphalerit hauptsächlich in Spurenelementkonzentrationen assoziiert gefunden (Wiberg et al. 2001). In diesem Fall ist das Selen meistens in Hochtemperatur-Sulfid-Lagerstätten zu finden, aber auch hohe Konzentrationen wurden in Verbindung mit Uranlagerstätten in Sandsteinen beobachtet. Das Selen dieser Ablagerungen findet sich nicht nur in den Sulfidmineralen, sondern auch als elementares Selen und in Selen-Mineralen wie Ferroselit (FeSe_2), Clausthalit (PbSe), Stilleit (ZnSe), Cadmoselit (CdSe), Berzelianit (Cu_2Se), Eucairit (AgCuSe) (Howard 1977). Phosphatgesteine sind wie Sulfidminerale ebenfalls oft mit Selen assoziiert, was auf strukturelle Ähnlichkeiten zwischen Phosphat- und Selenatoxycyanionen hinweist (Fernández-Martínez & Charlet 2009). Der größte Teil des Selens wird gegenwärtig als ein Nebenprodukt aus der Verarbeitung von sulfidischen Erzen gewonnen, insbesondere

diejenigen von Kupfer (Schrauzer 2004). Ebenfalls tritt Selen in Kohle mit hohen Schwefelgehalten in den USA, Russland und China mit Selengehalten von bis zu $43 \frac{\text{mg Se}}{\text{kg}}$ auf. Der Weltdurchschnitt liegt bei $1,6 \frac{\text{mg Se}}{\text{kg}}$ für Steinkohle und $1,0 \frac{\text{mg Se}}{\text{kg}}$ für Braunkohle (Yudovich & Ketris 2005). Darüber hinaus können Schwarzschiefer ($22 \frac{\text{mg Se}}{\text{kg}}$) und Tuffstein ($32 \frac{\text{mg Se}}{\text{kg}}$) hohe Selenkonzentrationen enthalten, wie in Daba, China (Kunli et al. 2004), aber auch Schiefer der Kreidezeit (bis zu $300 \frac{\text{mg Se}}{\text{kg}}$), Phosphatgesteine (bis zu $178 \frac{\text{mg Se}}{\text{kg}}$), vulkanische Gesteine (bis zu $120 \frac{\text{mg Se}}{\text{kg}}$), Sandsteine, Uran-reiche Vorkommen und magmatischen Sulfide, die ein Se/S-Verhältnis von 1:10 aufweisen (Schrauzer 2004; Ryser et al. 2005). In vulkanischen Gesteinen (Basalt, Rhyolith) ist die Selenkonzentration meist gering, weil es vorher bei hohen Temperaturen volatilisiert. Allerdings wurden bereits hohe Konzentrationen in Ascheablagerungen gefunden (Fernández-Martínez & Charlet 2009).

Trotzdem gelten die selenhaltigen Minerale und Gesteine als primäre Quelle für Selen. Durch Verwitterung reichert es sich in allen anderen Systemen an (Fernández-Martínez & Charlet 2009). Selen ist heterogen in der Erdkruste mit einem durchschnittlichen Selengehalt von $0,05\text{-}0,09 \frac{\text{mg Se}}{\text{kg}}$ verteilt. Spuren von Selen werden in fast allen Gesteinen, Böden, im Wasser und in der Luft gefunden. Allerdings ist die Verteilung von Selen ebenfalls sehr heterogen. Es gibt Regionen mit sehr geringen Gehalten sowie Gebiete mit lokal hohen Konzentrationen des Elements (Schrauzer 2004).

Selen im Wasser. Die wichtigsten Quellen für den Seleneintrag in die Wässer der Ökosysteme sind häusliche Abwässer, Abwässer von Kohlekraftwerken, Ölraffinerien, Metallschmelzen (von Nicht-Eisenmetallen) und landwirtschaftliche Sickerwasser (Rowe et al. 2002; Schrauzer 2004; Viamajala et al. 2006; Baesman et al. 2007). Selengehalte sind im Allgemeinen relativ niedrig mit weniger als $10 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$ in Grund- und Oberflächenwasser. Gehalte im Süßwasser zeigen eine mittlere Konzentration von $0,2 \frac{\mu\text{g}}{\text{kg}}$ mit einem Bereich von $0,02\text{-}1 \frac{\mu\text{g}}{\text{kg}}$ (Schrauzer 2004).

Konzentrationen von Selen in Meerwasser sind beispielsweise noch niedriger mit $4 \frac{\text{ng}}{\text{kg}}$ an der Oberfläche und $60 \frac{\text{ng}}{\text{kg}}$ in der Tiefsee in Form von Selenit und in Form von Selenat befinden sich

30 $\frac{\text{ng}}{\text{kg}}$ an der Oberfläche und 120 $\frac{\text{ng}}{\text{kg}}$ in der Tiefsee. Es wird geschätzt, dass 7.700 - 8.000 Tonnen Selen jährlich in das Meer eingeleitet werden (Schrauzer 2004).

Es sei allerdings darauf hingewiesen, dass viel höhere Konzentrationen anthropogen ins Grundwasser gelangen ($6 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$) oder lokal in Gewässern in Abhängigkeit von geologischen Faktoren auftreten können. So reduzieren Böden mit niedrigem pH die Selenverfügbarkeit durch Ausfällungen von unlöslichen Eisen(III)seleniten, jedoch bei hohem pH können die Selenite zu löslichem Selenat oxidiert werden und die Konzentrationen können im Wasser bis zu 10-400 $\frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$ ansteigen (Elrashidi et al. 1987; Schrauzer 2004).

Bodenselengehalte. Die ungleichmäßige Verteilung auf globaler Ebene wird hauptsächlich im Fall von Böden auf den geogenen Hintergrund und dessen Verwitterung zurückgeführt (Ryser et al. 2005), aber auch auf den anthropogenen Eintrag durch Bergbau und Düngung. Dabei können Konzentrationen im Boden von kleiner 0,1 $\frac{\text{mg Se}}{\text{kg}}$ in Selen-Mangelgebieten bis über 1 $\frac{\text{g Se}}{\text{kg}}$ in selenreichen Gebieten vorhanden sein (Schrauzer 2004), manchmal mit einem Abstand von nur 20 km Entfernung (Fordyce 2005; Lenz & Lens 2009). Selen-reiche Gebiete finden sich in China, Venezuela, Irland und Teilen der Vereinigten Staaten. Selen-Mangelgebiete hingegen in Teilen von Neuseeland, China und Finnland (Schrauzer 2004).

Der Gesamtselengehalt in Böden bedeutet jedoch nicht, dass alles Selen bioverfügbar ist. Selen ist in sauren Böden als Eisen(III)-Selenit sehr gering löslich gebunden und verringert somit die Verfügbarkeit des Elements an die Vegetation (Elrashidi et al. 1987). Im Gegensatz dazu steht in alkalischen Böden Selen in der löslichen Form Selenat den Pflanzen zur Verfügung. Zur Beurteilung der Selen-Bioverfügbarkeit dienen die Selenkonzentrationen in den lokal angebauten Getreide- und Futterpflanzen. Allerdings können vor allem Bakterien im Boden die Selenspezies und somit die Selen-Bioverfügbarkeit sowohl in positiver als auch negativer Richtung weitgehend beeinflussen (Schrauzer 2004).

Selen in der Biosphäre. Die wichtigste Aufnahmequelle für essentielles Selen ist die Ernährung. Die Bioverfügbarkeit der Nahrungsquellen hängt weitgehend von der chemischen Form vom vorhandenen Selen ab. Das Selen in Weizen, Sojabohnen und anderen ernährungsphysiologisch wichtigen Pflanzen ist weitgehend als hoch bioverfügbares

Selenomethionin vorhanden. Beim Vergleich von Selenomethionin ist die Bioverfügbarkeit in Fleischprodukten moderat und in Meeresprodukten oft gering (Schrauzer 2004). Im Gegensatz zu Menschen und Wirbeltieren ist Selen in der Regel nicht essentiell für Pflanzen (Schrauzer 2004; Fernández-Martínez & Charlet 2009). Einige Pflanzen sind Selen-tolerant. Zu hohe Selenkonzentrationen oder Selen in nicht-toleranten Pflanzenarten kann die Keimung und das Wachstum beeinträchtigen und zu Chlorose führen (Schrauzer 2004; Nothstein 2015). Der Selengehalt der Pflanzen unterscheidet sich stark zwischen verschiedenen Arten. Im Allgemeinen können Pflanzen, die nicht für den Verzehr geeignet sind (Non-food), Selengehalte von $1.000 - 10.000 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$ (Trockengewicht) aufnehmen. Ungewöhnlich hohe Konzentrationen an Selen wurden auch in einigen Hülsenfrüchten, Nüssen und Pilzen gefunden. Sekundäre Selen-absorbierende Pflanzen enthalten $50 - 500 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$, während die meisten Pflanzen, Getreide und Gräser, selten mehr als $30 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$ enthalten, der durchschnittliche Bereich liegt bei $0,05 - 1 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$. In der Regel spiegelt die Selenkonzentrationen von Organen und dem Gewebe von Vieh die regionale Selenverfügbarkeit im Futter wider (Schrauzer 2004).

Selen in der Luft. In der Atmosphäre besteht ein kleiner Bruchteil des Selen im gasförmigen Zustand, das meiste atmosphärische Selen liegt allerdings in partikulärer Form vor. Diese werden primär mit Hilfe von Aerosolen im Submikrometerbereich durch Nass- und Trockenablagerung wieder aus der Atmosphäre entfernt (Bosco et al. 2005; Lenz & Lens 2009). Durchschnittlich liegt die Selenkonzentrationen in der Luft in der Größenordnung von wenigen $\frac{\text{ng}}{\text{m}^3}$ (Schrauzer 2004).

Zwei verschiedene Quellen sind für die Selenemission verantwortlich, die natürliche und die anthropogene Emission. Auf natürliche Weise gelangt das Selen in erster Linie über die Freisetzung aus Ozeanen in die Atmosphäre. Als weitere Quelle ist das Dimethyl-Selenid zu nennen, das durch Pflanzen und Bodenbakterien besonders aus Selen-kontaminierten Böden freigesetzt wird (Jiang et al. 1983; Schrauzer 2004). Als eine untergeordnete natürliche Quelle kann die vulkanische Aktivität genannt werden. Die globale natürliche Emission von Se-Verbindungen in die Atmosphäre wird mit $6.000 - 13.000 \frac{\text{t}}{\text{a}}$ geschätzt, wobei 60 - 80 % marinen biogenen Ursprungs sind. Die volatile und partikuläre anthropogene Emission beträgt $6.700 - 8.300 \frac{\text{t}}{\text{a}}$, wovon etwa 40 % flüchtiges Selen ausmacht (Schrauzer 2004). Neuere

Studien von Wen & Carignan (2007) sprechen davon, dass zwischen 37,5 % und 40,6 % der gesamten Selenemission in die Atmosphäre auf anthropogene Aktivitäten zurückzuführen sind. Vor allem die Verbrennung von Kohle und Öl, Metallschmelzen (von Nicht-Eisenmetallen) und die Verwertung von landwirtschaftlichen Erzeugnisse werden für die anthropogene Selenemission verantwortlich gemacht (Bosco et al. 2005; Lenz & Lens 2009).

Verwendung

Die aktuelle Weltproduktion von Selen liegt bei einer Größenordnung von 2.500 Tonnen pro Jahr (Kausch et al. 2013). Selen wird in der Glasindustrie für rubinrote Färbung oder dem Entgegenwirken der Grünfärbung verwendet, welche durch Eisenoxid-Verunreinigungen verursacht wird (Lenz & Lens 2009). Die photoelektrischen und Halbleitereigenschaften sind in der Elektronikindustrie weit verbreitet. Ebenfalls wird es als Düngemittel und Nahrungsergänzungsmittel verwendet, um Selenmangel entgegenzuwirken. Selensulfid findet Anwendung in Fungiziden und in Anti-Schuppen-Shampoos (Lenz & Lens 2009).

3.1.2. Wirkung auf Lebewesen

Selen spielt eine große Rolle im Leben von Menschen und Wirbeltieren. Nachdem erkannt wurde, dass es nicht nur ein Gift ist, sondern auch ein essentielles Spurenelement, wird diesem Element immer mehr Beachtung geschenkt. Allerdings muss die Selenversorgung mit großer Sorgfalt gesteuert werden, da sich der Bereich zwischen dem Nahrungsbedarf und chronischer Toxizität ($400 \frac{\mu\text{g Se}}{\text{d}}$) nur um eine Größenordnung unterscheidet (Fordyce 2005). Selenmangel beim Menschen wird als großes Gesundheitsproblem für 0,5 bis 1 Milliarde Menschen weltweit angesehen (Haug et al. 2007). Die geschätzte Pro-Kopf-Aufnahme von Selen für den Menschen in den meisten Teilen der Welt reicht von $4 - 35 \frac{\mu\text{g}}{\text{d}}$ bei Kindern, und $60 - 300 \frac{\mu\text{g}}{\text{d}}$ bei Erwachsenen (Schrauzer 2004). Empfehlung für die Aufnahme von Selen variieren innerhalb geografischer Regionen, für Männer sind zwischen $30 - 85 \frac{\mu\text{g}}{\text{d}}$ erforderlich, während Frauen $30 - 70 \frac{\mu\text{g}}{\text{d}}$ benötigen (Thomson 2004).

In verschiedenen Regionen Chinas variiert die Nahrungsaufnahme über einen weiten Bereich. Die niedrigsten Selenaufnahmen bei Erwachsenen reichen von 7 - 11 $\frac{\mu\text{g}}{\text{d}}$ in den Krankheitsgebieten von Keshan und die höchsten Aufnahmen in natürlichen Selen-reichen Regionen von 750 - 5000 $\frac{\mu\text{g}}{\text{d}}$ (Schrauzer 2004).

Um sowohl den Mangel als auch die Toxizität von Selen im Menschen oder im Tier zu diagnostizieren, eignet sich die Untersuchung der Blutselengehalte. Allerdings um die durchschnittliche Selenaufnahme über einen längeren Zeitraum zu bestimmen, werden die Selengehalte von Haaren, Finger- und Fußnägeln favorisiert (Schrauzer 2004).

Selenmangel

Die „Keshan Krankheit“ (engl. „Keshan disease“ - KD), eine möglicherweise tödliche Form der Kardiomyopathie (Erkrankung des Herzmuskels), war die erste menschliche Krankheit, die mit Selenmangel in Verbindung gebracht wurde. Sie wurde zum ersten Mal in der Selen-armen Keshan Provinz in China beobachtet (Thomson 2004) und ist vorwiegend in Zentral-China sowie in angrenzenden Teilen Russlands verbreitet. In den Gebieten lag die durchschnittliche Selenaufnahme bei nur 3 - 11 $\frac{\mu\text{g}}{\text{d}}$ (Schrauzer 2004). Die Keshan Krankheit kann effizient durch Nahrungsergänzung mit 20 $\frac{\mu\text{g}}{\text{d}}$ verhindert werden und die Symptome vollständig umgekehrt werden (Thomson 2004; Papp et al. 2007). Selen-Nahrungsergänzung kann durch die Einnahme von Multivitamin-Tabletten erreicht werden, die entweder Natriumselenit oder Selenomethionin aus Selen-angereicherter Hefe enthalten (Lenz & Lens 2009).

Die „Kashin-Beck Krankheit“ (engl. „Kashin-Beck-Disease“ - KBD), ist die zweite Krankheit, die mit Selenmangel in Verbindung gebracht wurde. Sie äußert sich durch Kollagenabbau und eine allgemeine körperliche Verschlechterung, welche sich durch die Anfälligkeit von Infektionserregern und von Mykotoxinen sowie das Fehlen bestimmter anderer Spurenelemente (Iod, Bor, Germanium) bemerkbar machen (Schrauzer 2004).

Da immer wieder neue Selenoproteine entdeckt werden, die durch Störungen des Selenstoffwechsels beschädigt werden können, geht man davon aus, dass es möglicherweise zu einer verminderten Selenretention in bestimmten Organen kommen kann, was den Körper anfällig für Krankheiten macht (Schrauzer 2004).

Auch Wirbeltiere leiden bei der Unterversorgung an Selen. Wenn die Menge unterhalb des optimalen Werts von 50 - 100 $\frac{\mu\text{g Se}}{\text{kg}}$ Trockenfutter liegt, können Schafe, Kälber und Pferde die „Weißmuskelkrankheit“ (engl. „white muscle disease“) entwickeln, was letztlich in plötzlichem Herzversagen enden kann (Walsh & Burch 1963). Diesem Mangel kann durch Düngung von Selen-ausgelaugten Böden (Ramos Santana et al. 2006) oder durch Nahrungsergänzung mit Selen-akkumulierenden Pflanzen entgegengewirkt werden (Panter et al. 1996; Lyons et al. 2003). Andere Selen-verantwortliche Erkrankungen sind die „Hepatositis Dietetica“ (perakute Lebernekrose) und die „Maulbeer-Herzkrankheit“ (engl. „mulberry heart disease“) bei Schweinen und die „exsudative Diathese“ (engl. „exudative diathesis“) und die Pankreasfibrose (engl. „pancreatic fibrosis“) bei Hühnern. Bei Ziegen verursacht ein Selenmangel das Wachstum, die Reproduktion und die Milchleistung negativ (Schrauzer 2004).

Selentoxizität

Die Toxizität von Selen beruht auf der übermäßigen Einnahme von Selen (engl. „selenosis“). Es wird dabei zwischen „akuter Selenose“ und „chronischer Selenose“ unterschieden. Akute Selenose erfolgt durch kurzzeitige, übermäßige Einnahme von Selen, in den meisten Fällen durch Einatmen von Selen-Dämpfen oder Selen-haltigen Staub. Die Symptome und Anzeichen einer Vergiftung umfassen Reizung der Augen, Nase und Rachen, Übelkeit und Erbrechen, Verdauungsstörungen und andere Darmstörungen, erhöhte Körpertemperatur, Müdigkeit, Kopfschmerzen, Bronchospasmus, Bronchitis, chemische Pneumonie, metallischer Geschmack, gelegentlich kardiovaskulären Symptomen und schlecht definierte psychoneurotischen Symptome wie Reizbarkeit (Friberg et al. 1979; Olson 1986; Alderman & Bergin 1986). Die akute Selenose tritt in der Regel nur in Selen-verarbeitenden Industrien auf, wohingegen die chronische Selenose nicht nur Menschen im beruflichen Umfeld treffen können, sondern auch durch den anhaltenden Verzehr von Lebensmitteln, die mit Selen verunreinigt waren. Die wichtigsten Verbindungen von Selen, die akute und chronische Auswirkungen verursachen, waren Wasserstoffselenid, Selendioxid und Selenoxychlorid (Friberg et al. 1979; Olson 1986).

Chronische Selenose in der Industrie zeigt Symptome von amnestischer Schwierigkeiten, Kopfschmerzen, Schlaflosigkeit, Reizbarkeit, nervöser Herzschlag, Appetitlosigkeit, Sodbrennen und Entzündungen der Schleimhäute (Olson 1986; Schrauzer 2004). Auswirkungen durch chronische Selenose wurden in selenreichen Gebieten (z.B. Enshi Region in China) durch den Verzehr von selenreichen Lebensmitteln beobachtet. Hier gab es eine durchschnittliche Selen-Aufnahme von bis zu $4990 \frac{\mu\text{g Se}}{\text{d}}$ (Yang et al. 1983). Die Böden hatten durchschnittliche Gehalte $26 \frac{\text{mg Se}}{\text{kg}}$, wobei schon Selenose bei Bodenselengehalten von lediglich $3 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$ festgestellt wurden (Tan et al. 2002). Die am häufigsten gefundenen Symptome waren schlechte Zähne, Gelbsucht-ähnliche (engl. „icteroid“) Hauttönung, Dermatitis, Arthritis, Magen-Darm-Störungen, Haarausfall und erkrankte Nägel, Knoblauchgeruch des Atems, Abnormitäten des Nervensystems, einschließlich Taubheit, Krämpfe, unsicherer Gang bis hin zu Paralyse je nach dem Grad der Vergiftung (Schrauzer 2004). Weitere Gebiete, in denen es zur Selenvergiftung kam, sind unter anderem in China (Yutangba), in Indien (Punjab) und in Kolumbien (Villeta) (Matamoros-Veloza et al. 2014).

Allerdings sind die Selenwerte nicht allein ein ausreichender Indikator für die Selengefährdung, da die Toxizität von Selenverbindungen von ihrer Speziation und ihrer Bioakkumulation abhängt (Panter et al. 1996; Finley 2006). Selenit scheint beispielsweise giftiger als Selenat und Selenid zu sein (Olson 1986; Schrauzer 2004). So kann sich die letale Dosis 50 (LD50) um das 2.680-fache zwischen wasserlöslichem Selenit ($\text{LD50} = 2,5 \frac{\text{mg Se}}{\text{kg Körpergewicht}}$ bei oraler Verabreichung bei einer Ratte) im Vergleich zu unlöslichem elementarem Selen unterscheiden (Lenz & Lens 2009). „Tolerable Upper Intake Level“ (UL) steht für "die höchste Menge der täglichen Einnahme von Selen, die keine Gefahr oder negative gesundheitliche Auswirkungen auf fast alle Menschen in der allgemeinen Bevölkerung vermutlich verursacht". Diese UL für Selen wurde für Erwachsene bei $400 \frac{\mu\text{g}}{\text{d}}$ angesetzt (Schrauzer 2004). Der Grenzwert (zeitgewichteter Durchschnitt) für alle flüchtigen Selenverbindungen (außer Selenhexafluorid) liegt bei $0,2 \frac{\text{mg Se}}{\text{m}^3}$ (Lenz & Lens 2009).

Über den genauen Mechanismus der Selen-Toxizität ist wenig bekannt, es wird jedoch spekuliert, dass es mit der Erzeugung von freien Radikalspezies zusammenhängt und DNA-Schäden induziert. Weiterhin beeinträchtigt seine Reaktivität mit Thiolen die Funktion von DNA-Reparaturproteinen (Letavayová et al. 2006).

Offensichtlicher hingegen ist die Tatsache, dass Menschen weniger empfindlich gegenüber Überdosierungen von Selen sind als Tiere (Schrauzer 2004). Hier spielen jedoch auch viele Faktoren für den Grad der Schädigung eine Rolle, darunter fallen unter anderem die Form und Konzentration von Selen, der Verabreichungsweg, die Tierart, das Alter und das Geschlecht (Friberg et al. 1979). Das „Blinde Stolpern“ (engl. „blind staggers“) äußert sich nach der Einnahme von Pflanzen mit erhöhter Selenkonzentration ($3-20 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$) über einen längeren Zeitraum. Die Anzeichen sind Sehstörungen, Knoblauchgeruch des Atems, Dyspnoe, Lungenödem, Tachykardie, Erbrechen, Durchfall, Depression, Ataxie, Verlust an Vitalität, Koordinationsstörungen, Lähmungen, länglich und entstellte Hufen, Degeneration der inneren Organe, Haarausfall und übermäßiger Speichelfluss (Olson 1986; Alloway et al. 2013). Eine weitere Krankheit ist die „Alkali-Krankheit“ (engl. „alkali disease“). Sie tritt bei der Einnahme von Körnerfutter mit einem Gehalt von mehr als $5 \frac{\text{mg Se}}{\text{kg}}$ über Wochen oder Monate auf und zeigt Symptome wie Abmagerung, Wachstumsstörungen, Haarausfall, Hufablösung und -deformierung sowie Gelenkversteifung (Friberg et al. 1979; Olson 1986; Alloway et al. 2013).

Ein allgemeines Problem von Selen tritt oftmals auch in der vom Menschen unbeeinflussten Natur auf und beginnt in natürlichen Gewässern. Die gute Bioakkumulation von Selen ist ausschlaggebend für den weiteren Verlauf und die Anreicherung von Selen in der Nahrungskette. So kommt es zur Biomagnifikation, die in erster Linie eine besondere Bedrohung für die Tierwelt darstellt. Selenkonzentrationen in den Geweben von unteren wirbellosen Tieren oder Fischen können bis zu 2.000-fach höher sein als die umgebende Selenkonzentration im Wasser. Sind diese Tiere nun ein Teil der weiteren Nahrungskette, kann es an deren Ende zu den oben beschriebenen Krankheiten und Symptomen für Mensch und Vieh kommen (Wu 2004).

3.1.3. Selen in Endlagern von hoch-radioaktivem Atommüll

In einem Endlager in einer Tonformation wird die langfristige Migration von Radionukliden durch Diffusion gesteuert. Diese Diffusionsraten sind sehr niedrig. Einerseits durch extrem kleine Poren (Nanoporen) und andererseits durch die elektrische Abstoßung, die den verfügbaren Platz für Anionendiffusion begrenzt. Ebenso bietet die große spezifische Oberfläche des zu durchquerenden Gesteins viele Rückhaltstellen, die selbst bei einigen "mobilen" Nukliden eine signifikante Verzögerung verursachen kann. Bei einem Wassereintritt in ein Endlager und darauffolgender Migration von Radionukliden wird nun erwartet, dass die am meisten toxischen Radionuklide, die Actiniden (z.B. Plutonium, Neptunium oder Americium), weniger mobil sind als die weniger radiotoxischen Kernspaltungs- und Aktivierungsprodukte und lediglich eine Strecke von Zentimetern bis Metern zurücklegen können, bevor sie zerfallen. Es gibt nur wenige Radionuklide, die bei Fortbestand der Dichtheit der Tonbarriere in der Lage sind, aufgrund ihrer Eigenschaften die Biosphäre überhaupt erreichen zu können und langfristig radiologische Auswirkungen der Umwelt bewirken können. Darunter fallen vor allem die anionischen Spezies wie ^{129}I , ^{36}Cl , ^{79}Se und in einigen Fällen ^{14}C und ^{99}Tc (Grambow & Giffaut 2006; Marivoet & Weetjens 2008; Grambow 2008). Das langlebige Spaltprodukt ^{79}Se entsteht aus dem Zerfall von ^{235}U und ^{239}Pu , welche aus den Reaktoren von Kernkraftwerken stammen. Die kumulierte Spaltausbeute für ^{79}Se von ^{235}U und ^{239}Pu unterschieden sich leicht (0,0487 % für Uran und 0,05504 % für Plutonium), allerdings ist nicht zu vergessen, dass bei diesem Prozess auch stabile Isotope von Selen entstehen, wie in Diagramm 3-1 dargestellt ist (Bienvenu et al. 2007; Nichols et al. 2008; Jörg et al. 2010).

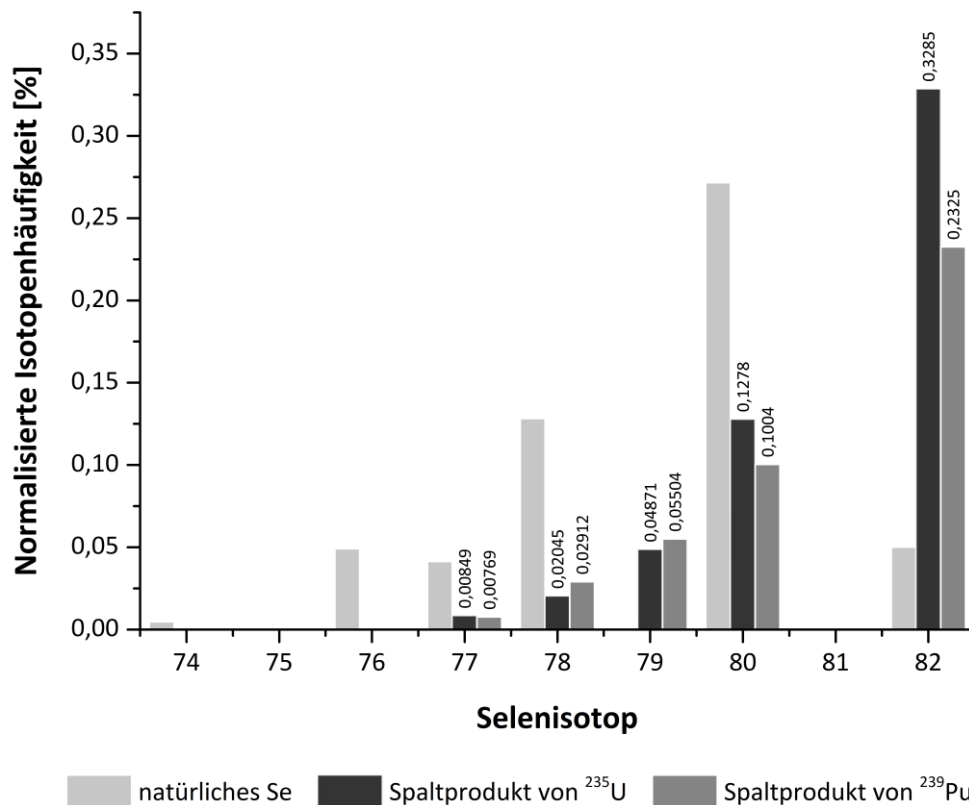


Diagramm 3-1: Isotopenzusammensetzungen von Selen.

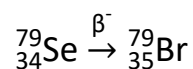
Das Balkendiagramm zeigt die Isotopenzusammensetzungen von natürlichem Selen und den normalisierten Spaltungsprofilen von Selen aus der Kernspaltung von ²³⁵U und ²³⁹Pu. Die Balken sind mit den tatsächlichen kumulierten Spaltausbeuten der jeweiligen Massen gekennzeichnet.

Modifiziert nach Jörg et al. (2010).

Grambow (2008) schlägt vor, die Menge an radioaktivem Material so zu limitieren, dass in der Nähe der entsorgten Abfälle, wo die Radionuklidkonzentrationen im Grundwasser die zu erwartend höchsten sind, die Konzentrationen von Selen an der Container-Nahfeld-Grenzfläche maximal einen Wert von 10^{-9} M aufweisen. Da die Massen des inaktiven Selen in den Abfällen etwa zwölfmal größer sind als die des ⁷⁹Se, entspricht der Wert einer maximalen Menge des Radionuklids von $< 9 \cdot 10^{-11}$ M, was ca. $4 \frac{\text{Bq}}{\text{l}}$ sind. Diese Konzentrationen würden weit unterhalb der Grenzwerte für die Trinkwasserqualität liegen. Der Grenzwert liegt nach der Leitlinie der Weltgesundheitsorganisation (WHO 2004) bei $1,3 \cdot 10^{-7}$ M für Se_{tot} bzw. bei $47 \frac{\text{Bq}}{\text{l}}$ für ⁷⁹Se. Bei diesem Wert werden keine schädlichen Auswirkungen auf die Gesundheit erwartet. Ist diese Konzentration schon an der konzentrationstärksten Container-Nahfeld-Grenzfläche unterhalb der Richtwerte für eine Gesundheitsgefährdung, wird in größerer Entfernung oder sogar in der Biosphäre keine Konzentrationserhöhung erwartet. Séby et al. (1998) berechneten die Mengen an

radioaktivem Selen in erwarteten Gesamtabfallmengen, für die ein Endlager ausgelegt ist, mit 10^{-7} M ^{79}Se . Diese Konzentration überschreitet zwar die Richtlinie der WHO, allerdings nur an der Container-Nahfeld-Grenzfläche. Auf dem Weg zur Biosphäre könnte die Konzentration aufgrund von Verdünnung auf ungefähr 10^{-10} M sinken, was niedriger als der erlaubte Grenzwert wäre und somit keine Gefahr für den Menschen und seine Umwelt darstellen würde. Allgemein schätzt auch Geckeis et al. (2012), dass die Anteile der langlebigen Radionuklide im Abfall sehr gering sind, so dass „ihr Beitrag zu einer eventuellen radiologischen Belastung der Bevölkerung auch unter pessimistischen Annahmen gering bleibt“.

Im Hinblick auf die mögliche Freisetzung eines Radionuklids in die Biosphäre ist ^{79}Se ein interessanter Kandidat aufgrund einer sehr hohen Halbwertszeit. Seit den 90-iger Jahren des letzten Jahrhunderts wurden einige Vorschläge für die Halbwertszeit veröffentlicht. Allerdings variieren diese zwischen $1,24 \cdot 10^5$ bis $1,13 \cdot 10^6$ Jahren (Singh 1993; Yu et al. 1995; Jiang Songsheng et al. 1997; Li et al. 1997; He et al. 2000; Jiang et al. 2001; Jiang et al. 2002; He et al. 2002; Zhou & Wu 2006; Bienvenu et al. 2007; Jörg et al. 2010). Die neueste Veröffentlichung von Jörg et al. (2010) gibt eine Halbwertszeit von 327.000 Jahren an und liegt im Bereich der meisten veröffentlichten Werte. All diese Halbwertszeiten zeigen deutlich, dass ^{79}Se das Potential hat, die geforderten eine Million Jahre, die die Endlagerumgebung unverändert überdauern sollte, ausreizen wird. Das Radionuklid zerfällt schließlich in einem niederenergetischen β^- -Prozess in das stabile ^{79}Br mit einer Beta-Emission von $E_{\text{max}} = 150,9$ keV (Bé et al. 2006; Jörg et al. 2010).



Gleichung 3-1

Die Radionuklide können einer Vielzahl von chemischen Prozessen in allen Bereichen eines Endlagers unterliegen und zur Mobilisierung und/oder Rückhaltung von Radionukliden beitragen. Zu diesen Prozessen gehören Auflösungs-/Ausfällungsreaktionen, Sorptionsreaktionen, Redoxreaktionen, Radiolyse, Komplexbildungen, Gasbildung, Kolloidbildung und mikrobiologische Reaktionen. Im Nahfeld des Endlagers bestimmen die Korrosion des Abfalls und der Behälter sowie die Verschluss- und Verfüllmaterialien das

chemische Milieu. Im Fernfeld sind die natürliche Grundwasserzusammensetzung und die damit im Kontakt stehenden natürlichen Gesteine ausschlaggebend (Geckeis et al. 2012). Um nun eine Vorhersage treffen zu können, wie das Migrationsverhalten von Radionukliden in einem tiefen geologischen Endlager ausfällt, ist es nicht nur wichtig Kenntnisse über die physikalisch-chemischen Bedingungen (pH, Redoxpotential, Temperatur, Druck, ...), die Art der Wirtsgesteine und die chemische Zusammensetzung der unterirdischen Gewässer und Grundwässer zu haben, sondern auch über den Valenzzustand der Radionuklide bzw. des Selens (Séby et al. 2001). In der Literatur gibt es widersprüchliche Angaben. Grambow (2008) geht davon aus, dass Selen in den Borosilikatgläsern in einem reduzierten Zustand vorliegt, da diese Gläser in der Regel durch Zugabe von organischen Substanzen in dem Schmelzprozess gebildet werden. Allerdings schließt er auch nicht aus, dass Selen in vier- oder sechswertiger Form gleichzeitig vorliegen kann. Bingham et al. (2011) sind jedoch der Meinung, dass Selen überwiegend in vierwertigem Zustand in den Gläsern vorliegt, wie sie durch XANES und EXAFS Spektroskopie ermittelten. Niedrige Gehalte (< 10 %) wurden jeweils für Se(0) und Se(VI) auch detektiert.

Einig sind sich die Autoren im Hinblick auf die Umgebung eines Endlagers nach dem Schließen. Hier gehen sie für das hydrochemische Umfeld im Allgemeinen von reduzierenden mit neutralen bis alkalischen Bedingungen aus (Séby et al. 1998; Grambow 2008; Geckeis & Rabung 2008). In Tonsteinen kann eine Oxidation von vorhandenem Pyrit während dem Betrieb des Endlagers durch den Wetterstrom kaum unterbunden werden, weshalb es zur Versauerung der Formation im Bereich des Endlagers kommen kann (Mengel et al. 2012). Es gibt zudem nur wenige Ausnahmen, die oxidierende Bedingungen aufweisen, wie z.B. Yucca Mountain in Nevada, USA (Geckeis & Rabung 2008). Daher sind aus thermodynamischer Sicht die stabileren Selenformen Se(IV), Se(0) und Se(-II) vorhanden. Die Anwesenheit von Se(VI) kann auch nicht ausgeschlossen werden, das von allen am mobilsten ist. Aufgrund der Übertragung von mehreren Elektronen mit mehreren Sauerstoffatomen ist die Reduktion von Se(VI) ohne mikrobielle Aktivität sehr langsam (Séby et al. 1998; Zhang et al. 2003; Liu et al. 2008; He & Yao 2010).

Von dieser Speziesvielfalt muss ausgegangen werden, da sie von mehreren Parametern zu unterschiedlichen Zeitpunkten beeinflusst werden können. Darunter zählen der pH-Wert, das Redoxpotential, die Anwesenheit von festen Phasen mit Eisen-, Mangan- oder

Aluminium(oxy)hydroxiden und Mikroorganismen. Zwischen diesen verschiedenen Oxidationsstufen sind neben Oxidations-/Reduktionsreaktionen auch Wechselwirkungen mit der Umgebung möglich. Dies hat ebenso Einfluss auf die Mobilität. In mäßig reduzierter Umgebung ist Selenit die vorherrschende Selenform. Ihre Mobilität wird hauptsächlich durch Sorption/Desorptions-Prozesse auf verschiedenen festen Oberflächen wie Metalloxide oder -hydroxide, Ton, Granit oder organischer Substanz bestimmt. Unter den vorherrschenden Bedingungen ist es sogar wahrscheinlich, dass Se(IV) zu Se(0) oder Se(-II) reduziert werden kann. Wasserunlösliches, elementares Selen kann in reduzierendem Medium in einem breiten pH-Bereich vorkommen. Bei stark reduzierten Bedingungen ist Selenid die Hauptspezies und würde in erster Linie in Form von unlöslichen Ausfällungen in Gegenwart von Metallkationen vorhanden sein. Dabei ist es besonders eng mit den Ausfällungen von Eisensulfiden verbunden (Séby et al. 1998; Bruggeman et al. 2005; Grambow 2008).

Die Anwesenheit von Mikroorganismen würde das Milieu deutlich verändern. Oxidations- und Reduktionsreaktionen würden wesentlich schneller stattfinden, vor allem beim reaktionsträgen Selenat, und könnten die Bildung von flüchtigen Spezies wie $\text{H}_2\text{Se}_{(g)}$ erzeugen (Séby et al. 1998). Immobilisierungsreaktionen durch Sorption an Zellmembranen, Biofilmen oder durch Biomineralisationsreaktionen sind ebenfalls denkbar (Geckeis et al. 2012). Allerdings scheint eine Selen-Biomethylierung ebenso wie allgemeine Bioaktivität nicht begünstigt zu sein, weil wachstumshemmende Bedingungen vorliegen, z.B. Mangel an Kohlenstoff- und anderen Nährstoffquellen, geringe Wasser- und Sauerstoffaktivität (Séby et al. 1998). Ausschließen darf man dies jedoch nicht, denn mehrere Mikroorganismen können unter diesen Bedingungen überleben, wie einige Studien für Tiefen bis zu 2,8 km und für Temperaturen bis zu 110° C nachwiesen (Gadd 1996; Lovley & Chapelle 1995; Séby et al. 1998).

3.2. Pyrit in der Umwelt

3.2.1. Eigenschaften von Pyrit

Das Eisensulfid Pyrit, das auch als „Katzengold“ oder „Narregold“ (engl. „Fool's gold“) bezeichnet wird (Murphy & Strongin 2009), war schon früh ein wichtiges Mineral wissenschaftlicher Untersuchungen. Schon im Jahre 1804 fand Hatchett (1804) die Zusammensetzung von Pyrit heraus. 1811 hat Pepys (1811) versehentlich Pyrit synthetisiert, als eine Maus in ein Laborglas mit Eisensulfat gelangte. Daraus folgerte er, dass Pyrit durch die Reaktion des Eisensulfats mit "tierischem Material" entstehen konnte und Sulfat reduziert wurde. Im Jahr 1912 gelang es Allen et al. (1912) Pyrit hydrothermal zu synthetisieren. Pyrit war auch die erste mineralische Struktur, die von Bragg 1914 mit seinem neuen Röntgenbeugungssystem bestimmt wurde (Rickard 2012).

Zusammensetzung

Kullerud & Yoder (1959) hatten vorgeschlagen, dass die Zusammensetzung von reinem Pyrit stöchiometrisch FeS_2 ist (Fe: 46,49 %, S: 53,49 %) und dass Abweichungen von der Stöchiometrie entweder aufgrund analytischer Unsicherheiten oder auf das Vorhandensein von Spuren anderer Elemente in dem Mineralgitter zurückzuführen sind. Die Verteilung von Fremdionen ist meist nicht homogen (Craig et al. 1998). Kleinere Abweichungen (< 1 %) von dem stöchiometrischen Fe:S-Verhältnis von 1:2 mit entweder einer höheren Kationen- oder Anionenkonzentration werden häufig berichtet (Abraitis et al. 2004), darunter z.B. 1:1,978(6) bzw. 1:2,027(6) von Paszkowicz & Leiro (2005) und 1:1,92 von Long & Dixon (2004). Analysen von Pyriten zeigen häufig das Vorhandensein von Spuren- und Nebenelementen und zeigen damit die Existenz möglicher Mischkristalle, die sich zwischen Pyrit und anderen Disulfid-Mineralen einordnen (Huerta-Diaz & Morse 1992; Rickard & Luther 2007). Die Zusammensetzung kann die Eigenschaften des Pyrits deutlich verändern. So kann er durch den Einbau verschiedener Spurenelemente sowohl p-Typ als auch n-Typ Halbleitereigenschaften zeigen (Rickard 2012). So gelang es Oertel et al. (1999) einen n-Typ Halbleiter-Pyrit durch Dotierung mit 0,3 % Kobalt zu synthetisieren. Diese unterschiedlichen Eigenschaften können

direkten Einfluss auf die Reaktivität der Pyritoberfläche haben (Rimstidt & Vaughan 2003; Abraitis et al. 2004).

Pyritstruktur

Pyrit ist genau genommen ein Eisen(II)-Disulfid mit einer durchschnittlichen Dichte von $5,02 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ (Lowson 1982). Diese variiert aufgrund der Zusammensetzung ebenso wie die Stöchiometrie und die Gitterparameter. Es gibt viele verschiedene Angaben der Gitterparameter von Pyrit in der Literatur, die sich jedoch nur gering voneinander unterscheiden. Bayliss (1977) zum Beispiel gibt einen Gitterparameter von $a = 5,4166 \text{ \AA}$ an. Der Pyrit spiegelt eine NaCl-Struktur wider. Die zweiwertigen Eisenatome (Fe^{2+}) sitzen an den Positionen des Natriums und sind somit flächenzentriert und an den Ecken. Die Schwefelatome befinden sich an den Positionen des Chlors im Zentrum des Würfels und auf den Mittelpunkten der zwölf Würfelkanten. Hier sitzen allerdings keine einzelnen Schwefelatome, sondern es werden sogenannte Schwefelhanteln als S_2^{2-} -Gruppen ausgebildet. Diese bestehen entweder aus einer Mischung von 50 % S(-II) und 50 % S(0) oder was wesentlich häufiger in neuerer Literatur beschrieben wird, aus Schwefelatomen des Oxidationszustands von S(-I). Einig ist man sich darüber, dass die Schwefelatome kovalent in der Hantelformation gebunden sind und sich die Mitte dieser S-S-Bindung an der Chlor-Position befindet (Finklea et al. 1976; Bayliss 1991; Schoonen 2004; Okrusch & Matthes 2005; Rickard & Luther 2007). Dabei sind die Schwefelhanteln diagonal ausgerichtet und wechseln in jeder Kristallschicht die Orientierung. Jedes Eisenatom ist auf sechs Schwefelatome in einer verzerrten oktaedrischen Anordnung koordiniert. Jedes Schwefelatom ist hingegen auf ein Schwefel- und drei Eisenatome in einer verzerrten tetraedrischen Anordnung koordiniert (Wenk & Bulakh 2004). Zwischen den Schwefel- und den Eisenatomen herrscht nach Okrusch & Matthes (2005) metallischer Charakter. Lowson (1982), Abraitis et al. (2004) und Chandra & Gerson (2010) gehen aufgrund der Elektronegativitätsunterschiede von Eisen und Schwefel jedoch von kovalenter Bindung aus. Die Annahme der polaren kovalenten Bindung wird von einer neuen Studie von Schmøkel et al. (2014) ebenfalls bestätigt. Insgesamt enthält die Elementarzelle von Pyrit vier Formeleinheiten FeS_2 (Murphy & Strongin 2009). Obwohl der Pyrit ein kubisches Kristallsystem widerspiegelt, bewirkt die Anordnung der Disulfid-Hanteln

eine relativ niedrige Raumgruppe mit $Pa\bar{3}$ (Bayliss 1991; Murphy & Strongin 2009; Rickard & Luther 2007). Die Pyritstruktur besitzt somit eine Symmetrie mit einer dreizähligen Drehachse entlang der $\langle 111 \rangle$ -Richtung und zweizählige Drehachsen entlang der $\langle 100 \rangle$ -Richtungen. Diese letztere Symmetrie bedeutet, dass die $[100]$, $[010]$ und $[001]$ -Richtungsachsen entsprechend der kristallographischen Achsen a , b und c nicht durch eine einfache 90° -Drehung kristallographisch miteinander austauschbar sind, wie dies bei einem einfachen Würfel der Fall ist. Die Folge dieser Struktur ist die Eigenschaft der Enantiomorphie (Rickard & Luther 2007).

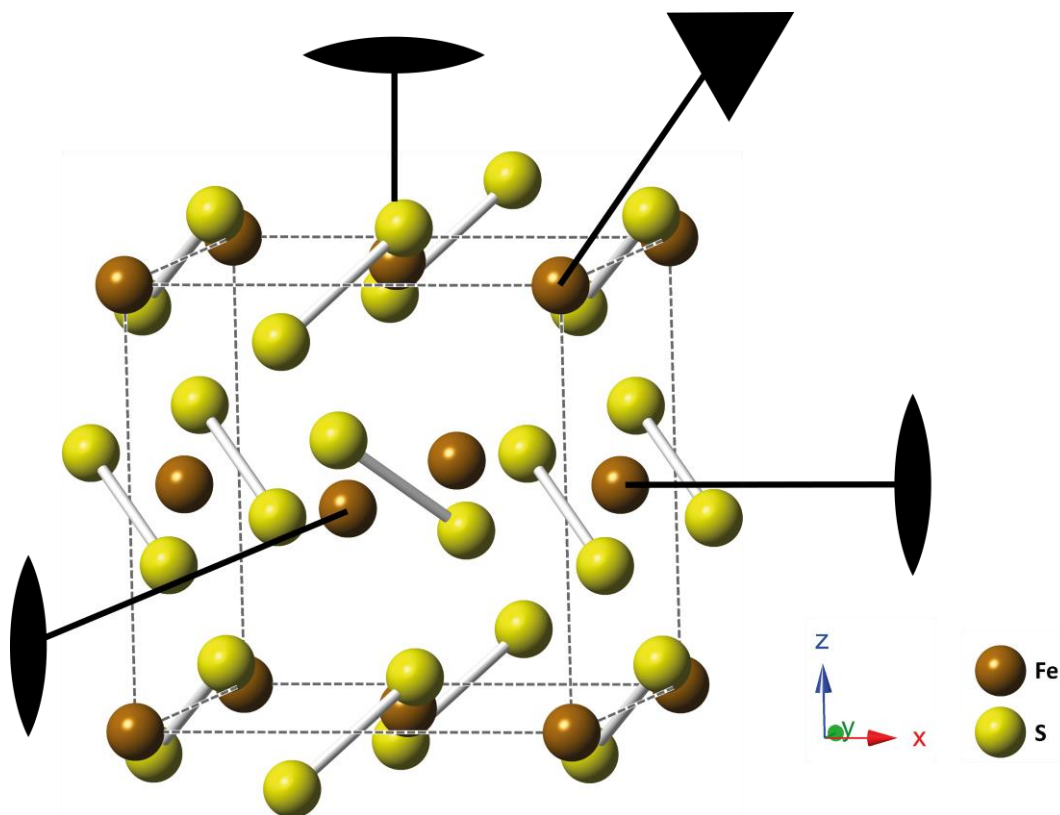


Abbildung 3-1: Elementarzelle von Pyrit.

In der atomistischen Darstellung der Elementarzelle von Pyrit sind die zwei- und dreizähligen Drehachsen eingezeichnet. Darstellung nach Rickard (2012).

Jedoch bewirkt eine solche Struktur auch unterschiedliches Verhalten in verschiedenen Raumrichtungen. So zeigte Guevremont et al. (1998), dass es signifikante Unterschiede in der Empfindlichkeit von Pyrit auf die Oxidation der (100) - und (111) -Ebenen gibt, das mit der unterschiedlichen Absättigung der Oberflächenatome zu tun hat. Röntgen-photoelektronenspektroskopische Studien an Pyritoberflächen, die im Vakuum gebrochen

wurden, haben gezeigt, dass drei verschiedene Schwefelspezies an der Oberfläche vorhanden sind, Disulfid (S_2^{2-}), Monosulfid (S^{2-}) und Polysulfid (S_n^{2-} mit $n > 2$) (Moses et al. 1987; Nesbitt & Muir 1994; Nesbitt et al. 1998; Schaufuß et al. 1998a; Schaufuß et al. 1998b). Durch Überlegungen der Bindungsenergien haben Nesbitt et al. (1998) vorgeschlagen, dass S-S-Bindung im Pyrit schwächer ist als die Fe-S-Bindung. Daher würden erhebliche Mengen der S-S-Bindungen während des Pyritbruchs aufgespalten werden. Das Aufspalten der S-S-Bindungen führt zu einer S^- -Spezies auf jeder Bruchfläche. Diese hochreaktive mononukleare Spezies würde schnell durch Übertragung eines Elektrons von einem Fe^{2+} entspannt werden, um ein S^{2-} und ein Fe^{3+} zu bilden. Die Möglichkeit, dass die S^- -Spezies durch die Übertragung eines Elektrons von einem anderen nahegelegenen S^- -Spezies stabilisiert wird, ist ebenfalls sehr wahrscheinlich. Es würde sich dann ein S^{2-} und ein S^0 bilden (Chandra & Gerson 2010).

Morphologie

Die typische Morphologie eines Pyrits beruht auf dem kubischen Kristallsystem mit der Kristallklasse kubisch-disdodekaedrisch ($2/m\bar{3}$). Er bildet sich häufig als Würfel {100}, Pentagondodekaeder {210} oder Oktaeder {111} aus (Okrusch & Matthes 2005). Diese Formen treten nicht nur als einzelne Morphologie auf, sondern ein Pyrit wird häufig aus einer abwechslungsreichen Kombination dieser Strukturen gefunden (Klein et al. 1999). Beim Wachstum kommt es ebenfalls häufig zu mikroskopischen Wachstumswechsel der {100}- und {210}-Ebenen, weshalb die Kristallflächen quergestreift sind (Wenk & Bulakh 2004). Beispiele für diese typischen Pyritformen sind in Abbildung 3-2 zu sehen. Pyrit spaltet schlecht mit meist muscheligem Bruch. Die häufigste Spaltung ist die der {100}-Ebenen, allerdings wurden auch schon Spaltungen an den {021}-, {111}- und {110} Ebenen beobachtet (Mariano & Beger 1977; Murphy & Strongin 2009).



Abbildung 3-2: Typische Formen von Pyrit.

Links oben: Pyrit-Würfel aus Nordspanien mit Größen von 4 bis 50 mm. Rechts oben: Der größte Pyrit-Würfel misst 6 cm mit quergestreiften Kristallflächen durch mikroskopischen Wachstumswechsel, zusätzlich 34 Quarzzepter. Links unten: Pyrit-Pentagondodekaeder von Rio Marina auf Elba, Italien. Bildbreite 5 cm. Rechts Mitte: Pyrit-Oktaeder von Murgul mit einer Größe von 5 mm. Rechts unten: Pyritkristall aus der Kombination von Pentagondodekaeder und Oktaeder, auch Ikosaeder genannt. Größe 8 mm aus Murgul, Türkei. Alle Fotos stammen aus Weise (1996).

Vorkommen

Pyrit ist das häufigste und am weitesten verbreitete Sulfidmineral in Umgebungen der Erdoberfläche, von dem allein durch die biogene Reduktion von wässrigen Sulfat etwa 5 Millionen Tonnen jährlich in den Ozeanen hergestellt wird (Rickard & Luther 2007). Es wird häufig in großen hydrothermalen Lagerstätten, in magmatischen Gesteinen und in Sedimentbetten gefunden (Chandra & Gerson 2010). So ist Pyrit auch ein häufiger Vertreter in Tonsteinformationen, die als Wirtsgestein für ein Endlager für hoch-radioaktiven Atommüll in Betracht gezogen werden. Dieser Pyrit kann durch seine Auflösung als wichtige Eisen- und Schwefel-Quelle für eine erneute Pyritbildung dienen. Während des Betriebs eines Endlagers kommt es häufig durch die Bewetterung zum Sauerstoffeintrag in die normalerweise reduzierten Tonformationen. Dies führt zur Oxidation und anschließender Auflösung der Pyrite innerhalb des Wirtsgesteins. Nach dem Schließen des Endlagers stellen sich mit der Zeit wieder die ursprünglich reduzierten Bedingungen ein, bei denen Pyrit erneut ausfallen kann (Nagra 2002). Die Gehalte in den Tonsteinformationen belaufen sich im Opalinuston auf $1,1 \pm 1$ Gew.-% (Schweiz), in der Callovian-Oxfordian-Formation (Frankreich) auf 1,9 Gew.-% und im Boom Clay (Belgien) bis zu 5 Gew.-%. Die Pyrite treten als idiomorphe Kristalle, als Cluster ohne irgendeine besondere Form, als Pseudomorphosen von Bioklasten und am häufigsten als Framboide auf. Jedoch ist der Pyrit überall in den untersuchten Proben dieser Tonsteinformationen zu finden und gilt daher als homogen verteilt (Nagra 2002; Gaucher et al. 2004; De Craen et al. 2004). Pyrit wird aber auch durch die Konstruktion eines Multibarrierensystems vom Menschen in die Umgebung eines Endlagers eingebracht. Pyrit ist Teil der Bentonithinterfüllungen und mit 0,3 Gew.-% als Eisen- und Schwefelquelle in der direkten Umgebung des Atommülls nicht zu vernachlässigen. Eine weitere Eisenquelle in der Endlagerumgebung könnte durch die Korrosion von Stahlbehältern zustande kommen, die den verglasten Atommüll einschließen. Deren Haltbarkeit wird auf 1.000 bis 10.000 Jahre geschätzt (Smailos et al. 1991; Nagra 2002; Phillips et al. 2003; Scheinost et al. 2008).

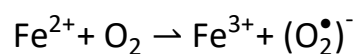
Wie in Kapitel 3.2.2 (Wässrige Bildung von Pyrit) beschrieben, können schon Milli-molare Mengen von Eisen und Schwefel genügen, um Pyrit zu bilden. Die Untersuchungen des Porenwassers von verschiedenen Tonsteinformationen zeigten erstaunliche Eisen und Schwefelgehalte ohne die eben erwähnten zusätzlichen Quellen. Im Boom Clay liegen die Konzentration von SO_4^{2-} bei $1 \cdot 10^{-2}$ M und von Fe bei $2 \cdot 10^{-4}$ M (De Craen et al. 2004). Im

Opalinuston sind die Konzentrationen von SO_4^{2-} bei $2,4 \cdot 10^{-2}$ M und von Fe bei $4,33 \cdot 10^{-5}$ M (Nagra 2002). In der Callovian-Oxfordian-Formation zeigten die Porenwasseruntersuchungen Sulfatgehalte von bis zu $8,27 \cdot 10^{-2}$ M (Gaucher et al. 2004).

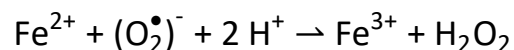
Verwendung und deren Auswirkungen

Die einzig wirkliche wirtschaftliche Bedeutung ist die Verwendung des Pyrits zur Herstellung von Schwefelsäure (Klein et al. 1999). Ansonsten hat Pyrit selbst wenig wirtschaftlichen Wert. Es ist allerdings mit wertvollen Mineralen wie Sphalerit (Zinkblende), Chalkopyrit (Kupferkies), Galenit (Bleiglanz) und Edelmetallen wie Gold verbunden. Dies erfordert kostspielige Trennverfahren wie Laugung und Flotation. Zusätzliche Pyritoxidation beim Kohle- und Erzbergbau ist ein wesentlicher Faktor für saure Grubenwässer, was zu verheerenden ökologischen Problemen führt, die bekannt sind als Acid Mine Drainage (AMD) (Murphy & Strongin 2009; Chandra & Gerson 2010). Der Prozess der AMD erzeugt Schwefelsäure und Eisenoxihydroxide und ist allein in den USA für die Verschmutzung von über 10.000 Meilen von Bächen und Flüssen und 180.000 Hektar von Seen und Stauseen verantwortlich (Murphy & Strongin 2009).

Diese Zersetzung von Pyrit bewirkt nicht nur die Versauerung von Gewässern, sondern es hat eine spezifische Wirkung auf biologische Substanzen. Die Oxidation des zweiwertigen Eisens bildet durch die Interaktion von Pyrit mit wässrigen Lösungen Wasserstoffperoxid (H_2O_2) und Hydroxyl-Radikale (OH^\bullet).



Gleichung 3-2



Gleichung 3-3

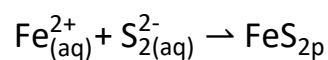


Gleichung 3-4

Diese Hydroxyl-Radikale, die bei der Oxidation von Pyrit entstehen, können zum Abbau von genetischem Material führen (Cohn, Mueller, et al. 2006). Des Weiteren wurde gezeigt, dass Hefe-RNA, ribosomale RNA und DNA in Gegenwart von Pyrit zerlegt wird. Diese Wirkung spielt besonders bei der Arbeit von Kohlebergmännern eine große Rolle, da die Inhalation von Pyrit zur Zerstörung oder Modifikation von Biomolekülen führen und dadurch zur Pneumokoniose beitragen kann (Cohn, Laffers, et al. 2006).

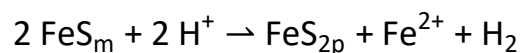
3.2.2. Wässrige Bildung von Pyrit

Nachfolgend wird die Bildung von Pyrit in wässrigen Lösungen bei niedrigen Temperaturen beschrieben. Eine direkte Bildung von Pyrit (FeS_{2p}) aus den einzelnen Komponenten Eisen und Schwefel ist nach mechanistischen Betrachtungen nicht möglich, wie in Gleichung 3-5 dargestellt ist (Schoonen & Barnes 1991).



Gleichung 3-5

Der Mechanismus, der an allen Pyrit-bildenden Reaktionen unter den zuvor genannten Bedingungen beteiligt ist, ist beispielhaft in Gleichung 3-6 dargestellt, und beinhaltet immer ein Reaktionszwischenprodukt (Rickard 1975; Luther 1991). Dabei spielt es keine Rolle, welche Reaktanten und Produkte ausgewählt werden (Rickard & Luther 2007).

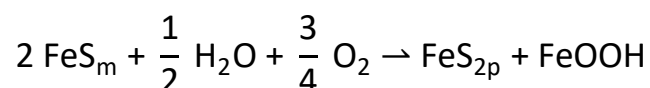


Gleichung 3-6

Dabei handelt es sich nicht zwangsläufig um Mackinawit (FeS_m) als Reaktionszwischenprodukt, sondern es reicht ein wässriges $[\text{FeS}]$ -Reaktionszwischenprodukt (Luther 1991). In vielen Arbeiten wurde Mackinawit als zwingend notwendige Vorläuferphase angesehen, aus der sich durch Festphasentransformation Pyrit bilden würde (Roberts et al. 1969; Farrand 1970; Berner 1970; Křibek 1975; Boesen & Postma 1988; Canfield et al. 1992;

Schoonen & Barnes 1991; Luther 1991; Benning et al. 2000; Neretin et al. 2004). Dies wurde durch Rickard & Luther (2007) experimentell widerlegt. Mackinawit tritt bei fast allen Synthesen von Pyrit auf, da es sich unter den oben genannten Bedingungen um Batchexperimente handelt und die Reaktionskonzentrationen daher notwendigerweise im millimolaren bis molaren Bereich oft viel größer sind, als es normalerweise in natürlichen Systemen angetroffen wird. Die Reaktionen beinhalten somit die Bildung einer gelösten FeS-Spezies oder durch hohe Fe-Konzentrationen nanopartikulären Mackinawit oder beide Phasen (Rickard & Luther 2007). In einigen Studien kam es sogar in Systemen, die scheinbar an Mackinawit untersättigt waren, zu lokalen Übersättigungen im Reaktionsgefäß, wodurch sich Mackinawit als Reaktionszwischenprodukt bildete und sich anschließend wieder für die Pyritbildung auflöste (Luther 1991; Schoonen & Barnes 1991).

Diese Reaktionszwischenprodukte dienen durch ihre schnellere Bildung als Quelle für die spätere Pyritbildung, indem sie sich wieder auflösen und ihre gelösten Eisen- und Schwefelspezies der Pyritbildung zur Verfügung stellen können. Im Falle eines geschlossenen Systems ohne Eintrag von gelöstem Eisen oder Schwefel ist das Löslichkeitsprodukt von Mackinawit weit größer als das von Pyrit und Pyrit wird letztlich von den Produkten der Auflösungsreaktion ausfallen. Die ist in der Gesamtreaktion nach Wilkin & Barnes (1996) in Gleichung 3-7 dargestellt.



Gleichung 3-7

Bei offenen Systemen gilt insbesondere das Eisen der Auflösungsreaktion als Quelle, da besonders im Meerwasser die Eisenkonzentration nicht besonders hoch ist. Mackinawit oder ein anderes mineralisches Reaktionszwischenprodukt ist daher nicht von irgendeinem anderen Eisenreaktant zu unterscheiden. Im Gegensatz zu Eisen wurde bei zusätzlichem Schwefeleintrag isotopisch gezeigt, dass Schwefel für die Pyritbildung nicht zwangsläufig aus der Auflösungsreaktion stammen muss. Dies widerlegt zusätzlich die Hypothese der Festphasentransformation mit notwendiger Vorläuferphase. Daher ist auch zu beachten, dass ein Reaktionszwischenprodukt wie Mackinawit Spurenelemente bei seiner Bildung aufnehmen kann. Diese werden nicht notwendigerweise im Pyrit dauerhaft fixiert, wie es bei

einer Festphasentransformation automatisch der Fall wäre. Ebenfalls ist durch die Auflösungsreaktion nicht zwangsläufig der Pyritbildungsort der gleiche Ort der Mackinawitenausfällung (Rickard & Luther 2007; Rickard 2012).

Ähnlich sieht es auch bei Greigit ($\text{Fe}_3\text{S}_4\text{g}$) als Reaktionszwischenprodukt aus. Bisher gibt es keine experimentellen oder mechanistischen Beweise, dass es zu einer Festphasentransformation von Greigit zu Pyrit kommen kann. Dies ist auch nach Rickard & Luther (2007) sowohl strukturell als auch chemisch unwahrscheinlich. Die Bildung des Pyrits erfolgt wie zuvor durch Auflösungsreaktionen des Greigits und Nutzung dieser Produkte als Reaktanten der neuen Bildungsreaktion.

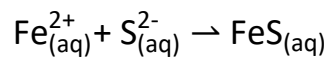
Diese Reaktionszwischenprodukte erlangen hinsichtlich natürlicher Pyritbildung als auch bei der Reproduzierbarkeit vorgeschlagener Syntheseverfahren in zahlreichen Veröffentlichungen eine besondere Bedeutung, denn Rickard et al. (2001) fanden heraus, dass bei der Unterdrückung des Zwischenprodukts die Bildung des Pyrits nicht zustande kommen kann. Sie fanden dies anhand von aldehydischen Carbonylen heraus, bei denen Mengen im Spurenbereich genügen, um die Bildung zu unterdrücken. Auch andere organische Spurenstoffe könnten ähnliche Auswirkungen haben.

Rickard & Luther (2007) haben in ihrer Veröffentlichung verschiedene abiotische Pyritsynthesen der letzten Jahrzehnte zusammengetragen. Sie beklagen die ungenügende, abschließende Untersuchung der Reaktionsprodukte, da FeS_2 auch den orthorhombischen Markasit beschreibt. Das Produkt sei nur selten 100 Gew.-% Pyrit. Es enthält meistens verschiedene Mengen von Reaktanten und anderen Eisensulfidprodukten. So muss nach ihrem Vorschlag auch immer eine Bestätigung der Ergebnisse durch die Röntgendiffraktometrie erfolgen. Trotz teilweise mangelhafter Ergebnisbestätigungen dieser Synthesen haben sie beim Vergleich festgestellt, dass es weitgehend irrelevant ist, welche Eisensalze als Reaktant verwendet werden. Die Ergebnisse der Reaktionsprodukte unterscheiden sich nur minimal.

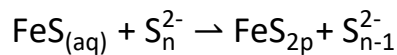
Im Fall des Schwefels gibt es Unterschiede für den Bildungsmechanismus für Pyrit. Zwei Mechanismen haben sich herauskristallisiert und wurden nach ihren Entdeckern benannt. Der Sulfid-kontrollierte Mechanismus wurde 1845 das erste Mal von Jöns Jakob Berzelius (Berzelius 1845) und der Polysulfid-kontrollierte Mechanismus 1847 von Robert Wilhelm Bunsen beschrieben (Bunsen 1847).

Bunsen-Reaktion

Robert Wilhelm Bunsen (1847) hat festgestellt, dass wässriges FeS mit einem Polysulfid reagiert, um Pyrit zu bilden. Rickard (1975) schloss daraus, dass dieses wässrige FeS ein Reaktionszwischenprodukt sein muss, das sich sehr schnell bildet (Gleichung 3-8) und durch nukleophile Polysulfide angegriffen wird (Gleichung 3-9 modifiziert nach Rickard (1975) und Rickard (2012)). Dieser Schritt ist geschwindigkeitsbestimmend.



Gleichung 3-8



Gleichung 3-9

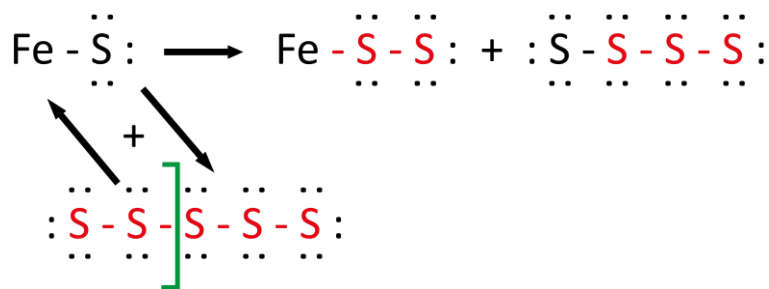
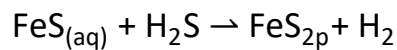


Abbildung 3-3: Bildungsmechanismus mittels Polysulfid nach Rickard & Luther (2007). Vorgeschlagener Bildungsmechanismus mittels Polysulfid und wässrigem FeS, welcher durch Schwefelisotopenexperimente bekräftigt wird.

Ebenfalls wurde festgestellt, dass sich die Geschwindigkeit der Pyritbildung mit größerer Polysulfidkonzentration erhöht (Rickard 1975).

Berzelius-Reaktion

Jöns Jakob Berzelius (1845) berichtete von der Sulfid-kontrollierten Reaktion, bei der Schwefelwasserstoff mit einem Eisen(II)-Monosulfid reagiert (Gleichung 3-10), um Pyrit zu bilden. Die Eisenquelle war ursprünglich nicht definiert und wurde später als Pyrrhotin (Huber & Wächterhäuser 1997) bzw. Mackinawit (Rickard 1997) bezeichnet. Es kann jedoch wie bei der Bunsen-Reaktion von einem allgemeinen Eisensulfid-Reaktionszwischenprodukt ausgegangen werden (Rickard & Luther 2007).



Gleichung 3-10

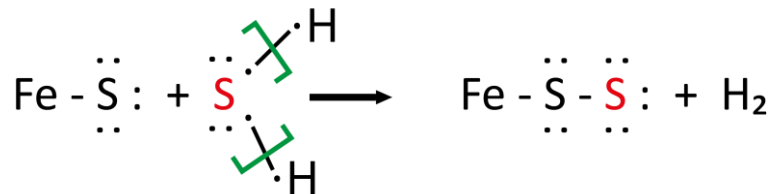


Abbildung 3-4: Bildungsmechanismus mittels H_2S nach Rickard & Luther (2007). Vorgeschlagener Bildungsmechanismus mittels Schwefelwasserstoff und wässrigem FeS, welcher durch Schwefelisotopenexperimenten bekräftigt wird.

Bei niedrigen Temperaturen ist die Reaktion in Gleichung 3-10 bevorzugt mit

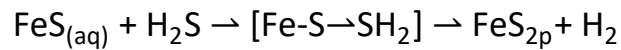
$$\Delta G_r^0 = -26,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Gleichung 3-11

bei 25° C und 1 bar Gesamtdruck (Rickard & Luther 2007).

Die Berzelius-Reaktion ist ein Spezialfall der Bunsen-Reaktion, bei der n bei der S_n^{2-} -Spezies $n = 1$ ist und die stabilere Form protoniert ist. Dies ist wichtig, da bei allen bekannten wässrigen Synthesen von Pyrit die S^{2-} -Spezies beteiligt ist. Dabei ist HS^- weniger nukleophil als S_n^{2-} mit $n > 3$ und H_2S weniger nukleophil als alle bisher genannten Spezies. Dafür ist H_2S ein guter Elektronenakzeptor, d.h. ein gutes Oxidationsmittel. Bei der Berzelius-Reaktion substituiert H_2S jedoch $[\text{FeS}]\text{-S}^{2-}$ nicht mit einem nukleophilen Angriff, sondern es ist eine Redoxreaktion beteiligt, bei der eine Oxidation von $[\text{FeS}]\text{-S}^{2-}$ zu S_2^{2-} stattfindet. Bei beiden Reaktionen ist FeS ein Nukleophil. Bei der Polysulfid-Reaktion ist es ebenfalls ein Elektrophil und das nukleophilere Polysulfid kann an das Fe^{2+} in $[\text{FeS}]$ binden.

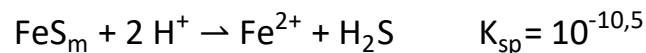
Zusätzlich wurde von Rickard (1997) und Rickard & Luther (1997) gezeigt, dass die Berzelius-Reaktion einen geschwindigkeitsregulierenden Schritt mit dem Schwefelwasserstoff beinhaltet. Bei dieser Reaktion wird ein innersphärischer Komplex zwischen $[\text{FeS}]$ und H_2S gebildet, dem ein Elektronentransfer zwischen S^{2-} und H^+ folgt, um schließlich S_2^{2-} zu bilden:

**Gleichung 3-12**

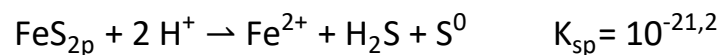
wobei $[\text{Fe-S}\rightarrow\text{SH}_2]$ ein zusätzliches Reaktionszwischenprodukt ist. Hier wirkt das H_2S als Oxidationsmittel auf $[\text{FeS}]$. Dies wurde ebenfalls isotopisch durch Butler et al. (2004) nachgewiesen.

Um jedoch einen Pyrit zu erhalten, sind zwei weitere Mechanismen von entscheidender Bedeutung: Die Keimbildung und das Kristallwachstum. Die Keimbildung ist ein eher langsamer Prozess und geschwindigkeitsbegrenzend, hierbei werden hohe Übersättigungen oder katalytische Effekte einer aktiven Oberfläche benötigt (Schoonen & Barnes 1991). Die Keimbildung findet zuerst bei der löslicheren mineralischen Phase statt. So kann die Vorläuferphase des Pyrits, z.B. wässriges FeS , bei Lösungen, die übersättigt sind in Bezug auf wässriges FeS und Pyrit, zuerst ausfallen und die benötigte hohe Übersättigung für die Pyritkeimbildung verhindern. Dies gelingt nur bis zu einem gewissen Grad, der hoch genug ist, um die Pyritkeimbildung zu initiieren (Schoonen 2004). Sind nun erste Pyritkeime gebildet worden, spielen katalytische Prozesse eine große Rolle. So kann eine Pyritoberfläche selbst als Katalysator dienen und eine schnelle Keimbildung ermöglichen (Harmandas et al. 1998). Anderen Eisensulfiden wie Mackinawit oder Greigit werden diese Fähigkeiten ebenfalls zugeschrieben, allerdings wurde dies noch nicht experimentell nachgewiesen (Rickard & Luther 2007). Die Verfahren zur Pyritkeimbildung auf metastabilen Eisensulfiden, insbesondere auf Mackinawit und Greigit, sind heterogene Keimbildungen. Es findet ein epitaktisches Überwachsen von Pyrit an Defekten auf den mineralischen Oberflächen und die Bildung von Pyritclustern statt (Rickard & Luther 2007). Noch effektiver sind Pflanzen, da sie eine katalytische Wirkung haben und eine aktive Oberfläche für die Keimbildung bieten (Rickard et al. 2007). Entgegen der normalen Keimbildung erscheint das Kristallwachstum eines Pyrits relativ schnell zu sein (Schoonen & Barnes 1991). Durch Experimente von Harmandas et al. (1998) zur Pyritbildung wurde eine Sättigungsgrenze Ω^* definiert, bei der erwartet wird, dass die Phase nicht spontan ausfallen wird. Durch Umstellung auf die Löslichkeitsreaktionen in Bezug auf HS^- erhält man einen ähnlichen Wert für Ω_{Pyrit}^* . Dieses Ergebnis bedeutet, dass bei $\Omega_{\text{Pyrit}}^* < 10^{14}$, die Geschwindigkeit der Pyritkeimbildung die Geschwindigkeit der Pyritbildung bestimmt. Bei $\Omega_{\text{Pyrit}}^* > 10^{14}$ ist die Geschwindigkeit des

Pyritkristallwachstums der geschwindigkeitsbestimmende Prozess. Rickard et al. (2007) untersuchten die Sättigungsgrenze für Pyrit in Gegenwart eines organischen Substrats und fanden heraus, dass Ω_{Pyrit}^* etwa drei Größenordnungen niedriger einzustufen war. Sie schlossen daraus, dass die Übersättigung, die für spontane Keimbildung von Pyrit notwendig ist, substratabhängig ist. Rickard & Luther (2007) untersuchten die Pyritkeimbildung in Anwesenheit von Mackinawit. Mithilfe der Löslichkeitsprodukte (bei 25° C und pH 7) von Mackinawit mit $K_{\text{sp}} = 10^{-10,5}$ (Gleichung 3-13) und Pyrit mit $K_{\text{sp}} = 10^{-21,2}$ (Gleichung 3-14) schlossen sie auf eine Sättigungsgrenze von Pyrit, die ähnlich der Sättigungsgrenze ist, die in Gegenwart von aktiven Oberflächen (z.B. organische Substrate) ist, wie sie von Rickard et al. (2007) gefunden wurde.



Gleichung 3-13



Gleichung 3-14

Dieses Ergebnis zeigt, dass Systeme mit Mackinawit, die sich in der Nähe der Sättigungsgrenze befinden, nur kleine Mengen zur Übersättigung an Mackinawit benötigen, um eine spontane Keimbildung für Pyrit zu erzeugen. So bietet Mackinawit anscheinend eine aktive Oberfläche für die Pyritkeimbildung, was durch weitere Hinweise nach Rickard & Luther (2007) in verschiedenen Veröffentlichungen bestätigt wird. Der Grad der Übersättigung hat jedoch auch Einfluss auf die Pyritmorphologie. Mit zunehmender Übersättigung von Pyrit in der wässrigen Lösung verändert sich die spätere Pyritmorphologie in der folgenden Reihenfolge mit der Form eines Würfels, dann eines Oktaeders und schließlich die eines Sphäroliths (Schoonen & Barnes 1991; Rickard & Luther 2007). Die tatsächliche Bildungsgeschwindigkeit von Pyrit kann in natürlichen Systemen von vielen Einflussfaktoren sowohl beschleunigt als auch verzögert werden. Dazu zählen chemische Katalysatoren und Inhibitoren im Spurenbereich (Rickard et al. 2001) oder Mikroorganismen (Rickard & Luther 2007). Ebenso darf in natürlichen Umgebungen nicht nur von einem der beiden beschriebenen Reaktionen ausgegangen werden, sondern es treten in diesen Umgebungen fast immer Sulfide und Polysulfide

gleichzeitig auf. Zudem können beide Reaktionen nebeneinander ablaufen (Canfield et al. 1998). In der Anwesenheit von Mackinawit ist die Geschwindigkeit abhängig von der Konzentration an H_2S beziehungsweise an Polysulfiden. Bei Systemen, die ungesättigt an Mackinawit sind, ist die Fe^{2+} -Konzentration geschwindigkeitsbestimmend in Abhängigkeit der Sulfid- oder Polysulfid-Konzentrationen, wobei der Einfluss auf die Polysulfid-Reaktion größer ausfällt. So wird bei identischen Konzentrationen beider Sulfidspezies die Sulfid-Reaktion die Pyrit-Bildungsgeschwindigkeit dominieren (Rickard & Luther 2007). Wenn Mikroorganismen eine entscheidende Rolle spielen, gibt es bei den verschiedenen Sulfidspezies keine Unterschiede, denn sie haben in diesem Fall eine ähnliche Geschwindigkeit, die bis zu 10^5 -mal schneller sein kann als in einem rein anorganischen Bildungsprozess (Canfield et al. 1998). Das bereits erwähnte notwendige Reaktionszwischenprodukt für die Pyritkeimbildung ist für das Kristallwachstum nicht mehr notwendig. Sobald die Pyritkeime vorhanden sind, wachsen die Pyritkristalle durch eine Reaktion von Fe^{2+} und S_2^{2-} sehr schnell (Harmandas et al. 1998).

3.2.3. Pyrit und Fremdionen

Wie bereits im Kapitel über die Zusammensetzung des Pyrits erwähnt, gibt es unterschiedliche Fremdionen, die entweder als Substitutionen im Pyritgitter oder als Einschlüsse eingebaut werden können (Murphy & Strongin 2009). Die Verteilung der Fremdionen ist meist nicht homogen (Craig et al. 1998). Durch die Fremdionen können die Oberflächeneigenschaften des Pyrits, aber auch die Halbleitereigenschaften verändert werden. Abhängig von der Verunreinigung kann der natürliche Pyrit p-Typ (typischerweise mit Arsen) oder n-Typ Leitfähigkeit aufweisen. Die Leitfähigkeiten können bei 0,02 bis $562 \frac{1}{\Omega \cdot \text{cm}}$ liegen, wobei die mittleren Leitfähigkeiten für p- und n-Typ-Pyrit bei 0,5 und $56 \frac{1}{\Omega \cdot \text{cm}}$ liegen (Abraitis et al. 2004; Murphy & Strongin 2009). Auflistungen nach Schoonen (2004) und Abraitis et al. (2004) zeigen Mengen an verschiedenen Fremdionen in Pyrit im Bereich von Spuren- und Nebenelementgehalten, die in unterschiedlichen Veröffentlichungen angegeben wurden. Darunter zählen Silber (656 ppm), Arsen (9,6 %), Gold (0,35 %), Bismut (0,23 %), Cadmium (97 ppm), Chrom (0,41 %), Kobalt (2,16 %), Kupfer (8,99 %), Quecksilber (0,3 %), Mangan

(2,35 %), Molybdän (3,8 %), Nickel (3,3 %), Blei (8,22 %), Palladium (9 ppm), Platin (244 ppm), Ruthenium (40 ppm), Antimon (0,73 %), Selen (6,68 %), Tellur (95 ppm), Thallium (0,78 %) und Zink (3,37 %) (Wells & Mullens 1973; Song 1989; Griffin et al. 1991; Huerta-Diaz & Morse 1992; Huston et al. 1995; Oberthür et al. 1997; Kolker & Finkelman 1998; Alastuey et al. 1999; Kolker et al. 2000; Ding et al. 2001; Goodarzi 2002; Zhang et al. 2002; Schoonen 2004; Abraitis et al. 2004; Zhu et al. 2004; Murphy & Strongin 2009). Allerdings ist fast nie geklärt in welcher Form das Fremdion sorbiert wurde, so bleiben Fragen offen, ob es in den Pyrit eingebaut oder womöglich nur an der Oberfläche adsorbiert wurde. So äußern sich Song (1989) bei ihrer Veröffentlichung auch nur vage über die 6,68 % Selen im Pyrit. Hierbei soll eine kleine Menge von dem Selen in das Pyritgitter durch isomorphe Substitution eingebaut sein, der Rest wurde adsorbiert. Ebenso ist es angesichts der Komplexität bei der Bildung von Pyrit letztlich nicht geklärt, wie diese Verunreinigungen in Pyrit aufgenommen werden (Schoonen 2004).

3.2.4. Oxidation von Pyrit

Da Pyrit oftmals in Verbindung mit wirtschaftlich bedeutenden Mineralen steht, muss es von diesen durch Flotation oder Laugung abgetrennt werden. Aus wirtschaftlichen Gründen wird dabei ein besonderes Augenmerk auf die Pyritoxidation gelegt. Die Oxidation ist ein komplexer Vorgang, da er der Oberfläche des Pyrits sowohl eine hydrophobe als auch eine hydrophile Eigenschaften verleihen kann. Kommt es bei der Flotation oder der Laugung zur unerwünschten Pyritoxidation, können diese Oberflächeneigenschaften industrielle Probleme bei den Abtrennprozessen hervorrufen und beispielsweise bei der Freisetzung von überschüssigem Eisen und Schwefel die Schmelzkosten erhöhen (Wiersma & Rimstidt 1984; Buckley & Woods 1987). Zusätzlich können im Pyrit mitgeführte oder gar eingebaute Fremdionen wie Arsen, Kobalt, Blei, Nickel und Zink bei der Oxidation freigesetzt werden und dabei unerwünschte Nebeneffekte verursachen. Diese Entfernung ist ein kostenintensiver Faktor für die Industrien, weshalb die Forschung der Pyritoxidation in den letzten Jahren stark vorangetrieben wurde (Abraitis et al. 2004; Murphy & Strongin 2009).

Die Oxidation von Pyrit stellt jedoch nicht nur in verschiedenen industriellen Prozessen eine besondere Rolle dar, sondern hat auch große Auswirkungen auf die Umwelt. Die wässrige

Pyritoxidation, ob in natürlicher Umgebung oder durch den Bergbau hervorgerufen infolge der Verwitterung von pyritischen Gesteinen oder Schiefnern, kann zur Versauerung natürlicher Wassersysteme in erheblichem Maße beitragen (Rimstidt & Vaughan 2003).

Es werden nachfolgend zwei verschiedene natürliche Oxidationsmedien betrachtet. Die Oxidation an Luft und die Oxidation in wässriger Umgebung. Andere Studien wie von Nesbitt & Muir (1994) und Knipe et al. (1995) mit molekularen H_2O und D_2O fanden lediglich eine geringe Reaktivität der unberührten Pyritoberfläche mit Anwesenheit von OH^- und O_2^- neben einigem adsorbierten Wasser und der Abwesenheit von erkennbaren Fe^{3+} , Fe^{2+} oder Schwefeloxidprodukten. Dementgegen fanden Raikar & Thurgate (1991) und Rosso et al. (1999) bei der Exposition eines Pyrits mit reinem O_2 eine signifikante Oxidation der Eisenkomponente und Kendelewicz et al. (2004) fanden dabei eine Oxidation der Schwefelkomponente. Nair et al. (2006) und Stirling et al. (2007) zeigten durch theoretische Berechnungen, dass die Interaktion auf einer defekten Pyritoberfläche stärker ist als auf einer idealen Oberfläche. Weitere Oxidationsstudien mittels H_2S , CH_3OH , Br_2 und H_2O_2 werden ebenfalls nicht weiter betrachtet, da diese in der Natur nur eine untergeordnete Rolle spielen. Die meisten Studien der Pyritoxidationsprodukte wurden an Pyritoberflächen durchgeführt, die vor der Oxidation im Vakuum oder in einer Atmosphäre mit Inertgas gespalten wurden, um eine unversehrte Oberfläche ohne Oxidationserscheinungen zu erhalten. Die Analysen wurden hauptsächlich mit Synchrotron-basierten, oberflächensensitiven und mikrospektroskopischen in-situ-Techniken durchgeführt, um auch Zwischenreaktionsprodukte charakterisieren zu können. Untersuchungen an Pulverproben erwiesen sich als nicht optimal, da die Unversehrtheit vor den Analysen nur bei synthetischen Pyriten garantiert werden kann. Bei Pulverproben können lediglich die Geschwindigkeit der Pyritoxidation aufgrund der großen spezifischen Oberfläche und die Endprodukte bestimmt werden. Zwischenprodukte konnten bisher noch nicht identifiziert werden, da die Oxidation zu schnell verläuft. Ebenfalls sind Unterscheidungen der verschiedenen kristallographischen Ebenen nicht möglich.

Guevremont et al. (1998) und Elsetinow et al. (2000) verglichen die {100} und {111}-Ebenen nach der Exposition gegenüber $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$, indem sie die Menge an Sulfat an der Oberfläche nach der Reaktion bestimmten. Die Messungen zeigten, dass die {111}-Ebene einen größeren Oxidationsgrad als die {100}-Ebene aufwies. Die Gründe für diese Differenz waren den

Forschern nicht klar. Sie vermerkten Unterschiede in der Aktivität, die auf einer erhöhten Menge an Eisen an der Oberfläche der {111}-Ebene im Vergleich zu der {100}-Oberfläche zurückzuführen sind. Ebenso erkannte man durch die mikrospektroskopischen Techniken, dass die Oxidation hoch ortsspezifisch wirkt (Chandra & Gerson 2010). Sie treten nicht zufällig über die gesamte Oberfläche auf, sondern die Oxidation wird an bestimmten Stellen auf der Pyritoberfläche initiiert, um sich dann nach außen von diesen Initiationspunkten auszubreiten. Dadurch werden eher große oxidierte Stellen gebildet, die mit nicht-oxidierten Stellen auf der Oberfläche koexistieren (Eggleston et al. 1996). Allgemein gilt für die Pyritoxidation, dass es eine oberflächenkontrollierte Reaktion ist und die spezifische Oberfläche daher eine große Rolle spielt. Allerdings hat auch die Beschaffenheit der Oberfläche mit dem Vorhandensein von reaktiven Stellen einen signifikanten Einfluss auf die Oxidationsgeschwindigkeit (Wiersma & Rimstidt 1984; McKibben & Barnes 1986; Evangelou 1995).

Oxidation an Luft

Wie in Kapitel 3.2.1 bereits beschrieben wurde, existieren auf der Pyritoberfläche diverse Eisen- und Schwefelspezies. Die Geschwindigkeit der atmosphärischen Oxidation wird daher unterschiedlich stark in Abhängigkeit der verschiedenen Oberflächenspezies beeinflusst (Chandra & Gerson 2010). Innerhalb der ersten Sekunden nach der Exposition an Luft fanden Buckley & Woods (1987) noch keinen Nachweis für eine direkte Oxidation oder die Bildung von Sulfat. Allerdings konnten sie die Anwesenheit von beträchtlichen Mengen an Sauerstoff auf der Oberfläche nachweisen und schlossen daher auf chemisorbiertes Wasser und/oder Hydroxide. Die Pyritoxidation fängt unmittelbar danach an, indem es zur Oxidation der S^{2-} -Spezies kommt (Chandra & Gerson 2010). Schaufuß et al. (1998b) setzten eine unberührte, gebrochene Pyritoberfläche der Atmosphäre für verschiedene Zeiten aus und untersuchten die Reaktivität der S^{2-} -, $S_{2(Oberfläche)}^{2-}$ und $S_{2(Bulk)}^{2-}$ -Spezies. Es wurden fast 80 % der S^{2-} -Spezies innerhalb einer Minute zu Sulfat oxidiert. Diese S^{2-} -Spezies sei auch die reaktivste Spezies, gefolgt von der $S_{2(Oberfläche)}^{2-}$ -Spezies an der Oberfläche. Die am geringsten reaktive Spezies ist diejenige, die am meisten koordiniert ist, also die sich direkt unter der Oberfläche befindet, die $S_{2(Bulk)}^{2-}$ -Spezies. Die Oxidation tritt in kürzester Zeit auf, wenn der Pyrit einer begrenzten Menge an atmosphärischen Gasen ausgesetzt ist. Allerdings dominieren dann

Zwischenprodukte von Schwefel- und Sauerstoff-Schwefel-Spezies die Sulfatbildung (Schaufuß et al. 1998b). Wird der Pyrit längerer Zeit der Atmosphäre ausgesetzt, macht das Sulfat 36-39 % aller Oberflächenoxidationsprodukte aus und bildet somit das Hauptoxidationsprodukt (de Donato et al. 1993). Dieses Sulfat liegt hauptsächlich als Eisen(III)-Sulfat vor, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (de Donato et al. 1993; Todd et al. 2003). Als mengenmäßig zweites Hauptoxidationsprodukt nach Sulfat existiert nach Schaufuß et al. (1998b) und Todd et al. (2003) das Eisen(III)-Oxyhydroxid, FeOOH , unterhalb der obersten Eisenschicht. Dementgegen steht allerdings die Aussage von de Donato et al. (1993), die Eisen(III)-Hydroxide, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, und Eisen(II)-Oxide, FeO , gefunden haben und als wesentlich produktiver gegenüber dem Eisen(III)-Oxyhydroxid ansehen. An vereinzelt Stellen fanden sie auch Hämatit-artige Oxid- und Hydroxidprodukte auf der Oberfläche. Solche Produkte werden als eine Art Katalysator angesehen, da sie bei dem Elektronenübertragungsprozess effektiv mitwirken (Eggleston et al. 1996). Weitere Produkte mussten nach Ansicht von Buckley & Woods (1987) neben Eisen(II)-Sulfaten auch metallarme Sulfide sein. Einerseits weil das Verhältnis von Schwefel zu Eisen zwei zu eins ist und somit noch genügend Schwefelprodukte vorhanden sein müssten und andererseits da sie keinen elementaren Schwefel oder gasförmiges SO_2 fanden. So schlossen sie auf eisenverarmte Polysulfide. Mittels Synchrotron-Röntgenphotoelektronenspektroskopie fanden Schaufuß et al. (1998b) auf ihren an Luft ausgesetzten Pyritoberflächen das Auftreten von Polysulfiden und Zwischenprodukte von Oxyschwefel-Spezies wie Sulfit, SO_3^{2-} , Thiosulfit, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, und einer neuen stabilen S-OH-Spezies. In der Arbeit von de Donato et al. (1993) wurden die Polysulfide als metastabile Spezies mit S_5S^{2-} -Struktur beschrieben. Sie fanden darüber hinaus Beweise für elementaren Schwefel, S^0 . Schaufuß et al. (1998a) und Todd et al. (2003) vermerkten mit zunehmender Zeit eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidation. Sie führten dies auf die bis dahin gebildete Oxidationsschicht zurück, die vor weiterer Oxidation schützt bzw. zumindest die Oxidationsreaktion hemmt. Jerz & Rimstidt (2004) bestätigen diese Annahme und vermuten die verringerte Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund der Bildung einer dünnen Schicht aus Eisen(II)-Sulfat und einer Schwefelsäurelösung auf der Oberfläche. Die Schwefelsäurelösung bildet sich durch die hygroskopische Natur des Eisen(II)-Sulfats. Diese Schicht würde den Sauerstofftransport verzögern und somit eine Änderung von chemischer Geschwindigkeitssteuerung zur Transportsteuerung bewirken, welche durch Diffusion von

Sauerstoff durch diesen Film bestimmt wird. Diese Schicht wurde in weiteren Arbeiten nicht bestätigt, aber dass es zur Passivierung durch Oxidationsprodukten kommt, wird für möglich erachtet (Todd et al. 2003; Hu et al. 2006).

Für die Pyritoxidation an Luft gibt es verschiedene Modellvorstellungen. Eggleston et al. (1996) stellten sich den Vorgang in Form eines Kreislaufes von Fe^{2+} und Fe^{3+} vor, der entlang einer Grenze von oxidierten und nicht oxidierten Bereichen verläuft (Abbildung 3-5). Am Anfang der Oxidation bilden sich Eisen(III)-Produkte oder Oxid-Produkte. Die Eisen(III)-Produkte dienen als Elektronenüberträger von der Pyritoberfläche zu molekularem Sauerstoff. Es kommt somit zur Übertragung von Elektronen von pyritischem Fe^{2+} zu oxidischem Fe^{3+} . Dieser Prozess ist bevorzugt, wenn sich die zwei verschiedenen Eisenspezies direkt nebeneinander befinden. Die Elektronenübertragung erfolgt dann zwischen dem oxidischen Fe^{2+} zu O_2 , was zur Bildung von O_2^- -Spezies führt. Diese Übertragung von oxidischem Fe^{2+} anstelle von pyritischem Fe^{2+} ist nach Berechnungen neun Größenordnungen schneller. Die O_2^- -Spezies bildet daraufhin H_2O mit stark oxidierenden Zwischenprodukten wie H_2O_2 oder $\bullet\text{OH}$. Dieser vorgeschlagene Mechanismus enthält eine außersphärische Schwefeloxidation durch einen H_2O -Film, der aus der Atmosphäre adsorbiert wurde. Zudem zeigt der Mechanismus, dass eine Polysulfidbildung getrennt von einer Sulfatbildung erfolgen kann und daher das Polysulfid kein Zwischenprodukt der Sulfatbildung ist.

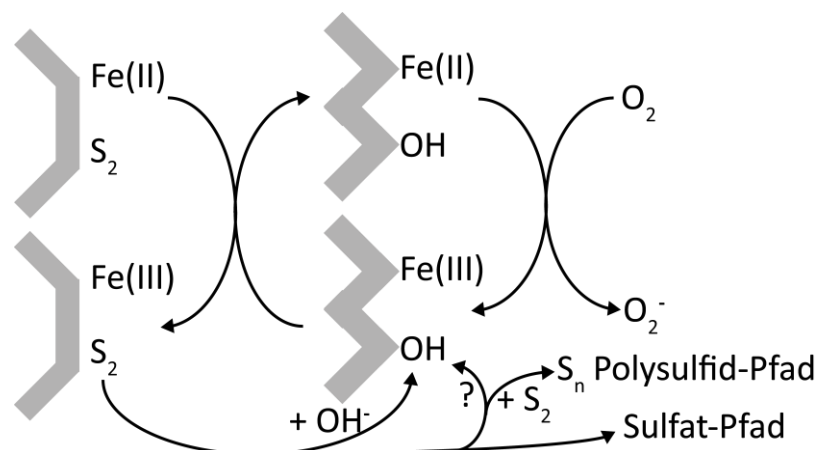


Abbildung 3-5: Mechanismus der atmosphärischen Pyritoxidation.

Darstellung nach Eggleston et al. (1996). Die Oxidation ist ein Vorgang in Form eines Kreislaufes von Fe^{2+} und Fe^{3+} . Die anfänglich gebildeten Eisen(III)-Produkte dienen als Elektronenüberträger von der Pyritoberfläche zu molekularem Sauerstoff. Die O_2^- -Spezies bildet daraufhin H_2O , das eine außersphärische Schwefeloxidation einleitet und endet bei einer Polysulfid- oder einer Sulfatbildung.

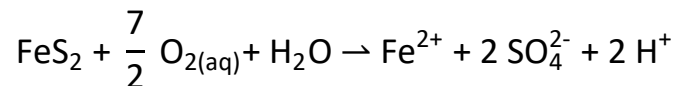
Ein anderes Model wird von Schaufuß et al. (1998a) und Schaufuß et al. (1998b) vorgestellt. Dabei findet die Schwefeloxidation zu Sulfat über die Bildung eines Zwischenprodukts einer S-OH-Spezies statt, gefolgt von der Bildung von Thiosulfat, Sulfit und schließlich Sulfat. Das Bulk-Disulfid wird nicht direkt oxidiert, aber es könnte vermutlich der Übertragung von Elektronen vom Bulk-Disulfid zum Fe^{3+} an der Oberfläche dienen. Das Fe^{3+} an der Oberfläche entsteht durch den Mechanismus, der bereits von Eggleston et al. (1996) vorgeschlagen wurde. Das Bulk-Disulfid würde dadurch an Elektronen verarmen, was zu einer Neuordnung und schließlich zur Bildung von Polysulfid führen könnte. Durch die fortschreitende Oxidation kommt es zum Bruch weiterer Fe-S- und S-S-Bindungen und daraus zur Bildung neuer Oberflächenspezies. Das Monosulfid an der Oberfläche hängt sich an die Stelle des Fe^{3+} durch eine Elektronenübertragung vom S^- und oxidiert leicht zu Sulfat. Das Sulfat wird durch konkurrenzfähige Adsorption von H_2O , O_2 und OH^- verdrängt. Ein Elektron wird nun von einem benachbarten Fe^{2+} durch Anhängen einer Schwefelbrücke an ein angehängtes O_2 übertragen. Dies führt zur Bildung von O_2^- -Spezies und daneben entsteht ein zweites Fe^{3+} . Nun findet die Ausbreitung der Eisen(III)-Oxide statt. Weitere Elektronenübertragung kann Fe-S-Bindungen an der ursprünglichen Fe^{3+} -Stelle aufbrechen, was zur Bildung von FeOOH führt.

Becker et al. (2001) fanden heraus, dass der Beginn der Oxidation an defekten Stellen besonders effektiv ist (z.B. Stufen oder Kanten), auch „reaktive Oberflächenbereiche“ genannt, oder Verunreinigungen der Oberfläche. Weiterhin betonen sie die Wichtigkeit der Elektronenübertragung auf engem Raum bei der Pyritoxidation. So bezeichnen sie ihren vorgeschlagenen Mechanismus als „proximity effect“. So wird der oxidative Angriff in erster Linie in der direkten Nachbarschaft fortgeführt und nicht an einer neuen, weiter entfernten Stelle. Dies führt zur Vergrößerung der vorhandenen Oxidationsbereiche anstatt der Schaffung von vielen neuen Bereichen. Die Oberfläche des Pyrits ist dadurch im Anfangsstadium auch sehr heterogen.

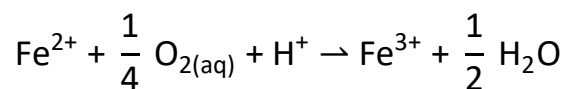
Wässrige Oxidation

Bisherige Studien haben vorgeschlagen, dass die wässrige Oxidation chemische, elektrochemische oder bakteriell katalysierte Wege beinhalten kann (Lowson 1982; Nicholson et al. 1988; Rimstidt & Vaughan 2003). Die bakterielle Katalyse eines Oxidationsreaktionsschritts findet überwiegend durch Thiobacillus-Bakterien wie „T.

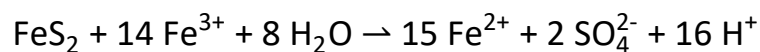
ferrooxidans“ statt (Chandra & Gerson 2010) und kann eine erhöhte Geschwindigkeit um einen Faktor von mehr als 10^6 haben (Singer & Stumm 1970). Im Folgenden wird nur die anorganische Oxidation betrachtet. Die wässrige Oxidation von Pyrit, die ursprünglich von Garrels & Thompson (1960), Singer & Stumm (1970) und Moses et al. (1987) charakterisiert wurde, ist in der Regel durch folgende allgemeine stöchiometrische chemische Reaktionen beschrieben (Chandra & Gerson 2010):



Gleichung 3-15



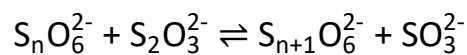
Gleichung 3-16



Gleichung 3-17

Nach Moses & Herman (1991) sind die Pyritoxidationsreaktionen fern vom Gleichgewicht mit der Geschwindigkeit der reversiblen Reaktion. Die wichtigsten Oxidationsmittel der wässrigen Pyritoxidation sind O_2 und Fe^{3+} (McKibben & Barnes 1986; Moses et al. 1987; Nicholson et al. 1988; Moses & Herman 1991; Holmes & Crundwell 2000). Bei Studien mit gesättigten Fe^{3+} -Lösungen wurde von Moses et al. (1987) eine anfänglich schnelle Zunahme der Sulfatkonzentration beobachtet, die sich deutlich nach einer relativ kurzen Zeitdauer verlangsamt hat. Moses & Herman (1991) bestätigten diese Ergebnisse und ergänzten eine lineare Sulfatproduktion, wenn das System wieder mit O_2 gespült wurde. Bei einer reinen sauerstoffgesättigten Lösung wurde zusätzlich die Bildung verschiedener Sulfoxy-Zwischenprodukte (SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ und $\text{S}_n\text{O}_6^{2-}$) festgestellt, diese waren bei Fe^{3+} -gesättigten Experimenten insbesondere bei niedrigen pH-Werten abwesend (Moses et al. 1987). Der Grund hierfür könnte in der Effektivität des Oxidationsmittels liegen. Fe^{3+} ist deutlich aggressiver und wirksamer als die O_2 -Pyritoxidation. Die Gesamtgeschwindigkeiten der Pyritoxidation sind demnach bis zu zwei Größenordnungen höher. Dies gilt auch bei höheren

pH-Werten, bei denen die Fe^{3+} -Löslichkeit abnimmt (Moses et al. 1987; Moses & Herman 1991). Eine pH-abhängige Reaktionsgeschwindigkeit wurde in saurem pH-Bereich nicht gefunden, in höheren pH-Bereichen war sie nur geringfügig vorhanden (McKibben & Barnes 1986; Moses et al. 1987). Während der Pyritoxidation wurde in sauerstoffgesättigten Experimenten eine Abnahme des pH-Werts festgestellt, dementsprechend wurde in Experimenten mit gesättigter Fe^{3+} -Lösungen eine leichte Zunahme gemessen (Moses et al. 1987). Eine pH-Abhängigkeit wurde allerdings bei den gefundenen Zwischenprodukten gefunden. Das Vorhandensein verschiedener Zwischenproduktspezies kann durch die „Wackenroder Reaktion“ (Gleichung 3-18) beschrieben werden. Diese hat eine Reaktionsbilanzverschiebung nach links oberhalb pH 7 und nach rechts unterhalb pH 7.

**Gleichung 3-18**

Wie auch bei der Pyritoxidation an Luft wurden Bereiche auf der Pyritoberfläche festgestellt, an denen die Oxidation bevorzugt beginnt. Solche reaktiven Stellen sind an den Kornkanten und -ecken, Defekten, feste und flüssige Einschlussvertiefungen, Klüften und Brüchen (McKibben & Barnes 1986). Mittels Dichtefunktionalberechnungen wurden Bereiche eines bevorzugten Angriffs durch O_2 erkannt. Hier spielen das Vorhandensein niedriger Koordinationsstellen (< 5) an der Pyritoberfläche im Vergleich zu Stellen von normaler (6-fach) Koordination eine Rolle. Diese können ungepaarte Elektronen haben und dadurch den Angriff bevorzugt initiieren (Hung et al. 2002; Chandra & Gerson 2010).

Mittels Isotopenexperimenten wurde festgestellt, dass der Sauerstoff im Oxidationsprodukt Sulfat zum Großteil (90 %) aus den Wassermolekülen besteht. Dies wurde bei unterschiedlichen Bedingungen von Temperatur, pH-Wert und mit und ohne Zusätzen von Fe^{3+} festgestellt, indem H_2^{16}O und $^{18}\text{O}_2$ zur Verwendung kamen. Das Hauptprodukt stellte sich als $\text{S}^{16}\text{O}_4^{2-}$ heraus. Signifikante Mengen an $\text{S}^{16}\text{O}_3^{2-}$ $^{18}\text{O}^{2-}$ und $\text{S}^{16}\text{O}_2^{2-}$ $^{18}\text{O}_2^{2-}$ wurden ebenfalls gebildet, wenn Fe^{3+} nicht zugegeben wurde. Nur $\text{S}^{16}\text{O}_3^{2-}$ $^{18}\text{O}^{2-}$ wurde als Nebenprodukt gebildet, wenn Fe^{3+} zugegeben wurde. Dies hat die Meinung verstärkt, dass Fe^{3+} das dominierende Oxidationsmittel ist (Reedy et al. 1991).

Wie bei der Oxidation an Luft wurde auch bei der wässrigen Oxidation festgestellt, dass Eisenoxide und -hydroxide, die auf der Oberfläche des Pyrits gefunden wurden, Produkte der Oxidationsreaktion und keine Ausfällungen von gelöstem Eisen aus der Lösung sind (Goldhaber 1983; Buckley & Woods 1987; Nesbitt & Muir 1998; Giannetti et al. 2001; Todd et al. 2003; Demoisson et al. 2007). Weitere Eisenprodukte in Form von Goethit- oder Hämatit-ähnlichen Produkten wurden auf Pyritoberflächen an natürlich wässrig verwitterten Pyritproben von Bergbauhalden gefunden. Bei diesen Produkten wurde, wie bei der Luftoxidation vermutet, eine katalytische Oxidationswirkung postuliert (Nesbitt & Muir 1998). Allerdings ist es nicht ausgeschlossen, dass unter neutralen bis alkalischen Bedingungen gelöstes Eisen in Form von Goethit auf der Oberfläche ausfallen und bei einer gewissen Schichtdicke sogar die Oxidation durch Blockieren der Oxidationsdiffusion verzögern kann (Lowson 1982; Todd et al. 2003; Huminicki & Rimstidt 2009).

Es gibt viele weitere Einflussfaktoren, die die Auflösung eines Pyrits begünstigen oder verzögern können. Neben der Zugabe von Oxidationsmitteln, wie O_2 und Fe^{3+} , die die Geschwindigkeit der Auflösung von Pyrit signifikant erhöhen, wurde auch bei erhöhter Temperatur eine positive Wirkung auf die Auflösungs geschwindigkeit festgestellt (King & Lewis 1980; McKibben & Barnes 1986; Moses et al. 1987; Moses & Herman 1991; Holmes & Crundwell 2000; Long & Dixon 2004). Negative Effekte auf die Auflösungs geschwindigkeit wurden durch Säureanionen in der Lösung erkannt. Zusätze von Cl^- oder SO_4^{2-} würden demnach an der Pyritoberfläche adsorbieren und den Zugang von Oxidationsmitteln hemmen (Dimitrijevic et al. 1996; Antonijević et al. 1997; Dimitrijevic et al. 1999). Dadurch kommt es auch zur Inhibierung der Ablagerung von S^0 und S_n^{2-} sowie der Bildung von passiven Eisenhydroxy- und Eisenoxidschichten (Lehmann et al. 2000). Die Säureanionen können in der Lage sein, mit dem freien Fe^{3+} Komplexe zu bilden, welches die Verfügbarkeit für die Pyritoxidation einschränkt (Chandra & Gerson 2010). Eine Oxidationshemmung wurde auch von Elsetinow et al. (2001) vorgeschlagen, die bei der Zugabe von Phosphat eine Adsorption an der Oberfläche beobachteten und dadurch eine deutlich geringere Eisenoxid- und Sulfat-Produktbildung als bei einer Phosphat-freien Oberfläche vorfanden. Der Grund hierfür liegt bei der Bindung des Phosphats an die Fe^{3+} -Stellen der Pyritoberfläche und unterdrücken entweder die Oxidation durch eine einfache Sperrung dieser Stellen für den Sauerstoff oder es verändert die elektronische Struktur dieser Regionen und begrenzt damit den

Elektronentransfer von Fe^{2+} zu O_2 . Das Vorkommen und die Menge der erzeugten Spezies und die Reaktionsgeschwindigkeiten sind abhängig von verschiedenen Oxidationsbedingungen. Dazu zählen pH, Eh, Oxidationsmittelspezies und -konzentration, Konkurrenzen, „Rührgeschwindigkeiten“ bzw. Hydrodynamik, Korngröße und Oberfläche im Verhältnis zum Volumen der Lösung, Temperatur und Druck (Chandra & Gerson 2010).

Alle bisher genannten Beobachtungen wie zum Beispiel, dass der Sauerstoff in der Regel nicht direkt die Oberfläche des Pyrits angreift oder der Sauerstoff, der sich im Schwefelprodukt befindet, aus dem Wasser stammt, haben Moses & Herman (1991) als einen elektrochemischen Mechanismus in einer schematischen Darstellung zusammengefasst (Abbildung 3-6), der eine Erweiterung eines von Singer & Stumm (1970) vorgestellten Modells ist. Der erste Schritt (a) ist die Adsorption von hydratisiertem zweiwertigen Eisen auf einer elektronenreichen anodischen Stelle der Pyritoberfläche, da diese Spezies in natürlichen Systemen immer vorhanden ist. Daraufhin bildet sich ein trimolekularer Komplex mit Sauerstoff über Wasserstoffbrücken. Elektronen aus dem zweiwertigen Eisen fließen dann zu dem Sauerstoff, um ein Sauerstoffreduktionsprodukt und dreiwertiges Eisen zu produzieren. Im zweiten Schritt (b) fließen Elektronen rasch von der Pyritoberfläche zum dreiwertigen Eisen, um es zurück zu zweiwertigem Eisen zu reduzieren und bewirken eine Übertragung einer Hydroxylgruppe (-OH) zu der Schwefelgruppe an der Oberfläche (c). Nach der Rehydratation kann das zweiwertige Eisen die drei Schritte (a, b und c) wiederholt durchlaufen, bis eine stabile Sulfoxyspezies in der Lösung dissoziiert.

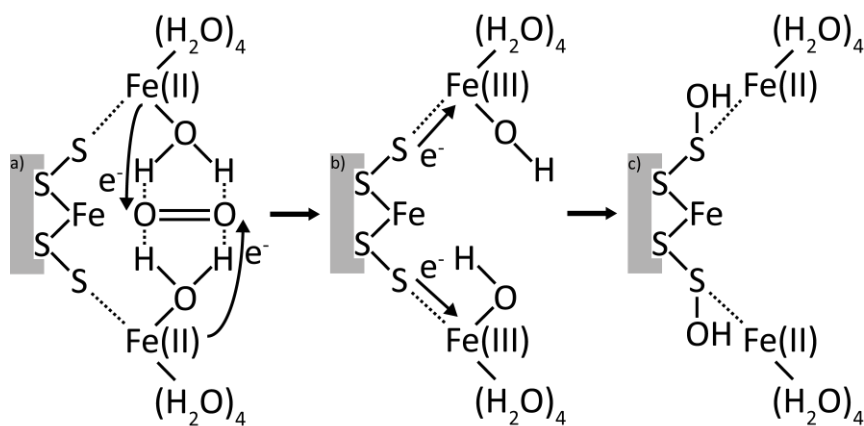
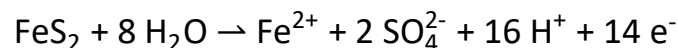


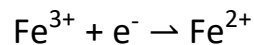
Abbildung 3-6: Pyritoxidation nach Moses & Herman (1991).

Schematische Darstellung der Pyritoxidation als elektrochemischer Mechanismus. (a) Adsorption von hydratisiertem zweiwertigen Eisen und anschließender Bildung eines trimolekularen Komplexes mit Sauerstoff über Wasserstoffbrücken. Ein Elektronenfluss bildet ein Sauerstoffreduktionsprodukt und dreiwertiges Eisen. (b) Oberflächenelektronen reduzieren das dreiwertige Eisen. (c) Übertragung einer Hydroxylgruppe (-OH) zu der Schwefelgruppe.

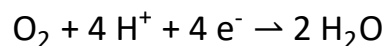
Allerdings stimmen andere Autoren diesem Oxidationsmechanismus nicht vollkommen zu. Sie sehen die Oxidation und den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt eher als einen elektrochemischen Mechanismus mit einer nicht-ortsspezifischen Mehrschichtadsorption von Oxidationsmitteln mit einem Elektronentransfer von der Pyritoberfläche. Dies findet auf einer kathodischen Stelle auf der Oberfläche statt und das Oxidationsmittel nicht notwendigerweise direkt eine Bindung an dieser einget (Williamson & Rimstidt 1994). Die Autoren haben einen zweiten Mechanismus vorgeschlagen. Hierbei findet eine analoge Reaktion an einer anodischen Stelle statt, mit elektronenarmen Schwefel und Wasser, was in der Freisetzung eines stabilen Schwefelprodukts resultiert. Holmes & Crundwell (2000) schlagen einen anderen Mechanismus vor, bei dem auf zwei Stellen gleichzeitig eine Reaktion stattfindet. Auf der anodischen Stelle findet die Pyritoxidation im eigentlichen Sinne durch Wasser statt (Gleichung 3-19), während auf einer kathodischen Stelle die Reduktion des Oxidationsmittels vollzogen wird (Gleichung 3-20 und Gleichung 3-21). Dieser Mechanismus ist in folgenden Halbreaktionen dargestellt.



Gleichung 3-19

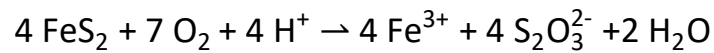


Gleichung 3-20

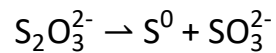


Gleichung 3-21

Long & Dixon (2004) erweitern dieses Modell mit einem späteren Stadium der Pyritoxidation mit einem „passivating shrinking sphere“-Modell, bei dem es zur möglichen Passivierung der Pyritoberfläche durch elementaren Schwefel kommen kann. Diese Oberflächenpassivierung führt zu einer Verringerung des elektrochemischen Oberflächenpotentials aus dem niedrigen Verhältnis von dreiwertigem Eisen zu dem Gesamteisen. Dies kann durch folgende Gleichungen dargestellt werden.



Gleichung 3-22



Gleichung 3-23

Das hergestellte Thiosulfat ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) ist in sauren Lösungen instabil und kann leicht zu elementarem Schwefel und Sulfit (SO_3^{2-}) umgewandelt werden. Das Sulfit kann durch dreiwertiges Eisen zu Sulfat oxidiert werden. Das Potential in der Nähe der Oberfläche kann aufgrund der möglichen Erhöhung der lokalen Konzentration von zweiwertigem Eisen verringert werden, was zum Aufbau der passivierenden Schicht aus elementarem Schwefel auf der Oberfläche führt.

Ein solcher Mechanismus, der sowohl auf einer kathodischen Stelle eine Reduktion des Oxidationsmittels als auch auf einer anodischen Stelle die Oxidation des Pyrits verursacht, wurde auch von Rimstidt & Vaughan (2003) in ähnlicher Weise vorgeschlagen (Abbildung 3-7).

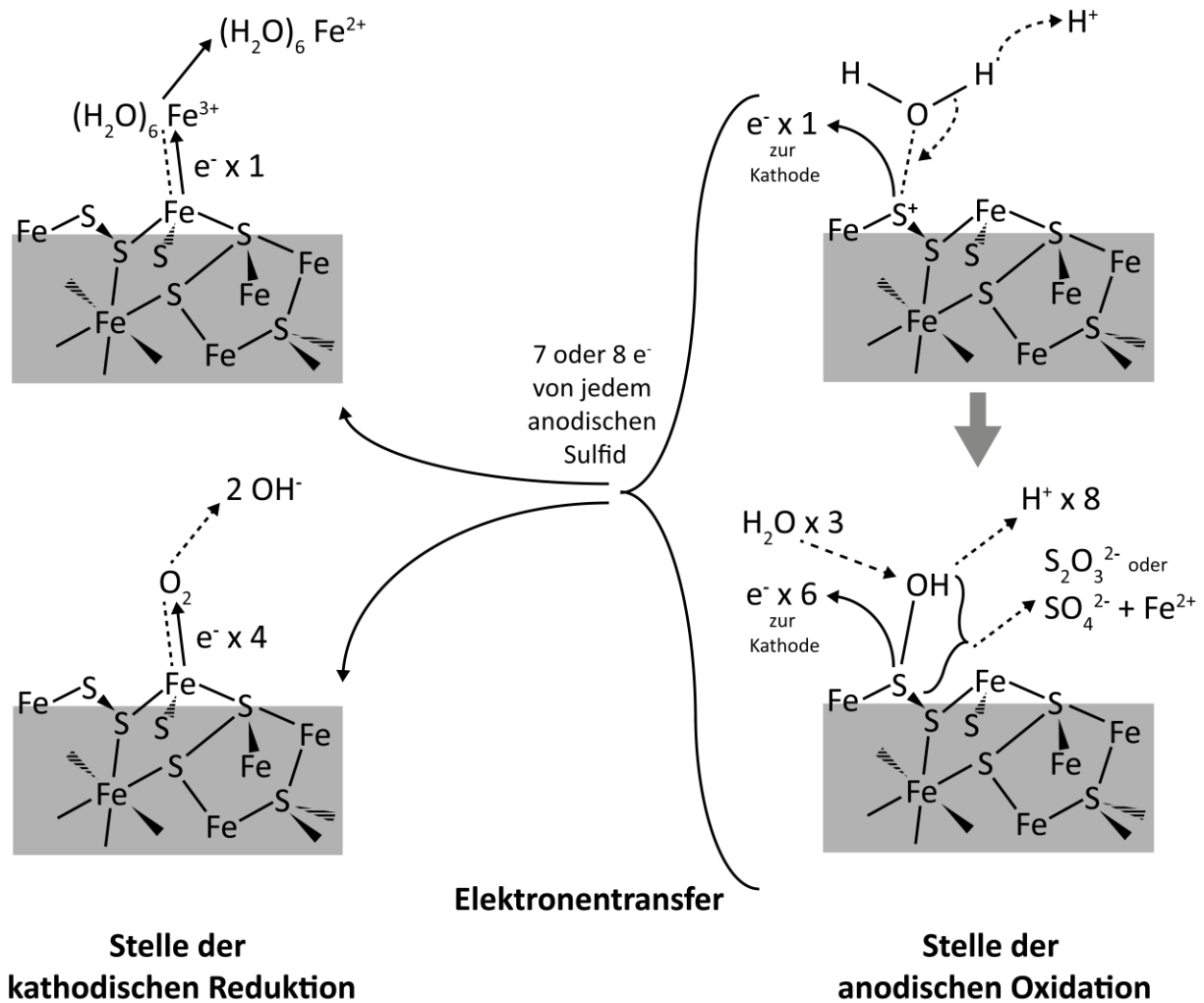


Abbildung 3-7: Pyritoxidation nach Rimstidt & Vaughan (2003).

Schematische Darstellung der Pyritoxidation als elektrochemischer Mechanismus. Der Elektronentransfer startet an der kathodischen Stelle. Ein hydratisiertes dreiwertiges Eisen wird gebildet oder Elektronen gelangen zum Sauerstoff. Das adsorbierte dreiwertige Eisen verlässt die kathodische Stelle als zweiwertiges Eisen, das O₂ wird zu zwei Hydroxylgruppen umgewandelt. Jede Elektronenübertragung an der kathodischen Stelle bewirkt gleichzeitig eine Übertragung auf einer anodischen Stelle. Fe³⁺ wird reduziert, um wieder als Fe²⁺ zu agieren und weitere kathodische Elektronenübertragungen zu ermöglichen. Hierdurch wird ein Sauerstoffatom an ein Schwefelatom angebracht und Sulfat wird gebildet.

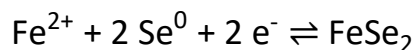
Der erste Schritt bei diesem Modell ist die Reduktion durch die Übertragung von Ladung von der kathodischen Mineraloberfläche zum Oxidationsmittel. Der Elektronentransfer an der kathodischen Stelle startet an der Position des zweiwertigen Eisens auf der Pyritoberfläche. Dies ergibt entweder ein hydratisiertes dreiwertiges Eisen oder Elektronen gelangen zum Sauerstoff durch Bildung eines aktivierten Komplexes zwischen dem zweiwertigen Eisen und dem Oxidationsmittel. Dieser Schritt wird als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für das gesamte Oxidationsverfahren angesehen. Das sahen Garrels & Thompson (1960) und

Singer & Stumm (1970) ähnlich. Während jedoch erstere die Steuerung der Geschwindigkeit durch Adsorption von Fe^{3+} und Fe^{2+} auf der Pyritoberfläche ansahen, fanden letztere, dass diese Geschwindigkeit durch Fe^{2+} Oxidation gesteuert wird, um Fe^{3+} in einem zyklischen Oxidationsprozess zu erzeugen. Weiterhin verlässt bei dem Mechanismus von Rimstidt & Vaughan (2003) das adsorbierte dreiwertige Eisen schließlich die kathodische Stelle als zweiwertiges Eisen, nachdem ein einzelnes Elektron übertragen wurde, während das O_2 nach der schrittweisen Übertragung der vier Elektronen von dem gleichen Oberflächen- Fe^{2+} zu zwei Hydroxylgruppen umgewandelt wurde. Nach jeder schrittweisen Elektronenübertragung von der kathodischen Fe^{2+} -Stelle auf die mineralische Oberfläche, bei der das kathodische zweiwertige Eisen zu einem dreiwertigen Eisen wird, wird ein Elektron von einer anodischen Stelle übertragen. Dadurch wird das Fe^{3+} reduziert, um wieder als Fe^{2+} zu agieren und weitere kathodische Elektronenübertragungen zu ermöglichen. Im letzten Schritt wird ein Sauerstoffatom aus einem Wassermolekül an ein Schwefelatom mit positiver Polarität aufgrund der Elektronenübertragung zu einer kathodischen Stelle eines Disulfid-Schwefels (S_2^{2-}) an einer anodischen Stelle durch nukleophilen Angriff angebracht. Dadurch wird Sulfat als Endprodukt nach sieben oder acht Elektronen aufeinanderfolgenden Übertragungsschritten gebildet. Der Schwefel kann dabei in mehrere Oxidationsstufen übergehen, um S(VI)O_4^{2-} aus S(-I)_2^{2-} zu produzieren. Diese letzte Stufe des mehrstufigen Schwefel-Oxidationsverfahren ist vom pH-Wert abhängig, bei dem nahezu 100 % Sulfat bei niedrigen pH-Werten gebildet wird. Bei hohem pH-Wert können wesentliche Mengen an Thiosulfat und anderen Schwefelprodukten gebildet werden. Zusammen mit dem Sulfat wird das zweiwertige Eisen von der anodischen Stelle gleichzeitig in die Lösung abgegeben, wo es durch sechs Wassermoleküle koordiniert wird. Die Oxidationsmittel reagieren dabei wie in Gleichung 3-15 und Gleichung 3-17 dargestellt. Dies beschreibt allerdings nur einen einzelnen Prozess. Bei der Pyritoxidation kann eine Vielzahl solcher Prozesse gleichzeitig stattfinden. Dabei können die kathodischen und anodischen Stellen entweder auf derselben Pyritoberfläche oder auf verschiedenen Oberflächen vorliegen. In der schematischen Darstellung dieses Mechanismus (Abbildung 3-7) steht der Ausdruck „x Anzahl“ für die sukzessive Zugabe von vier Wassermolekülen oder die sukzessive Freisetzung von acht Wasserstoffionen nach jedem Schritt. Es stellt zudem die Anzahl von Elektronen dar, die nacheinander dem Oxidationsmittel zugegeben oder von der Anodenoberfläche Richtung

Kathode entfernt werden. Bei dem beschriebenen Mechanismus ist der erste Schritt bei der kathodischen Reaktion der Elektronentransfer auf das Oxidationsmittel, während bei der anodischen Reaktion eine Elektronenentnahme aus dem Schwefelatom in der Regel vor der Zugabe eines Wassermoleküls erfolgt. Für die Produktion und Freisetzung eines Thiosulfats in die Lösung werden mindestens sieben Elektronen nacheinander von einem Disulfid-Schwefel entfernt, während für die Herstellung von Sulfat mindestens acht Elektronen vom Disulfid-Schwefel entfernt werden müssen.

Oxidation von Selen-haltigen Sulfiden

Theoretische Überlegungen über die Oxidation von Selen-haltigen Sulfiden am Beispiel von Pyriten wurden von Hatten Howard (1977) angestellt, um das Vorhandensein von sekundären Selenspezies in natürlichen Umgebungen und in Verbindungen mit Mineralen und Gesteinen zu erklären. Die Oxidation von Selen-haltigem Pyrit wird in erster Linie das Selen aus der Pyritstruktur lösen. Bei Umgebungen mit niedrigem Redoxpotential könnte das freigesetzte Selen mit zweiwertigem Eisen reagieren und Ferroselit (FeSe_2) bilden. Dies würde dessen Vorkommen bei einigen Sandsteinuranvorkommen der westlichen Inneren Vereinigten Staaten erklären. Die Ferroselitbildung könnte demnach aus thermodynamischen Überlegungen durch folgende Reaktionen dargestellt werden (Howard 1977).



Gleichung 3-24



Gleichung 3-25

Allerdings würde sich bei begrenzter Sauerstoffversorgung und moderat geringem Eh-Wert ein Selenosulfat-Ion, SeSO_3^{2-} , durch die Reaktion von elementarem Selen und Sulfit bilden. Es ist ein Zwischenprodukt der Schwefel-Redoxreaktion (Warren 1968). Ein solches metastabile Selen-Schwefel-Ion könnte die Bewegung von Selen in einem Bereich mit sehr niedrigen Eh innerhalb einer Lagerstätte bewirken (Granger & Warren 1969).

Höheres Oxidationspotential würde schließlich elementares Selen bilden. Diese Selenspezies scheint am Wahrscheinlichsten, da die experimentelle Oxidation zu SeO_3^{2-} nur sehr langsam erfolgt. Dieser Vorschlag würde das Vorkommen von elementarem Selen in mehreren natürlichen Limonitmaterialien von verwitterten Sedimentgesteinen erklären. Sollte das elementare Selen bei noch höherem Oxidationspotential doch zu einer Selenit-Form, SeO_3^{2-} oder HSeO_3^- , oxidieren, könnte es mit alkalisch oxidierender Lösung wegbewegt werden und wasserhaltige Eisen(III)-Oxide mit etwas adsorbiertem Selenit hinterlassen. Dieses Oxidationsverhalten kann in einer Abfolge von oxidativen Reaktionen zusammengefasst werden: elementares Selen zu SeO_3^{2-} ; Ferroselit zu elementarem Selen und anschließend zu SeO_3^{2-} ; selenhaltiger Pyrit zu Ferroselit und Eisen(III)-Oxide, dann zu elementarem Selen, später zu SeO_3^{2-} (Howard 1977).

3.3. Weitere Eisensulfid- und Selenminerale in der Umwelt

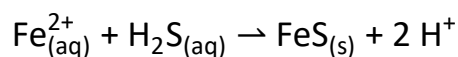
3.3.1. Eisensulfide

Kubisches FeS

Das kubische FeS (FeS_c) ist das Eisenäquivalent zu Sphalerit, ZnS, und gehört zur Raumgruppe $\bar{F}43m$. Es bildet sich aus der Reaktion der wässrigen Reaktion von H_2S und metallischem Eisen bei Temperaturen unter 92°C und bei einem pH-Wert zwischen 2 und 6. Oberhalb von 92°C wandelt es sich schnell in Troilit (FeS_t) und Mackinawit (FeS_m) um, oberhalb von pH 6 nur in Mackinawit. Das kubische FeS ist metastabil und wandelt sich bei Raumtemperatur innerhalb von Stunden bis Tagen in die Phasen FeS_t und FeS_m um. Der Grund für die Bildung ist bis heute noch nicht erklärt. Aufgrund der Beziehung zu metallischem Eisen und der kurzen Lebenszeit dieser Phase ist sie in der Natur noch nicht entdeckt worden (Rickard & Luther 2007; Rickard 2012).

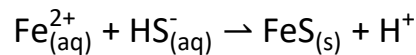
Mackinawit

Das Eisenmonosulfid Mackinawit (FeS_m) mit der Stöchiometrie 1:1 von Eisen zu Schwefel ist dem tetragonalen Kristallsystem zuzuordnen. Die Raumgruppe ist $P4/nmm$. Die Eisenatome sind in tetraedrischer Koordination mit vier Schwefelatomen mit dem gleichen Abstand verbunden. Das Eisenmonosulfid bildet sich bei der Reaktion von wässrigem S(-II) und wässrigem Fe(II) innerhalb von 1 - 10 ms bei Raumtemperatur. Der Bildungsweg ist pH-abhängig. Unter sauren Bedingungen gilt folgende Bildungsreaktion:



Gleichung 3-26

Dabei bildet sich als Zwischenreaktionsprodukt ein $\text{Fe}(\text{HS})_{2(\text{aq})}$ -Komplex. Oberhalb pH 7 zeigt die Gleichung 3-27 den dominierenden Bildungsweg.



Gleichung 3-27

Mackinawit ist in wässrigen Umgebungen mit niedriger Temperatur weit verbreitet. Allerdings ist es metastabil und bildet sich nur, wenn die Pyritbildung kinetisch verhindert wird. Es kann sich im Gegensatz zu anderen Eisensulfiden nicht nur oxidativ auflösen, sondern wie Troilit auch nicht-oxidativ (Berner 1962; Rickard & Morse 2005; Breyneart et al. 2008; Rickard 2012).

Troilit

Das hexagonale Troilit (FeS_t) gehört zu der Gruppe der Pyrrhotite, die auf der NiAs-Struktur basiert. Die Pyrrhotitgruppe teilt sich in zwei Untergruppen, eine Eisen-reiche hexagonale Untergruppe mit der Stöchiometrie $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$ und eine Eisen-arme monokline Untergruppe mit ungefähr Fe_7S_8 . Die monoklinen Pyrrhotite tendieren stabil relativ zu den hexagonalen Pyrrhotiten bei Temperaturen unterhalb von 200°C zu sein. Troilit ist das stöchiometrische Endglied und gehört zur Raumgruppe $P\bar{6}2c$. Es ist gegenüber Mackinawit stabil, jedoch wird es nur selten in marinen System gefunden. Dies dürfte kinetische Gründe wegen der stabileren Mineralphase Pyrit sein. Die Pyritbildung muss unterdrückt sein, damit sich Troilit bilden kann. Am wahrscheinlichsten bildet es sich durch die Reaktion zwischen saurem, wässrigen S(-II) und Fe(0) bei Temperaturen $> 92^\circ\text{C}$ oder durch ein FeS_c Zwischenprodukt (Rickard & Luther 2007).

Markasit

Markasit (FeS_{2m}) ist wie Pyrit ein Eisendisulfid, jedoch kristallisiert es im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe Pnm. Seine Dichte liegt mit $4,8 - 4,9 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ etwas niedriger als die des Pyrits. Die Stabilitätsbeziehungen zwischen Markasit und Pyrit sind bis heute nicht vollständig erforscht. Ab 150°C ist es relativ zu Pyrit gesehen die metastabile Phase und oberhalb 400°C geht Markasit sogar in Pyrit über. Dies spricht ebenso wie sein Vorkommen in der Natur für eine niedrige Bildungstemperatur. Markasit bildet sich bevorzugt aus sauren Lösungen unterhalb pH 6. Bei pH-Bedingungen unterhalb 4 ist die Bildung kinetisch begünstigt. Man geht davon aus, dass die Anwesenheit von protonierten S_n^{2-} -Spezies, die in sauren Lösungen dominieren können, mit seiner Bildung im Zusammenhang stehen. Markasit

wird normalerweise nicht in marinen Sedimenten gefunden, obwohl es ein üblicher Bestandteil von hydrothermalen Vererzungen in der Tiefsee ist. Der Grund für den Mangel an marinem FeS_{2m} ist wahrscheinlich die Anforderungen an den pH-Wert für seine Bildung. Es ist aufgrund seiner Stabilität allgemein weniger verbreitet als Pyrit (Schoonen & Barnes 1991; Klein et al. 1999; Okrusch & Matthes 2005; Rickard & Luther 2007).

Greigit

Greigit ist ein kubisches, metastabiles Eisen(II)-Eisen(III)-Sulfid mit einer Stöchiometrie von drei Eisen- zu vier Schwefelatomen, Fe_3S_{4g} . Das Eisen zu Schwefel Verhältnis wurde allerdings von $\text{Fe}_{2,83}\text{S}_4$ bis zu $\text{Fe}_{3,11}\text{S}_4$ nachgewiesen. Es ist das Schwefel analog zu dem Mineral Magnetit. Zu der Struktur gehören ein zweiwertiges und zwei dreiwertige Eisenionen. Es wird der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ zugeordnet. Dieses authigene ferrimagnetische Mineral bildet sich durch die Umlagerung von Eisenatomen aus einem Mackinawit. Wird dessen Bildung unterdrückt, ist die Bildung des Greigits auch nicht möglich. Es tritt oft in Sulfid-reichen Seesedimenten mit Ton, Schluff und Arkosen auf. Eine Vereinigung mit anderen Mineralen ist häufig, darunter gehören Montmorillonit, Chlorit, Calcit, Veatchit, Sphalerit, Pyrit, Markasit, Galenit und Dolomit (Rickard & Luther 2007; Charlet et al. 2012).

3.3.2. Eisenselenide

Achavalit FeSe

Achavalit (FeSe) ist ein metastabiles, hexagonales Eisenselenid und isomorph zu Mackinawit. Es gehört zur Raumgruppe $P6_3/mmc$. Sein Auftreten ist sehr selten, da die Bildung durch Reduktion Redoxpotentiale benötigt, die unterhalb der Stabilitätsgrenze von Wasser liegen. Eine andere Bildungsmöglichkeit ist durch die alkalische Oxidation von FeS-Se^0 - oder FeS-HSe^- -Mischungen. Die anfängliche Bildung eines wasserhaltigen Eisenoxids bei der Oxidation von Selen-tragendem Eisensulfid würde die Bildung des Achavalits ermöglichen. Jedoch ist bei diesen Bedingungen auch Hämatit (Fe_2O_3) stabil und würde Achavalit schnell zu Hämatit und

elementarem Selen ohne weitere Erhöhung des Oxidationspotentials oxidieren (Howard 1977; Ryser et al. 2005; Olin et al. 2005).

Ferroselit

Das orthorhombische Eisendiselenid Ferroselit (FeSe_2) ist isomorph zu dem Eisendisulfid Markasit (FeS_2). Es gehört zur Raumgruppe Pnm. Es ist die stabilste Verbindung von Eisen und Selen und wird gebildet, wenn reduzierte Selen- und Eisenkonzentrationen im Vergleich zur Sulfidkonzentration hoch sind. Allerdings ist es nicht stabil, wenn während seiner Bildung überschüssiger Schwefel vorhanden ist. Dabei würde sich Pyrit ausbilden und das Selen zu elementarem Selen werden. Vermutet wird auch die Bildung eines Selen-Pyrit-Mischkristalls. Die tatsächlichen Reaktionen, die in der Umwelt vorkommen, damit Ferroselit gebildet wird, sind bisher nicht bekannt. Bekannteste Fundorte sind Uranvorkommen in Sandsteinen im Westen der Vereinigten Staaten von Amerika und in der ehemaligen UdSSR ebenfalls in Sandsteinen mit Sulfid- und Uranmineralisationen (Howard 1977; Ryser et al. 2005; Olin et al. 2005; Naveau et al. 2007).

Dzharkenit

Dzharkenit ist das Selenäquivalent zu Pyrit. Das kubische Mineral gehört zur Raumgruppe $\text{Pa}\bar{3}$ mit einer idealen Zusammensetzung von FeSe_2 . Die Dichte beträgt $7,34 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$. Es ist ein seltenes Mineral mit nur wenigen bekannten Vorkommen und gilt als stabiles Endglied in der Mischkristallreihe mit Pyrit. Seine erste Entdeckung wurde in der Selen- und Uran-Lagerstätte Suluchekinskoye in der Dzharkenskaya-Senke in Kasachstan gemacht. Die Dzharkenit-Oktaeder hatten eine Größe von bis zu $100 \mu\text{m}$ und wurden in einem Verbund von Ferroselit und Goethit gefunden. Die Zusammensetzung wurde mit $\text{Fe}_{1,02}\text{Se}_{1,94}$ bestimmt. Der zweite bekannte Fundort des Minerals ist im Südural die Zapadno-Ozernoe Kupfer-Zink-Massiv-Sulfid-Lagerstätte (Yashunsky et al. 1995; Yakovleva et al. 2003a; Ryser et al. 2005; Olin et al. 2005).

3.4. Sorptionswechselwirkungen von Selen mit seiner Umwelt und mit Pyrit

Eisensulfide und Eisenoxide sind in der Natur reichlich vorhanden und allgegenwärtig. Das geochemische Verhalten und das Vorkommen von Selen wird daher weitgehend durch diese Mineralphasen kontrolliert, sowohl in reduzierenden als auch in oxidierenden Umgebungen (Howard 1977). Es wurden viele Studien über das Verhalten des Selen in Gegenwart von Eisenphasen veröffentlicht. Im Folgenden sind die Ergebnisse einiger Studien kurz beschrieben, da die meisten Studien aufgrund unterschiedlicher Minerale, Spezies und Versuchsbedingungen nicht miteinander vergleichbar sind. Sollten in manchen Studien doch ähnliche Untersuchungsansätze vorliegen, sind deren Ergebnisse teilweise sehr unterschiedlich. Eine Zusammenfassung und Verallgemeinerung all dieser Ergebnisse könnte widersprüchlich wirken und den Arbeiten nicht gerecht werden.

Selen und Eisenoxide/-hydroxide sowie Eisensulfide

Mitchell et al. (2013) erkannten keine Änderung der Selenpezies, wenn Selenit oder Selenat an Eisenoxide adsorbiert wurde. Bei der Adsorption an Eisensulfide kam es jedoch zur Reduktion. Allerdings konnten sie mittels XANES-Spektren keine Unterscheidung der Reduktion zu elementarem Selen oder Selenid machen. Sie erkannten große Unterschiede bei der Adsorption der verschiedenen Selenpezies. Selenit beispielsweise adsorbierte innerhalb weniger Minuten vollständig an Mackinawit, während lediglich 25 % des Selenats nach 24 Stunden adsorbierte (Abbildung 3-8). Für die Pyritexperimente sah das Ergebnis ähnlich aus. Die Adsorptiongeschwindigkeit und -mengen waren etwas geringer und in der Lösung wurden nach 24 Stunden vier verschiedene Selenpezies gefunden. Die Schlussfolgerungen dieser Studie zeigten durch den Vergleich von Reduktionsexperimenten mit wässrigem Fe(II) und wässrigem S(-II), dass das Sulfid wahrscheinlich das Reduktionsmittel von Selenit in der FeS-Suspension und elementares Selen das Hauptreduktionsprodukt ist. Es gilt ebenso wie für die Eisenoxid-Experimente, dass Selenat eine viel geringere Reaktivität gegenüber Eisensulfiden aufweist als Selenit.

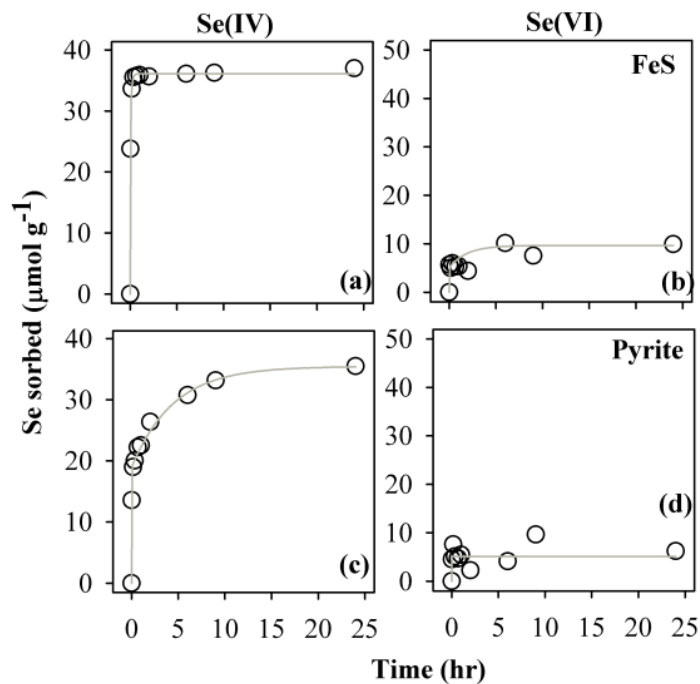


Abbildung 3-8: Adsorptionsstudien nach Mitchell et al. (2013).

Adsorption von Selen in Anwesenheit von Mackinawit und Pyrit in einer bei pH 7 gepufferten Lösung mit initialen Konzentrationen von 75 µM Se(IV) und 100 µM Se(VI). Selenat hat eine viel geringere Reaktivität gegenüber Eisensulfiden als Selenit. Adsorptionsgeschwindigkeit und -mengen waren etwas geringer an Pyrit im Vergleich zu den Mackinawitexperimenten.

In der Studie von **Scheinost & Charlet (2008)** wird die Abhängigkeit einer zweiwertigen Eisenphase und des pH-Werts auf verschiedene Selen-Reaktionsprodukte gezeigt. Bei den Versuchen wurde Selenit nanopartikulärem Mackinawit, Siderit und Magnetit ausgesetzt und es dadurch schnell innerhalb eines Tages reduziert. Vier verschiedene Reaktionsprodukte entstanden, rotes und graues elementares Selen und zwei Eisenselenide mit Strukturen ähnlich wie Fe_7Se_8 und FeSe . Das thermodynamisch stabilste Eisenselenid, Ferroselit (FeSe_2), wurde nicht beobachtet. Es wurden drei Mackinawit-Proben untersucht und in zwei Gruppen aufgeteilt, eine Probe mit einem Selen-Oxidationszustand von -II und zwei Proben mit Se(0). Siderit bewirkte eine Reduktion zu elementarem Selen, während Magnetit das Selenit zu einer Se(-II)-Spezies reduzierte mit einer Struktur von trigonalem $\text{Fe(II)}_5\text{Fe(III)}_2\text{Se}_8$.

Scheinost et al. (2008) untersuchten die Wechselwirkung von Selenit mit Green Rust, einem Eisen(II/III)-(Hydr)oxid, Magnetit, Mackinawit und Siderit, einem Eisen(II)-Karbonat. Die Ergebnisse der Analysen zeigten innerhalb eines Tages die Reduktion des Selens und die Bildung einer FeSe -Phase. Das Mineral Siderit jedoch produzierte elementares Selen als

Endprodukt. Das Fazit bezogen die Autoren auf ein Nahfeld eines Atommüllendlagers sowie auf umliegende Aquifere, denn dort sollten diese Minerale allgegenwärtig sein und die Mobilität des Spaltprodukts ^{79}Se würde durch die Erkenntnisse viel niedriger als bisher angenommen sein.

Selen und Eisensulfide

Breynaert et al. (2008) untersuchten die Selenspezies von Selenit-Oxyanionen nach dreiwöchigem Kontakt mit den Eisensulfiden Pyrit und Troilit. In ihren Messungen wurde die Reduktion des Selens festgestellt und als Endprodukte elementares Selen und eine FeSe_x -Phase gefunden. Dabei wurde metallisches Selen entweder als Zwischenprodukt (Troilit) oder Endprodukt (Pyrit) gebildet. Diese Tatsache ist vermutlich der Grund für die falsche Annahme früherer Studien, wie zum Beispiel in de Llano et al. (1996), bei denen FeS als ein Analogon für FeS_2 eingesetzt wurde. Sie zeigten einerseits, dass diese beiden Minerale wichtige Senken für Selenit sind, auch bei sehr hohen Konzentrationen von 10^{-3} M und andererseits erkannten sie auch, dass der Reaktionsmechanismus verschieden sein muss und die Art des Sulfidminerals die endgültige Spezies bestimmt. Ebenso sind aber auch Teilchengröße (spezifische Oberfläche), Reaktionszeit und der pH-Wert wichtige Einflussfaktoren.

Charlet et al. (2012) erkannten bei der Zugabe von Selenit und Selenat zu einem Gemisch aus nanopartikulärem Pyrit und Greigit eine Reduktion zu elementarem Selen. Das Vorhandensein von niedrigeren Oxidationszuständen der Selenspezies (-I und -II) konnte nicht durch die XANES-Spektren anhand der Lage der Absorptionskante bestätigt werden, da die Energieverschiebung zwischen den Se(0)- und Se(-I und -II)-Referenzen etwa die gleiche ist wie die Energieauflösung der XANES-Spektren selbst, d.h. 0,5 eV. Allerdings lassen ihre EXAFS-Anpassungen sowohl elementares Selen als auch Ferroselit als Reaktionsprodukte vermuten, da diese die besten Anpassungen an die Referenzen zeigten.

Finck et al. (2012) untersuchten die Retention von Selenid sowohl während der Co-Präzipitation von Mackinawit als auch bei Sorptionsexperimenten an vorhandenem Mackinawit. Die Analysen der Proben ergaben keinen signifikanten Einfluss von Selen bei der Mackinawit-Ausfällung hinsichtlich Morphologie und Struktur. Selen wurde dabei in einer

Mackinawit-ähnlichen Sulfid-Umgebung gefunden, mit einer eindeutigen Se(-II)-Spezies. Bei den Adsorptionsversuchen von Selenid-Ionen mit Mackinawit in Suspension wurden Teile von Selen in einer Umgebung gefunden, die ähnlich dem Co-Präzipitationsexperiment ist. Die Erklärung ist ein dynamischer Auflösungs-Rekristallisations-Mechanismus des hochreaktiven Mackinawits (Abbildung 3-9).

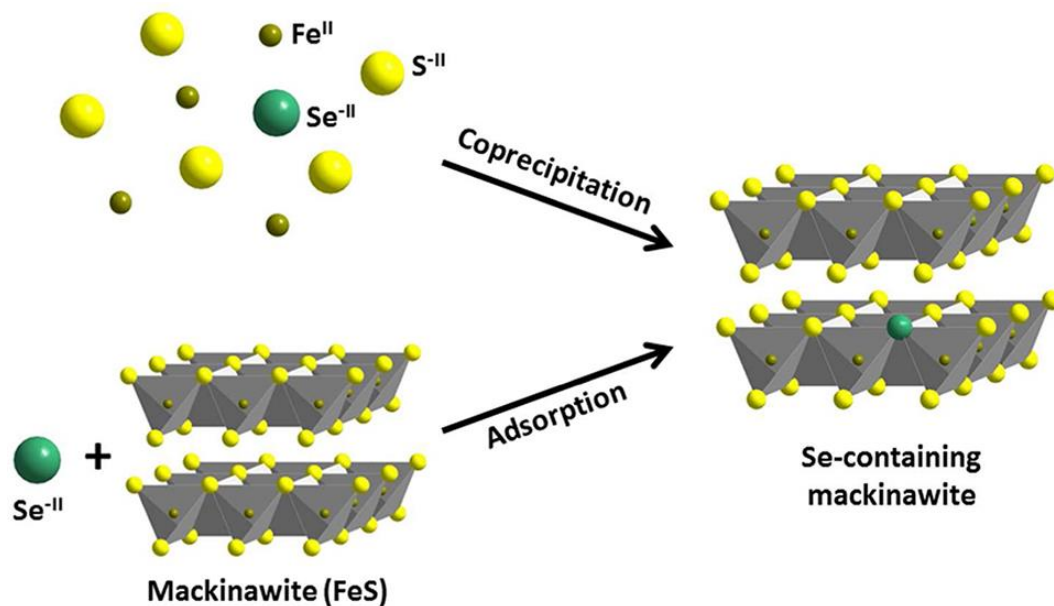


Abbildung 3-9: Sorption von Selen an Mackinawit nach Finck et al. (2012).
Co-Präzipitations- und Adsorptionsversuche vom Eisenmonosulfid Mackinawit mit Selenid. Die Ergebnisse sind bei beiden Experimenten ähnlich und wirken sich nicht auf die Morphologie und Struktur des Mackinawits aus. Das Selen erfährt dabei keine Speziesänderung.

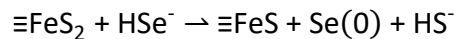
Selen und Pyrit: Adsorptionsstudien

Bruggeman et al. (2005) untersuchten das Verhalten von Selen im Boom Clay in Belgien, das als Kandidat für ein Wirtsgestein für die Endlagerung hochradioaktiver Abfälle bekannt ist. Es besitzt vorteilhafte Barriereigenschaften wie eine geringe hydraulische Leitfähigkeit, ein geringes Redoxpotentials und einen leichten alkalischen pH-Wert. Selenit-Oxyanionen wurden Boom Clay-Suspensionen mit unterschiedlichen Feststoffen zugegeben. Systeme, denen ausschließlich Pyrit zugegeben wurde, zeigten eine Adsorption auf der Oberfläche und eine Reduktion zu elementarem Selen. Bei Anwesenheit von Huminstoffen und von Tonmineralen wie Illit erhöhte sich die Adsorptionsmenge und -geschwindigkeit. Allerdings verursachten diese konkurrierenden Adsorptionsprozesse die Verringerung der Reduktionskinetik.

Naveau et al. (2007) beschäftigten sich mit der Wechselwirkung zwischen Selenid und Selenit mit synthetischen und natürlichen Sulfidmineralen in Lösungen zwischen pH 2 und pH 10. Sie verwendeten für die Experimente Pyrit (FeS_2) und Kupferkies (CuFeS_2), auch Chalkopyrit genannt. Die Analysen zeigten die Anwesenheit von reduzierten Selenspezies (-II oder -I) auf den metallischen Sulfidoberflächen, was auf eine Redoxreaktion mit gekoppelter Sorption schließen lässt. Die Selenreduktion ist gleichzeitig mit der Oxidation von Pyrit-Schwefel aufgetreten, während die metallischen Spezies (Fe, Cu) nicht an dem Redox-Prozess beteiligt waren. Dabei wurde die Bildung von Ferroselit bei den synthetischen Festphasen festgestellt, aufgrund der signifikanten Auflösung der synthetischen Phase, die einen Überschuss von zweiwertigem Eisen im sauren pH-Bereich freigibt. Oberflächenkomplexierung oder Ionenaustauschprozesse statt Ausfällungen wurden hingegen auf den natürlichen Feststoffen registriert. Eine pH-Abhängigkeit wurde bei diesen Sorptionsexperimenten ebenfalls festgestellt, eine signifikante Immobilisierung von Selenspezies im sauren pH-Bereich und eine relativ niedrige Immobilisierung unter neutralen bis leicht alkalischen Bedingungen. Ebenfalls wurde eine pH-Abhängigkeit der unterschiedlichen Arten der Minerale festgestellt. Die natürlichen Proben zeigten zwar ebenso wie die synthetischen Minerale ähnliche Ergebnisse untereinander, jedoch wiesen die synthetischen Minerale eine wesentlich höhere Reaktionskinetik auf.

Liu et al. (2008) synthetisierten Pyrit mittels elektrochemischer Zelle in einer Glovebox und gaben unter ständigem Rühren Selen hinzu. Während der Reaktion waren fast 97 % des zugesetzten Se(-II) am Ende der schnellen Reaktion aus der Lösung verschwunden. Zur gleichen Zeit wurde der Geruch nach faulen Eiern festgestellt, was die Autoren als Freisetzung von Schwefelwasserstoff-Spezies interpretierten, der aus dem Pyrit kam. Die Adsorptionskinetik wurde elektrochemisch verfolgt und eine negative Stromspitze nach 5 min registriert, was als Ende der Reaktion gedeutet wurde. Bei niedrigen Selen-Konzentrationen ähnelt die Sorption einer Langmuir-Isotherme, die typisch für Adsorptionsphänomene ist, bei dem eine endliche Anzahl von Stellen mit ähnlicher Energie reagiert, bis alle Stellen besetzt sind (die Monoschicht-Kapazität). Eine pH-Abhängigkeit wurde bei diesen Experimenten nicht festgestellt. Darüber hinaus wurden keine Ausfällungsphänomene beobachtet, obwohl es

thermodynamisch für FeSe oder FeSe₂ vorhergesagt wurde. Nach der Selenid-Zugabe kam es an der Pyritoberfläche offenbar zur Spaltung der S-S-Bindung, die zur Bildung von S(-II) geführt hat. Selenid wurde somit an der Oberfläche durch Redoxreaktionen als elementares Selen immobilisiert (Gleichung 3-28). Die Experimente zeigten, dass es bei dieser Reaktion nach Selenzugabe zur Pyritreduktion mit einer schnellen Reaktionskinetik sowie zur Adsorptionssättigung kam.



Gleichung 3-28

Selen und Pyrit: Absorptionsstudien

In den Veröffentlichungen von **Diener & Neumann (2011)** und **Diener et al. (2012)** wurde während den spontanen Ausfällungen von Pyrit und Mackinawit Selen (-II und IV) in relativ hohen Konzentrationen (10^{-3} - $10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$) hinzugegeben. Die Bildung der Sulfidminerale während der Batchversuche sorgte für eine rasche und fast komplette Entfernung mit mehr als 98 % des Selen aus der Lösung beim Pyritversuch und mehr als 95 % beim Mackinawitversuch. Diese Versuche zeigten eine bemerkenswert hohe Aufnahme von Selen durch Pyrit und Mackinawit sowie eine hohe Affinität von Selen zu Eisensulfiden. Im Pyrit zeigte sich eine Anhäufung des Selen in der Mitte der 1-2 µm großen Körner mit spheroidaler Morphologie, vermutlich durch die Verarmung des Selen gegenüber des Schwefels in der Lösung. In dem Selenid-dotierten Pyrit substituierte Selen (-I) den Schwefel (-I), was eine FeS_xSe_y-Bindung als leicht verzerrte Pyrit-Struktur ergibt. In dem Selenid-dotierten Mackinawit substituierte Selen (-II) den Schwefel (-II) und es entstand eine Mackinawit-artige Verbindung. Die Selenit-Versuche zeigten hingegen bei beiden Sulfidmineralen den Einbau von elementarem Selen in kleinen Selenclustern.

Diener et al. (2012) simulierten ein Grundwasserfluss mit einer Schwefel-, Eisen- und Selenhaltigen Lösung in Anwesenheit eines natürlichen Pyrits. Es kam zum Wachstum des Pyrits und zum gleichzeitigen Einbau des Selen. Dieses Experiment fand in einem Mixed-Flow-Reaktor statt. Initiale Selenpezies waren Se(-II) und Se(IV). Die Selenretention mit 99,5 % fand durch den Einbau statt, der hauptsächlich mit einer Änderung in der Oxidationsstufe

gekoppelt war und Selen als elementares Selen in Pyrit ohne strukturelle Bindung eingebaut wurde. Dabei wird Selenid zu elementarem Selen unter sauren Bedingungen oxidiert und Selenit zu elementarem Selen auf einer Pyritoberfläche in einer neutralen pH-Umgebung reduziert.

Mittels Verfahren des chemischen Dampftransports ist es **Diener & Köppe (2012)** gelungen, Selen-dotierten Pyrit zu synthetisieren. Bei dieser Hochtemperatursynthese wurde festes AlBr_3 , $\text{Fe}(0)$, $\text{S}(0)$ und $\text{Se}(0)$ mittels einer chemischen Transportreaktion in einem 2-Zonen-Ofen mit einem Gradienten von 700°C bis 600°C in einem Zwei-Reaktionsschritt verwendet. Selen wurde mit der Menge von 1,1 Gew.-% homogen in den Pyrit-Einkristall mit einer Größe bis zu 0,5 cm im Durchmesser eingebaut. Die Untersuchungen zeigten den Einbau mit einer Wertigkeit von $\text{Se}(0)$ in die Pyrit-Struktur ohne weitere Bindung, da weder Eisen- noch Schwefelnachbarn mittels EXAFS-Anpassungen gefunden wurden, lediglich mehrere Selenachbarn. Dieses Ergebnis legt nahe, dass die Bildung einer FeS_xSe_y -kondensierten Materie mit einer Substitution von Schwefel durch Selen nicht wahrscheinlich ist.

Yakovleva et al. (2003) untersuchten im Südural die Zapadno-Ozernoje Kupfer-Zink-Massiv-Sulfid-Lagerstätte und entdeckten in der Oxidationszone ihrer Ansicht nach einen neuen Mischkristall, der sich zwischen Pyrit (FeS_2) und Dzharkenit (FeSe_2) befindet. Zudem lieferte diese Studie überhaupt erst den zweiten Fundort eines Dzharkenits. Zum Einsatz kamen die Analysen mittels Elektronenmikrosonde, Röntgendiffraktometrie und Auflichtmikroskopie. Die Lagerstätte entstand hydrothermal, die Eisen-Schwefel-Selenide hingegen bildeten sich später supergen. Ihre Analysen sowie thermodynamischen Berechnungen ließen die Autoren zu dem Schluss kommen, dass es eine vollständige Mischungsreihe zwischen Pyrit und Dzharkenit bei definierten Eh-pH-Bedingungen geben müsste (Diagramm 3-2), wobei ihre Elementanalysen einen maximalen Selengehalt von 66,44 % in ihren Eisen-Schwefel-Seleniden aufzeigten. Sie gehen zudem von S_2^{2-} und Se_2^{2-} Anionenhandeln in ihren Mischkristallen aus, wie sie einzeln auch im Pyrit und Dzharkenit vorkommen. Fraglich bleibt bei dieser Studie jedoch, wie sie die Selenspezies innerhalb des Mischkristalls analysierten. Ihre einzigen Angaben sind Messungen von Eisen-, Schwefel- und Selengehalte in den Mischkristallen sowie optische

Untersuchungen wie in Abbildung 3-10, bei denen jedoch nur Pyrit, Dzharkenit und elementares Selen als Mineralphasen in einem Konglomerat zu sehen sind.

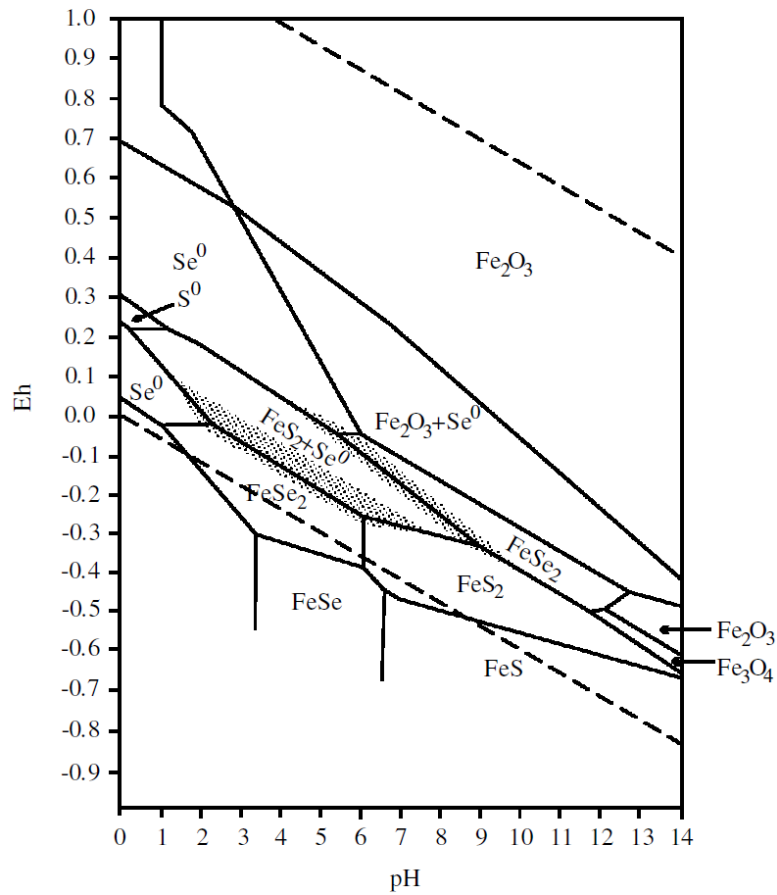
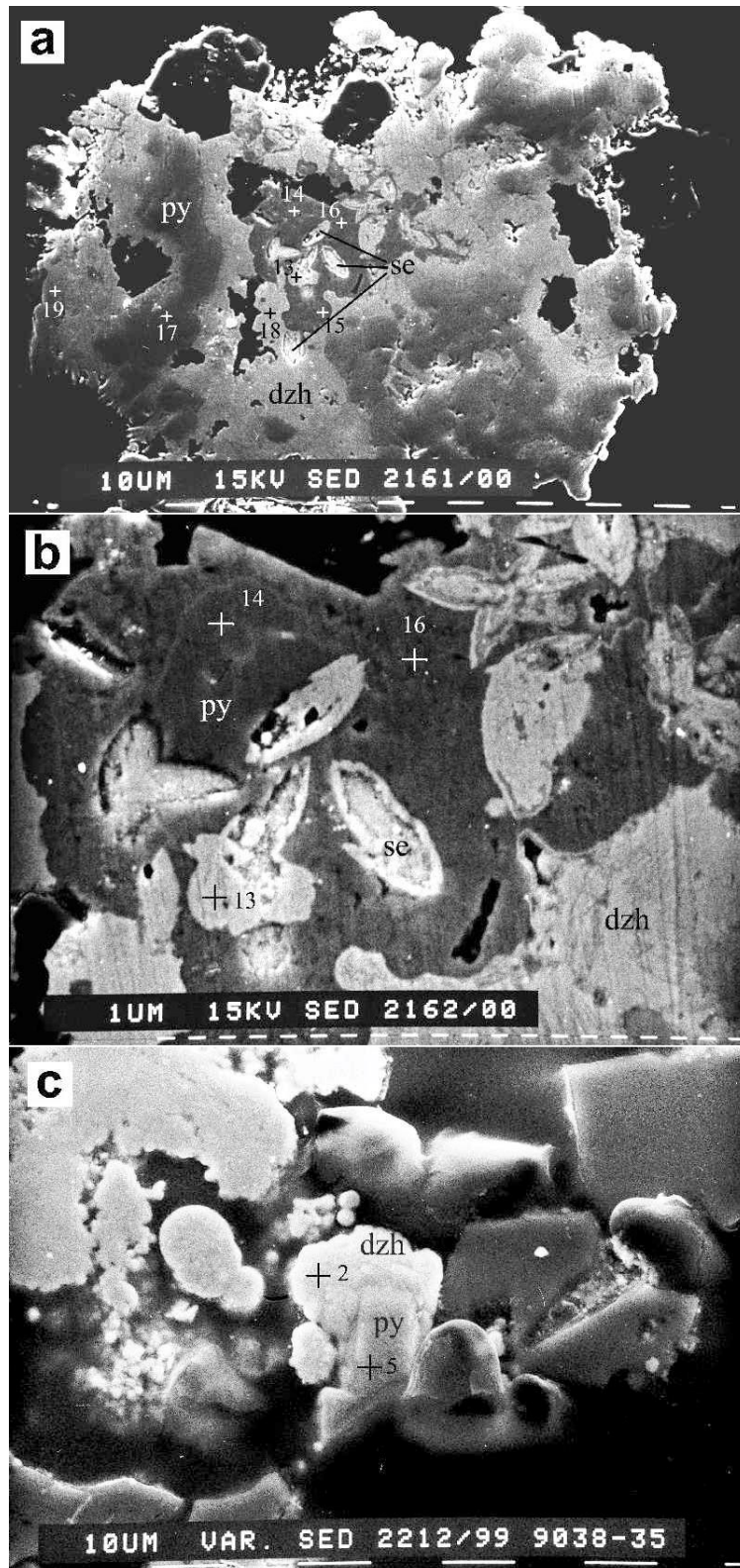


Diagramm 3-2: Eh-pH-Diagramm für das System Fe-S-Se-H₂O aus Yakovleva et al. (2003).
 Dieses Eh-pH-Diagramm für das System Fe-S-Se-H₂O gilt für Standardbedingungen mit Schwefelaktivitäten von 10⁻³ und Selenaktivitäten von 10⁻⁵. Die gestrichelten Linien zeigen das Stabilitätsfeld von Wasser an. Die Schraffierungen zeigen die möglichen Bereiche der Mischkristalle zwischen Pyrit und Dzharkenit.



**Abbildung 3-10: Eisen-Schwefel-Seleniden aus Yakovleva et al. (2003).
Auflichtmikroskopische Bilder von Eisen-Schwefel-Seleniden der Zapadno-Ozernoje Lagerstätte:
(a) und (c) zeigen einen Dzharkenit-Rand um Pyrit und (b) zeigt Pyrit (py) und Dzharkenit (dzh) mit
elementarem Selen (se).**

In der Studie von **Matamoros-Veloza et al. (2014)** wurde die Freisetzung von Selen aus Tonschiefern untersucht, da das Auftreten, die Verteilung und die Speziation von Selen in den verschiedenen Komponenten des Tonschiefers unbekannt sind. Ihr erstes Ergebnis zeigte, dass Selen primär in typischen Tonschiefern mit Pyrit assoziiert ist und nicht mit organischer Materie, wie es bis dato vermutet wurde. Des Weiteren fanden sie heraus, dass die eingebaute Selenspezies im Pyrit stark mit der Pyritmorphologie zusammenhängt. In idiomorphem Pyrit wurde Se(-II) für Schwefel in der Mineralstruktur substituiert. Im Gegensatz dazu wurde in framboidalem Pyrit eine unabhängige Ferroselit-ähnliche $\text{FeSe}(-\text{I})_x$ -Phase identifiziert. Für die Umgebung hat dieser Unterschied erhebliche Auswirkungen. Nicht nur unterschiedliche Bildungsbedingungen müssen vorgeherrscht haben, sondern auch die Freisetzung des Selens bei oxidierenden Bedingungen dürfte unterschiedlich sein. Eine FeSe_x -Phase oxidiert wesentlich schneller als Selen in idiomorphem Pyrit und somit würde diese Mischphase wesentlich die Dynamik der Selenverwitterung in diesen Tonschiefern steuern. In den XANES- und EXAFS-Ergebnissen ihrer untersuchten Pyrite, die einen maximalen Selengehalt von 670 ppm aufwiesen, erklärten die Autoren jedoch, dass es nicht möglich war, den Oxidationszustand oder die lokale Koordinationsumgebung zu bestimmen. Die XANES-Messunsicherheiten ihrer beiden Proben (PO1a und PO1b) lagen bei 0,4 eV und die XANES-Spektren ihrer Se(-II)Sulfid-, Se(-I)Ferroselit- und elementarem Selen-Standards sahen ähnlich aus (Abbildung 3-11). Daher könnten die möglichen Selen-Oxidationsstufen beider Proben Se(-II), Se(-I) oder Se(0) sein (Matamoros-Veloza et al. 2014).

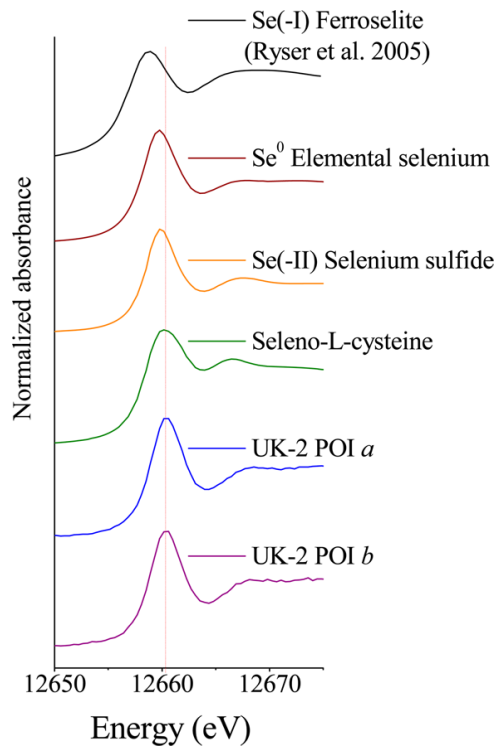


Abbildung 3-11: XANES-Selen-Spektren aus Matamoros-Veloza et al. (2014). XANES-Spektren von Selenstandards und zwei selenhaltigen Pyriten aus einem Tonschiefer.

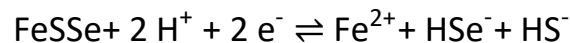
Zu den Ergebnissen kamen sie letztendlich durch Modellierung ihrer EXAFS-Messungen. Bei der Probe des idiomorphen Pyrits erzielte ihre Anpassung der Selenkoordination die besten Ergebnisse mit den nächsten Nachbarn von Schwefel und Eisen, wie es im Pyrit bei Substitution von Selen durch Schwefel zu erwarten ist. In der zweiten Probe zeigten die besten Ergebnisse zwei Streupfade jeweils von Selen zu Eisen, weitere zwei Streupfade von Selen zu Selen und einen letzten von Selen zu Schwefel. Sie schlossen somit durch die ersten vier Streupfade auf einen Ferroselit, der durch den letzten Streupfad in einem Pyrit als unabhängige Phase existieren müsste (Matamoros-Veloza et al. 2014).

Das Fazit dieser Studie lautete, dass bei der framboidalen Pyritbildung, die eine unabhängige Ferrosilit-ähnliche $\text{FeSe}(-\text{I})_x$ -Phase enthält, eine Ko-Reduktion geherrscht haben muss. Bei dem idiomorphen Pyrit, der sich durch die Bereitstellung von geringen Mengen externer, weniger reaktives Eisen und Selen langsamer bildet, kommt es nach dem diffusiven Transport der Edukte zu deren Reduktion und anschließender Sequestrierung in die idiomorphe Kristallstruktur. Hierbei tritt die Substitution von Schwefel durch Selen auf. Das langsamere Wachstum unterstützt auch höhere durchschnittliche Selen-Konzentrationen in den idiomorphen Körnern (Matamoros-Veloza et al. 2014).

3.5. Hydrogeochemische Überlegungen

3.5.1. Hydrogeochemische Modellierung

Die hydrochemischen Modellierungen wurden mit dem Programm PhreeqC (Version 3.3.7.11094) berechnet. Dabei kam die Datenbank „wateq4f“ zum Einsatz, die mit weiteren Einträgen ergänzt wurde. Alle Erweiterungen und relevanten Stabilitätskonstanten sind in Anhang D1 (Thermodynamische Daten) sowie in Ball & Nordstrom (1991) einzusehen. Ein Beispiel für die Erweiterung ist der Eintrag eines einfachen Mischkristallminerals von FeSSe, welches die Stöchiometrie von 1:1:1 erhielt. Dieses Mineral wird in ähnlicher Weise als Ergebnis der Synthesen erwartet und daher als mögliche Phase in der Datenbank erweitert. Sein Löslichkeitsprodukt erhielt dieser Mineraleintrag vom Mittelwert der Löslichkeitsprodukte von Pyrit (FeS₂) und Ferroselit (FeSe₂) und betrug somit log₁₀ K_{SP} = -18,5295, wie es bereits in Diener (2012) vorgeschlagen wurde. Die Gleichung für die Bildung ist:



Gleichung 3-29

Für die Berechnungen unter Verwendung von PhreeqC wurden die gleichen Konzentrationen und Bedingungen verwendet, wie sie in den Versuchen für die Synthesen der Selen-dotierten Pyrite eingesetzt wurden. Mittels dieser Berechnungen konnte man Informationen über die vorhandenen Spezies vor den Reaktionen, die Restkonzentrationen der beteiligten Elemente in der Lösung nach den Versuchen, die Menge möglicher ausgefallter Minerale mit ihren Sättigungsindizes sowie die Ionenstärke der Lösung erfahren. Ein Vergleich zwischen analytischen und modellierten Ergebnissen erlaubt eine Aussage über die Konsistenz jeweiliger Ergebnisse zu treffen. Darunter zählen sowohl die ausgefallten Phasen als auch im besten Fall die Selenspezies während und nach dem Versuch.

Die Eingaben zur Berechnung waren neben der Temperatur bei 25° C und einem pH-Wert von 5 auch die Redoxbedingungen bei -100 mV. Die Konzentrationen, die zur Berechnung verwendet wurden, sind in Tabelle 3-1 dargestellt.

Tabelle 3-1: Initiale Konzentrationen für PhreeqC.

Die initialen Konzentrationen wurden zur Berechnung der Lösungsinhalte verwendet, weitere Bedingungen wurden mit $T = 25^\circ \text{C}$, $\text{pH } 5$ und $E_h = -100 \text{ mV}$ festgelegt. Angaben der Molalität.

Fe^{2+}	S^{2-}	Se^{2-}	Na^+	Cl^-
$1,5 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$6,1 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$

Die Ionenstärke der Lösung betrug 0,054 M. Die Hauptspezies von Eisen, Schwefel und Selen in der anfänglichen Lösung waren $\text{Fe}(\text{HS})_2$, H_2S und HSe^- . Die Verteilung der wichtigsten Spezies sind in Tabelle 3-2 dargestellt.

Tabelle 3-2: Berechnete initiale Hauptspeziesverteilung durch PhreeqC.

Das Ergebnis zeigt die Hauptspeziesverteilung in der Lösung unmittelbar nach der Eingabe in die Lösung. Angaben der Molalität.

$\text{Fe}(\text{HS})_2$	$\text{Fe}(\text{HS})_3^-$	Fe^{2+}	H_2S	HS^-	HSe^-	H_2Se
$1,41 \cdot 10^{-2}$	$6,49 \cdot 10^{-4}$	$2,89 \cdot 10^{-4}$	$2,95 \cdot 10^{-2}$	$4,24 \cdot 10^{-4}$	$4,76 \cdot 10^{-4}$	$2,42 \cdot 10^{-5}$

Die Berechnungen mittels PhreeqC erlaubten ebenfalls die Angabe der übersättigten Phasen in der Lösung. Die Mineralphasen mit einem positiven Sättigungsindex (SI) sind in Tabelle 3-3 zu sehen.

Tabelle 3-3: Sättigungsindizes verschiedener Phasen ermittelt durch PhreeqC.

Das Ergebnis zeigt die übersättigten Mineralphasen in der Lösung. Angegeben ist jeweils der Sättigungsindex (SI).

Achavalit	Ferroselit	Mischkristall (FeSSe)	Selen (Se^0)
23,72	14,49	14,39	15,51
FeS	Mackinawit	Pyrit	Schwefel (S^0)
1,58	2,32	14,28	0,24

Trotz der großen Anzahl an übersättigten Phasen zeigt die Berechnung nur zwei Phasen an, die tatsächlich ausfallen sollten. Diese Phasen sind Pyrit mit $1,45 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ und Achavalit mit $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

Die Verteilung aller Spezies der anfänglichen Lösung sowie nach den Ausfällungen der Festphasen, wenn die gelösten Spezies im Gleichgewicht stehen, sind im Anhang D (Thermodynamische Daten) einzusehen.

Allerdings sind keine thermodynamischen Daten von Markasit in der verwendeten Datenbank enthalten. Deren Verwendung könnten die Ergebnisse leicht verändern. Die Auswirkungen dürften allerdings nicht groß sein, da die Daten von Markasit mit denen von Pyrit vergleichbar sein dürften. Die Tendenzen der jetzigen Ergebnisse dürften keine falsche Aussage widerspiegeln.

3.5.2. Pourbaix-Diagramme

Die Pourbaix-Diagramme (Stabilitäts-Diagramme) wurden mit dem Programm PhreePlot (Version: 2016-02-17-10806) erstellt, welches das Programm PhreeqC (Version: 3.3.5_10806) als Modellierungsgrundlage verwendet. Als Datenbank wurde „wateq4f“ ausgewählt, wobei wie zuvor beschreiben, einige Minerale aus anderen Datenbanken bzw. Quellen manuell implementiert wurden. Die Konzentrationen und die Umgebungsbedingungen wurden für die Modellierungen so gewählt, wie sie bei den Versuchen auch angewandt wurden. Diese Stabilitäts-Diagramme wurden erstellt, um einen Überblick über die vorherrschenden Spezies innerhalb des Stabilitätsbereichs von Wasser zu erhalten. Dies sollte jedoch nicht nur einen Überblick über die Stabilitätsfelder von Pyrit und Selen geben, sondern auch über die einzelnen festen und gelösten Phasen bei etwas variierenden pH-Eh-Bedingungen.

Fe - System

Das Eisensystem mit gelösten Spezies ist im Diagramm 3-3 dargestellt. Bei sauren bis leicht alkalischen Bedingungen (pH 0-10) mit niedrigen bis mittleren Redoxbedingungen ist die reduzierte Eisenspezies Fe^{2+} dominierend. Bei höheren pH-Werten sind FeOH^+ und $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ die dominierenden Spezies. Bei oxidierenden Bedingungen ist im sauren Bereich von pH 0-3 die Eisenspezies Fe^{3+} vorherrschend. Je alkalischer die Lösung wird, desto weiter reichen die Spezies in den reduzierenden Bereich hinein. Anfängen von FeOH^{2+} und $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$ über

$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ und $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bis hin zu $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ bei pH-Werten von 9-14. Unter den Bedingungen, bei denen die Synthesen für Pyrit und Selen-dotierten Pyrit ablaufen, dürfte einzig die Spezies Fe^{2+} als gelöste Spezies auftreten.

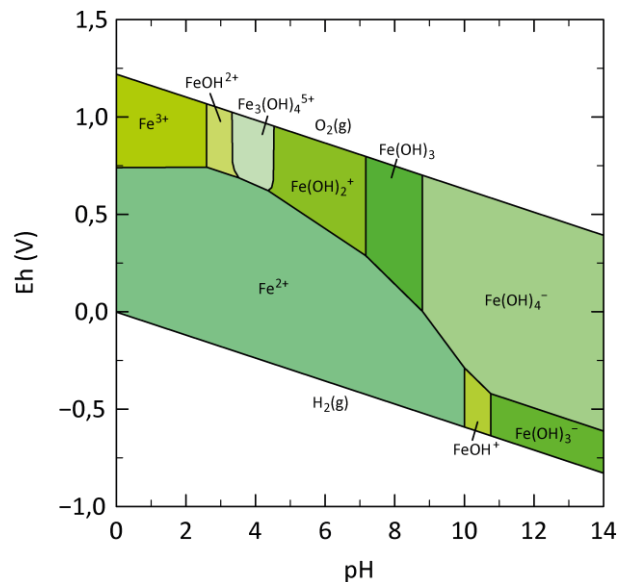


Diagramm 3-3: Pourbaix-Diagramm des Fe-Systems.

Pourbaix-Diagramm mit Eisen als vorherrschendes Element mit Ausschluss von festen Mineralphasen. Es herrschen Standardbedingungen mit Eisenkonzentrationen von $1,5 \cdot 10^{-2}$ M.

Erlaubt man bei der Modellierung, dass feste Phasen im Eisen-System ausfallen dürfen, ergibt sich ein etwas anderes Bild unter oxidierenden Bedingungen bzw. bei sehr hohen pH-Werten (Diagramm 3-4). Unter oxidierenden Bedingungen nimmt die Mineralphase Hämatit (Fe_2O_3) ein großes Stabilitätsfeld in Anspruch, das sich von pH 1 bis pH 14 erstreckt. Goethit ($\alpha\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$) ist ähnlich stabil wie Hämatit, allerdings nicht die dominante Phase im Eisensystem. Unter reduzierenden Bedingungen ändert sich lediglich im pH-Bereich von 11-14 die dominante Mineralphase zu Magnetit (Fe_3O_4).

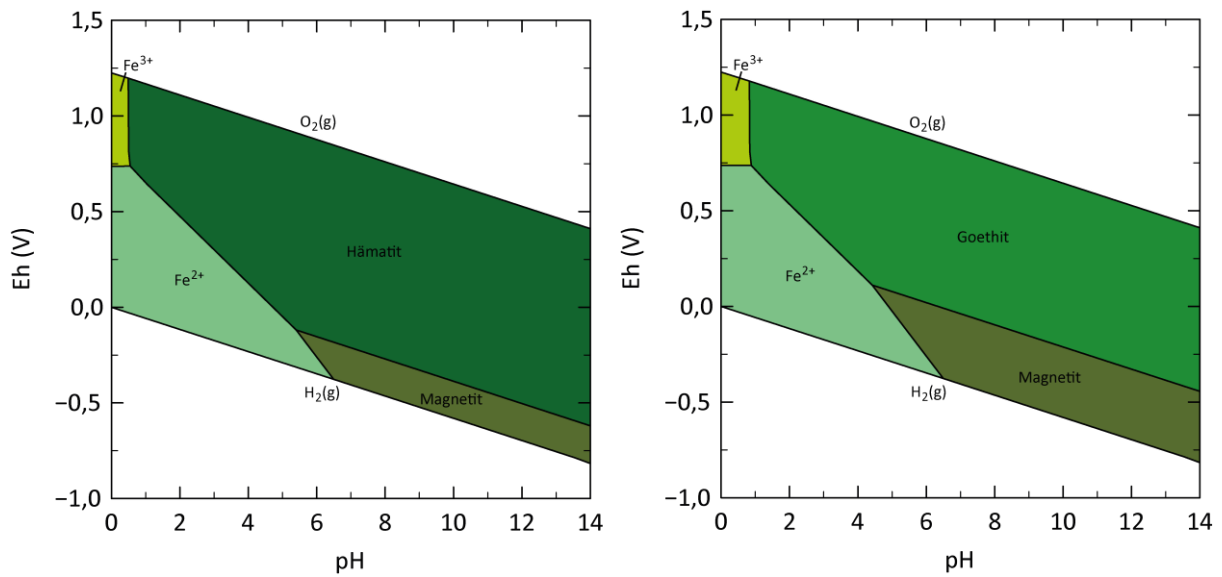


Diagramm 3-4: Pourbaix-Diagramm des Fe-Systems mit festen Mineralphasen.
Pourbaix-Diagramm mit Eisen als vorherrschendes Element mit festen Mineralphasen. Es herrschen Standardbedingungen mit Eisenkonzentrationen von $1,5 \cdot 10^{-2}$ M. Links sind alle Phasen erlaubt, rechts wurde Hämatit unterdrückt.

S - System

Für das Schwefelsystem wurde elementarer Schwefel als einzige feste Mineralphase zugelassen (Diagramm 3-5). Unter reduzierenden Bedingungen ist im pH-Bereich von 0-7 die Schwefelspezies H₂S dominierend. Im pH-Bereich von 7-9 ist HS⁻ und bis pH 14 ist S₅²⁻ dominierend. Oberhalb der H₂S-Spezies befindet sich das Stabilitätsfeld des elementaren Schwefels, welches mit zunehmend höheren pH-Werten jedoch auskeilt und letztendlich bei pH 6 verschwindet. Oberhalb dieser genannten Phasen ist HSO₄⁻ im sauren pH-Bereich von 0-1,5 die dominierende Phase, während SO₄²⁻ diese Rolle über einen riesigen Bereich von pH 1,5-14 einnimmt. Unter den verwendeten Synthesebedingungen ist H₂S als reduzierte Schwefelspezies zu erwarten.

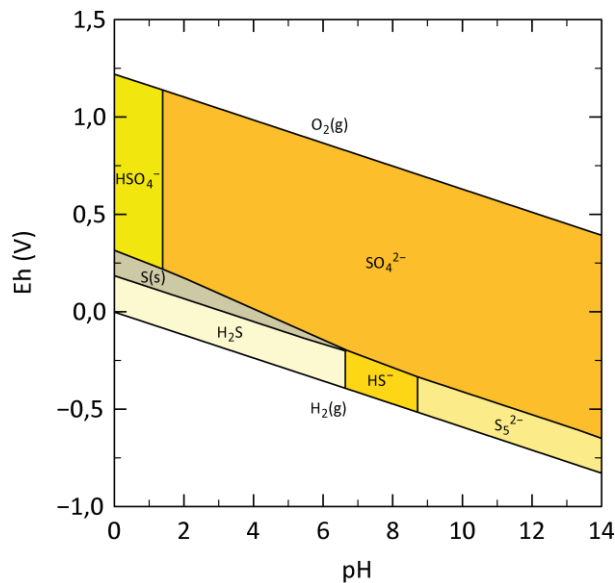


Diagramm 3-5: Pourbaix-Diagramm des S-Systems.
Pourbaix-Diagramm mit Schwefel als vorherrschendes Element. Lediglich elementarer Schwefel ist als einzige feste Mineralphase zugelassen worden. Es herrschen Standardbedingungen mit Schwefelkonzentrationen von $6 \cdot 10^{-2}$ M.

Se - System

Das Selensystem (Diagramm 3-6) zeigt über den gesamten pH-Bereich von 0-14 von reduzierenden bis moderat oxidierenden Bedingungen als einzige vorherrschende Spezies elementares Selen, welches als einzige feste Mineralphase zugelassen wurde. Werden die Bedingungen oxidierender, übernehmen die Selenitspezies H_2SeO_3 im pH-Bereich von 0-2,5, HSeO_3^- im Bereich von 2,5-8 und SeO_3^{2-} im pH-Bereich 8-14 die Rolle der dominierenden Spezies. Sind die Bedingungen noch oxidierender sind die Selenatspezies vorherrschend mit HSeO_4^- im pH-Bereich 0-1,5 und bei alkalischeren Bedingungen SeO_4^{2-} . Nach diesen Erkenntnissen kann davon ausgegangen werden, dass unter Synthesebedingungen für Selen-dotierte Pyrite nur elementares Selen an der Bildung teilnehmen würde.

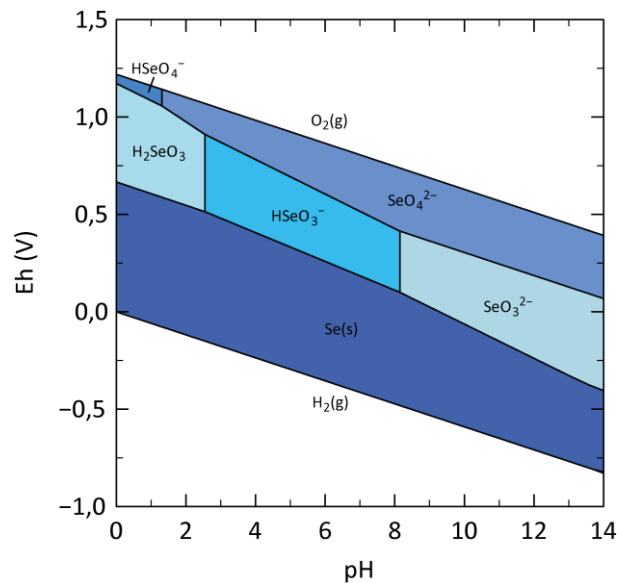


Diagramm 3-6: Pourbaix-Diagramm des Se-Systems.

Pourbaix-Diagramm mit Selen als vorherrschendes Element. Lediglich elementares Selen ist als einzige feste Mineralphase zugelassen worden. Es herrschen Standardbedingungen mit Selenkonzentrationen von $5 \cdot 10^{-4}$ M.

Vergleicht man Pourbaix-Diagramme mit einer geringeren Selenkonzentration als die, die in den Versuchen eingesetzt wurde und auch einen realistischen Selengehalt in der Nähe eines Endlagers widerspiegelt, erkennt man, dass Selenid bei hohen alkalischen Bedingungen auftreten kann. Allerdings sind solche Bedingungen in einem Endlager nicht zu erwarten. Die Konzentrationen in Diagramm 3-7 entsprechen den Berechnungen von Séby et al. (1998) mit 10^{-6} M und Grambow (2008) mit 10^{-9} M Selen für den Gesamtseleengehalt in einem Endlager.

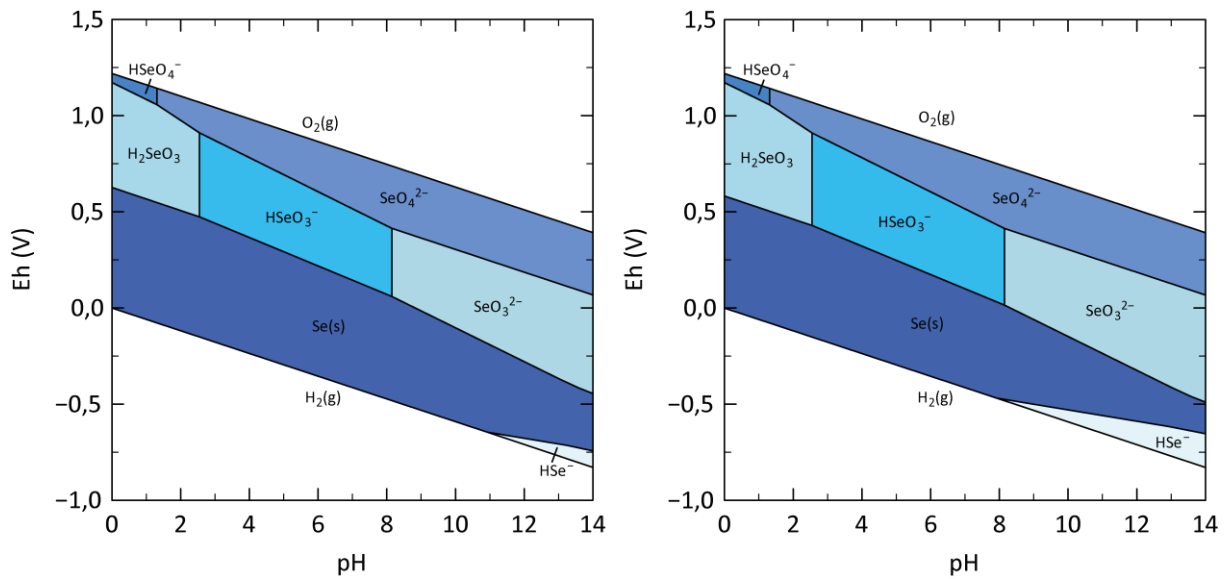


Diagramm 3-7: Pourbaix-Diagramm des Se-Systems mit verschiedenen Konzentrationen. Pourbaix-Diagramm mit Selen als vorherrschendes Element. Elementares Selen ist als einzige feste Mineralphase zugelassen worden. Es herrschen Standardbedingungen mit Selenkonzentrationen von 10^{-6} M links und 10^{-9} M rechts.

Bei der Modellierung ist das Ergebnis der vorherrschenden Spezies allerdings von der Datenbank abhängig und somit von den darin verwendeten thermodynamischen Daten, da die Datenbanken teilweise unterschiedlichen Quellen zu Grunde liegen. Bei Verwendung der Datenbank „minteq.v4“ oder der Datenbank „sit“ ist das Stabilitätsfeld des elementaren Selen in Richtung alkalischen Bedingungen kleiner. Dadurch breitet sich Selenid als vorherrschende Spezies in Richtung der sauren Bedingungen bei niedrigen Redoxbedingungen aus (Diagramm 3-8). Diese Modellierungen mit den Datenbanken „minteq.v4“ und „sit“ zeigen, dass unter Versuchsbedingungen elementares Selen als vorherrschende Spezies zu erwarten ist. Bei niedrigeren Konzentrationen wie von Séby et al. (1998) und Grambow (2008) berechnet, kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, dass Selenid unter Endlagerbedingungen vorkommen kann. Die dazugehörigen Pourbaix-Diagramme sind im Anhang E (Pourbaix-Diagramme) dargestellt.

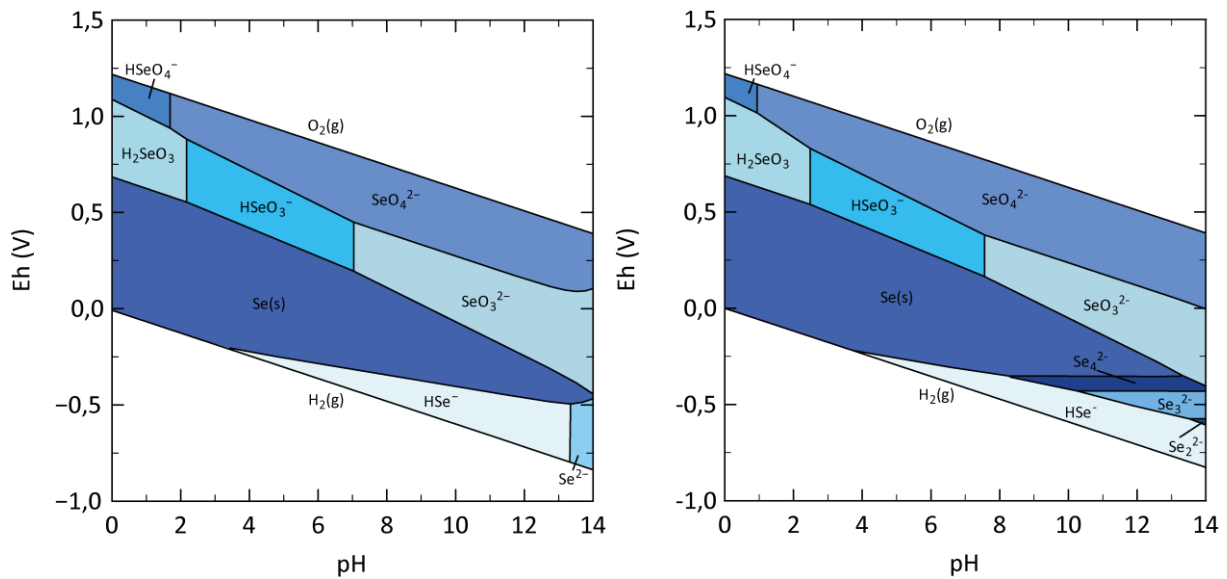


Diagramm 3-8: Pourbaix-Diagramm des Se-Systems mit unterschiedlichen Datenbanken. Pourbaix-Diagramm mit Selen als vorherrschendes Element. Lediglich elementares Selen ist als einzige feste Mineralphase zugelassen worden. Es herrschen Standardbedingungen mit Selenkonzentrationen von $5 \cdot 10^{-4}$ M. Links ist die Datenbank „minteq.v4“ und rechts die Datenbank „sit“ verwendet worden, um die Unterschiede von verschiedenen thermodynamischen Werten aufzuzeigen.

Im Vergleich mit dem Schwefelsystem sind deutliche Unterschiede der elementaren Spezies von Schwefel und Selen zu erkennen. Elementarer Schwefel ist nur in engen Eh-pH-Grenzen die vorherrschende Spezies im Gegensatz zum elementaren Selen, das einen großen Bereich dominiert. Obwohl den beiden Elementen untereinander ein sehr ähnliches Verhalten bescheinigt wird (Howard 1977), muss bei speziellen Bedingungen mit unterschiedlichen Spezies gerechnet werden. Unter den Versuchsbedingungen ist somit H_2S als reduzierte Schwefelspezies zu erwarten, unter denselben Bedingungen nimmt vermutlich elementares Selen und nur untergeordnet Selenid an möglichen Reaktionen teil.

Fe-S - System

Das Eisen-Schwefel-System wurde unter Ausschluss von Eisenoxiden/-hydroxiden modelliert (Diagramm 3-9). Es ist unter reduzierten Bedingungen deutlich die vorherrschende Präsenz von Pyrit über einen weiten pH-Bereich von 0-11 zu erkennen. Werden die Bedingungen alkalischer, ist zuerst Mackinawit die vorherrschende Spezies (pH 11-13,5), dann $Fe(OH)_3$ im pH-Bereich von 13,5-14. Bei oxidierenden Bedingungen ist gelöstes zweiwertiges Eisen die dominante Spezies bis in leicht alkalische pH-Bereiche. Bei noch höheren Redoxbedingungen

sind die vorherrschenden Spezies von sauren bis alkalischen Bedingungen FeHSO_4^{2+} , FeSO_4^+ , FeOH^{2+} , $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$. Im alkalischen Bereich reichen diese gelösten Spezies weiter in den reduzierten Bereich als bei sauren Bedingungen.

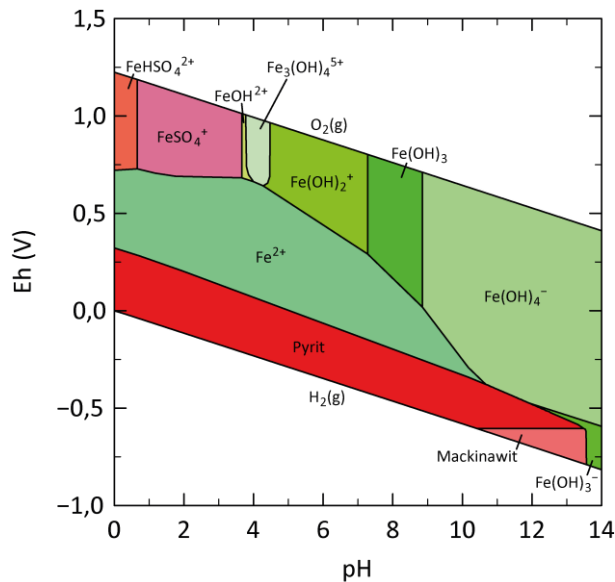


Diagramm 3-9: Pourbaix-Diagramm des Fe-S-Systems.

Pourbaix-Diagramm des Eisen-Schwefel-Systems. Als feste Mineralphasen wurden Pyrit, Greigit und Mackinawit zugelassen, wie sie in der Datenbank zu finden sind. Es herrschen Standardbedingungen mit Eisen- und Schwefelkonzentrationen von $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ bzw. $6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

Modelliert man das Eisen-Schwefel-System und unterdrückt die Mineralphase Pyrit (Diagramm 3-10), erkennt man, dass das Mackinawit-Stabilitätsfeld weit bis in saure pH-Bedingungen hineinreicht (bis ca. pH 3 unter reduzierenden Bedingungen). Ebenfalls erkennt man nun die Mineralphase Greigit, die bei nicht ganz so starken reduzierenden Bedingungen von pH 2-9 ein Stabilitätsfeld ausbildet. Hierdurch kann man unter den Versuchsbedingungen erkennen, dass zwar die Phasen Greigit und Mackinawit nicht die vorherrschenden Phasen darstellen, aber dennoch stabil sind.

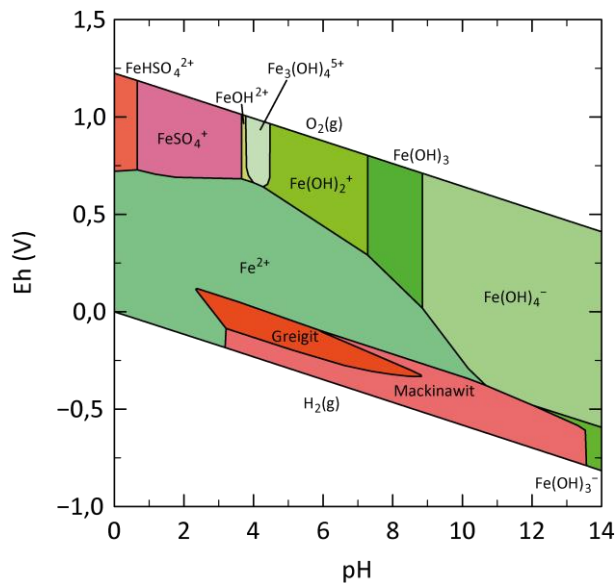


Diagramm 3-10: Pourbaix-Diagramm des Fe-S-Systems unter Ausschluss von Pyrit. Pourbaix-Diagramm des Eisen-Schwefel-Systems. Als feste Mineralphasen wurden Greigit und Mackinawit zugelassen, Pyrit jedoch nicht. Es herrschen Standardbedingungen mit Eisen- und Schwefelkonzentrationen von $1,5 \cdot 10^{-2}$ M bzw. $6 \cdot 10^{-2}$ M.

Modellierungen mit anderen Eisenoxiden/-hydroxiden sind im Anhang E (Pourbaix-Diagramme) dargestellt. Diese Phasen haben jedoch keinen größeren Einfluss auf die Stabilitätsfelder der reinen Eisensulfidminerale Pyrit oder Greigit. Die Eisenoxide/-hydroxide sind die dominierenden Spezies unter oxidierenden Bedingungen und unter sehr alkalischen reduzierenden Bedingungen, wo Magnetit ab pH 11 den Mackinawit als dominante Spezies verdrängt.

Bei der Modellierung mit Lösungen, die versuchsähnliche Selengehalte aufweisen, sind selenhaltige Mineralphasen nicht zu erkennen. Diese würden bei den Konzentrationsverhältnissen nicht in den Pourbaix-Diagrammen zu erwarten sein, allein aufgrund der hohen Schwefelkonzentrationen, wie bereits in den Kapiteln zuvor erwähnt. Allerdings hat Howard (1977) angemerkt, dass in natürlichen Systemen Selen in Gegenwart von Eisensulfiden und wasserhaltigen Oxiden veränderte Selen Eh-pH-Diagramme aufweisen müsste, um die Bildung von bekannten Selen-haltigen Minerale erklären zu können. Dies sei mit reinen thermodynamischen Daten jedoch nicht darzustellen.

Fe-Se - System

Das Eisen-Selen-System wurde unter Ausschluss von Eisenoxiden/-hydroxiden modelliert (Diagramm 3-11). Wie im Eisen-Schwefel-System gibt es unter reduzierten Bedingungen eine dominante Phase. Die Präsenz von Achavalit (FeSe) erstreckt sich über einen weiten pH-Bereich von 0-14. Werden die Bedingungen oxidierender, ähnelt das System dem reinen Eisen-System.

Bei sauren bis leicht alkalischen Bedingungen (pH 0-8) mit mittleren Redoxbedingungen ist überwiegend die reduzierte Eisenspezies Fe^{2+} zu finden. Bei oxidierenden Bedingungen ist im sauren Bereich von pH 0-3 die Eisenspezies Fe^{3+} vorherrschend. Je alkalischer die Lösung wird, desto weiter reichen die Spezies in den reduzierenden Bereich hinein. Angefangen von FeOH^{2+} und $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$ über $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ und $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bis hin zu $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ bei pH-Werten von 9-14.

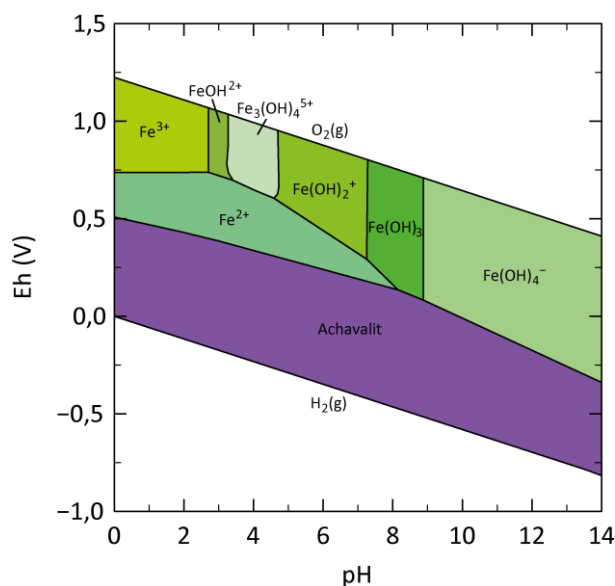


Diagramm 3-11: Pourbaix-Diagramm des Fe-Se-Systems.

Pourbaix-Diagramm des Eisen-Selen-Systems. Als feste Mineralphasen wurden Achavalit und Ferroselit zugelassen. Es herrschen Standardbedingungen mit Eisen- und Selenkonzentrationen von $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ bzw. $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

Modelliert man das Eisen-Selen-System und verhindert die Bildung des Eisenmonoselenids Achavalit, erkennt man, dass das Ferroselit-Stabilitätsfeld fast das ehemalige Achavalit-Stabilitätsfeld einnimmt, bis auf einen kleinen Bereich unter stark alkalischen und stark reduzierten Bedingungen (Diagramm 3-12). Hier herrscht die Spezies $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ vor. Ebenso reicht das Ferroselit-Stabilitätsfeld nicht ganz so weit in die oxidierende Bedingungen hinein.

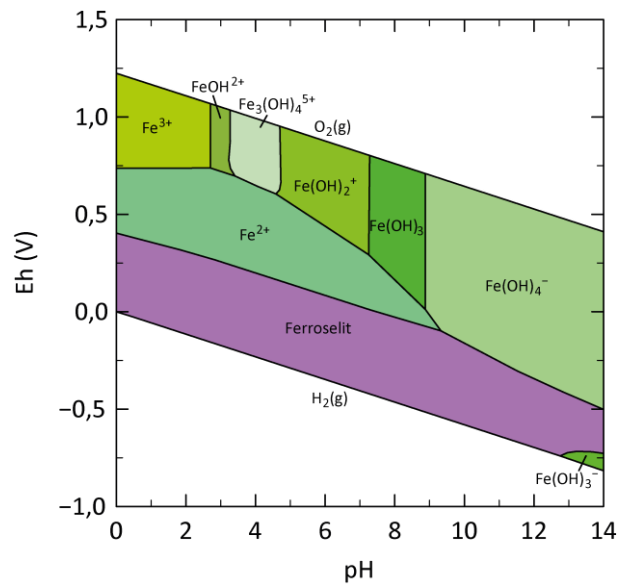


Diagramm 3-12: Pourbaix-Diagramm des Fe-Se-Systems unter Ausschluss von Achavalit. Pourbaix-Diagramm des Eisen-Selen-Systems. Als feste Mineralphase wurde nur Ferroselit zugelassen, Achavalit hingegen nicht. Es herrschen Standardbedingungen mit Eisen- und Selenkonzentrationen von $1,5 \cdot 10^{-2}$ M bzw. $5 \cdot 10^{-4}$ M.

Unter den Versuchsbedingungen dieser Arbeit dürften die modellierten Selenminerale aufgrund der vorhandenen Schwefelkonzentrationen nicht zu erwarten sein.

4. Methodik

4.1. Syntheseverfahren

Die Syntheseverfahren für Pyrit und Selen-dotierten Pyrit sind sehr ähnlich. Sämtliche äußere Bedingungen wurden stetig überwacht und lagen bei einer Temperatur von 25° C. Die Synthesen selbst und die Lagerung der Proben bis zu deren Weiterbehandlung bzw. deren Analysen wurden in einer Glovebox (P(BOX)T2) der Firma Jacomex durchgeführt, in der eine Argonatmosphäre mit einem Sauerstoffgehalt von weniger als 3 ppm herrschte. Der Sauerstoffgehalt wurde ständig mit einem Sauerstoffsensor (O2X1 von GE) überwacht. Die Atmosphäre wurde zusätzlich durch Zirkulation durch einen Reaktor, der mit Kupferpellets bestückt war, von Sauerstoff befreit. Das Verfahren zur Herstellung eines Pyrits basiert auf dem Verfahren von Wei & Osseo-Asare (1997) und die Herstellung eines Selen-dotierten Pyrits auf dem Verfahren von Diener & Neumann (2011), welches wiederum auf dem Verfahren der Pyritherstellung basiert. Die eingesetzten Chemikalien waren von analytischer Qualität und wurden vor jedem Versuch in die Glovebox überführt, indem sie in die Schleusenkammer eingebracht wurden. Diese Kammer wurde evakuiert, um anschließend wieder mit der Sauerstoff-freien Argonatmosphäre zu fluten. Dieser Vorgang wurde mindestens dreimal wiederholt, um einen Sauerstoffeintrag in die Glovebox zu vermeiden. Benötigte Utensilien wurden ebenso wie das verwendete Wasser für die Synthesen auf diese Art und Weise in die Glovebox überführt. Das Wasser war Millipore Milli-Q 18 M Ω Wasser und wurde zuvor einem halbstündigen Entgasungsprozess unterzogen. Dieser Prozess erfolgte mittels Stickstoffeinleitung und Atmosphärenentzug durch ein Vakuum. Die originalen Verfahren von Wei & Osseo-Asare (1997) und Diener & Neumann (2011) wurden in einigen kleinen Details optimiert. Die Chemikalien und deren Konzentrationen waren Natriumhydrogensulfid (NaHS) mit $6 \cdot 10^{-2}$ M und Eisen(III)-Chlorid Hexahydrat ($\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) mit $1,5 \cdot 10^{-2}$ M von Sigma-Aldrich. Diese Chemikalien wurden in der Glovebox ca. zwei Stunden lang in Sauerstoff-freiem Wasser aufgelöst, bevor sie zusammengeführt wurden. Für die Synthese des Selen-dotierten Pyrits wurde zusätzlich Selen verwendet, welches unmittelbar vor dem Zusammenführen der Schwefel- und der Eisenlösung in einem separaten Gefäß aufgelöst wurde. Hierzu wurde

Natriumselenid (Na_2Se) mit variierenden Konzentrationen mit bis zu $5 \cdot 10^{-4}$ M verwendet. Bei allen Versuchen wurde die stabile Selenspezies als Analogie zum chemischen Verhalten von ^{79}Se verwendet. Als die Lösungen zusammengeführt wurden, wurde das Redoxpotential bei -100 mV gehalten, indem eine elektrochemische Zelle verwendet wurde. Diese bestand aus einer Glaskohlenstoff-Arbeits Elektrode, einer Platin-Hilfselektrode und einer Ag/AgCl-Bezugselektrode, welche mit 3 M KCl gefüllt war. Gesteuert wurde die elektrochemische Zelle mit einem Potentiostaten (PG580) der Firma Uniscan Instruments. Die Potentialgenauigkeit des Potentiostaten beträgt $\pm 0,2\%$ und der Potentialbereich liegt bei ± 2 V. Der pH-Wert des Experiments wurde jeweils bei pH 5 gehalten. Dies wurde täglich zweimal überprüft und bei Bedarf mit fünf molarer Salzsäure oder Natronlauge korrigiert. Für diese Messungen wurde ein ProfiLine WTW pH 3210 System verwendet. Die pH-Sonde wurde einmal täglich vor den Messungen kalibriert. Die Genauigkeit des pH-Werts liegt bei $\pm 0,005$ und die der Temperatur bei $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Nach der Synthesedauer von ca. 100 Stunden wurde die Hälfte der Lösung dekantiert und für die Messung mittels ICP-MS vorbereitet. Die zurückgebliebene Lösung mit den neu gebildeten Feststoffen wurde mit fünf molarer Salzsäure versetzt, um den gebildeten Mackinawit aufzulösen. Dieser Schritt wurde in der Arbeit von Sun et al. (2012) vorgeschlagen. Nach der Auflösung des Mackinawits wurde die Lösung dekantiert und auch für die Messung mittels ICP-MS vorbereitet. Die zurückgebliebenen Feststoffe wurden mit Sauerstoff-freiem Wasser mehrmals gewaschen, um restliches NaCl zu entfernen, und im Exsikkator getrocknet, welcher sich ebenfalls in der Glovebox befand. Die synthetisierten Proben enthielten laut den röntgendiffraktometrischen Messungen elementaren Schwefel, weshalb weitere Reinigungsschritte benötigt wurden. Dies wurde durch Lösungsmittel-Extraktion bei ca. 50°C für zwei Stunden in einer Soxhlet-Apparatur mit Schwefelkohlenstoff (CS_2) als Lösungsmittel durchgeführt. Dieser Reinigungsschritt wurde durch Spülung mit Stickstoff vor Sauerstoff geschützt. Nach der Reinigung vom Schwefel wurde die Probe wieder in die Glovebox überführt und mit Aceton zur Entfernung von Eisenoxyhydroxid-Beschichtungen und mit Sauerstoff-freiem Wasser gewaschen. Danach wurde die Feststoffprobe wieder in einem Exsikkator getrocknet und darin bis zu dessen Verwendung gelagert. Es wurde versucht die synthetisierten Minerale stets unter Ausschluss von Sauerstoff zu behandeln, vorzubereiten und zu analysieren.

4.2. Oxidation der Syntheseprodukte

Der zweite Verfahrensschritt war die kontrollierte Oxidation der synthetisierten Mineralphasen und fand außerhalb der Glovebox statt. Hierfür wurden von den Syntheseprodukten, die in dem Exsikkator lagerten, eine Menge von zwei mal 10 mg entnommen. Ein Teil wurde für die Oxidation an Luft und der andere Teil für die Oxidation im Wasser verwendet. Die Proben wurden in einen Exsikkator ohne Trocknungsmittel überführt, um gleichbleibende Bedingungen zu ermöglichen. Darin betrug die Luftfeuchtigkeit rund 75 % mit einer Temperatur von 25° C. Die Luftfeuchtigkeit wurde dabei mit einem Hygrometer (Modell 45.2028) mit integrierter Temperaturmessung der Firma TFA überwacht. Die Genauigkeit der Luftfeuchtigkeit betrug $\pm 2 \%$ und die der Temperatur $\pm 1^\circ \text{C}$. Die gewünschte Luftfeuchtigkeit wurde mittels Natriumchlorid nach Kutzelnigg & Königsheim (1963) eingestellt. Hierzu wurde die Eigenschaft gesättigter Salzlösungen ausgenutzt, indem bei Salzlösungen mit einem Bodensatz von ungelöstem Salz oberhalb der Wasseroberfläche eine genau definierte konstante Luftfeuchtigkeit erzeugt wurde. Es wurde täglich dafür gesorgt, dass ein Luftaustausch stattfand. Die Proben der Wasseroxidation wurden jeweils in 10 ml Sauerstoff-gesättigtem Wasser gelagert und dieser Wasserstand über die gesamte Oxidationsperiode beibehalten. Die Dauer der Oxidation betrug 14 Wochen. Danach wurde die Lösung der Wasseroxidationsproben dekantiert und alle Proben wieder in die Glovebox überführt, um sie im Exsikkator zu trocknen. Die Lagerung in Sauerstoff-freier Atmosphäre bis zu deren Analysen diente der Verhinderung weiterer, unkontrollierter Oxidation.

4.3. Auflösungsverfahren für pyritische Mineralphasen

Um einen Vergleich von ED-RFA- und ICP-MS-Messungen durchführen zu können, wurden Feststoffproben von Selen-dotierten Pyriten einem Auflösungsverfahren unterzogen, um die gewünschten Elementkonzentration mittels Flüssigkeitsanalyse zu bestimmen. Der Auflösungsprozess wurde nach einem Verfahren durchgeführt, das in Berner (1992) beschrieben wurde. Allerdings wurde dieses Verfahren minimal modifiziert, indem beispielsweise das Oxidationsmittel Brom durch das Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid ausgetauscht wurde. Der Selen-dotierte Pyrit wurde mit $10,00 \pm 0,01$ mg eingewogen. Mit 2 ml konzentrierter HNO_3 und $25 \mu\text{l H}_2\text{O}_2$ kam es über Nacht zur Auflösung des Feststoffes. Diese Suspension wurde schonend auf einer Heizplatte vollständig eingedampft. 5 ml einer drei-prozentigen HNO_3 wurde hinzugegeben, um die eingetrockneten Salzkrusten wieder in Lösung zu bringen. Diese Lösung wurde filtriert. Der Filter wurde wiederholt mit einigen Milliliter drei-prozentiger HNO_3 durchgespült, danach verascht und eine Einwaagekorrektur durchgeführt. Das Filtrat wurde wieder auf unter 10 ml Menge schonend auf einer Heizplatte eingedampft, um anschließend wieder exakt auf 10 ml Menge mit drei-prozentiger HNO_3 aufzufüllen. Diese Lösung wurde der ICP-MS-Analyse unterzogen.

5. Analytik

5.1. Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Röntgendiffraktometrie wurde verwendet um eine mineralogische Charakterisierung der Feststoffproben durchzuführen. Hierzu wurde ein D8 Advance der Firma Bruker AXS an der Materialprüfungs- und Forschungsanstalt Karlsruhe (MPA Karlsruhe) des Karlsruher Instituts für Technologie verwendet. Die Diffraktogramme wurden mit Cu-K α Strahlung bei 40 kV und 40 mA in der Bragg-Brentano (θ - θ) aufgenommen. Der LynxEye-Detektor scannte einen Bereich von 25-110° 2 θ mit einer Schrittweite von 0.02° 2 θ mit 1 Sekunde pro Schritt. Das Detektorfenster hatte eine Öffnung von 2° und Nickelfilter, Divergenzblende und Soller-Blende waren bei 0,5 mm, 0,6 mm und 2,5°. Die Probenhalter waren entweder aus PMAA, Stahl oder einem Silizium-Einkristall bei wenig Probenmaterial. Für Messungen unter Luftabschluss wurde ein luftdichter PMAA-Probenhalter verwendet. Der kleinste nachweisbare Mineralgehalt ist etwa 1 Gew.-%. Die Auswertung wurde mit DIFFRAC.SUITE EVA (Version 13) und DIFFRAC.SUITE TOPAS (Version 5) von der Firma Bruker AXS durchgeführt. Für die Peakidentifikation lag die „American Mineralogist Crystal Structure“-Datenbank zur Verfügung.

Quantitative Phasenanalyse nach Rietveld

Die Rietveld-Methode ist eine Methode zur Profilanpassung von Röntgendiffraktogrammen. Die Methode erlaubt neben der Kristallstrukturanalyse auch die quantitative Phasenanalyse eines Gemisches aus verschiedenen Mineralphasen (Spieß et al. 2009). Neben anderen Profilanpassungsmethoden benötigt diese ein Strukturmodell für alle zu analysierenden Phasen. Sie besitzt jedoch einige Vorteile: Alle Beugungsreflexe können in die Auswertung eingeschlossen werden und berücksichtigt dabei mögliche Überlappungen; eine sehr gute Definition des Untergrunds, da eine kontinuierliche Funktion an das gesamte Beugungsdiagramm angepasst wird; bevorzugte Orientierungen (Textur) und die Extinktion wird verringert, da alle Reflextypen verringert bzw. entsprechende Parameter verfeinert

werden; und in einem Schritt kann die Kristallstruktur und die Peak-Profil-Parameter gemeinsam verfeinert werden (Young 1993).

Die Rietveld-Methode versucht alle Messpunkte n eines Röntgendiffraktogramms (gemessene Intensität y_{no}) mit analytischen Funktionen (berechnete Intensität y_{nc}) zu beschreiben. Bei der Verfeinerung werden die Funktionsparameter mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate gleichzeitig angepasst, mit w_n als möglicher Wichtungsfaktor (Young 1993; Spieß et al. 2009).

$$S_y = \sum w_n |y_{no} - y_{nc}|^2 \rightarrow \text{Minimum}$$

Gleichung 5-1

Mit folgender Gleichung wird die Berechnung der n Messpunkte durchgeführt (Spieß et al. 2009):

$$y_{nc} = s \sum_K H_K \cdot L_K \cdot P_K \cdot A \cdot S_r \cdot E_x \cdot |F_K|^2 \cdot \Phi(2\theta_n - 2\theta_K) + y_{nb}$$

Gleichung 5-2

s	: Skalierungsfaktor	K	: h, k, l eines Bragg-Reflexes
L_K	: Lorentz- und Polarisationsfaktor	H_K	: Flächenhäufigkeitsfaktor
P_K	: Texturfaktor	S_r	: Faktor für Oberflächenrauigkeit
A	: Absorptionsfaktor	Φ	: Reflexprofilfunktion
E_x	: Extinktionsfaktor	F_K	: Strukturfaktor
$2\theta_K$: berechnete Position Bragg-Peak (mit Korrektur Nullpunktverschiebung Detektor)		
y_{nb}	: Untergrundintensität am n -ten Messpunkt		

Wie zuvor angesprochen können bei mehreren Phasen in dem Diffraktogramm alle Phasen gleichzeitig verfeinert werden. Zu diesen Parametern gehören die Atomkoordinaten für alle Atome in der Elementarzelle, Temperaturfaktor (Debye-Waller-Faktor), Besetzungsfaktor, Skalierungsfaktor, Parameter der probenbedingten Profilbreite, Zellparameter, mittlerer Temperaturfaktor der Probe, Textur, Kristallitgröße und Mikroeigenstressungen und die Extinktion. Daneben sind auch mehrere Globale Parameter zu verfeinern wie 2θ – Nullpunkt

– Nullpunktverschiebung, instrumentelles Profil, Profilasymmetrie, Untergrund, Wellenlänge, Probenjustage und die Absorption (Young 1993).

Für die Beurteilung der Güte während und nach den Verfeinerungen, d.h. der Minimierung von S_y , werden in der Regel die R-Werte (Residuen) als Übereinstimmungskriterium herangezogen, obwohl viele verschiedene Kennwerte existieren. Auch von den R-Werten gibt es wiederum zahlreiche Kennwerte, die Auswertesoftware TOPAS verwendet unter anderem den Bragg-R-Wert R_B . Dieser kommt auch analog in der Kristallstrukturanalyse zum Einsatz (Spieß et al. 2009).

$$R_B \text{ - Wert: } R_B = \frac{\sum_k |I_{ko} - I_{kc}|}{\sum_k I_{ko}}$$

Gleichung 5-3

Die I_k -Werte sind integrale Intensitäten. Weitere Kennwerte sind die Profilübereinstimmungsindizes R_p und R_{wp} . In der Software TOPAS existiert zusätzlich der Erwartungswert R_{exp} , dieser entspricht dem theoretischen Minimalwert von R_{wp} . Die beiden Profilübereinstimmungsindizes benutzen die gemessenen bzw. die berechneten Intensitäten am Messpunkt n . Sie können mit und ohne Untergrundkorrektur angegeben werden, allerdings wird in dieser Arbeit die Untergrundkorrektur immer mit verwendet (Spieß et al. 2009).

$$R_p \text{ - Wert ohne Untergrundkorrektur: } R_p = \frac{\sum_n |y_{no} - y_{nc}|}{\sum_n y_{no}}$$

Gleichung 5-4

$$R_p \text{ - Wert mit Untergrundkorrektur: } R_p = \frac{\sum_n |y_{no} - y_{nc}|}{\sum_n |y_{no} - y_{nb}|}$$

Gleichung 5-5

$$R_{wp} \text{ - Wert ohne Untergrundkorrektur: } R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_n w_n (y_{no} - y_{nc})^2}{\sum_n w_n (y_{no})^2}}$$

Gleichung 5-6

$$R_{wp} - \text{Wert mit Untergrundkorrektur: } R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_n w_n (y_{no} - y_{nc})^2}{\sum_n w_n (y_{no} - y_{nb})^2}}$$

Gleichung 5-7

Ebenfalls kann in der Software TOPAS ein weiteres Gütekriterium zum Einsatz kommen, der Übereinstimmungsfaktor GOF (goodness of fit).

$$GOF = \sqrt{\frac{\sum_k w_n (y_{no} - y_{nc})^2}{(N - P)}}$$

Gleichung 5-8

Dabei sind N die Anzahl der Messpunkte und P die Anzahl der verfeinerten Parameter. Die wichtigsten Kennwerte sind R_{wp} und GOF zur Beurteilung der Verfeinerung und enthalten im Zähler die zu minimierende gewichtete Fehlerquadratsumme S_y (Spieß et al. 2009).

Die berechneten Standardabweichungen σ_j der verfeinerten Parameter können die bisher genannten Kennwerte unterstützen.

$$\sigma_j = \sqrt{M_{jj}^{-1} \frac{\sum -nw_n (y_{no} - y_{nc})^2}{N - P}}$$

Gleichung 5-9

Dabei ist M_{jj} das Diagonalelement der inversen Normalmatrix (Spieß et al. 2009).

Neben mathematischen Berechnungen ist es von Vorteil eine Differenzkurve zur Charakterisierung des Fortgangs und der Güte der Rietveld-Verfeinerung zu verwenden. Es handelt sich um eine graphische Darstellung der Differenz von berechneter und gemessener Kurve, die zusätzlich mit der gemessenen und berechneten Kurve selbst betrachtet wird. Besonders am Anfang der Verfeinerung können so Fehler im Startmodell erkannt und frühzeitig korrigiert werden (zusätzliche Phasen, falsche Strukturmodelle usw.). Zusätzlich hilft die graphische Darstellung auch bei der Freigabe weiterer Parameter in der Verfeinerung (Spieß et al. 2009).

Einen einzelnen Wert sollte man für eine Bewertung der Verfeinerung nicht verwenden, sondern stets mehrere Faktoren. Hier können z.B. folgende Fragen helfen: Deuten alle R-Werte eine gute Verfeinerung an, zeigt die Differenzkurve eine gute Verfeinerung an, wurden niedrige, physikalisch sinnvolle Standardabweichungen ermittelt oder liefern die verfeinerten Parameter physikalisch sinnvolle Ergebnisse (Allmann & Kern 2003)? Wird eine Rietveld-Analyse sorgfältig durchgeführt, können auch Phasen mit einem Massenanteil unter einem Masseprozent sicher analysiert werden (Spieß et al. 2009).

5.2. Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (ED-RFA)

Zur Messung der Elementkonzentrationen (Fe, S und Se) der Feststoffproben wurde die energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (ED-RFA) durch ein PANalytical Epsilon 5 Spektrometer genutzt. Das Gerät ist mit einer Wolfram-Röntgenröhre und einem Germanium-Detektor ausgerüstet. Anstelle eines Filters wurde ein Molybdän-Target als polarisiertes Sekundärtarget ausgewählt. Die Messdauer pro Probe betrug 500 Sekunden. Die Kalibrierstandards sollten eine möglichst ähnliche Matrix wie die zu messenden Proben aufweisen und wurden daher selbst hergestellt. Dies wurde durch Mischen von natürlichem Pyrit und elementarem Selen (Alfa Aesar) verschiedener Mengen, die den gesamten zu erwartenden Konzentrationsbereich (0 - 100.000 ppm) der synthetisierten Selen-dotierten Pyrite abdecken, erreicht. Der natürliche Pyrit war nach XRD-Messungen frei von anderen Mineralphasen und hatte nach RFA-Messungen Selengehalte unterhalb der Nachweisgrenze. Der Durchschnitt von drei Messwerten wird bei den Ergebnissen angegeben. Die relative Standardabweichung (RSD) der Messungen wurde mit maximal 0,55 % berechnet und die Nachweisgrenze für Selen liegt bei ~ 10 ppm.

5.3. Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)

Die Lösungsinhalte der Restlösungen und der Lösungen von aufgelöstem Selen-dotiertem Pyrit wurden mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)

durchgeführt. Das Massenspektrometer war ein Element 2 der Firma Thermo Fisher Scientific. Die Proben wurden je nach gesuchter Elementkonzentration mit einer ein-prozentigen HNO_3 unterschiedlich stark verdünnt. Jeder Probe wurde zusätzlich 50 μl Yttrium als interne Referenz zugegeben. Die Kalibrierung für Schwefel wurde mit der Schwefel-Standardlösung CertiPUR-Standard für die ICP von der Firma Merck mit einer Stammlösung von $1.000 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$ durchgeführt. Für Eisen und Selen wurde die Schwefel-freie ICP-Mehrelementstandardlösung VI CertiPUR von Merck mit Stammlösungen von $100 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$ angewendet. Die Konzentrationen wurden als Mittelwert von drei Messungen der Isotope von ^{77}Se und ^{78}Se berechnet. Die Selenisotopenmessung auf ^{76}Se waren einigermaßen vergleichbar, aber die Standardabweichung der Dreifachmessung war nicht besonders gut. Ebenfalls fand die Messung des Selenisotops ^{82}Se keine Berücksichtigung, da eine BrH-Störung erkannt wurde. Die Nachweisgrenze für Selen, Eisen und Schwefel liegt bei $> 10 \frac{\text{ng}}{\text{l}}$. Zur Überprüfung der Analysequalität wurden Messungen am Anfang und am Ende jeder Messcharge mit einem Standard für Spurenmetalle in Trinkwasser (CRM-TMDW-A - High Purity Standards) durchgeführt. Für die Qualitätskontrolle wurden innerhalb jeder Messcharge die Standards als Probe neu gemessen und für die lineare Interpolation von Drifts verwendet. Die relative Standardabweichung (RSD) der Messungen wurde mit maximal 12 % berechnet.

5.4. Rasterelektronenmikroskop (REM)

Zur Untersuchung der Morphologie der synthetisierten Minerale wurde das Rasterelektronenmikroskop LEO 1530 der Firma Zeiss mit dem integrierten EDX-System NORAN System SIX der Firma Thermo Electron verwendet. Diese Untersuchung wurde am Laboratorium für Elektronenmikroskopie des Karlsruher Instituts für Technologie durchgeführt. Nachdem die Proben auf den Probenhaltern mittels doppelseitigem Kohlenstoffklebeband fixiert wurden, wurden sie mit Platin beschichtet, um eine Oberflächenaufladung zu verhindern. Die Platinbeschichtung bietet den Vorteil einer besseren Auflösung gegenüber einer Kohlenstoffbeschichtung. Das Rasterelektronenmikroskop wurde mit einer Beschleunigungsspannung zwischen 5 und 10 keV betrieben. Die maximale

Auflösung betrug 1 nm. Die Selenkonzentration in synthetisierten Körnern wurde mittels EDX mit einer Anregungsenergie von 10 keV und einem Abnahmewinkel von ca. 35° analysiert. Die Nachweisgrenze von Selen durch die EDX betrug 0,1 Gew.-%.

5.5. Focused Ion Beam (FIB) und Transmissionselektronenmikroskop (TEM)

Die Selenverteilung im Selen-dotierten Pyrit wurde mit Hilfe der Kombination aus Probenpräparation durch Focused Ion Beam (FIB) und der eigentlichen Untersuchung durch das Transmissionselektronenmikroskop (TEM) bestimmt. Das Focused Ion Beam FEI Strata 400 STEM erzeugte aus einem Selen-dotierten Pyrit eine 30 nm dünne Lamelle, indem ein 30 keV Gallium-Ionenstrahl den Pyrit auf diese Form und Größe „fräste“. Das Transmissionselektronenmikroskop FEI Titan 300 war das bildgebende Verfahren für die Identifikation der Größe und Ausrichtung der Mikrokristalle in der synthetischen Probe. Das integrierte EDX-System hatte eine Anregungsenergie von ebenfalls 30 keV und detektierte die Selenkonzentration in dem präparierten Korn. Diese Untersuchung wurde ebenso wie die Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop am Laboratorium für Elektronenmikroskopie (LEM) des Karlsruher Instituts für Technologie durchgeführt.

5.6. Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)

Strukturuntersuchungen innerhalb des synthetisierten Selen-dotierten Pyrits wurden mit Hilfe der Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) durchgeführt. Diese Methode eignet sich durch die Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (XANES-Spektroskopie - X-ray absorption near-edge structure spectroscopy) die Selenspezies innerhalb der Probe durch den Vergleich der Energie der Absorptionskante mit Spektren bekannter Selenspezies zu identifizieren. Durch die EXAFS-Spektroskopie (extended x-ray absorption fine structure) können Auskünfte des zu untersuchenden Elements in einer Probe mittels Anpassungen an vorgeschlagene Strukturmodelle eingeholt werden. Darunter zählen Informationen über die Art und die Anzahl sowie die Bindungsabstände zu den Atomnachbarn des zentral absorbierenden Atoms.

Die XANES- und EXAFS-Spektren der Selen-K-Kante wurden an der Rossendorf Beamline der multinationalen Großforschungseinrichtung „European Synchrotron Radiation Facility“ (ESRF) in Grenoble, Frankreich, durchgeführt. Die Energie des Röntgenstrahls wurde durch einen Doppelkristall-Monochromator im „channel-cut“-Betriebsmodus unter Verwendung eines Si(111)-Kristallpaars eingestellt. Zwei platinbeschichtete Si-Spiegel vor und nach dem Monochromator wurden verwendet, um den Strahl in den Monochromator zu richten und Schwingungen höherer Ordnung zu verwerfen. Ein 13-Element hochreiner Germaniumdetektor (Canberra) zusammen mit einer digitalen Signalverarbeitungseinheit (XIA) wurde verwendet, um die Proben im Fluoreszenzmodus zu messen. Referenzproben wurden im Transmissionsmodus unter Verwendung einer Oxford-Ionisationskammern (300 mm) gemessen. Diese war mit 95 % N₂ und 5 % Ar (I0) und mit 100 % Ar (I1 und I2) gefüllt. In einer Glovebox unter Sauerstoffausschluss wurden die Pulverproben in Probenhalter für XAS-Messungen eingeführt und mit Kapton-Klebeband versiegelt. Diese XAS-Probenhalter wurden in eine luftdichte Aluminiumröhre mit Argon-Atmosphäre aus der Glovebox entnommen und ans ESRF überführt. Daraus wurden die Probenhalter sofort in flüssigem Stickstoff schockgefroren und gelagert, bis sie in die Messkammer überführt wurden, welche innerhalb von weniger als 20 min in Helium-Atmosphäre auf 15 K heruntergekühlt wurde. Die Spektren wurden bei 15 K mit einem geschlossenen Helium-Kryostat-Kreislauf gesammelt. Dieser besaß ein großes Fluoreszenz-Austrittsfenster und ein niedriges Vibrationsniveau (CryoVac). Photon-induzierte Redox-Reaktionen der Proben wurden durch die kalte Temperatur verhindert, da XANES-Kanten während der kurzen Exposition an Luft (< 2 min) stabil blieben sowie während der EXAFS-Messungen, die bis zu sechs Stunden in Anspruch nahmen. Für die Energiekalibrierung wurde eine Goldfolie (K-Kante bei 11919 eV) wegen seiner größeren Trägheit im Vergleich zu Selen gewählt. Die Daten in der XANES-Region wurden in Schritten von 0,5 eV gesammelt, d.h. mit einer höheren Auflösung als die Auflösung des Si(111)-Einkristalls bei der gegebenen vertikalen Divergenz (1,7 eV) und der Verbreiterung aufgrund der „core-hole“-Lebenszeit (2,3 eV). Ein Vergleich von einzelnen Scans einer gleichen Probe zeigte eine bessere Genauigkeit als 0,5 eV (Scheinost et al. 2008). Totzeitkorrektur des Fluoreszenzsignals, Energiekalibrierung und die Mittelung von einzelnen Scans wurden mit dem Softwarepaket „SixPack“ durchgeführt (Webb 2005). Normalisierung, Umwandlung vom Energie- in den k-Raum und Subtraktion eines Spline-Hintergrunds wurde mit „WinXAS“ unter

Verwendung eines Routineverfahrens (Ressler 1998) durchgeführt. Die EXAFS-Daten wurden mit WinXAS angepasst, indem theoretische Rückstreu-Amplituden und Phasenverschiebungen verwendet wurden. Diese wurden mit „FEFF 8.2“ berechnet (Ankudinov & Rehr 1997). Die Methode bietet eine Genauigkeit von $\pm 0,01 \text{ \AA}$ für Schalenabstände und einer Auflösung von etwa $\pm 0,1 \text{ \AA}$ für benachbarte Schalen. Der Fehler der Koordinationszahlen beträgt $\pm 25 \%$.

5.7. Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Alle synthetisierten redoxsensitiven Proben wurden für die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) zum Institut für Nukleare Entsorgung (INE) des Karlsruher Instituts für Technologie in einer Sauerstoff-dichten Aluminiumtransportröhre überführt, um Informationen über die Valenzzustände der Elemente an der Oberfläche der Proben zu erhalten. Die Proben wurden unter anoxischen Bedingungen in einer Glovebox mit Argon-Atmosphäre auf Indium-Folie vorbereitet und auf einen Probenhalter angebracht. Ein gasdichter Transportbehälter wurde verwendet, um die Proben aus der Glovebox in die Intro-Kammer des XPS ohne Luftkontakt zu überführen. XPS-Messungen wurden mit einem PHI 5000 VersaProbe II (ULVAC-PHI Inc.) durchgeführt, welche mit einer Mikrosonden-Röntgenquelle (monochromatisches Al K α mit 1486,6 eV) ausgestattet ist. Dies ist mit einer Elektronenkanone kombiniert sowie mit einer potenzialfreien Ionenkanone, die Elektronen mit niedriger Energie (1,1 eV) und Argon-Ionen mit niedriger Energie (8 eV) für den Ladungsausgleich bei isolierenden Proben (Dual-Beam-Technik) erzeugen. Der Winkel zwischen Probenoberfläche und Analysator wurde auf 45° eingestellt. Überblick-Scans wurden mit einer Röntgenquellenleistung von 31 W und Durchgangsenergien von 187,85 eV aufgenommen.

Schmale Scans der elementaren Linien wurden bei einer Durchgangsenergie von 23,5 eV des Analysators aufgezeichnet. Bei niedrigen intensiven elementaren Linien wurden die Durchgangsenergie von 46,95 eV genutzt. Die Energieauflösung lag bei 0,69 eV und 0,82 eV FWHM bei der Ag 3d_{5/2} Elementarlinie von reinem Silber. Die Kalibrierung der Bindungsenergieskala des Spektrometers wurde mit gut etablierte Bindungsenergien von

Elementarlinien von reinen Metallen durchgeführt (monochromatisches Al K_{α} : Cu $2p_{3/2}$ bei 932,62 eV; Au $4f_{7/2}$ bei 83,96 eV) (Seah et al. 1998). C 1s von Kohlenwasserstoff bei 284,8 eV wurde als Ladungsreferenz verwendet (Moulder et al. 1995). Fehler der Bindungsenergien von Elementarlinien liegen schätzungsweise bei $\pm 0,2$ eV. Die Datenanalyse wurde mit dem ULVAC-PHI MultiPak Programm durchgeführt, Version 9.6.

5.8. Kalorimetriemessungen (PPMS)

Die Wärmekapazitäten wurden an der Goethe Universität in Frankfurt in der Abteilung Kristallographie im Institut für Geowissenschaften mit einem „Quantum Design Physical Properties Measurement System“ (PPMS) in einem maximalen Temperaturbereich von 2-395 K gemessen. Die Pulverproben wurden für die Messungen in einen Aluminiumbehälter bzw. einen Kupferbehälter eingekapselt. Die Daten wurden in dem Temperaturbereich von 395-2 K bei abnehmender Temperatur mit jeweils 150 Temperaturschritten und dreifacher Messung pro Schritt gesammelt. Der Temperaturunterschied zwischen nachfolgenden Schritten war logarithmisch von niedrigen bis hin zu hohen Temperaturen. Bei jedem Temperaturschritt wurden drei Messungen durchgeführt und mittels „MultiVu“ Software (Quantum Design) analysiert. Die Wärmekapazitäten der Pyrite wurden durch Subtraktion der Wärmekapazität des Referenzbehälters von der Probe berechnet.

Die Genauigkeit dieser Wärmekapazitätsmessungen wurden durch Messungen von den Referenzmaterialien Al_2O_3 (SRM-720) und Cu (99,999 %, Alfa Aesar) bestimmt. Ein Vergleich dieser Daten für SRM-720 mit den Daten von Ditmars et al. (1982) zeigen eine Abweichung von 2 % im Bereich von 395-50 K und 6 % unterhalb von 5 K. Die Wärmekapazitätsmessungen mittels Kupferbehälter wurden mit Lashley et al. (2003) verglichen und zeigen eine Abweichung von < 1 % im Bereich von 300-40 K und ungefähr 2 % unterhalb von 40 K.

Die Enthalpieänderungen ($\Delta H_{(T)}$) zwischen Temperatur T und 0 K und die molare Standardentropie (S°) wurden durch Integration der gemessenen Wärmekapazitätsdaten berechnet, die über die Temperatur aufgetragen wurden ($\frac{C_p}{T}$).

$$\Delta H_{298,15} = \int_0^{298,15} C_p dT$$

Gleichung 5-10

$$S^\circ_{298,15} = S^\circ_0 + \int_0^{298,15} \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

Gleichung 5-11

Das Temperaturintervall der Messung reicht nur von 2 K bis maximal 395 K. Damit die Integration bis 0 K durchgeführt werden kann, wird die Kurve bis 0 K extrapoliert, damit der 3. Hauptsatz der Thermodynamik erfüllt ist.

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

Gleichung 5-12

Die Anpassung der Wärmekapazitätskurve erfolgt mit Hilfe von Polynomfunktionen höherer Ordnung in dem Programm OriginPro (9.1.0) von OriginLab Corporation.

5.9. Brunauer-Emmett-Teller-Messungen (BET)

Die Brunauer-Emmett-Teller-Messungen (Brunauer et al. 1938) für die Bestimmung der Größe der spezifischen Oberfläche (SSA [$\frac{m^2}{g}$]) der synthetisierten Minerale wurden mit einem Quantachrome Autosorb 1-MP am Institut für Funktionelle Grenzflächen (IFG) des Karlsruher Instituts für Technologie durchgeführt. Um die SSA zu berechnen, wurde eine 11-Punkt BET-Argon-Isotherme durch Verwendung einer Argonatmosphäre bei einer Temperatur von 87,3 K aufgezeichnet. Vor den Messungen wurden die Proben einem Vakuum bei 95° C über Nacht ausgesetzt, um Wasser und andere volatile Oberflächenkontaminationen zu entfernen.

6. Ergebnisse

Die Analysen wurden in drei Teilbereiche gegliedert. Mit der mineralogischen Untersuchung sollen die synthetisierten Minerale charakterisiert werden. Darunter zählen nicht nur die Bestimmung der Reinheit, Form und Größe, sondern es sollen auch Erkenntnisse zu dem Einbaumechanismus von Selen in Pyrit während dessen Bildung gewonnen werden. Der zweite Teil der Analysen beschäftigt sich mit dem Einfluss unterschiedlicher Selenkonzentrationen auf die Pyritbildung und der damit zusammenhängenden quantitativen Selenaufnahme. Im letzten Teil der Analysen stehen die thermodynamischen Untersuchungen im Vordergrund, da ein Pyrit unter oxidierenden Bedingungen als nicht stabil gilt und ein Selen-dotierter Pyrit nach seiner Funktion als Selensenke unter veränderten hydrochemischen Bedingungen als Selenquelle fungieren könnte.

6.1. Mineralogische Charakterisierung

6.1.1. Reinheit der synthetisierten Mineralphasen

Mittels Röntgendiffraktometrie werden Mineralphasen der synthetisierten Proben identifiziert. Diese Analysen wurden während verschiedener Versuchsstadien durchgeführt. Die ersten Diffraktogramme der Synthesen von Pyrit und Selen-dotiertem Pyrit zeigten ein Gemisch aus zahlreichen Mineralphasen (Diagramm 6-1) und teilweise einen amorphen Bereich zwischen 35° - 55° 2θ (Diagramm 6-5). Darunter wurden neben elementarem Schwefel verschiedene Eisensulfide gefunden. Pyrit war, an der Menge gemessen, jeweils die Hauptmineralphase. Es konnten zusätzlich Mackinawit, Markasit und Greigit identifiziert werden.

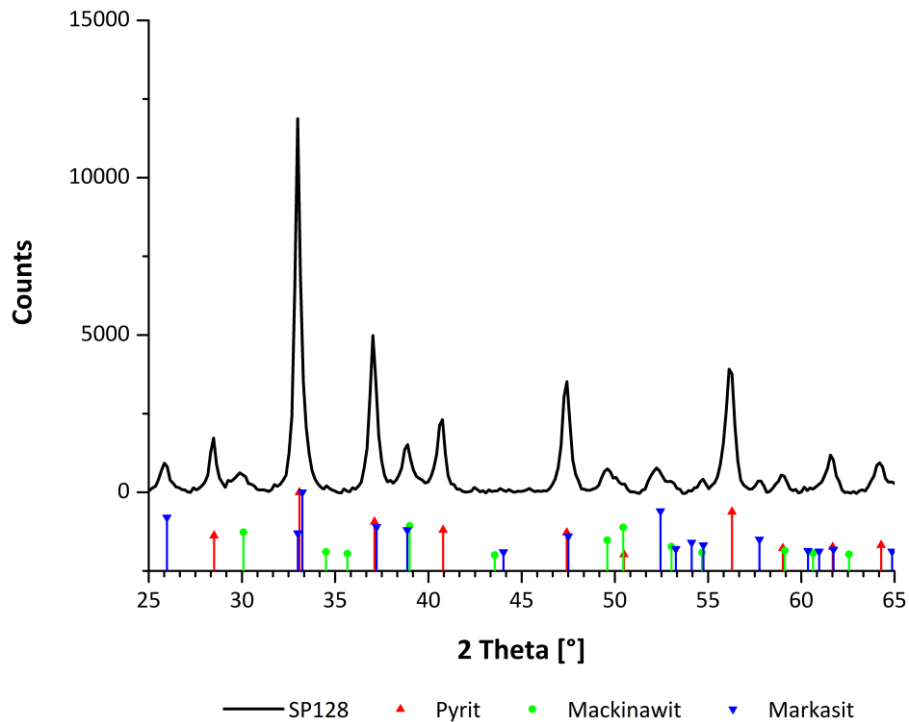


Diagramm 6-1: Diffraktogramm eines Mineralgemisches.

Das Diffraktogramm von Synthesen der ersten Versuchsreihe zeigt Mineralphasen wie Pyrit, Markasit und Mackinawit.

Am Beispiel der Probe SP128 in Diagramm 6-1 wurde eine quantitative Phasenanalyse durchgeführt und zeigte wie in Diagramm 6-2, dass Pyrit mit 64 Gew.-%, Mackinawit mit 14 Gew.-% und Markasit mit 22 Gew.-% vorhanden waren. In Anhang A (Diffraktometrie) sind detaillierte Werte der Anpassung tabellarisch erfasst.

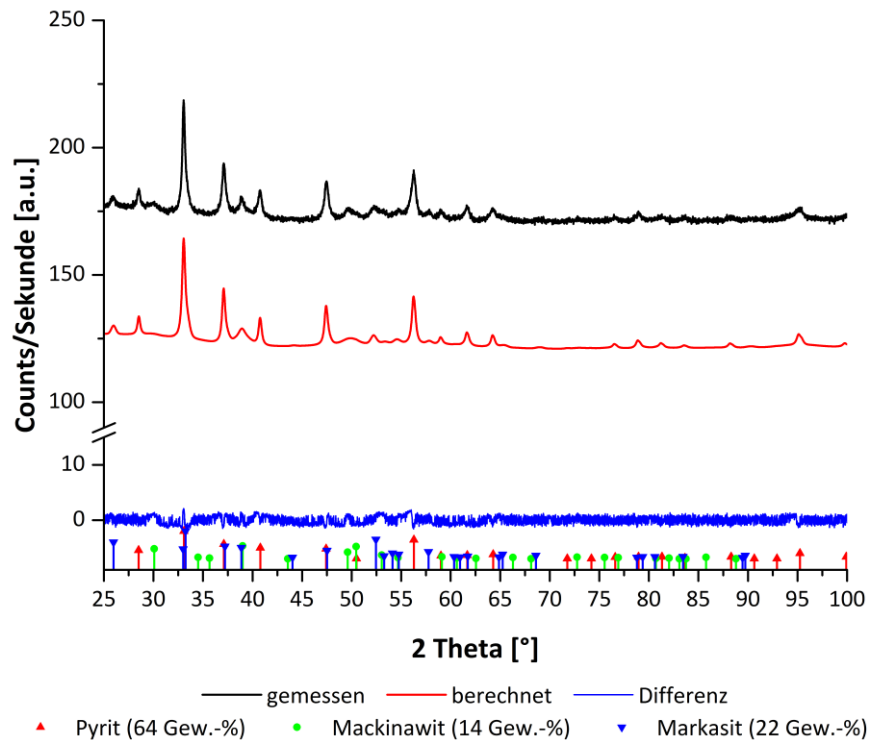


Diagramm 6-2: Quantitative Phasenanalyse eines Mineralgemisches.

Probe SP128. Quantitative Phasenanalyse einer Synthese der ersten Versuchsreihen.

Mineralphasen wie Pyrit (64 Gew.-%), Markasit (22 Gew.-%) und Mackinawit (14 Gew.-%) wurden identifiziert und quantifiziert. Die Anpassung zeigt mit einem R_{wp} -Wert von 1,089 ein sehr gutes Ergebnis.

Nach dem Variieren der Versuchsbedingungen und dem Einsatz der Soxhlet-Apparatur wurden immer weniger Mineralphasen in den Proben gefunden. Markasit und Greigit verschwanden ebenso wie elementarer Schwefel. Die einzigen Mineralphasen waren Pyrit und Mackinawit (Diagramm 6-3), die immer als fester Bestandteil nach den originalen Syntheseverfahren vorhanden waren. An der gezeigten Probe wurde ebenfalls eine quantitative Mineralphasenanalyse durchgeführt. Diese zeigte einen Pyritgehalt von 73 Gew.-% und einen Gehalt an Mackinawit von 27 Gew.-%. Die Anpassung und deren detaillierte Werte sind in Anhang A (Diffraktometrie) zu sehen.

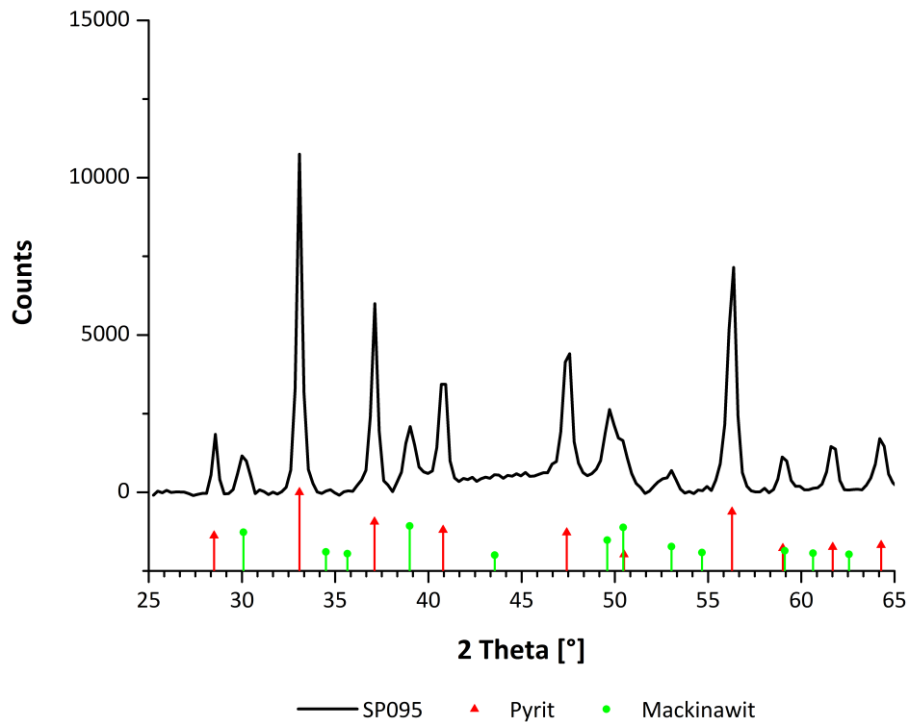


Diagramm 6-3: Diffraktogramm vor der Reinigung mit HCl.

Das Diffraktogramm mit optimierten Synthesebedingungen zeigt nur noch die Mineralphasen Pyrit und Mackinawit. Ebenfalls ist ein amorpher Bereich zwischen 35° - 55° 2 θ je nach Probenalter in den Diffraktogrammen zu sehen.

Nach der zusätzlichen Behandlung mit fünf molarer Salzsäure wurde mittels Röntgendiffraktometrie nur noch die Mineralphase Pyrit entdeckt. Sowohl bei der Synthese eines Pyrits als auch bei der Synthese eines Selen-dotierten Pyrits zeigen die Analysen eine reine Pyritphase (Diagramm 6-4 und Diagramm 6-5).

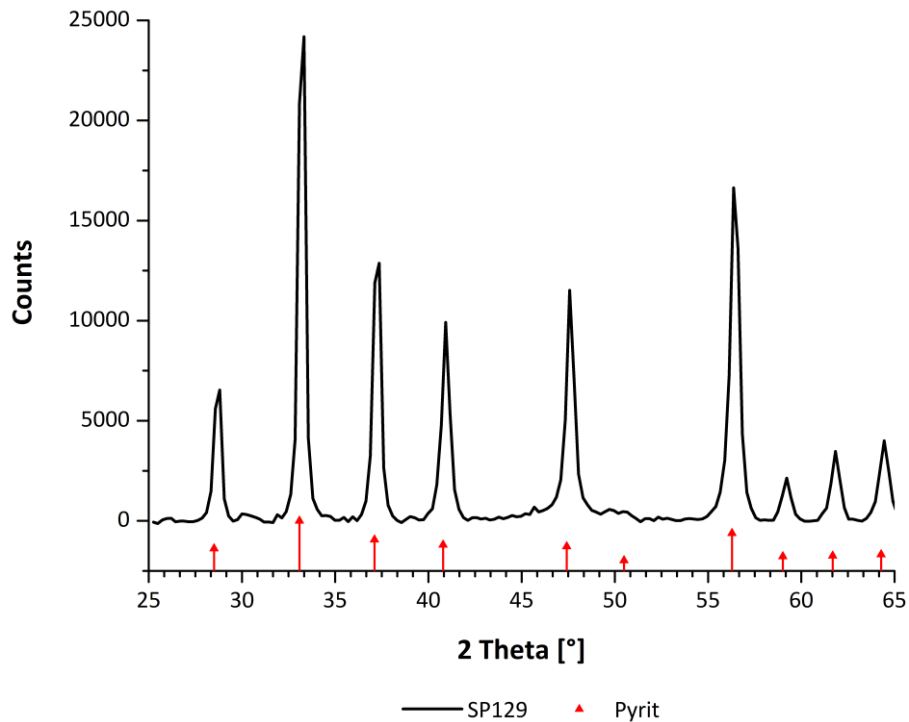


Diagramm 6-4: Diffraktogramm einer Synthese von einem Pyrit.
Die einzige Mineralphase, die identifiziert wurde, ist eine reine Pyritphase.

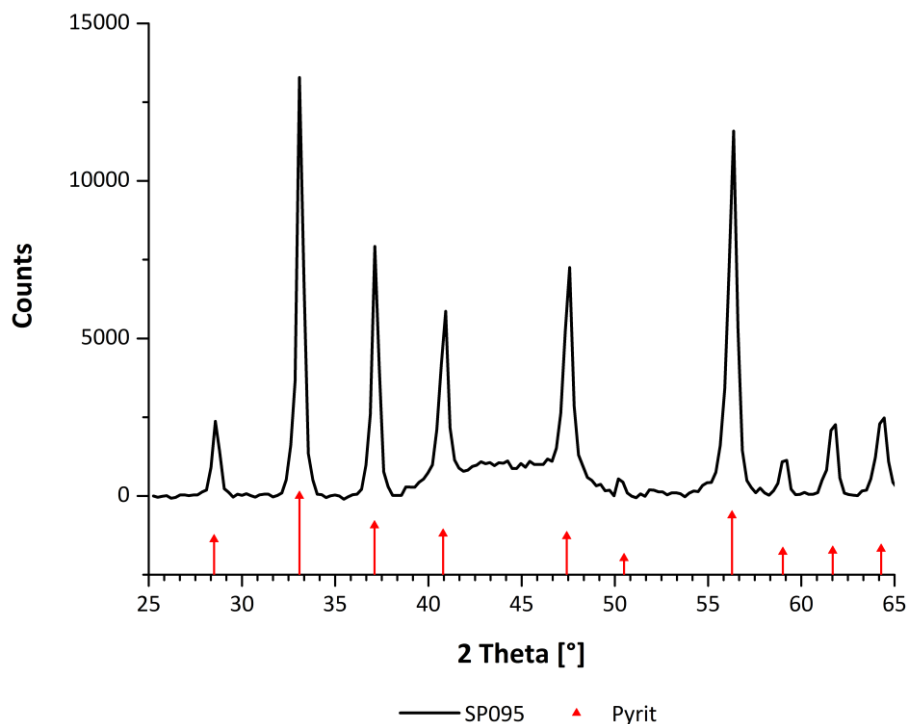


Diagramm 6-5: Diffraktogramm einer Synthese von einem Selen-dotierten Pyrit.
Die einzige Mineralphase, die identifiziert wurde, ist eine reine Pyritphase. Ein amorpher Bereich zwischen 35° - 55° 2 θ ist aufgrund des Probenhalters in dem Diffraktogramm zu sehen.

Nach den Oxidationsversuchen an Luft wurden neu gebildete Mineralphasen identifiziert. Neben der vorhandenen Pyritphase sind nun elementarer Schwefel und eine Eisensulfatphase namens Szomolnokit ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) neu hinzu gekommen. Ebenfalls sind Peaks von Korund scharf abgebildet. Dieses Mineral wurde bewusst vor der Messung untergemischt, um eventuelle Phasenverschiebungen zu erkennen und um eine quantitative Abschätzung der neu gebildeten Phasen zu bewerten. Die Gehalte der Mineralphasen lagen für Pyrit bei 40 Gew.-%, für Korund bei 22 Gew.-%, für Szomolnokit bei 34 Gew.-% und für Schwefel bei 4 Gew.-%. Die Darstellung der quantitativen Analyse und deren detaillierte Werte sind in Anhang A (Diffraktometrie) zu sehen.

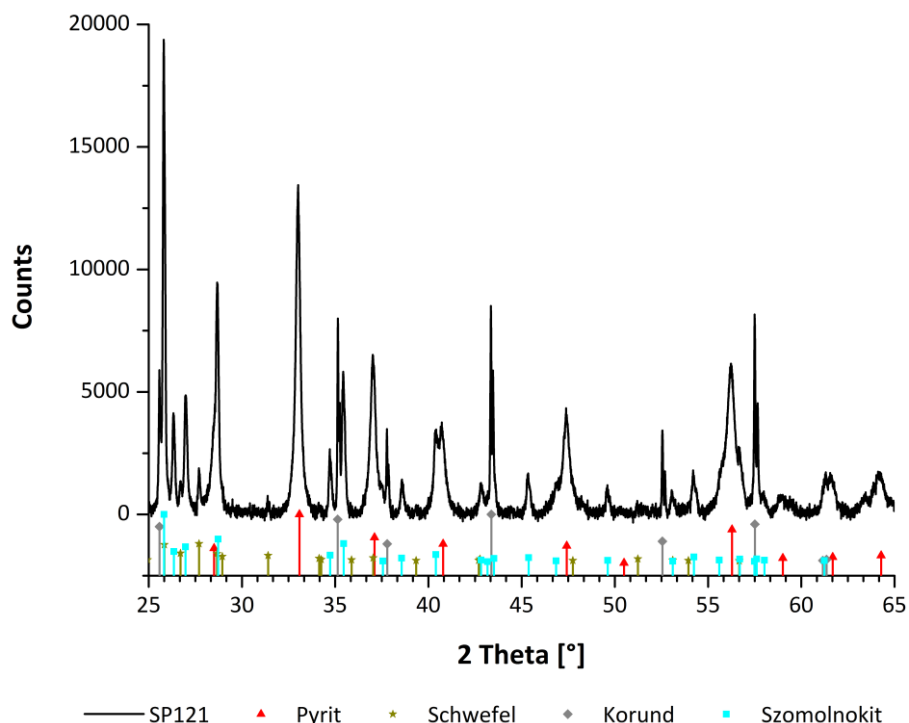


Diagramm 6-6: Diffraktogramm nach der Oxidation.

Neu gebildete Mineralphasen von elementarem Schwefel und dem Eisensulfat Szomolnokit wurden neben Pyrit in der Probe nach dem Oxidationsversuch gefunden. Korund wurde vor der Messung ebenfalls untergemischt.

6.1.2. Bestimmung der Gitterparameter

Bei mehreren Selen-dotierten Pyriten und bei zwei Pyriten ohne Selenkontamination wurde der Gitterparameter a durch Strukturanpassung mit Hilfe mathematischer Modelle bestimmt.

Das Diagramm 6-7 zeigt das Beispiel einer Anpassung, indem die gemessenen Werte, die berechneten Werte und die Differenz der beiden aufgetragen wurden. Die Anpassungen zeigen alle sehr gute Profilübereinstimmungsindizes. Diese Werte sind in Tabelle 6-1 zu sehen. Ebenfalls sind dort die Gitterparameter aufgelistet. Die Parameter der reinen Pyrite liegen dicht beieinander, während die Gitterparameter der Selen-dotierten Pyrite vergrößerte Werte aufweisen. Diese Aufweitung des Kristallgitters korreliert mit zunehmendem Selengehalt.

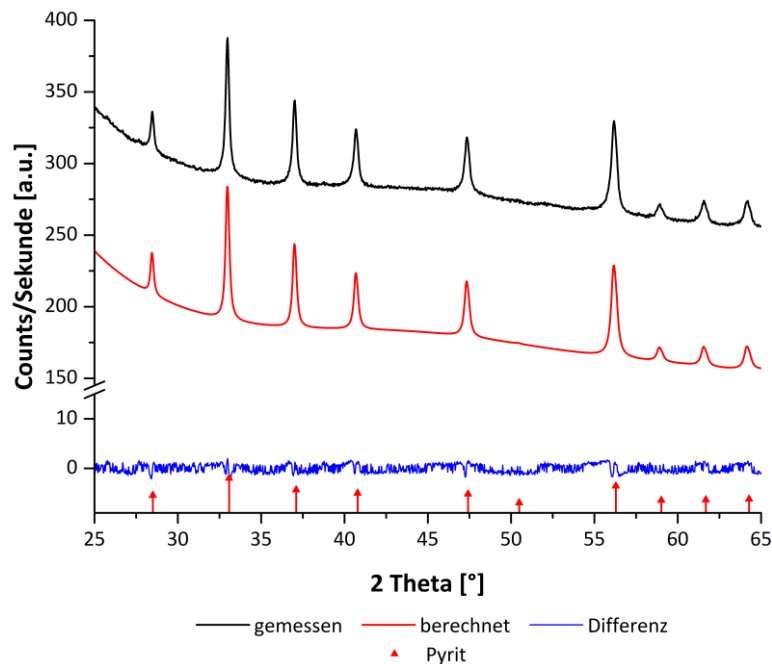


Diagramm 6-7: Strukturanpassung eines Selen-dotierten Pyrits.
Probe SP188. Die Mineralphase Pyrit wurde als einzige Phase identifiziert. Die Anpassung zeigt mit einem R_{wp} -Wert von 0,950 ein sehr gutes Ergebnis.

Tabelle 6-1: Ergebnisse der Strukturanpassungen.
Die Ergebnisse zeigen die Aufweitungen der Gitterparameter in Abhängigkeit des Selengehalts.

Probe	Selengehalt [%]	GOF	R_{wp}	a [Å]	Fehler [%]
SP129	0,00	1,53	0,895	5,424	2,17E-04
SP144	0,00	1,35	1,104	5,425	2,24E-04
SP190	1,83	2,59	1,308	5,428	3,57E-04
SP188	2,50	1,78	0,950	5,429	2,00E-04
SP165_ox	3,30	1,34	1,083	5,437	4,29E-04

6.1.3. Charakterisierung der Morphologie

Die Untersuchungen der Morphologie der synthetisierten Proben wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop durchgeführt. Das integrierte energiedispersive Röntgenspektroskop gibt Aufschluss über die Elementzusammensetzung ausgewählter Bereiche einer Probe. Die Aufnahmen der ersten Syntheseversuche von nicht-oxidierten Pyriten und Selen-dotierten Pyriten (Abbildung 6-1) zeigen kugelförmige Körner mit einem Durchmesser von 1-2 μm . Die Oberflächen sind uneben und rau. Die zahlreichen Körner scheinen eine ähnliche Größe zu besitzen. Einige Selen-dotierte Pyrite sind in größeren Verbänden zusammengeschlossen und mit einer Matrix verkittet. Die EDX der Matrix zeigt dieselben Elemente, wie bei der Analyse eines einzelnen Kornes, jedoch mit einem kleinen Zusatz von Sauerstoff (Diagramm 6-8). Diese Proben wurden vor der Behandlung mit Salzsäure und nach einer nur kurzen Behandlung in der Soxhlet-Apparatur untersucht.

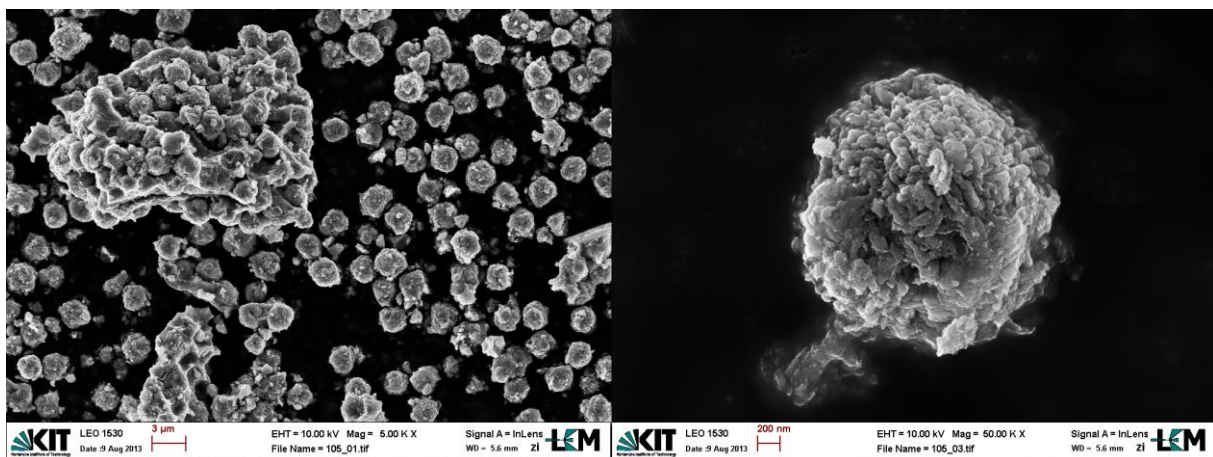


Abbildung 6-1: REM-Mikroskopie der Synthese ohne HCl-Reinigung.
Die REM-Aufnahme zeigen links eine Übersicht der synthetisierten Körner vor der Behandlung mit HCl und mit kurzer Behandlung in der Soxhlet-Apparatur. Die kugelförmigen Körner weisen ähnliche Größen von 1-2 μm auf. Rechts ist die Vergrößerung eines einzelnen Kornes zu sehen. Die Oberfläche ist uneben und rau.

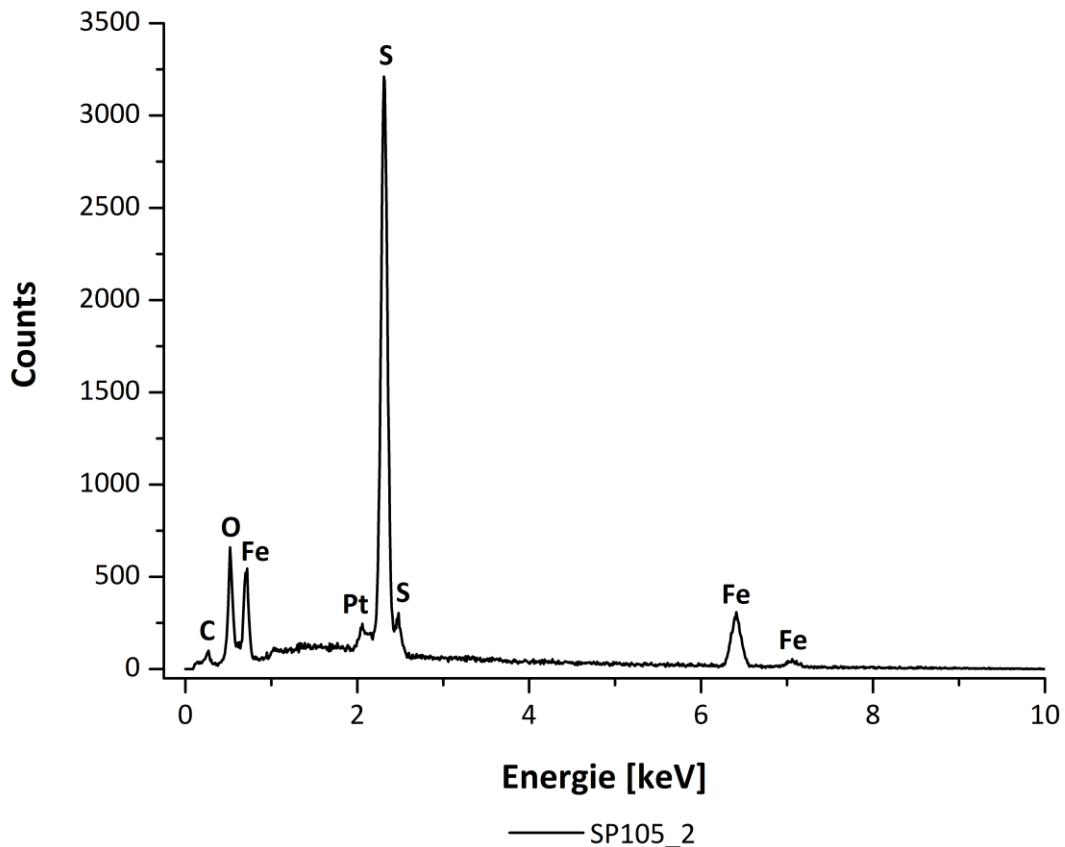


Diagramm 6-8: EDX-Messung eines Synthese-Konglomerats.

EDX-Messung mit Spot inmitten des großen Körnerverbandes im linken Teil der Abbildung 6-1. Elementgehalte von Eisen, Schwefel und Sauerstoff sowie Kohlenstoff und Platin sind identifiziert worden. Letztere Beiden stammen vom Kohlenstoff-haltigen Klebeband des Untergrunds bzw. von der Platinbeschichtung, die eine Aufladung der Probe verhindern soll.

Nach der Behandlung mit Salzsäure, um den Mackinawit für eine reine Pyrit- bzw. Selen-dotierte Pyritphase aufzulösen, und einer längeren Behandlung mit Schwefelkohlenstoff in der Soxhlet-Apparatur (mindestens zwei Stunden) zeigen die synthetisierten Produkte eine etwas andere Morphologie (Abbildung 6-2). Der Durchmesser der einzelnen Körner blieb bei ähnlichen Größen untereinander von 1-2 μm . Die Oberflächen zeigen nun längliche, schmale Prismen, die strahlenförmig vom Kern wegzeigen. Die Prismen sind idiomorph mit teilweise unterschiedlichen Längen. Die EDX Messungen von den Selen-dotierten Pyriten zeigen neben Eisen- und Schwefelgehalten auch deutlich messbare Konzentrationen an Selen. Sauerstoffkonzentrationen sind nur minimal vorhanden (Diagramm 6-9).

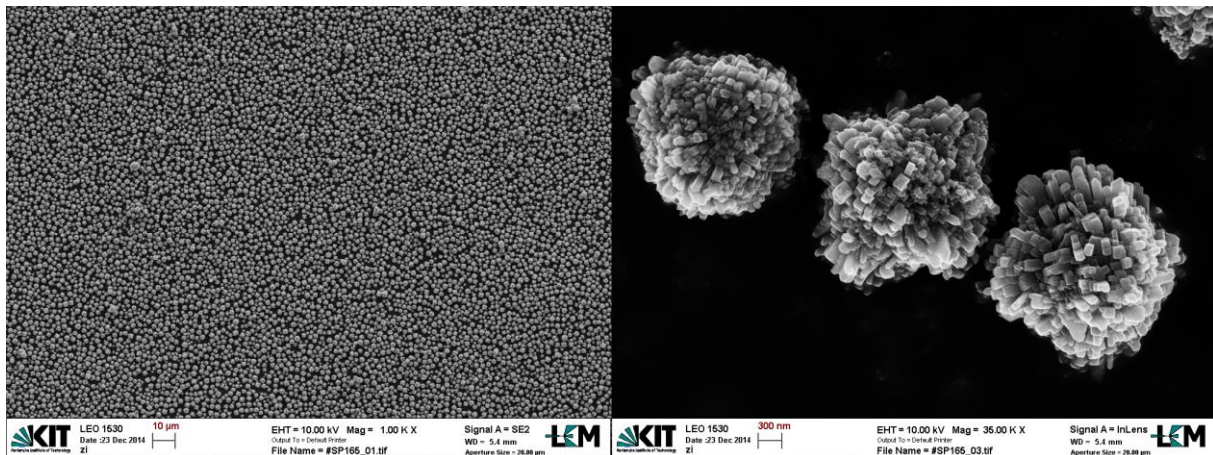


Abbildung 6-2: REM-Mikroskopie der Synthese mit HCl-Reinigung.

Die Aufnahmen zeigen links eine Übersicht der synthetisierten Körner nach der Behandlung mit HCl und nach längerer Behandlung in der Soxhlet-Apparatur. Die Körner weisen weiterhin ähnliche Größen von 1-2 µm auf. Rechts ist die Vergrößerung einzelner Körner zu sehen. Die Oberflächen zeigen nun längliche schmale Prismen, die strahlenförmig vom Kern wegzeigen.

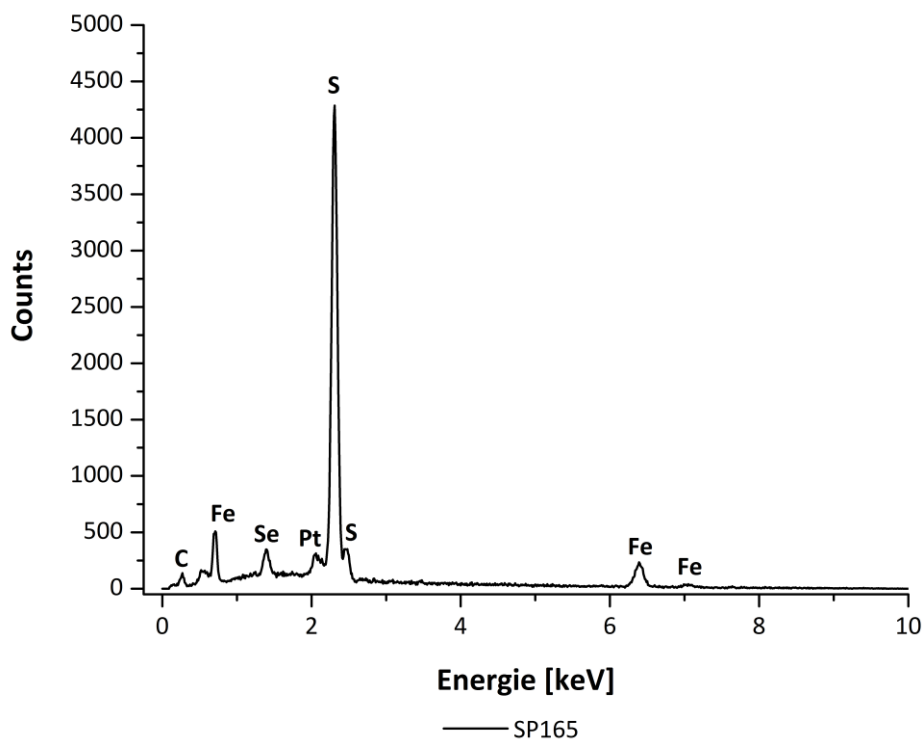


Diagramm 6-9: EDX-Messungen eines Selen-dotierten Pyrits.

Die Messung zeigt deutliche Selenkonzentrationen. Die sichtbaren Platinkonzentrationen sind auf die Beschichtung mit Platin für eine bessere Aufnahmequalität zurückzuführen.

Morphologische Unterschiede gibt es zwischen reinen Pyriten und reinen Selen-dotierten Pyriten nicht. Beide Minerale zeigen Prismen, die strahlenförmig vom Kern wegzeigen. Größe und Verteilung sind ebenfalls sehr ähnlich bis identisch. Die EDX-Ergebnisse von den Proben

zeigen Eisen- und Schwefelgehalte, teilweise auch Kohlenstoff- und Platingehalte, jedoch nur in seltenen Fällen geringe Mengen an Sauerstoff. Einige Körner weisen nach der Behandlung mit Salzsäure wesentlich längere Prismen auf als andere. Diese koexistieren mit Körnern kürzerer Prismen und wurden im selben Versuch hergestellt (Abbildung 6-3).

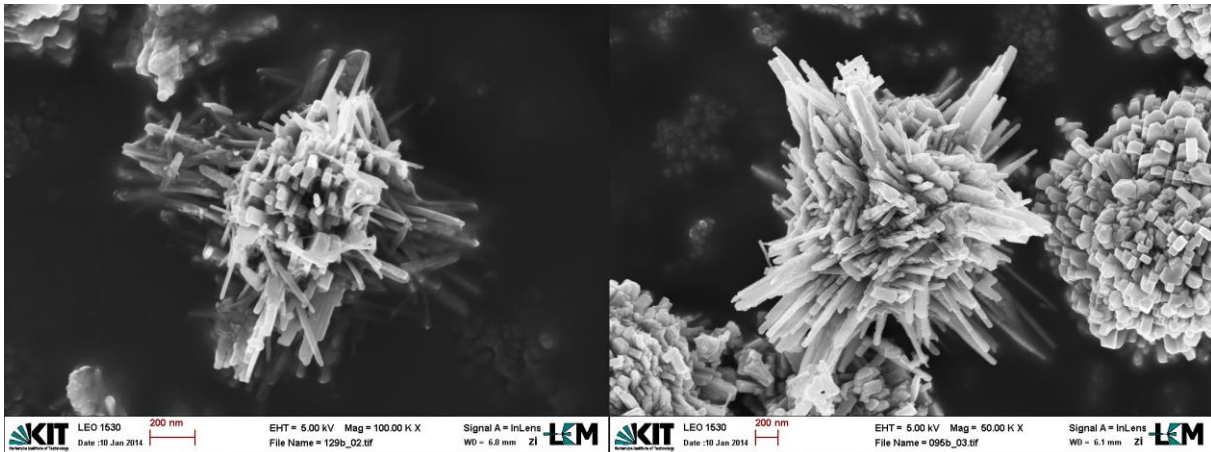


Abbildung 6-3: REM-Mikroskopie von Pyriten mit und ohne Selen.

Die REM-Aufnahmen zeigen links einen einzelnen Pyrit mit länglichen Prismen und gut ausgebildeten Kanten, der tief in den klebrigen Kohlenstoffuntergrund eingesunken ist. Rechts sind Selen-dotierte Pyrite zu erkennen. In der Mitte davon ein Korn mit sehr langen Prismen, daneben zwei Körner mit relativ kurzen Prismen. Die Selen-dotierten Pyrite stammen aus derselben Synthese.

Nach dem Aussetzen an Luft zeigen die synthetisierten Produkte deutliche Veränderungen der Morphologie (Abbildung 6-4). Die Prismen verloren ihr kantiges Aussehen und erwecken den Anschein einer Auflösung. Ebenfalls sind neue Phasen zu erkennen, die bestehende Körner überziehen. Die EDX-Messungen zeigen markante Konzentrationen von Sauerstoff (Diagramm 6-10).

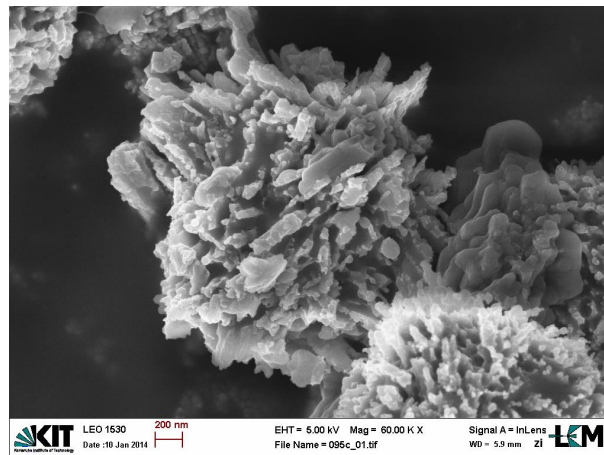


Abbildung 6-4: REM-Mikroskopie von oxidierten Mineralen.
Die Aufnahme zeigt Selen-dotierte Pyrite nach dem Aussetzen an Luft. Die Prismen verloren ihr kantiges Aussehen und neue Phasen überdecken die Körner, wie am rechten Korn zu sehen ist.

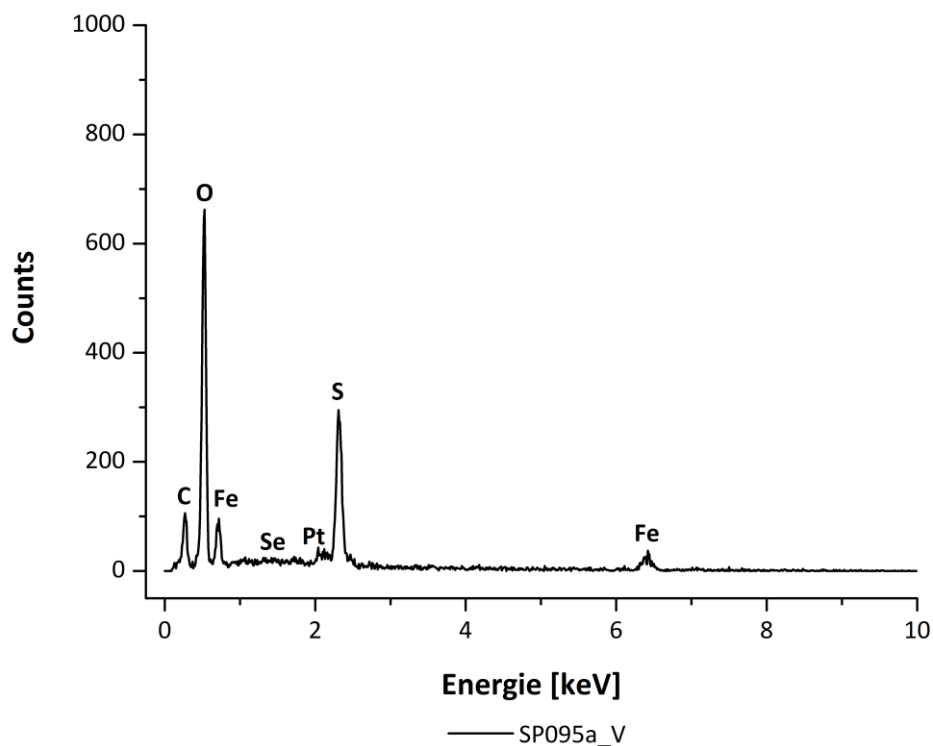


Diagramm 6-10: EDX-Messungen einer neu gebildeten Phase.
Diese Phase überzieht einen Selen-dotierten Pyrit nach Aussetzen an Luft. Die sichtbaren Platinkonzentrationen sind auf die Beschichtung mit Platin für eine bessere Aufnahmequalität zurückzuführen. Die Sauerstoffkonzentrationen sind deutlich, Selenkonzentrationen hingegen sehr gering.

Weitere REM-Aufnahmen und EDX-Messungen sind im Anhang B (REM und EDX) einzusehen.

6.1.4. Verteilung des Selens innerhalb eines Selen-dotierten Pyrits

Für die Verteilung des Selens innerhalb der synthetisierten Selen-dotierten Pyritprobe kam die Kombination der Untersuchungsverfahren von Focused Ion Beam und Transmissionselektronenmikroskop zum Einsatz. Mit dem Ionenstrahl des FIB sollte der Selen-dotierte Pyrit präpariert werden und mittels TEM sollte die Selenverteilung innerhalb der Probe festgestellt werden. Mittels Focused Ion Beam wurde eine Lamelle eines Selen-dotierten Pyrits herauspräpariert. Diese einige Nanometer dünne Scheibe wurde aus einer Probe mit einem Selengehalt von ca. 0,8 Gew.-% gewonnen. Die Abbildung 6-5 zeigt Aufnahmen des Transmissionselektronenmikroskops mit verschiedenen Vergrößerungen der Lamelle, von der gesamten Lamelle bis hin zu Randbereichen, in denen die einzelnen Nadeln des Pyrits aufgelöst dargestellt sind. Die Analysen der EDX des Transmissionselektronenmikroskops konnten keinen Nachweis an Selen erbringen, weder in der Mitte eines Kornes noch in den Nadeln am Rand.

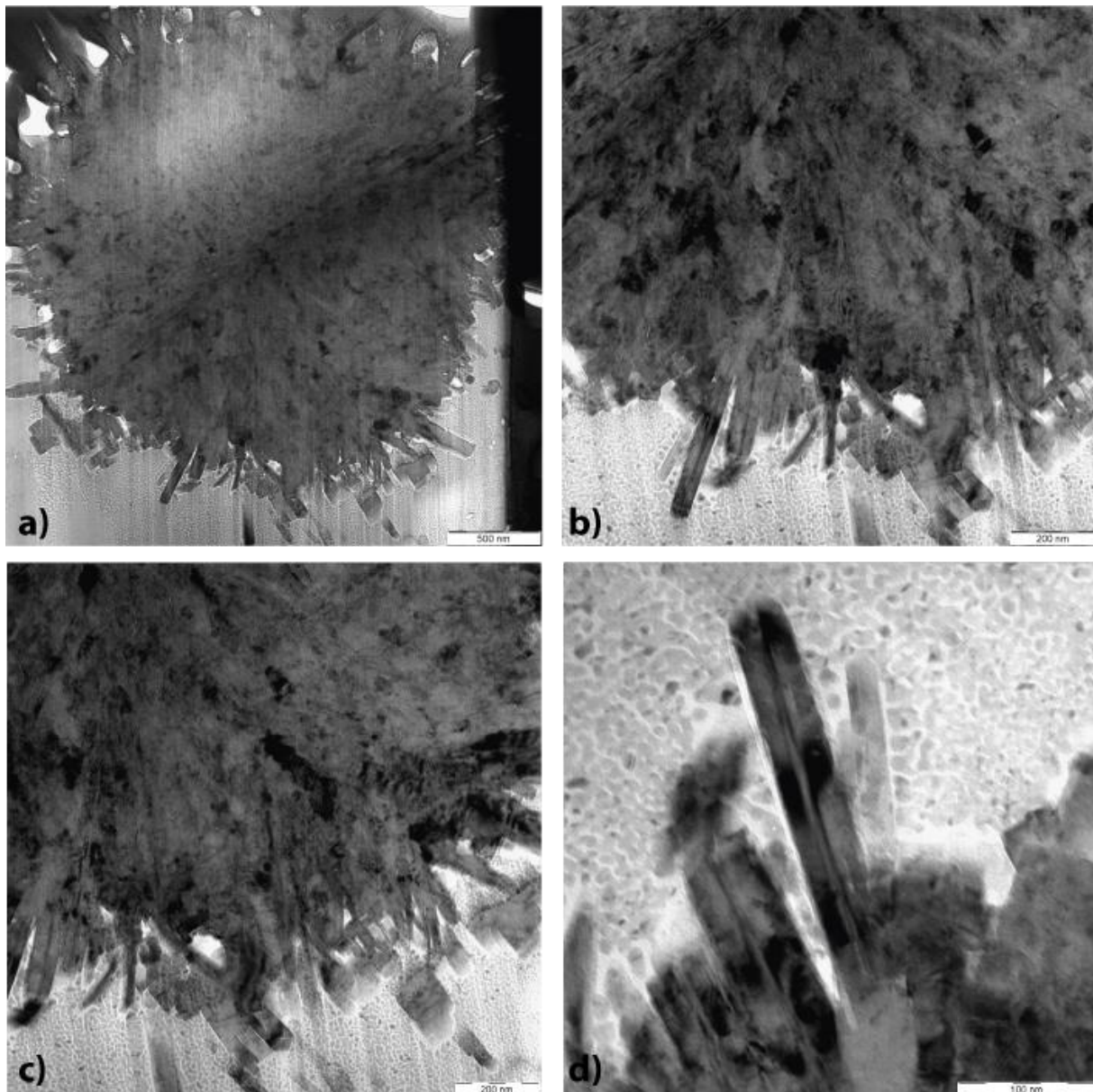


Abbildung 6-5: TEM-Aufnahmen einer Pyritlamelle.
Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen eine Lamelle, die mittels FIB präpariert wurde.
Die Aufnahmen haben verschiedene Vergrößerungen. Maßstab a) 500 nm, b) 200 nm, c) 200 nm und d) 100 nm

6.1.5. Bestimmung der Oberflächengröße

Für die Bestimmung der spezifischen Oberfläche (SSA) der synthetisierten Pyrite und Selen-dotierten Pyrite wurden drei unterschiedliche Pulverproben ausgewählt. Die ersten beiden Proben waren ein nicht-oxidierter Pyrit und ein oxidierter Pyrit. Die dritte Probe war ein leicht oxidierter Selen-dotierter Pyrit. Beim oxidierten Pyrit ist während der Vorbereitung, beim

Entgasen bei 95° C für zwölf Stunden im Vakuum zur Entfernung von Wasser und anderen flüchtigen Oberflächenkontaminanten, ein Gewichtsverlust von ca. 85 % aufgetreten. Dabei hat sich in dem Behälter, in dem die Ausheizung stattfand, an den Glaswänden eine Mineralphase abgelagert. Diese Phase war mit sehr großer Wahrscheinlichkeit Schwefel. Bei den anderen beiden Proben wurde während der Vorbereitung ein Gewichtsverlust von ca. 4 - 5 % festgestellt und daher als vertrauenswürdig eingestuft. Die Ergebnisse dieser Messungen ergaben eine spezifische Oberfläche für den nicht-oxidierten Pyrit von $7,1 \pm 0,3 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ und für den leicht oxidierten Selen-dotierten Pyrit von $6,0 \pm 0,3 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$. Die Ergebnisse des oxidierten Pyrits ohne Selen zeigen einen Wert der spezifischen Oberfläche von $42,5 \pm 4,8 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$. Allerdings ist hier der Gewichtsverlust von ca. 85 % zu beachten.

6.1.6. Identifikation der Oberflächenspezies

Die Spezies des eingebauten Selens ist von entscheidendem Interesse. Die Wertigkeit kann Aufschlüsse über den Einbaumechanismus oder auch über die Oberflächenladung geben. Mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) wurde die Selenspezies an der Oberfläche der Selen-dotierten Pyrite untersucht. Aufgrund der Überlagerung der entscheidenden Selen-Photoelektronenlinien durch Schwefel- und auch durch Eisen-Photoelektronenlinien kann die Selenspezies nicht explizit identifiziert werden. Die Eisen-Überlagerung findet bei Se 3d durch Fe 3p statt, während die Schwefelüberlagerungen bei Se 3p durch S 2p und bei Se 3s durch S 2s auftreten (Diagramm 6-11).

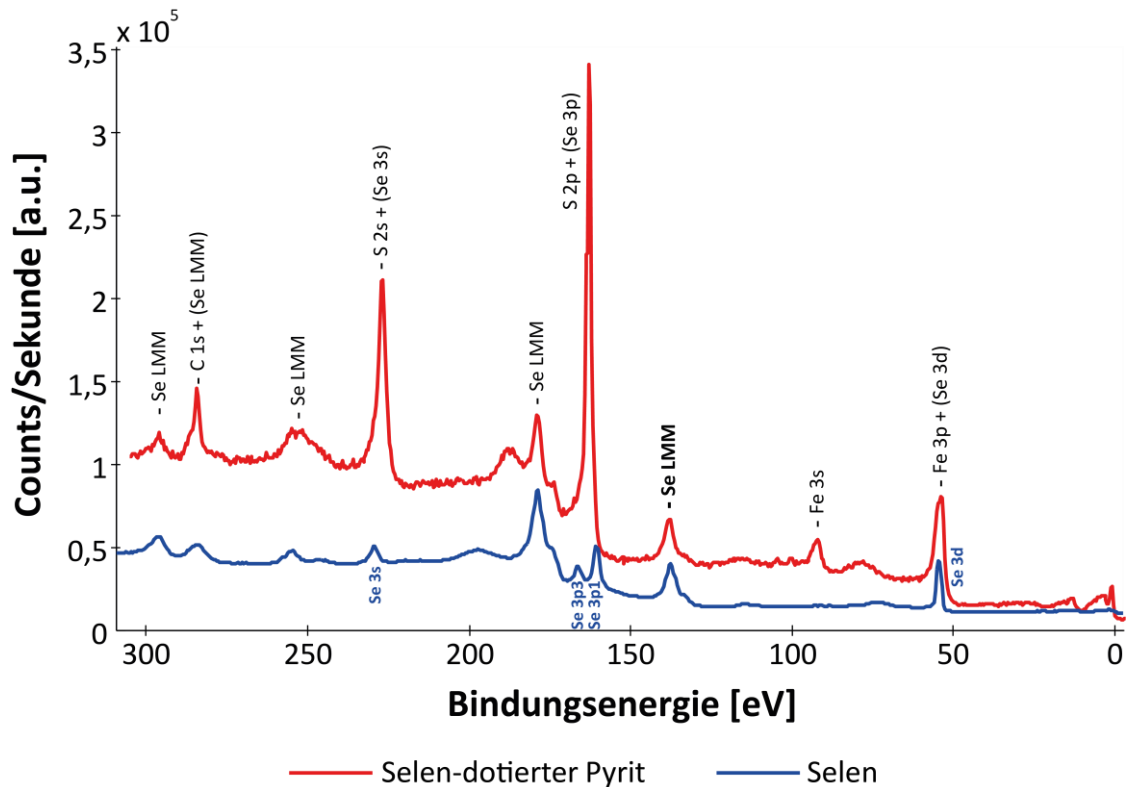


Diagramm 6-11: Ergebnis einer XPS-Messung eines Selen-dotierten Pyrits.
Ausschnitt der XPS-Messung bei höherer Energieauflösung und monochromatischer Al K α Röntgenanregung mit $h\nu = 1486,7$ eV. Vergleich des Selen-dotierten Pyrits mit einem reinen Selenpektrum, normalisiert zur Se LMM-Intensität (fett).

Da die Selenkonzentration viel weniger als die der Eisen- und Schwefelkonzentrationen ist, ergab die Kurvenanpassung kein einheitliches Ergebnis. Dadurch konnten sowohl die Selenpezies als auch deren Atomkonzentrationen an der Oberfläche nicht bestimmt werden. Die Se $L_2M_{45}M_{45}$ -Linie und die Augerlinie von Se $L_2M_{45}M_{45}$ sind empfindlich auf Se(IV), aber Se(0) und Se(-II) konnten nicht klar getrennt werden. Ob Se(0) oder Se(-II) auf der Oberfläche vorliegt ist zwar nicht zu unterscheiden, allerdings wurde durch die Augerlinie von Se $L_2M_{45}M_{45}$ definitiv festgestellt, dass nur reduzierte Selenformen vorhanden sind. Auch bei den oxidierten Proben an Luft wurden trotz der erschwerten Messbedingungen nur reduzierte Selenpezies detektiert. Die Ergebnisse dieser Messungen sagen nicht nur etwas über das Selen direkt an der Oberfläche aus, sondern durch die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung werden auch Informationen über die direkt unter der Oberfläche liegenden Selenpezies wiedergegeben. Neben dem Selen ist allerdings auch oxidiertes Schwefel bei den oxidierten Proben gefunden worden. Dieser oxidierte Schwefel macht an der Oberfläche fast die Hälfte des Gesamtschwefels aus und liegt als Sulfat vor. Dieses Ergebnis stimmt mit den vorherigen

Ergebnissen der EDX und XRD Analyse überein. Die XPS Ergebnisse der in Wasser oxidierten Proben konnten lediglich Eisenoxide zeigen. Das Selen liegt wie bei den anderen Proben in reduziertem Zustand vor.

6.1.7. Identifikation der Bulkspezies

XANES

Die Ergebnisse der Selen-Absorptionskanten der synthetisierten Selen-dotierten Pyrite wurden mit Referenzdaten unterschiedlicher Selenspezies verglichen. Die Referenzmaterialien waren für Se(-II) ein Achavalit (FeSe), für S(-I) ein Ferroselit (FeSe_2), für Se(0) ein graues elementares Selen, für Se(IV) ein Natriumselenit (Na_2SeO_3) und für Se(VI) ein Natriumselenat (Na_2SeO_4). Die Referenzen stammen aus Scheinost & Charlet (2008) und wurden unter ähnlichen Bedingungen gemessen wie die Proben dieses Versuchs. Der linke Teil von Diagramm 6-13 zeigt die normierten XANES-Spektren der gemessenen Selen-dotierten Pyrite sowie der Referenzmaterialien. Die Werte der Se-K-Kantenenergien (E_0) für die Referenzen liegen für Se(-II) bei 12655,3 eV, für Se(-I) bei 12655,3 eV, für Se(0) bei 12656,0 eV, für (IV) bei 12659,8 eV und für Se(VI) bei 12663,3 eV. Die Ergebnisse der verschiedenen Selen-dotierten Pyritproben schwanken bei ihren Se-K-Kantenenergien von 12655,4 eV bis 12655,8 eV. Zwischen einzelnen äquivalenten Selen-dotierten Pyriten in nicht-oxidiertem und oxidiertem Zustand existiert keine Differenz der Energien oder liegt bei maximal 0,1 eV. In Tabelle 6-3 sind die exakten Werte ausgesuchter Proben dargestellt.

EXAFS

Für die Modellierung der EXAFS-Daten wurden Strukturmodelle an theoretische Rückstreu-Amplituden angepasst und Phasenverschiebungen im Programm „FEFF 8.2“ durchgeführt. Hierzu wurden die Einheitszelle und die Raumgruppe von verschiedenen Mineralen verwendet. Dazu zählen ein Ferroselit (FeSe_2 , Pnm) mit Strukturdaten von Kjeksyus et al. (1974), zwei Pyrite (FeS_2 , $\text{Pa}\bar{3}$) mit Strukturdaten von Paszkowicz & Leiro (2005) und zwei elementare Selenformen. Die Strukturdaten des trigonalen Se(0) sind von Cherin & Unger

(1967) und die Strukturdaten des hexagonalen Se(0) sind von McCann et al. (1972). Die Strukturmodelle des Ferroselits und der elementaren Selendaten wurden nicht verändert. Die Strukturmodelle der Pyrite wurden mit Selensubstitutionen variiert, indem der Eisensulfid-Struktur ein zentrales absorbierendes Selenatom hinzugefügt wurde. Bei dem ersten Versuch wurde eine komplette Schwefelhantel durch eine komplette Selenhantel substituiert (bezeichnet als „Se-Se-Pyrit“) während beim zweiten Versuch lediglich ein Selenatom durch ein Schwefelatom in einer Schwefelhantel substituiert wurde (bezeichnet als „Se-S-Pyrit“). Die weiteren Anpassungen wurden dann im Programm „WINXAS“ (Version 3.11) gemacht.

Bei den Anpassungen der EXAFS-Daten wurde der Amplitudenfaktor (S_0^2) erfahrungsgemäß auf 0,9 fixiert. Die Koordinationszahlen wurden ebenfalls fixiert bei Werten, wie sie dem Strukturmodell entsprachen. Die Fixierung der Koordinationszahlen war notwendig, damit die Freiheitsgrade nicht die erlaubte Zahl während des Anpassungsverfahrens überschreiten. Die Zahl der Atomhüllen wurde ebenfalls reduziert. Dabei wurde die Vereinfachung getroffen, dass die Atomhüllen mit Selen oder Schwefel, die die gleichen oder ähnlichen Atomabstände aufwiesen, als eine einzelne Hülle angepasst werden. Den radialen Atomabständen (R) wurde erlaubt während der Anpassung zu variieren. Die Energieverschiebung (E_0) durfte zwar auch variieren, allerdings nur für alle Pfade gleichermaßen und nicht individuell. Dabei sollte die Verschiebung unterhalb 15 eV liegen. Dem Debye-Waller-Faktor (σ^2) jeder Schale wurde eine Variation zwischen 0,001 und 0,01 gestattet. Die besten Anpassungen wurden auf der Grundlage des reduzierten Chi-Quadrats und der qualitativen Übereinstimmung zwischen den dominanten Eigenschaften der Anpassungen und der rohen χ - und FT-Spektren ausgewählt. Aus den Ergebnissen der Anpassung konnten Atomkoordinationsumgebungen und Bindungsabstände mit denen in den theoretischen Mineralen verglichen werden. Dabei wird die relative lokale atomare Unordnung (Debye-Waller-Faktor) für jede Hülle bewertet. Die Schwankungen der Bindungsabstände sind am höchsten beim nächsten Bindungspartner aber dennoch kleiner als $\pm 3 \cdot 10^{-3}$. Der Ausgabewert χ_{res}^2 in Prozent gibt eine Beurteilung der Güte der Anpassung wider und sollte im niedrigen zweistelligen %-Bereich liegen.

Am Beispiel der Probe „SP165“ werden die Ergebnisse der EXAFS-Anpassungen mit verschiedenen Anpassungsmodellen dargestellt (Tabelle 6-2). Die Ergebnisse sind auf diese Weise auch auf alle anderen gemessenen Proben übertragbar. Aufgrund der XANES-Ergebnisse, dass ein reduziertes Selenatom in der Struktur am Wahrscheinlichsten als Se(0)

vorliegt, wurden zuerst Strukturmodelle von elementarem Selen gewählt. Dabei wurden für das Modell des trigonalen Selens (SP165^{IV}) die nächsten Bindungsabstände von Selen mit seinen Selenachbarn mit $\text{Se-Se}_I = 2,3732 \text{ \AA}$, $\text{Se-Se}_{II} = 3,4358 \text{ \AA}$ und $\text{Se-Se}_{III} = 3,7164 \text{ \AA}$ gewählt. Für das Modell des hexagonalen Selens (SP165^V) wurden die nächsten Bindungsabstände mit $\text{Se-Se}_I = 2,3283 \text{ \AA}$, $\text{Se-Se}_{II} = 3,4747 \text{ \AA}$ und $\text{Se-Se}_{III} = 3,6885 \text{ \AA}$ gewählt. Die Ergebnisse der Energieverschiebung als auch der Beurteilung der Güte der Anpassung sind nicht zufriedenstellend. Die optische Bewertung der Anpassung der EXAFS-Spektren im k-Raum und der Fourier-Transformationen bestätigen die schlechten Werte. Die Abbildungen dieser und alle hier nicht dargestellten Anpassungen sind im Anhang C (XAS) zu finden. Die EXAFS-Spektren zeigen im k-Raum komplexe Schwingungen, was darauf hinweist, dass das Selen durch verschiedene Rückstreuatome bei unterschiedlichen Bindungslängen umgeben wird. Im Gegensatz dazu würde der k-Raum eines elementaren Selen-Standards ein einfaches sinusförmiges Muster, charakteristisch für eine gut geordnete homogene Atomumgebung des zentralen Selenatoms, zeigen (Ryser et al. 2005). Elementares Selen wird aus diesen Gründen ausgeschlossen. Ein weiteres Modell liegt dem Mineral Ferroselit zugrunde. Hier existiert das Selen ebenfalls in einer reduzierten Form, diesmal als $\text{Se}(-I)$. Obwohl hier ein orthorhombisches Kristallsystem vorliegt, wurde in der Literatur oftmals von Selengehalten in Pyriten berichtet, bei denen das Selen als Ferroselit in den Pyrit eingebaut wurde (siehe Kapitel 3.4: Sorptionswechselwirkungen von Selen mit seiner Umwelt und mit Pyrit). Für dieses Modell des Ferroselits (SP165^{III}) wurden die nächsten Bindungsabstände von Selen mit seinen Eisen- und Selenachbarn mit $\text{Se-Fe}_I = 2,3732 \text{ \AA}$, $\text{Se-Se}_I = 2,5323 \text{ \AA}$, $\text{Se-Se}_{II} = 3,1385 \text{ \AA}$ und $\text{Se-Se}_{III} = 3,3034 \text{ \AA}$ gewählt. Die Ergebnisse zeigen nun bessere Werte sowie bessere grafische Übereinstimmungen an im Gegensatz zu dem Versuch, bei dem das nächste Nachbaratom ein Selen ist. Allerdings sind die Ergebnisse noch nicht zufriedenstellend. Das vierte Anpassungsmodell basiert auf den diffraktometrischen Ergebnissen und liegt einer Pyritstruktur zugrunde (SP165^{II}). Hierfür wurde pro Elementarzelle für eine Schwefelhantel eine Selenhantel ersetzt („Se-Se-Pyrit“). Für dieses Modell wurden die nächsten Bindungsabstände von Selen mit seinen Selen, Eisen- und Schwefelnachbarn mit $\text{Se-Se}_I = 2,1772 \text{ \AA}$, $\text{Se-Fe}_I = 2,2625 \text{ \AA}$, $\text{Se-S}_I = 3,0737 \text{ \AA}$, $\text{Se-S}_{II} = 3,3208 \text{ \AA}$ und $\text{Se-Fe}_{II} = 3,4539 \text{ \AA}$ gewählt. Die Ergebnisse der Energieverschiebung als auch der Beurteilung der Güte der Anpassung geben ziemlich gute Werte wider. Auch die graphische Darstellung der

Anpassungen ist überwiegend nah an dem gemessenen Profil. Allerdings zeigen die Tests für die erste Schale keine Anpassung an Se-Se-Abstände. Die beste Anpassung lässt, wenn man die Bindungspartner nicht fixiert, kein Selen als nächsten Nachbarn zu, sondern platziert es in eine weitere Entfernung ($\text{Se-Se}_I = 2,90 \text{ \AA}$) hinter die ersten Eisennachbarn. An dieser Stelle passt die berechnete graphische Darstellung der Fourier-Transformation auch nicht optimal mit dem gemessenen Profil überein. Das nächste Anpassungsmodell basierte ebenfalls auf der Pyritstruktur, allerdings wurde nicht eine ganze Schwefelhantel ersetzt, sondern lediglich ein einzelnes Schwefelatom pro Elementarzelle durch das zentrale absorbierende Selenatom. Dieses Modell wurde gewählt, da in den vorherigen Anpassungen des nächsten Nachbarn Selen und Eisen keine optimalen Ergebnisse lieferten. Dieses Modell bestand aus fünf einzelnen Streupfaden, wobei die nächsten Bindungsabstände von Selen mit seinen Eisen- und Schwefelnachbarn mit $\text{Se-S}_I = 2,1772 \text{ \AA}$, $\text{Se-Fe}_I = 2,2625 \text{ \AA}$, $\text{Se-S}_{II} = 3,0737 \text{ \AA}$, $\text{Se-S}_{III} = 3,3208 \text{ \AA}$ und $\text{Se-Fe}_{II} = 3,4539 \text{ \AA}$ gewählt wurden. Die Ergebnisse der Energieverschiebung liegen in einem guten Bereich, die Beurteilung der Güte der Anpassung zeigt sehr gute Werte an. Die ersten beiden Streupfade von Se-S_I und Se-Fe_I tragen vollständig zum ersten Peak der Fouriertransformation mit einem Schwefel- und drei Eisenatomen bei. Die drei weiteren Streupfade tragen zu den weiteren drei Peaks der Fouriertransformation bei, wobei es sich um weitere zwölf Schwefel- und drei Eisenatome handelt bis zu einer Distanz von ca. $3,5 \text{ \AA}$ vom Selen entfernt. Alle Bindungsabstände sind vergrößert im Gegensatz zu den theoretischen Bindungsabständen der Pyritstruktur mit substituiertem Selen. Die Differenz der Abstände ist umso größer, je näher sich ein Atom beim Selen befindet. Weiter entfernte Atome wie S_{III} oder Fe_{II} haben daher nur noch geringe Abweichungen von dem theoretischen Modell. Die Anpassung des EXAFS-Spektrums im k-Raum und der Fourier-Transformation zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der berechneten mit der gemessenen Kurve (Diagramm 6-12).

Tabelle 6-2: Se-K XANES Kantenenergien und EXAFS Anpassungsergebnisse.

Die Probe ist ein synthetisierter Selen-dotierter Pyrit (SP165) im nicht-oxidierten Zustand. Es wurden unterschiedliche Anpassungsmodellen verwendet. Diese sind (I) Se-S-Pyrit, (II) Se-Se-Pyrit, (III) Ferroselit, (IV) trigonales Se(0) und (V) hexagonales Se(0).

Probe	Zustand	E ₀ [eV]	Koordinationschale			weitere Schalen			ΔE ⁰ [eV]	χ ² _{res} %
			CN ^a	R ^b (Å)	σ ^{2c} (Å ²)	CN	R (Å)	σ ^{2c} (Å ²)		
SP165 ^I	nicht oxidiert	12655,8	1 S	2,25	0,0010	3 Fe	2,31	0,0020	10,9	4,0
						6 S	3,09	0,0056		
						6 S	3,34	0,0037		
SP165 ^{II}	nicht oxidiert	12655,8	1 Se	2,90	0,0086	3 Fe	2,33	0,0031	14,2	10,7
						6 S	3,11	0,0075		
						6 S	3,35	0,0024		
SP165 ^{III}	nicht oxidiert	12655,8	3 Fe	2,36	0,0023	3 Fe	3,48	0,0059	15,9	24,7
						1 Se	2,49	0,0015		
						1 Se	2,91	0,0010		
SP165 ^{IV}	nicht oxidiert	12655,8	1 Se	2,27	0,0025	8 Se	3,48	0,0092	12,8	69,2
						4 Se	3,46	0,0047		
						2 Se	4,08	0,0010		
SP165 ^V	nicht oxidiert	12655,8	1 Se	2,27	0,0025	4 Se	3,47	0,0021	15,5	47,4
						2 Se	3,62	0,0010		

^a CN: Koordinationszahl, Fehler ± 25%. ^b R: Radialer Abstand, Fehler ± 0.01 Å. ^c σ²: Debye-Waller Faktor, Fehler ± 0.0005 Å².

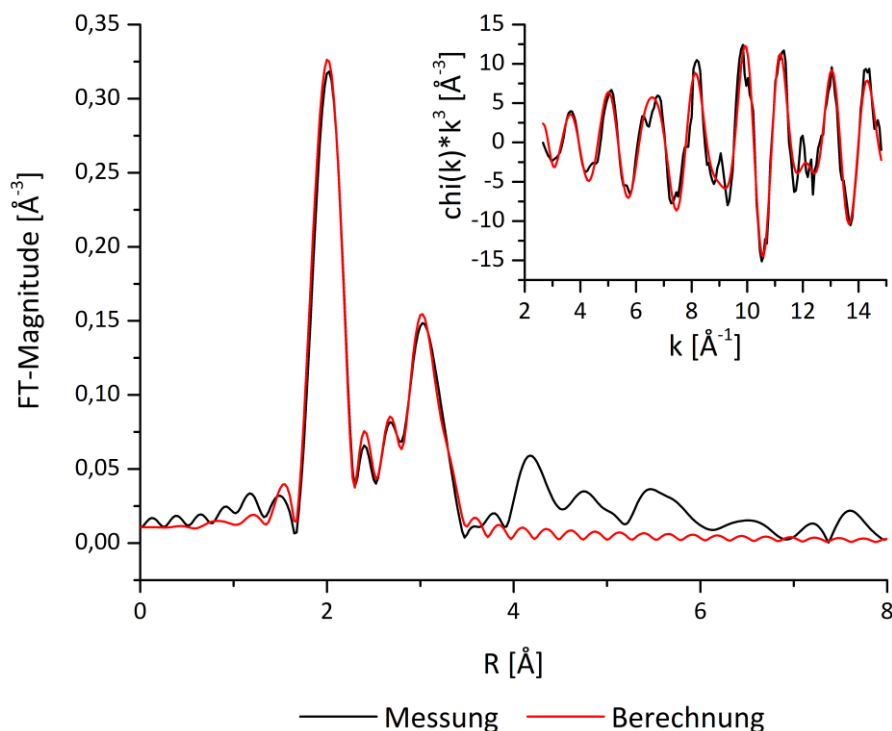


Diagramm 6-12: Darstellung der Anpassungsergebnisse einer EXAFS-Messung.
Anpassung des EXAFS-Spektrums der Fourier-Transformation (links) und im k-Raum (oben). Das Anpassungsmodell ist (I) Se-S-Pyrit. Die Übereinstimmungen der berechneten und der gemessenen Kurve sind sehr gut. Die Anpassung erfolgte im R-Raum im Bereich von 1,66 - 3,48 Å und im k-Raum von 2,66 - 14,80 Å⁻¹.

Alle untersuchten Proben zeigen mit diesem „Se-S-Pyrit“-Modell die besten Ergebnisse. Alle anderen getesteten Modelle reichen nicht an die überwiegend guten Werte des „Se-S-Pyrit“-Modells heran, ebenso sind die optischen Übereinstimmungen der berechneten mit den gemessenen Kurven der EXAFS-Spektren im k-Raum und der Fourier-Transformation am ehesten bei diesem Modell. In Fällen, in denen mehrere Atome mit ähnlichen Bindungslängen vorhanden sind, ist die Trennung der Rückstreuer durch die Fourier-Transformation schwierig. Der Mangel an Auflösung der Atomrückstreuer in der Fourier-Transformation zeigt die Grenzen der Auflösung der molekularen Strukturen, die mehrere Schalen mit kurzen Wegen vom Zentralatom haben.

Vergleicht man die EXAFS-Spektren im k-Raum, zeigen sie ähnliche lokale Koordinationsumgebungen von Se für alle Proben. Die Fourier-Transformationen zeigen, dass Selen in der gleichen Bindungsumgebung in all den verschiedenen Proben anwesend ist (Diagramm 6-13). Dabei spielt es keine Rolle ob die Probe nicht-oxidiert, an Luft oder im Wasser oxidiert ist (siehe Probe SP165). Die besten Anpassungen finden allerdings an der

nicht-oxidierten Probe statt. Danach zeigt die im Wasser oxidierte Probe noch sehr gute Ergebnisse, die Ergebnisse der an Luft oxidierten Probe erreichen diese Werte nicht (Tabelle 6-3). Der Vergleich der Anpassungen der EXAFS-Spektren im k-Raum und der Fourier-Transformationen ist aber bei allen Proben sehr zufriedenstellend (Anhang C: XAS).

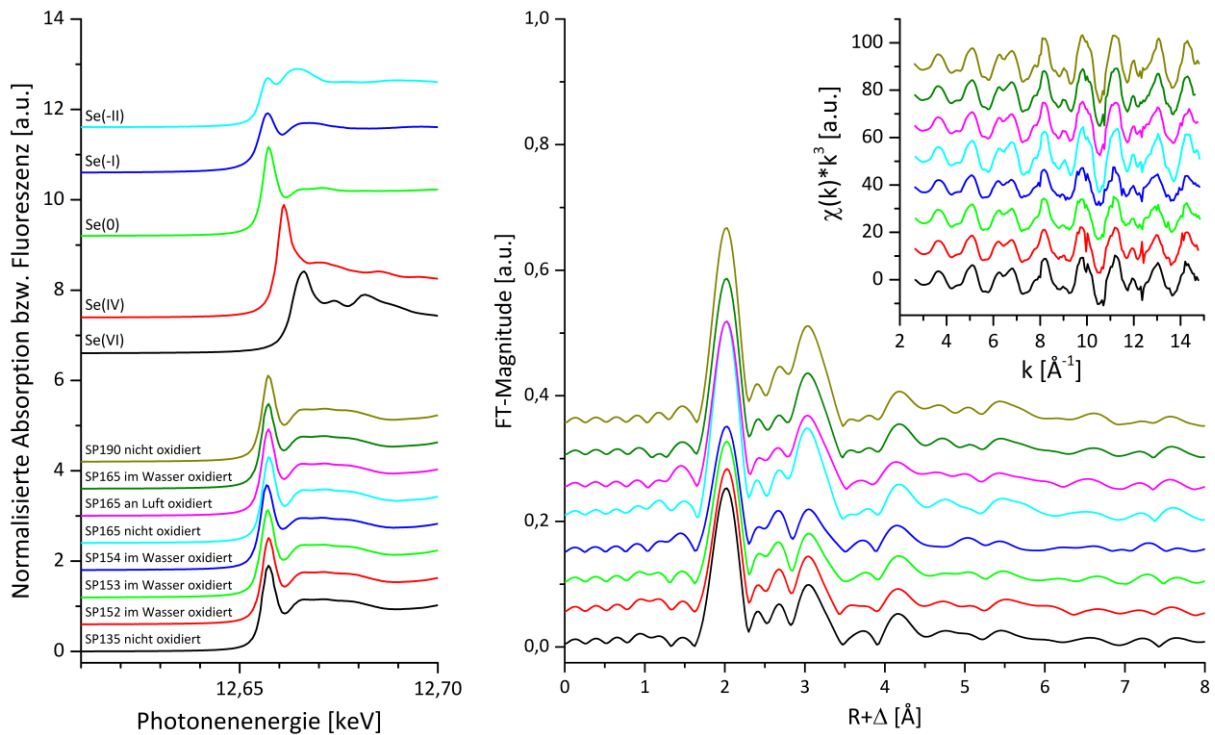


Diagramm 6-13: XAS-Spektren von Selen-dotierten Pyriten.

Selen K-Kanten XAFS Spektren von Referenzen (Scheinost & Charlet 2008) verschiedener Selenspezies (-II, -I, 0, IV, VI) und Selen-dotierten Pyriten (nicht-oxidiert, an Luft oxidiert und im Sauerstoff-gesättigten Wasser oxidiert). Linkes Diagramm: XANES-Spektren. Rechtes Diagramm: Fouriertransformationen. Diagramm oberhalb: EXAFS-Spektren.

Tabelle 6-3: XAS-Ergebnisse von Selen-dotierten Pyriten.
Se-K XANES Kantenenergien und EXAFS Anpassungsergebnisse von synthetisierten Selen-dotierten Pyrite im nicht-oxidierten und im oxidierten Zustand. Anpassungen fanden an das „Se-S-Pyrit“-Modell statt.

Probe	Zustand	E ₀ [eV]	Koordinationschale			weitere Schalen			ΔE ⁰ [eV]	χ _{res} ² %
			CN ^a	R ^b (Å)	σ ^{2c} (Å ²)	CN	R (Å)	σ ^{2c} (Å ²)		
SP135	nicht oxidiert	12655,7	1 S	2,23	0,0010	3 Fe	2,30	0,0035	10,7	27,2
						6 S	3,10	0,0072		
						6 S	3,35	0,0058		
						3 Fe	3,48	0,0059		
SP152	oxidiert im Wasser	12655,8	1 S	2,23	0,0010	3 Fe	2,31	0,0042	11,2	17,3
						6 S	3,11	0,0067		
						6 S	3,35	0,0053		
						3 Fe	3,48	0,0087		
SP153	oxidiert im Wasser	12655,5	1 S	2,23	0,0010	3 Fe	2,31	0,0043	10,7	15,0
						6 S	3,11	0,0075		
						6 S	3,35	0,0074		
						3 Fe	3,49	0,0072		
SP154	oxidiert im Wasser	12655,4	1 S	2,22	0,0010	3 Fe	2,31	0,0054	10,9	29,7
						6 S	3,12	0,0077		
						6 S	3,36	0,0073		
						3 Fe	3,49	0,0078		
SP165	nicht oxidiert	12655,8	1 S	2,25	0,0010	3 Fe	2,31	0,0020	10,9	4,0
						6 S	3,09	0,0056		
						6 S	3,34	0,0037		
						3 Fe	3,48	0,0059		
SP165	oxidiert an Luft	12655,7	1 S	2,24	0,0010	3 Fe	2,31	0,0032	10,7	24,0
						6 S	3,09	0,0066		
						6 S	3,35	0,0051		
						3 Fe	3,48	0,0055		
SP165	oxidiert im Wasser	12655,8	1 S	2,25	0,0010	3 Fe	2,31	0,0027	11,1	5,0
						6 S	3,09	0,0064		
						6 S	3,34	0,0039		
						3 Fe	3,48	0,0058		
SP190	nicht oxidiert	12655,8	1 S	2,25	0,0010	3 Fe	2,31	0,0021	10,9	16,0
						6 S	3,09	0,0047		
						6 S	3,34	0,0040		
						3 Fe	3,48	0,0045		

^a CN: Koordinationszahl, Fehler ± 25%. ^b R: Radialer Abstand, Fehler ± 0.01 Å. ^c σ²: Debye-Waller Faktor, Fehler ± 0.0005 Å².

6.2. Selenaufnahme

6.2.1. Restkonzentration der Synthese

Der Verbleib der initial zugegebenen Selenmenge zu den Synthesen der Selen-dotierten Pyrite wurde durch unterschiedliche Analyseverfahren versucht zu rekonstruieren. Durch die Annahme, dass das Selen, das weder eingebaut noch adsorbiert wurde, sich in der restlichen Lösung des Versuchs befinden müsste, wurde die Restlösung auf ihren Selengehalt analysiert. Die Analyse wurde mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma durchgeführt (ICP-MS). Ein Teil der gefilterten Restlösung wurde sowohl vor als auch nach der Behandlung mit Salzsäure analysiert. Das Ziel war zu erfahren, ob ein Teil des Selens auch in den Mackinawit eingebaut wurde. Die Konzentrationen in den Restlösungen wurden von den initialen Selenmengen abgezogen und die prozentuale Selenaufnahme errechnet. Diese Ergebnisse sind in Diagramm 6-14 einzusehen. Daran ist zu erkennen, dass die Selenaufnahme des Pyrits mit über 99,9 % extrem hoch ist. Dagegen ist die Aufnahme in bzw. an das Phasengemisch von Pyrit und Mackinawit nur minimal höher.

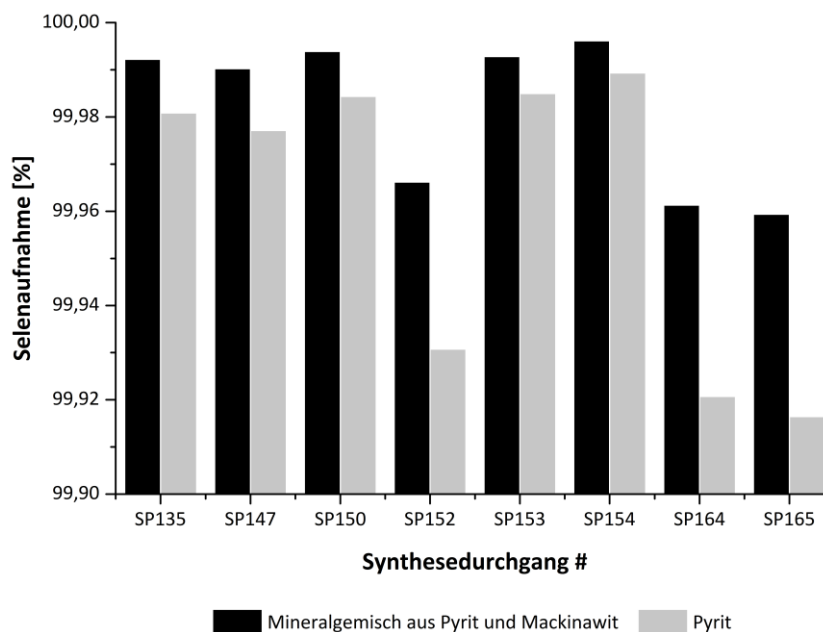


Diagramm 6-14: Selenaufnahme der Syntheseprodukte.

Gegenüberstellung der Selenaufnahme des Phasengemischs von Pyrit und Mackinawit vor der Auflösung durch die Zugabe von fünf molarer Salzsäure und der Selenaufnahme des Pyrits nach der Zugabe der Salzsäure. Die relative Standardabweichung der Messungen liegt bei maximal 12 %.

6.2.2. Selengehalte im Selen-dotierten Pyrit

Bei dem anderen Teil der initial zugegebenen Selenmengen, der nicht in der Restlösung verblieb, wird angenommen, dass sich dieser in oder an den synthetisierten Phasen befindet. Mittels Feststoffanalyse durch die energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse wurde der Selengehalt der synthetisierten nicht-oxidierten Selen-dotierten Pyrite bestimmt. Allerdings kann durch die nicht luftdichten Probenhalter und die Verweilzeit bis zur eigentlichen Messungen eine gewisse Oxidation nicht ausgeschlossen werden. Die initialen Selenmengen wurden bei jedem Versuch variiert. Die Selenaufnahme in den Feststoffen variiert daher ebenso und die Ergebnisse sind in Diagramm 6-15 abgebildet. Die höchsten Selenkonzentrationen in den Proben, die auch als reine Pyritphasen mittels XRD identifiziert wurden, weisen Werte von bis zu 2,50 Gew.-% Selen auf.

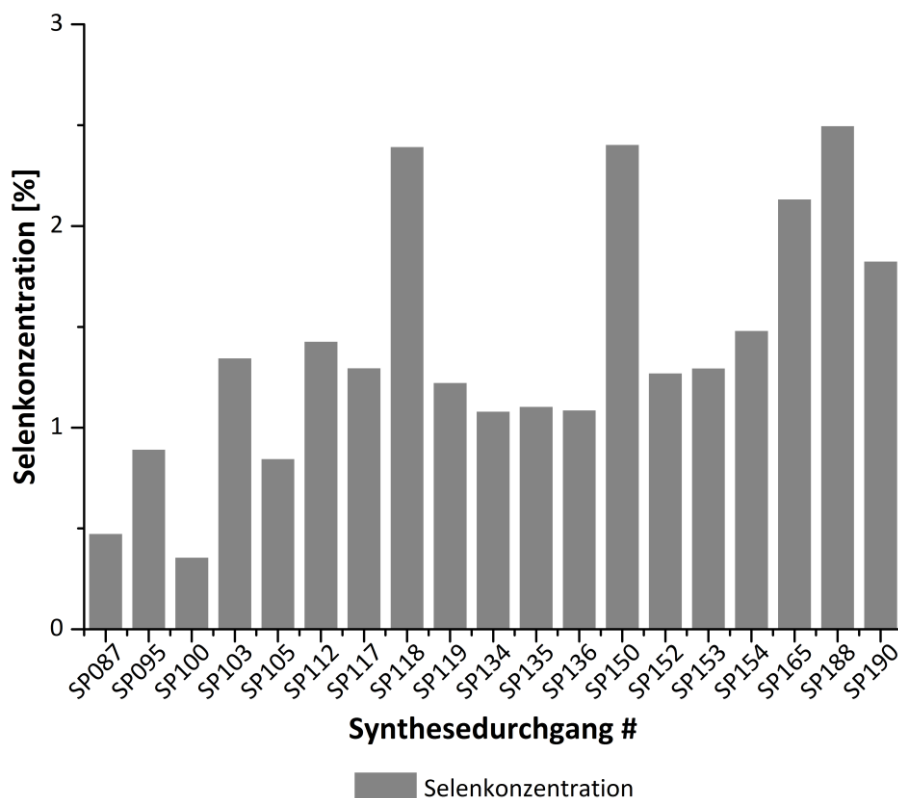


Diagramm 6-15: Selenkonzentrationen der reinen Selen-dotierten Pyrite.
Die initialen Selenmengen variierten bei jedem Versuch. Angegeben sind die Konzentrationen in Gewichtsprozent. Die relative Standardabweichung der Messungen liegt bei maximal 0,55 %.

Einige Selen-dotierte Pyrite sind nach der kontrollierten Oxidation den ED-RFA-Messungen wiederholt unterzogen worden. Die Ergebnisse sind im Diagramm 6-16 dargestellt. Nach der Oxidation haben alle Proben einen signifikant höheren Selengehalt als sie in ihrem nicht-oxidierten Zustand aufwiesen.

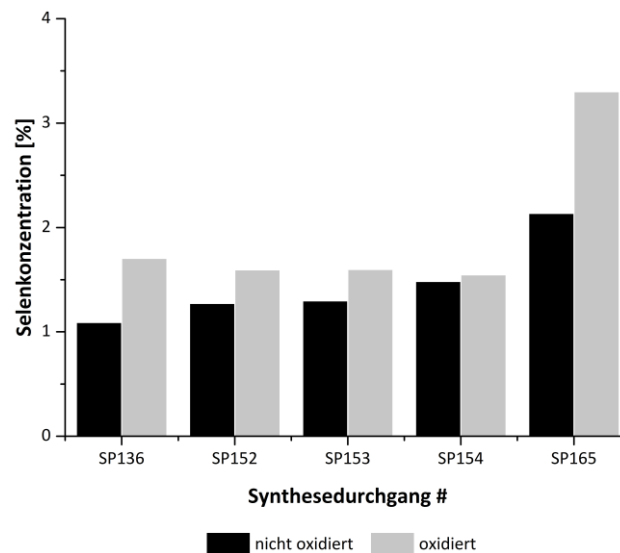


Diagramm 6-16: Selenkonzentration vor und nach dem Oxidationsprozess.
Die Konzentrationen von reinen Selen-dotierten Pyrite wurden vor und nach dem Oxidationsprozess gemessen. Die initialen Selenmengen variierten bei jedem Versuch. Angegeben sind die Konzentrationen in Gewichtsprozent. Die relative Standardabweichung der Messungen liegt bei maximal 0,55 %.

Mittels ED-RFA wurde der Selengehalt von dem Phasengemisch aus Pyrit und Mackinawit nicht bestimmt. Dieses Gemisch war extrem sauerstoffempfindlich und hat sich bei mehreren Versuchen während der Freisetzung an Luft selbst entzündet und somit die gesamte Probe vernichtet. Die Überführung der Probenhalter in die RFA und die Verweildauer im Gerät bis zur eigentlichen Messung im Vakuum konnte nicht unter Luftabschluss durchgeführt werden, da die Probenhalter nicht luftdicht waren. Aus Gründen der Selbstentzündung, die womöglich in der RFA selbst stattfinden könnte, wurden die Messungen der Elementkonzentrationen des Feststoffgemisches nicht durchgeführt.

Um einen Vergleich von ED-RFA- und ICP-MS-Messungen durchführen zu können, wurden die Selen-dotierten Pyrite, die bereits mittels ED-RFA gemessen wurden, einem Auflösungsverfahren nach Berner (1992) unterzogen. Nach dem Auflösungsverfahren wurde die erhaltene Lösung der ICP-MS-Analyse unterzogen. Die Ergebnisse der Konzentrationen

zeigen, dass sich die Werte der ED-RFA-Messungen von nicht-oxidierten Proben und die Werte der ICP-MS-Messungen in derselben Größenordnung befinden. Allerdings zeigen die absoluten Werte Abweichungen von jeweils ungefähr 39 % an, mit höheren Konzentrationen der aufgelösten Pyrite (Diagramm 6-17). Werden die Werte der ICP-MS-Messungen allerdings mit den ED-RFA-Werten von den Proben im oxidierten Zustand verglichen, gleichen sich die Werte aneinander an.

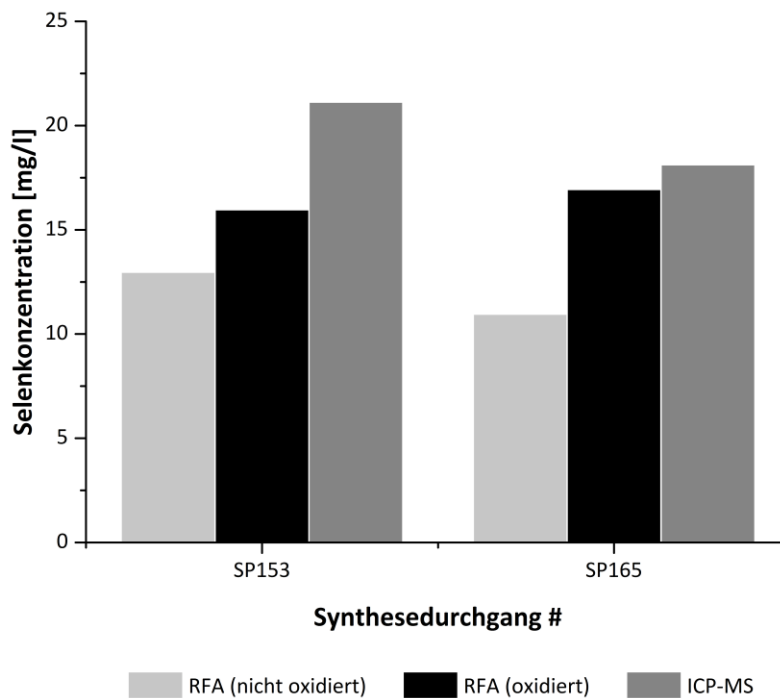


Diagramm 6-17: Konzentrationsmessungen mit unterschiedlichen Analysemethoden. Vergleich der Selenkonzentrationen der Selen-dotierten Pyrite mittels Feststoffanalyse durch ED-RFA (RSD bei 0,55 %) und mittels Lösungsanalyse durch ICP-MS (RSD bei 12 %) nach einem Auflösungsverfahren.

6.3. Thermodynamische Untersuchungen

Die Ergebnisse der Stabilitätsuntersuchungen beziehen sich neben dem Vergleich der synthetisierten Proben im nicht-oxidierten Zustand und im oxidierten Zustand durch Analysen von XRD, REM, XPS und XAS hauptsächlich auf die Messungen mittels der Kalorimetrie. Die gemessenen und angepassten Werte der Wärmekapazität in $\frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$, der berechneten Funktion der Enthalpie ($H_{(T)}-H_{(0)}$) in $\frac{\text{J}}{\text{mol}}$ und der Entropie in $\frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$ sind in Tabelle 6-5 und Tabelle 6-6 dargestellt. Die Temperaturwerte in Kelvin sind in Schritten von 10 K angegeben. Die dazugehörigen Kurven sind im Kapitel 7.5 (Thermodynamische Stabilität) der Diskussion graphisch gegenübergestellt. Für die allgemein übliche Darstellung sind die Ergebnisse der thermodynamischen Daten bei Standardbedingungen in Tabelle 6-4 aufgelistet.

Tabelle 6-4: Ergebnisse der kalorimetrischen Untersuchungen.
PPMS-Messungen der Wärmekapazität und die berechneten thermodynamischen Daten (bei Standardbedingungen) von reinen Pyriten (nicht-oxidiert und oxidiert), Selen-dotierten Pyriten (nicht-oxidiert und oxidiert) und einem natürlichen Pyrit. Die Messgenauigkeit liegt hier bei 2 %.

Probe	Status	Selengehalt [Gew.-%]	T [K]	C_p [$\frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$]	$H_{(T)}-H_{(0)}$ [$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$]	S [$\frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$]
129	nicht oxidiert	0	298,15	65,32	10445	59,7
129	oxidiert	0	298,15	64,96	10403	59,1
165	nicht oxidiert	2,14	298,15	65,65	10423	59,3
165	oxidiert	3,30	298,15	65,82	10560	60,4
natürlicher Pyrit	oxidiert	bdl	298,15	62	9615	52,8

bdl (below detection limit): unterhalb der Nachweisgrenze

Bei dem Vergleich der Wärmekapazitäten bei Standardbedingungen ($P = 1 \text{ bar}$, $T = 25^\circ \text{ C} = 298,15 \text{ K}$) weichen die Werte der synthetisierten Proben nur gering voneinander ab. Die oxidierte Probe des Pyrits ohne Selenkontamination weist die geringste Wärmekapazität der synthetisierten Proben auf. Die oxidierte Probe des Selen-dotierten Pyrits hingegen besitzt die größte Wärmekapazität, jedoch ist die Differenz der beiden Werte kleiner $1 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$. Die Wärmekapazitäten der nicht-oxidierten Proben weichen gerade einmal um $0,33 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$ voneinander ab, wobei der Selen-dotierte Pyrit die höhere Wärmekapazität besitzt. Trotzdem liegen beide Werte innerhalb der Werte von den oxidierten Proben.

Dahingegen ist auffällig, dass die Wärmekapazität des natürlichen Pyrits um ca. $3 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$ kleiner ist als die der synthetisierten Proben.

Ähnlich verhält es sich mit den Werten der berechneten Funktion der Enthalpie und der Entropie. Die geringsten Werte weist der oxidierte Pyrit ohne Selenkontamination auf. Die höchsten Werte werden von dem oxidierten Selen-dotierten Pyrit wiedergegeben. Die Werte der nicht-oxidierten Proben liegen auch hier wie bei den Wärmekapazitäten zwischen diesen Minima und Maxima der oxidierten Proben. Allerdings zeigt der nicht-oxidierte Selen-dotierte Pyrit im Gegensatz zu den Wärmekapazitäten niedrigere Werte bei der berechneten Funktion der Enthalpie und der Entropie als der nicht-oxidierte Pyrit ohne Selenkontamination. Die Werte des natürlichen Pyrits sind jeweils geringer, bei der berechneten Funktion der Enthalpie um ca. $800 - 900 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$ und bei der Entropie um ca. $6 - 7 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$.

Tabelle 6-5: Teil I der detaillierten Ergebnisse der kalorimetrischen Untersuchungen.

Angegeben sind die Werte für die Wärmekapazität, die Enthalpie relativ zu 0 K und die Entropie von einem natürlichen Pyrit, von synthetisierten Pyriten und von synthetisierten Selen-dotierten Pyriten. Die synthetisierten Proben sind sowohl im nicht-oxidierten Zustand als auch im oxidierten Zustand vertreten.

Probe	natürlicher Pyrit			SP129			SP129			SP165			SP165		
Status	oxidiert			nicht oxidiert			oxidiert			nicht oxidiert			oxidiert		
Selen-Gehalt	bdl			0 Gew.-%			0 Gew.-%			2,14 Gew.-%			3,30 Gew.-%		
T	C _p	H _(T) -H ₍₀₎	S	C _p	H _(T) -H ₍₀₎	S	C _p	H _(T) -H ₍₀₎	S	C _p	H _(T) -H ₍₀₎	S	C _p	H _(T) -H ₍₀₎	S
[K]	$\left[\frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}\right]$	$\left[\frac{\text{J}}{\text{mol}}\right]$	$\left[\frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}\right]$	$\left[\frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}\right]$	$\left[\frac{\text{J}}{\text{mol}}\right]$	$\left[\frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}\right]$	$\left[\frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}\right]$	$\left[\frac{\text{J}}{\text{mol}}\right]$	$\left[\frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}\right]$	$\left[\frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}\right]$	$\left[\frac{\text{J}}{\text{mol}}\right]$	$\left[\frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}\right]$	$\left[\frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}\right]$	$\left[\frac{\text{J}}{\text{mol}}\right]$	$\left[\frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}\right]$
10	0,10	0,06	0,01	0,24	0,54	0,08	0,21	0,56	0,09	0,12	0,38	0,06	0,19	0,55	0,09
20	0,41	0,7	0,05	0,94	4,5	0,33	0,78	3,6	0,29	0,50	2,55	0,20	0,71	3,5	0,28
30	0,62	3,8	0,17	1,7	15,7	0,77	1,4	12,1	0,62	1,2	9,4	0,47	1,4	12,2	0,62
40	1,5	12,7	0,42	3,1	38,2	1,4	2,8	32,2	1,2	2,6	27,8	0,99	3,0	33,5	1,2
50	3,1	32,9	0,86	5,2	77,2	2,3	4,9	68,3	2,0	4,7	62,8	1,8	5,2	71,2	2,1
60	5,3	71,3	1,6	7,8	139	3,4	7,7	128	3,1	7,5	122	2,8	8,1	134	3,2
70	8,1	135	2,5	11,0	230	4,8	11,0	218	4,4	10,8	212	4,2	11,5	230	4,7
80	11,4	230	3,8	14,5	355	6,4	14,6	342	6,1	14,5	337	5,9	15,2	360	6,4
90	15,0	360	5,3	18,2	516	8,3	18,3	506	8,0	18,4	500	7,8	19,1	532	8,4
100	18,8	527	7,1	22,1	716	10,4	22,2	708	10,1	22,3	705	10,0	23,0	744	10,6
110	22,6	733	9,0	25,9	955	12,7	26,0	948	12,4	26,2	947	12,3	26,8	987	13,0
120	26,4	978	11,2	29,7	1232	15,1	29,6	1224	14,8	29,9	1228	14,7	30,5	1275	15,5
130	30,0	1259	13,4	33,2	1546	17,6	33,1	1537	17,3	33,4	1546	17,2	34,0	1594	18,0
140	33,4	1575	15,8	36,6	1893	20,2	36,4	1883	19,9	36,7	1897	19,8	37,2	1943	20,6
150	36,6	1924	18,2	39,8	2273	22,8	39,5	2259	22,5	39,7	2276	22,4	40,3	2323	23,2
160	39,5	2303	20,6	42,7	2683	25,5	42,4	2670	25,1	42,4	2683	15,1	43,2	2736	25,9
170	42,2	2710	23,1	45,4	3123	28,1	45,0	3107	27,8	45,0	3120	27,7	45,8	3181	28,6
180	44,7	3143	25,5	47,9	3587	30,8	47,5	3571	30,4	47,3	3584	30,4	48,3	3656	31,3
190	46,9	3600	28,0	50,2	4075	33,4	49,8	4047	33,1	49,5	4071	33,0	50,6	4152	34,0

bdl (below detection limit): unterhalb der Nachweisgrenze

Tabelle 6-6: Teil II der detaillierten Ergebnisse der kalorimetrischen Untersuchungen.

Angegeben sind die Werte für die Wärmekapazität, die Enthalpie relativ zu 0 K und die Entropie von einem natürlichen Pyrit, von synthetisierten Pyriten und von synthetisierten Selen-dotierten Pyriten. Die synthetisierten Proben sind sowohl im nicht-oxidierten Zustand als auch im oxidierten Zustand vertreten.

Probe	natürlicher Pyrit			SP129			SP129			SP165			SP165		
Status	oxidiert			nicht oxidiert			oxidiert			nicht oxidiert			oxidiert		
Selen-Gehalt	bdl			0 Gew.-%			0 Gew.-%			2,14 Gew.-%			3,30 Gew.-%		
T	C _p	H _(T) -H ₍₀₎	S	C _p	H _(T) -H ₍₀₎	S	C _p	H _(T) -H ₍₀₎	S	C _p	H _(T) -H ₍₀₎	S	C _p	H _(T) -H ₍₀₎	S
[K]	$\left[\frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}\right]$	$\left[\frac{\text{J}}{\text{mol}}\right]$	$\left[\frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}\right]$	$\left[\frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}\right]$	$\left[\frac{\text{J}}{\text{mol}}\right]$	$\left[\frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}\right]$	$\left[\frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}\right]$	$\left[\frac{\text{J}}{\text{mol}}\right]$	$\left[\frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}\right]$	$\left[\frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}\right]$	$\left[\frac{\text{J}}{\text{mol}}\right]$	$\left[\frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}\right]$	$\left[\frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}\right]$	$\left[\frac{\text{J}}{\text{mol}}\right]$	$\left[\frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}\right]$
200	49,0	4079	30,5	52,3	4585	36,1	51,9	4563	35,7	51,6	4580	35,6	52,8	4662	36,6
210	50,8	4579	32,9	54,2	5117	38,6	53,9	5092	38,2	53,6	5104	38,2	54,8	5197	39,2
220	52,6	5097	35,3	55,9	5665	41,2	55,7	5641	40,8	55,4	5647	40,7	56,6	5749	41,8
230	54,1	5630	37,7	57,5	6230	43,7	57,4	6207	43,3	57,1	6208	43,2	58,3	6319	44,3
240	55,6	6179	40,0	59,0	6812	46,2	58,9	6787	45,8	58,7	6786	45,7	59,8	6907	46,8
250	56,9	6742	42,3	60,4	7407	48,6	60,2	7383	48,2	60,1	7382	48,1	61,1	7502	49,2
260	58,1	7318	44,6	61,6	8017	51,0	61,5	7993	50,6	61,3	7991	50,5	62,3	8112	51,6
270	59,2	7907	46,8	62,8	8637	53,3	62,7	8613	52,9	62,4	8607	52,8	63,5	8739	54,0
280	60,2	8505	49,0	63,8	9270	55,6	63,7	9249	55,3	63,3	9235	55,1	64,5	9374	26,3
290	61,1	9113	51,1	64,8	9912	57,9	64,8	9894	57,5	64,1	9873	57,3	65,4	10022	58,6
300	62,0	9730	53,2	65,7	10563	60,1	65,7	10549	59,7	64,8	10519	59,5	66,3	10681	60,8
310	62,7	10355	55,3	66,5	11221	62,3	66,7	11213	61,9	65,5	11173	61,7	67,2	11340	63,0
320	63,5	10988	57,3	67,3	11887	64,4	67,6	11883	64,0	66,4	11831	63,7	68,2	12002	65,1
330	64,1	11629	59,2	68,1	12562	66,5	68,5	12564	66,1	---	---	---	69,2	12688	67,2
340	64,7	12277	61,2	68,8	13246	68,5	69,4	13258	68,2	---	---	---	70,4	13381	69,3
350	65,4	12932	63,1	69,5	13938	70,5	70,1	13961	70,3	---	---	---	71,9	14086	71,3
360	66,0	13594	64,9	70,2	14638	72,5	70,8	14671	72,3	---	---	---	---	---	---
370	66,6	14263	66,8	70,9	15344	74,4	71,4	15388	74,2	---	---	---	---	---	---
380	67,2	14937	68,6	71,6	16057	76,3	72,0	16111	76,1	---	---	---	---	---	---

bdl (below detection limit): unterhalb der Nachweisgrenze

7. Diskussion

7.1. Einfluss der Synthesebedingungen auf einen Selen-dotierten Pyrit

Der erste Schritt nach den Synthesen war die Bestimmung der Reinheit der hergestellten Minerale. Um Aussagen über Struktur, Aufnahmekapazität und Stabilität von Pyriten und Selen-dotierten Pyriten machen zu können, muss eine reine Mineralphase gegeben sein, sonst würden weitere Ergebnisse durch die Kontamination anderer Phasen verfälscht werden. Durch die Quantifizierung der Nebenprodukte könnte das Mineralgemisch charakterisiert werden. Allerdings würden äußere Einflüsse wie Oxidation auf die verschiedenen Minerale unterschiedlich einwirken. Daneben variieren die Gehalte der verschiedenen Minerale von Synthese zu Synthese, sodass keine einheitliche Aussage getroffen werden kann. Diese Tatsachen erschweren die weiteren Untersuchungen von Mineralgemischen deutlich. Das Ziel war deshalb die Anzahl der Variablen des Systems so gering wie möglich zu halten. Es wurde versucht hochreine Pyrite und Selen-dotierte Pyrite zu synthetisieren, um bei weiteren Untersuchungen lediglich den Einfluss dieser einen Mineralphase bewerten zu müssen.

Die ersten Analyseergebnisse mittels Pulver-Röntgendiffraktometrie (XRD) zeigten als Hauptreaktionsprodukt jeweils Pyrit. Daneben wurden allerdings auch unterschiedlichste Verunreinigungen durch andere Eisensulfide (Mackinawit, Markasit, Greigit) und elementarem Schwefel gefunden.

Der elementare Schwefel ist bei den hohen initialen Schwefelkonzentration definitiv zu erwarten gewesen. Die Berechnungen mittels PhreeqC hatten vorausgesagt, dass elementarer Schwefel übersättigt sein wird. Bei den ursprünglichen Verfahren zu den Synthesen von Pyriten und Selen-dotierten Pyriten wurden ebenfalls große Mengen an Schwefel identifiziert (Wei & Osseo-Asare 1997; Diener & Neumann 2011). Dank des Reinigungsschrittes mit Schwefelkohlenstoff in der Soxhlet-Apparatur kann der Schwefel rückstandslos entfernt werden. Da bei dieser Prozedur die Probe in die Apparatur überführt werden muss, die sich außerhalb der Glovebox befindet, ist eine Oxidation nicht vollkommen auszuschließen. Durch sorgfältiges Arbeiten kann das Einsetzen der Oxidation allerdings nahezu ausgeschlossen werden.

Das Mineral Mackinawit zeigte sich wie Pyrit in jedem Syntheseversuch deutlich im Diffraktogramm. Die Quantifizierung zeigte einen Mackinawitgehalt um 25 Gew.-%. In den beschriebenen Synthesen von Pyrit und Selen-dotiertem Pyrit wurde diese zwangsläufige Ausfällung nie erwähnt (Wei & Osseo-Asare 1997; Diener & Neumann 2011). Aufgrund der Synthesevorgaben mit niedriger Temperatur und Ausschluss von vorhandenen Kristallkeimen, organischer Substanz und Mikroorganismen ist eine hohe Übersättigung notwendig, um Kristallkeime von Pyrit bilden zu können. Dadurch wird das Löslichkeitsprodukt von Mackinawit bei pH-Werten zwischen 4 und 10 bei 25° C zwangsläufig überschritten und dieses Eisenmonosulfid wird unter diesen Bedingungen immer als Vorphase ausfallen. Dabei ist die Geschwindigkeit der Mackinawit ausfällung extrem schnell. Zwar kommt es im weiteren Verlauf zur Auflösung dieses Minerals und die gelösten Elemente dienen der Pyritbildung und dessen Wachstum, allerdings sinken mit fortschreitender Zeit diese Elementkonzentrationen in der Lösung und unterschreiten die Anforderung an das Kristallwachstum des Pyrits. Diese niedrigen Konzentrationen an Eisen und Schwefel reichen jedoch aus, um Mackinawit auf dem Pyrit erneut ausfallen zu lassen. Hier wird keine hohe Übersättigung zur Kristallkeimbildung benötigt, sondern die Pyritoberfläche dient der Mackinawitbildung als Katalysator (Harmandas et al. 1998; Rickard & Luther 2007). Um die notwendige Reinheit der synthetisierten Mineralphasen zu erhalten, wurden die Syntheseverfahren durch einen zusätzlichen Reinigungsvorgang optimiert. Dieser beinhaltet die Entfernung des leichter löslichen Mackinawits mittels einer ein molaren Salzsäure, welches in Sun et al. (2012) für synthetisierten Pyrit bereits vorgeschlagen wurde.

Ein weiteres Eisensulfid, das bei einigen Versuchen identifiziert wurde, ist Markasit. Seine natürliche Bildung bleibt jedoch ein Rätsel und ist umstritten. Man geht davon aus, dass die Synthese ähnlich wie die des Pyrits ist, jedoch einen pH-Wert von kleiner sechs benötigt. Die Geschwindigkeit der Bildung nimmt bei $\text{pH} < 4,3$ rasant zu (Rickard & Luther 2007). In den Versuchen, in denen sich Markasit gebildet hat, ist höchstwahrscheinlich der pH-Wert der Lösungen tatsächlich unter den gewünschten Bereich gefallen. In wenigen Versuchen ist dies durch die Versuchsaufzeichnungen nachzuvollziehen. In den restlichen Versuchen ist diese pH-Wert-Absenkung unerkannt passiert, vermutlich auch nur lokal bei der täglichen pH-Wert-Einstellung mittels konzentrierter Salzsäure, weshalb dies nicht registriert wurde.

In natürlichen Systemen wurde die metastabile Mineralphase Greigit nicht selten beobachtet. Diese ist zwar gegenüber Pyrit nicht stabil, wie in den Pourbaix-Diagrammen gezeigt, allerdings wird in der Natur angenommen, dass Greigit bei niedrigen Eh- und moderaten pH-Bedingungen entstehen kann, wenn die Pyritbildung kinetisch verhindert wird (Rickard & Luther 2007). Wie im Kapitel der Pyritbildung bereits beschrieben, können verschiedenste Faktoren die Bildung von Pyrit verhindern. In den Versuchen, in denen Greigit nachgewiesen wurde, wurde wohl die Pyritbildung durch verunreinigte Probengefäße (stellen- oder zeitweise) unterdrückt, wodurch Greigit gebildet wurde. Allerdings ist dies nicht mehr nachvollziehbar.

Eine reine Eisenselenid-Phase wurde bei den Röntgendiffraktogrammen nicht identifiziert. Laut Berechnungen mittels PhreeqC würde das Eisenmonoselenid Achavalit bei den vorgegebenen initialen Konzentrationen der Elemente Eisen, Schwefel und Selen neben der Mineralphase Pyrit ausfallen. Verschiedene Quellen nehmen an, dass bei hohen Selenkonzentrationen und überschüssigem Eisen das Eisendiselenid Ferroselit die stabile Mineralphase sei. Allerdings ist in Gegenwart von überschüssigem Schwefel die Bildung eines Eisenselenids nicht zu erwarten, da es gegenüber Pyrit nicht die stabile Mineralphase darstellt (Howard 1977; Naveau et al. 2007). Diese Überlegungen stehen im Einklang mit den Ergebnissen dieser Arbeit, da für die Synthese von Pyrit wesentlich höhere initiale Konzentrationen an Schwefel verwendet wurden als an Selen.

Nach Eliminierung aller unerwünschten Mineralphasen zeigten die Diffraktogramme eine hochreine Mineralphase von Pyrit (> 99 %) für die Synthese des Pyrits als auch für die Synthese des Selen-dotierten Pyrits. Mit diesen Produkten konnten die weiteren Untersuchungen durchgeführt werden. Die teilweise erkannten amorphen Bereich zwischen 35°- 55° 2 θ sind auf die Verwendung von Probenhaltern aus dem Material PMAA zurückzuführen. Dieser tritt umso stärker auf, je schlechter die Vertiefung des Probenhalters aufgrund der geringen Probenmenge ausgefüllt werden konnte.

7.2. Charakterisierung des Selen-dotierten Pyrits

7.2.1. Morphologie des Selen-dotierten Pyrits

Die Untersuchung mit dem Rasterelektronenmikroskop soll bei der Identifizierung der Morphologie der Pyritkörner helfen. Die Aufnahmen der ersten synthetisierten Produkte in Abbildung 6-1 zeigen unter zur Hilfenahme der XRD-Messungen ein Gemisch aus Selen-dotiertem Pyrit, Mackinawit und elementarem Schwefel. Das Vorhandensein des elementaren Schwefels ist auf die zu kurze Behandlung in der Soxhlet-Apparatur zurückzuführen, weshalb er nicht vollständig entfernt wurde. Er bildet in dem sichtbaren Konglomerat die Matrix, in welche die Körner aus dem Gemisch von Mackinawit und Selen-dotiertem Pyrit eingebettet sind. Der Sauerstoff der EDX-Analyse zeigt erste Oxidationserscheinungen an, da der Ausschluss von Luft bei sämtlichen Präparationsschritten und besonders beim Transfer von der Glovebox zu den Analysegeräten nie komplett ausgeschlossen werden kann. Der Vergleich der synthetisierten Partikel vor und nach der Behandlung mit Salzsäure legt nahe (Abbildung 6-1 und Abbildung 6-3), dass der Mackinawit die Oberfläche des Pyrits nach dessen Entstehung und dessen Wachstum als Kristallisationskeim nutzte, um sich erneut zu bilden. Als die Konzentration des Eisens und des Schwefels zu gering waren, um den Pyrit weiter wachsen zu lassen, konnte aus dieser Restkonzentration Mackinawit erneut durch die Pyritoberfläche, die als Katalysator diente, gebildet werden. So kam es durch die Restkonzentrationen in der Lösung zur gleichmäßigen Bildung auf den Pyritkörnern (Harmandas et al. 1998; Rickard & Luther 2007). Die Pyritkörner haben mit ihrem kugelförmigen Aussehen und einer rauen unebenen Oberfläche eine sehr ähnliche Morphologie im Vergleich zu der Arbeit von Diener & Neumann (2011), auf deren Basis die Synthese durchgeführt wurde (Abbildung 7-1). Allerdings fehlt in dieser Arbeit der notwendige Reinigungsschritt mit Salzsäure, um Pyrite ohne Mackinawit zu erhalten.

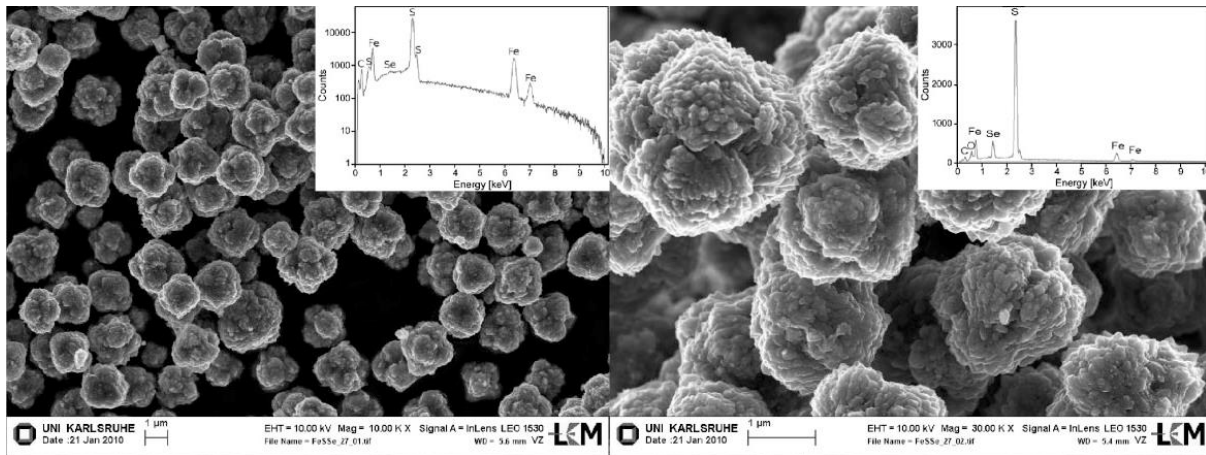


Abbildung 7-1: Synthetisierte Selen-dotierte Pyrite aus Diener & Neumann (2011). Verwendung von NaHS als eines der Edukte. Die Probe wurde mit CS₂ in der Soxhlet-Apparatur gereinigt, jedoch nicht mit Salzsäure und zeigt daher ein kugelförmiges Aussehen mit rauer Oberfläche.

Nach den optimierten Reinigungsschritten, wie der längeren Verweildauer in der Soxhlet-Apparatur, wurde in den Diffraktogrammen kein elementarer Schwefel mehr gefunden. Sehr selten sind die Schwefelkonglomerate noch auf den REM-Bildern zu erkennen und machen nur einen äußerst geringen Bruchteil aus (Abbildung 6-1). Nach der Behandlung mit Salzsäure veränderte sich die Morphologie der kugelförmigen Körner mit rauer unebener Oberfläche deutlich. Bei der Größe der Partikel konnten keine Unterschiede festgestellt werden. Die Oberfläche besteht nun aus kurzen und länglichen schmalen Prismen mit idiomorpher Ausbildung, die strahlenförmig vom Partikelkern weg zeigen (Abbildung 6-2 und Abbildung 6-3). Die Untersuchungen mittels XRD zeigten von nun an keine Mackinawitphase mehr in den Diffraktogrammen. Da Mackinawit in einer solchen angesäuerten Lösung nicht stabil ist (Kapitel 3.5.2 und Rickard & Luther (2007)), kann davon ausgegangen werden, dass sich dieses Mineral aufgelöst und damit die Pyritoberfläche freigelegt hat. Durch die Auflösung des Mackinawits bildeten nicht alle Partikel diese langen schmalen Prismen aus (Abbildung 6-3), Pyritkörner mit kurzen und länglichen schmalen Prismen koexistieren nebeneinander. Vermutlich kam es während der Auflösung, die unter Rühren stattfand, zu lokalen Übersättigungen von Eisen und Schwefel in der Lösung. Eine quantitative Abschätzung zeigte bei dem Phasengemisch von Pyrit und Mackinawit einen Mackinawitgehalt von mehr als 25 Gew.-%. Diese Übersättigungen nutzten diverse Pyritkörner und ließen die Prismen schlagartig wachsen. Wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben ist, ist der Vorgang des Pyritwachstums im Gegensatz zur Pyritkeimbildung ein sehr schneller Vorgang, welches die langen Prismen

erklären könnte. In der Arbeit von Sun et al. (2012), bei der Pyrit synthetisiert wurde, werden ebenfalls strahlenförmige Pyrite gezeigt, die einen Reinigungsschritt mit Salzsäure durchliefen (Abbildung 7-2). Diese ca. 1 µm kleinen Partikel scheinen trotz schlechter Auflösung des REM-Bildes ein sehr ähnliches Aussehen im Vergleich zu den reinen Partikeln dieser Arbeit aufzuweisen. Diese Pyrite werden als Aggregate aus kleineren Partikeln beschrieben.

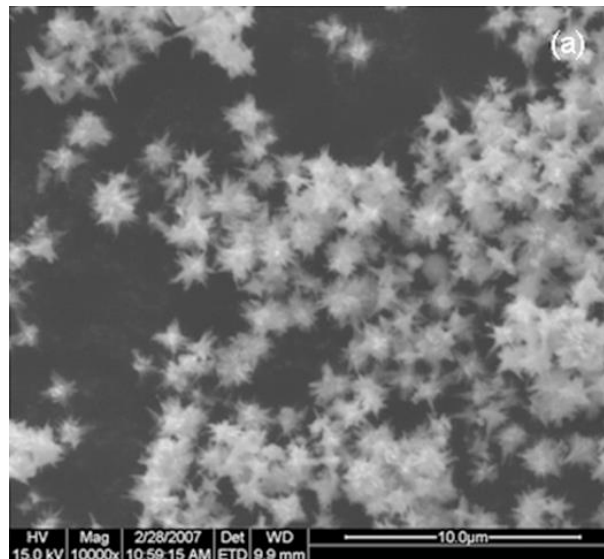


Abbildung 7-2: Synthetisierte Pyrite aus Sun et al. (2012).

Die Körner zeigen längliche, schmale Prismen, die strahlenförmig vom Kern ausgehend wachsen.

Mackinawit fällt in wässrigen Lösungen bei niedrigen Temperaturen in der Regel im Gegensatz zu Pyrit nanopartikulär aus. Die Pyritkristalle sind etwa 1.000 Mal größer als die des Mackinawits (Rickard & Luther 2007). Aus diesem Grund sind bei dem Mineralgemisch von Pyrit und Mackinawit lediglich eine raue unebene Oberfläche und keine idiomorphen Kristalle zu erkennen.

Mittels TEM-Untersuchung sollte die Verteilung des Selen innerhalb des Pyritkorns nachgewiesen werden. Leider konnte kein Selen in der mittels FIB präparierten Lamelle nachgewiesen werden, obwohl die REM/EDX-Analyse dieser Probe zuvor den deutlichen Nachweis von Selen erbracht hatte. Die Erklärung für dieses Phänomen liegt vermutlich an der extrem dünnen Probe und damit verbunden dem sehr kleinen untersuchten Volumen. Des Weiteren ist die Beschleunigungsspannung und somit die Energie im TEM zu hoch, um bei der niedrigen Selenkonzentration in der Probe ausreichend Selenatome zu ionisieren. Eine

weitere Möglichkeit wäre gewesen, eine TEM-Lamelle im REM im Transmissionsmodus anzuschauen. Dabei könnte die Anregungsenergie beliebig heruntergeregelt werden, allerdings auf Kosten der Ortsauflösung, was sich ungünstig auf die Bestimmung der Selenverteilung auswirken könnte. Die präparierte Lamelle wurde jedoch bei der Untersuchung im TEM zerstört und für die Wiederholungen der Untersuchung standen weder Material noch weitere finanzielle Mittel zur Verfügung. Die Untersuchung am TEM war nicht vergebens und gibt weitere Rückschlüsse auf die Morphologie der Selen-dotierten Pyritkörner. Die TEM-Abbildung 6-5 zeigt, dass der Selen-dotierte Pyrit ein polykristallines Aggregat ist. Die interne Struktur des Kornes verrät durch seine unterschiedliche Helligkeit des reflektierten Lichts, dass die Ausrichtung der Kristalle in alle Richtungen überwiegend vom Zentrum nach außen zeigen. Dies stimmt mit dem radialstrahligen Aussehen der Pyritkörner unter dem Rasterelektronenmikroskop überein. Diese Mineralform wird als Sphärolith bezeichnet, bei dem viele Kristalle gleichzeitig von einem Kristallisationskeim ausgehend radialstrahlig weiterwachsen und kugelförmige Mineralaggregate bilden (Graubner 1980; Okrusch & Matthes 2005).

Die Brunauer-Emmett-Teller-Messungen dienten der Ermittlung der Größe der spezifischen Oberfläche. Die BET-Messung zeigten eine Größe von ca. $6-7 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$, dies entspricht ungefähr der Größenordnung der synthetisierten Pyrite mit $12,6 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ aus der Arbeit von Sun et al. (2012). Beim Vergleich der REM-Bilder fällt auf, dass im Gegensatz zu Sun et al. (2012), bei denen fast alle Partikel lange Prismen zeigen (Abbildung 7-2), in dieser Arbeit nur etwa 50 % der Pyrite lange schmale Prismen aufweisen (Abbildung 6-3). Diese Tatsache könnte eine Erklärung für die etwas geringere spezifische Oberfläche in dieser Arbeit liefern. Werte von $4,8 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ in Liu et al. (2008) oder von $12,1 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ in Diener et al. (2012) für synthetisierte Pyrite bzw. Selen-dotierte Pyrite sprechen allerdings trotz geringer Unterschiede für realistische Werte der Partikel in dieser Arbeit.

Die Ergebnisse der XRD- und BET-Messungen sowie die optischen Vergleiche der REM-Analysen zeigen, dass der zusätzliche Reinigungsschritt bzw. das Auflösen der Mackinawitphase ein notwendiger Schritt für eine reine Pyritphase ist.

Nach dem Oxidationsprozess der synthetisierten Minerale wurden wiederholt REM-Untersuchungen durchgeführt. Die Prismen wurden kleiner und verloren nach dem Aussetzen an Luft ihre idiomorphe Form. Die Auflösungserscheinungen der Prismen, wie sie in Abbildung 6-4 zu sehen sind, zeigen eine deutliche Reaktivität der Oberfläche des Pyrits mit der Luft bei einer Feuchtigkeit von ca. 75 %, d.h. insbesondere durch die Reaktion mit den Bestandteilen Sauerstoff und Wasser. Das effektivste Oxidationsmittel, Fe^{3+} , dürfte zu Beginn dieser Oxidation an Luft nur eine untergeordnete Rolle gespielt haben, da kein externes dreiwertiges Eisen zur Verfügung stand. Die Große spezifische Oberfläche der Pyritsphärolithe hat im Gegensatz zu idiomorphen Pyritkristallen, wie sie in der Natur häufig vorkommen, einen positiven Einfluss auf die Geschwindigkeit der Oxidation (Evangelou 1995). Bei der Oxidation von Pyrit kommt es zu Oxidationsprodukten. In den meisten Fällen in Form von Sulfaten und Eisen(hydr)oxiden. Bei diesen Oxidationsversuchen an Luft müssten solche Produkte zu finden sein, da diese nicht wie bei der Oxidation in Sauerstoff-gesättigtem Wasser durch Rühren und Dekantieren der Lösung von der Oberfläche abgewaschen sein dürften. Auf Abbildung 6-4 ist in der rechten Bildhälfte auf einem Selen-dotierten Pyrit ein Überzug mit einer neuen Mineralphase zu erkennen. Die markanten Konzentrationen von Sauerstoff der EDX-Messungen dieses Mineralüberzugs bestätigen die Oxidationsreaktionen. XRD-Messungen dieser an Luft ausgesetzten Proben identifizierten deutliche Konzentrationen von elementarem Schwefel und von einem Eisensulfat namens Szomolnokit ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Es wurden jedoch keine Produkte von Selen identifiziert. Weder sind Selengehalte in den EDX-Messungen der neuen Mineralphasen zu sehen, noch zeigen sich elementares Selen oder andere Selenphasen durch die Röntgendiffraktometrie. Da eine Pyritoxidation eine oberflächenkontrollierte Reaktion ist (Evangelou 1995), kann davon ausgegangen werden, dass auch die Oberfläche dieser synthetisierten Pyrit- und Selen-dotierten Pyritkörner zuerst angegriffen wird. Da das Selen eine hohe Affinität zu Eisenphasen hat und bei der Bildung der Selen-dotierten Pyrite das Selen sehr schnell durch den Einbau verbraucht wird, kommen Diener & Neumann (2011) zu einer Annahme. Das Selen sammelt sich in der Mitte der Körner (Abbildung 7-3), während nach dessen Verbrauch der Pyrit aufgrund der noch hohen Schwefel- und Eisenkonzentrationen in der Lösung weiterwächst. Dadurch kann das Fehlen von Selen in den Oxidationsprodukten erklärt werden. Erst bei einer weit fortgeschrittenen Oxidation dürfte die Oberfläche stark genug aufgelöst worden sein, damit das Selen in der

Mitte der Körner an der Bildung von Oxidationsprodukten überhaupt beteiligt wird. Allerdings ist hierbei immer zu beachten, dass es sich bei solchen Versuchen um geschlossene Systeme handelt. In der Natur muss mit einer Nachlieferung aller Elemente gerechnet werden. Eine andere Möglichkeit wäre, dass die Konzentrationen des Selen in den Oxidationsprodukten unterhalb der Nachweisgrenze der Analysen sind. Dies würde wiederum für die minimale Lösung von Selen zu diesem frühen Oxidationsstadium aus dem Selen-dotierten Pyrit sprechen.

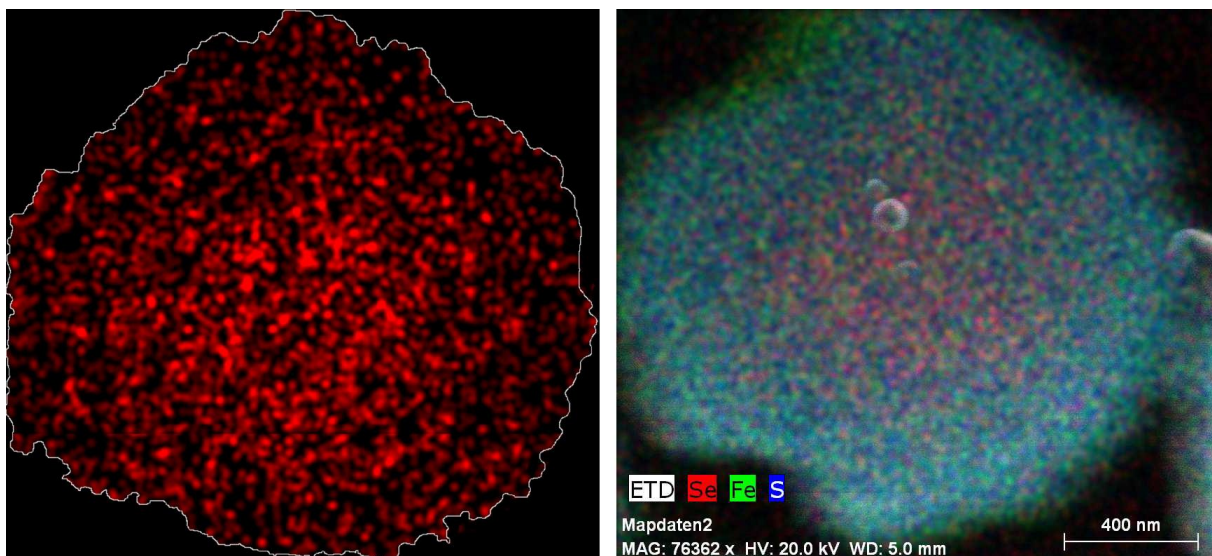


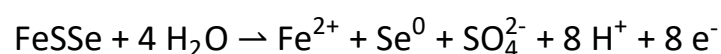
Abbildung 7-3: Elementverteilung in einem Selen-dotierten Pyrit aus Diener (2012). Die Untersuchung der Elementverteilung von Selen in einem Selen-dotierten Pyrit wurde mittels TEM/EDX durchgeführt. Linke Abbildung zeigt die Verteilung des Selen (rot) mit höherer Konzentration in der Mitte. Die rechte Abbildung zeigt die Verteilung von Selen (rot), Schwefel (blau) und Eisen (grün).

Die Elementkonzentrationen von Platin und Kohlenstoff in den EDX-Messungen lassen sich auf die Präparation zurückführen. Die Partikel werden auf eine klebrige Kohlenstoffolie gegeben, damit sie während der Evakuierung der Rasterelektronenmikroskopkammer nicht in die Vakuumpumpe gezogen werden. Durch die Eindringtiefe des Röntgenstrahls der EDX kann bei kleinen, tief eingesunkenen Partikeln Konzentrationen des Kohlenstoffuntergrunds mitgemessen werden. Die möglichen Platinkonzentrationen, die in manchen EDX-Messungen registriert werden, sind auf die vorherige Präparation zurückzuführen. Die Partikel werden mit Platin bedampft, um Aufladungseffekte der Probe zu vermeiden, um damit eine bessere Bildqualität zu erreichen.

7.2.2. Struktur des Selen-dotierten Pyrits

Oberflächenspezies

Die Selenspezies an der Oberfläche der Selen-dotierten Pyrite gibt einerseits Hinweise auf den Einbaumechanismus und andererseits können Aussagen über das Verhalten des Minerals unter oxidierenden Bedingungen getroffen werden. Die Messschwierigkeiten im Eisen-Schwefel-Selen-System wurden beispielsweise schon in der Arbeit von Liu et al. (2008) aufgezeigt. Die entscheidenden Selen-Photoelektronenlinien werden durch Schwefel- und Eisen-Photoelektronenlinien überlagert, weshalb eine Differenzierung von reduzierten Selenspezies nicht möglich ist. Die Unterscheidung von oxidierten und reduzierten Spezies ist allerdings möglich und bei allen Proben, ob nicht-oxidiert, an Luft oder im Wasser oxidiert, wurde eine reduzierte Form des Selens festgestellt. Die Möglichkeiten, die sich daraus bilden könnten, hat Howard (1977) versucht theoretisch herzuleiten. Bei niedrigem Redoxpotential könnte Ferroselit entstehen und bei begrenzter Sauerstoffversorgung ein Selenosulfat-Ion, SeSO_3^{2-} , durch die Reaktion von elementarem Selen und Sulfit. Dieses metastabile Ion wäre bei gleichbleibenden Bedingungen sehr mobil. Höheres Oxidationspotential könnte elementares Selen bilden. Noch höheres Oxidationspotential könnte das elementare Selen zu einer Selenit-Form, SeO_3^{2-} oder HSeO_3^- , oxidieren, was ebenfalls sehr mobil wäre. In diesen Experimenten wurden bei den Difftaktometeranalysen keine Eisenselenide, Selenosulfate oder elementares Selen gefunden. Dies könnte mit höchster Wahrscheinlichkeit mit der geringen Selenkonzentration an der Oberfläche zusammenhängen. Die XANES-Ergebnisse zeigten durchweg die Selenspezies von $\text{Se}(0)$ an, weshalb von elementarem Selen und nicht von den Spezies -I oder -II ausgegangen werden kann. Dadurch müssten auch Mineralneubildungen wie die beschriebenen Eisenselenide oder Selenosulfate ausgeschlossen werden können. Allgemein kann daher von Gleichung 7-1 für den Oxidationsprozess von Selen-dotierten Pyrit ausgegangen werden.



Gleichung 7-1

Dieses Ergebnis bezieht sich allerdings auf die an Luft als auch auf die im Wasser oxidierten Proben mit einem Redoxpotential um 400 mV. Als weitere Oxidationsprodukte wurde ein Eisensulfat erkannt, Szomolnokit ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), das sich aus den Eisen- und Sulfationen bildet. Würden die Sulfationen durch Strömung in natürlichen Systemen in Lösung gebracht werden, könnten auch Eisen(III)-Hydroxide, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Eisen(II)-Oxide, FeO , oder Eisen(III)-Oxyhydroxid, FeOOH , entstehen. Durch die Heterogenität der Pyritoberfläche ist eine Koexistenz von Sulfaten und (Oxy-)(Hydr-)Oxiden nicht auszuschließen (de Donato et al. 1993; Schaufuß et al. 1998b; Todd et al. 2003). Bei höherem Redoxpotential ist es nicht unwahrscheinlich, dass das elementare Selen zu Selenit oxidiert werden kann, allerdings geschieht dies nur sehr langsam (Howard 1977).

Sollte das Selen nach der Oxidation des Pyrits tatsächlich, wie die Ergebnisse zeigen, als Spezies $\text{Se}(0)$ vorliegen, aber nicht in seiner Grundform als elementares Selens, könnte es wie von Taavitsainen et al. (1998) beschrieben mit Schwefel in einem beliebigen Verhältnis achtgliedrige Ringe bilden $\text{Se}_n\text{S}_{8-n}$. Jedoch sind hierfür durch alle verwendeten Analysen keine Beweise gefunden worden, vermutlich aufgrund der geringen Konzentration des Selens an der Oberfläche nach der Oxidation.

Bulkspezies

Für die Identifizierung der Oxidationsstufe innerhalb einer Probe wird typischerweise die XANES-Analyse genutzt, indem die Kantenposition und damit der Nulldurchgang der zweiten Ableitung der XANES-Spektren bestimmt wird. Die Se-K-Kantenenergien aller Selen-dotierten Pyrite liegen im Bereich von 12655,4 eV bis 12655,8 eV. Nach diesen Werten müssten die Proben mit den unteren Kantenenergien im Vergleich mit den Referenzmaterialien einer Selenspezies von $\text{Se}(-\text{II})$ (12655,32 eV) oder einer Selenspezies von $\text{Se}(-\text{I})$ (12655,25 eV) zugeordnet werden und die oberen Kantenenergien einer Selenspezies von $\text{Se}(0)$ (12656,03 eV). Allerdings zeigen Pickering et al. (1995) und Ryser et al. (2005) in ihren Arbeiten, dass für mehrere Selenverbindungen die „White Line“ nicht nur durch die Valenz variiert, sondern auch durch die Bindungspartner des zu untersuchenden Elements. Die Selen-K-Kante ist also sehr empfindlich gegenüber Variationen in der lokalen Umgebung, d.h. nicht nur bei kristallinen und wässrigen Formen des gleichen Ions, sondern auch durch verschiedene Allotrope. Dies ist wie beim Schwefel auf Schwankungen in der elektronischen Dichte durch

den unterschiedlichen Grad der kovalenten Bindung zurückzuführen. Sie bemerkten auch, dass die Selenit- und Selenat-Verbindungen nicht so anfällig für Veränderungen in der Kantenenergie sind. In Diagramm 7-1 sind Beispiele dafür, dass verschiedene Selenreferenzen mit gleicher Spezies extreme Variation in der Kurvenform aufweisen können, was auf die unterschiedlichen Bindungspartner zurückzuführen ist.

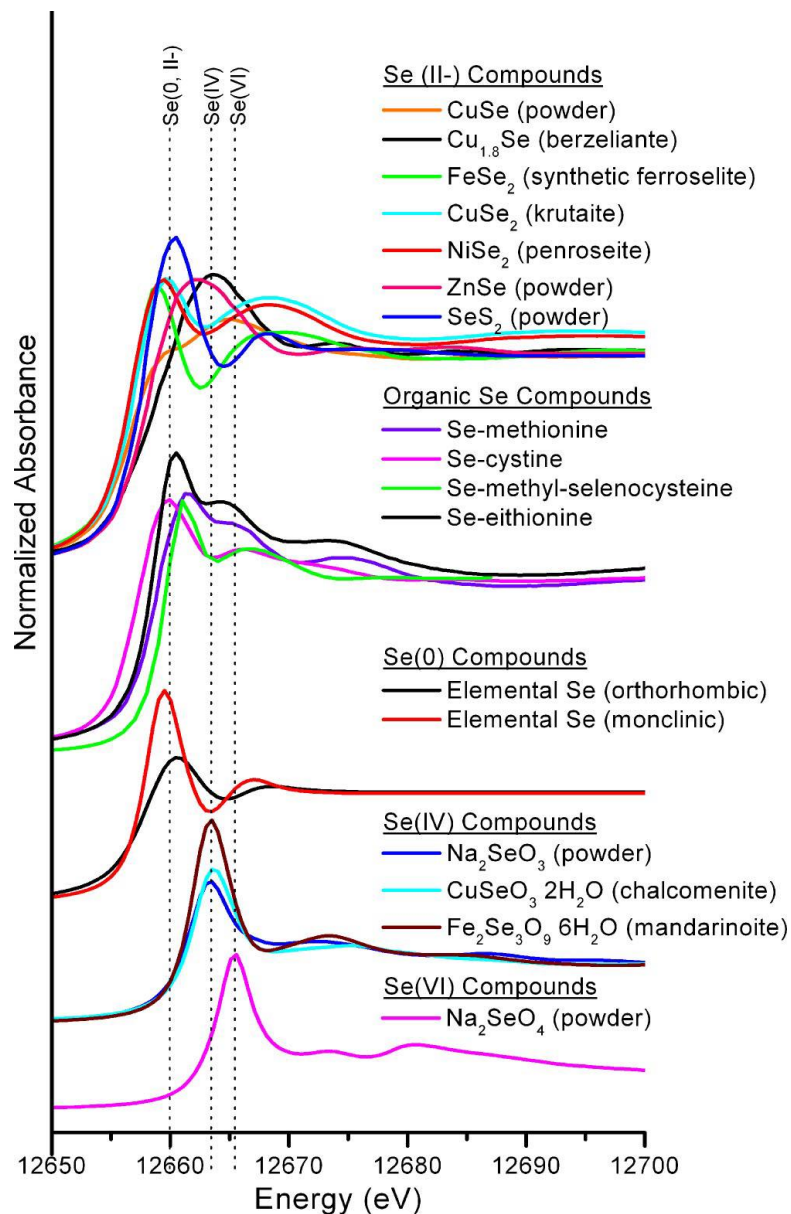


Diagramm 7-1: Selen XANES-Spektren aus Ryser et al. (2005).

Dargestellt sind viele verschiedene Referenzmaterialien von Selen, um die Unterschiede der Selen-K-Kantenenergien und der Kurvenformen aufzuzeigen.

Dies äußert sich nicht nur in der Kurvenform, sondern auch in der Kantenenergie selbst. Die Kantenenergien aus Ryser et al. (2005) sind in Tabelle 7-1 dargestellt. Daraus ist ersichtlich,

dass gerade bei reduzierten Selenverbindungen die Kantenenergien von gleichen Selenspezies stark voneinander abweichen können. Im Allgemeinen haben die reduzierten Selenverbindungen Kantenenergien zwischen 12656,0 eV und 12659,5 eV, die deutlich geringer als die K-Kantenenergien von oxidierten Selenspezies sind (Selenit = 12662,0 eV und Selenat = 12664,0 eV).

Tabelle 7-1: Selen-K-Kantenenergien von Referenzmaterialien aus Ryser et al. (2005). Die Werte basieren auf dem Nulldurchgang der zweiten Ableitung der XANES-Spektren.

Spezies	K-Kantenenergie [eV]
organische Selenverbindungen	
Se-Cystin	12657,5
Se-Eithionin	12659,0
Se-Methionin	12659,0
Se-Methyl-Selenocystein	12659,5
Se(-II)-Verbindungen	
CuSe	12656,0
FeSe ₂ (synthetischer Ferroselit)	12657,0
CuSe ₂ (Krutait)	12657,0
NiSe ₂ (Penroseit)	12657,0
ZnSe	12656,5
Cu _{1,8} Se (Berzelianit)	12656,5
SeS ₂	12658,0
Se(0)-Verbindungen	
Elementares Se (monoklin)	12658,0
Elementares Se (orthorhombisch)	12658,0
Se(IV)-Verbindungen	
Na ₂ SeO ₃	12662,0
CuSeO ₃ H ₂ O (Chalcomenit)	12662,0
Fe ₂ Se ₃ O ₉ · 6 H ₂ O (Mandarinoit)	12662,0
Se(VI)-Verbindungen	
Na ₂ SeO ₄	12664,0

Bei der Bestimmung der Selenspezies kann nach Pickering et al. (1995) und Ryser et al. (2005) besonders bei reduzierten Formen nicht allein die Se-K-Kantenenergie durch den Vergleich mit Referenzwerten Aufschluss geben. Die Kurvenform der XANES-Spektren kann in Zweifelsfällen entscheidend sein. Die Kantenenergien der eigenen Referenzen sind im

Vergleich mit den Referenzen aus Ryser et al. (2005) um ca. zwei Elektronenvolt zu tieferen Werten verschoben beim Vergleich des Ferroselits, des elementaren Selen und der oxidierten Spezies Selenit und Selenat. Mit dieser Verschiebung würden die Selen-dotierten Pyrite auch im Bereich der reduzierten Verbindungen von Ryser et al. (2005) liegen, bei Se(-II) und Se(0). Betrachtet man die Kurvenformen der eigenen Referenzverbindungen und die Kurvenformen der Selen-dotierten Pyrite, zeigt sich allerdings nur eine Ähnlichkeit mit elementarem Selen (Diagramm 6-13). Dies trifft auf alle analysierten Pyritproben zu, sowohl bei den nicht-oxidierten als auch bei den oxidierten Proben. Beim Vergleich mit den verschiedenen Selenverbindungen aus Ryser et al. (2005) kommt ebenfalls ein elementares Selen (monoklin) am ehesten an die Kurvenform des Selen-dotierten Pyrits heran. Allerdings kann die Ähnlichkeit mit einem Selendisulfid, mit der Selenspezies von -II, nicht komplett ausgeschlossen werden, da der Kurvenverlauf auch ähnlich ist. Jedoch weicht die Breite der Kurve von der Selen-dotierten Pyritprobe ab, wodurch eine größere Ähnlichkeit zum elementaren Selen besteht.

Gitterparameter

Die Gitterparameter der reinen Pyrite liegen im Vergleich mit Literaturwerten in einem ähnlichen Größenbereich, wie zum Beispiel beim Vergleich der Werte von Bayliss (1977), diese liegen bei $a = 5,417 \text{ \AA}$. Aufgrund des größeren Atomradius (auch „Kovalenzradius“ genannt) des Selen (117 pm) gegenüber des Schwefels (103 pm) (Mortimer & Müller 2007) beansprucht das Selenatom im Pyrit mehr Platz als ein Schwefelatom, falls es tatsächlich für ein Schwefelatom ersetzt und eingebaut werden würde. Die Gitterparameter müssten sich daraufhin auch vergrößern, um dem Selen den benötigten Platz bieten zu können. Bei der Bestimmung der Gitterparameter haben sich all diese Überlegungen bestätigt. Die Gitterparameter verschiedener Selen-dotierter Pyrite sind nicht nur im Gegensatz zu den Pyriten ohne Selenkontamination vergrößert, sondern sie zeigen auch, je höher der Selengehalt ist, desto größer sind die Werte der Gitterparameter. Dieses Ergebnis bestätigt die theoretischen Überlegungen, denn je mehr Selen eingebaut ist, desto mehr Platz wird das Selen im Kristallgitter benötigen und wird daher größere Gitterparameter aufweisen.

Bulkstruktur

Da durch die Bestimmung der Gitterparameter gezeigt wurde, dass Selen tatsächlich in den Pyrit eingebaut wurde, stellt sich nun die Frage, in welcher Form sich das Selen im Pyrit befindet. Bisherige Studien zeigten Selen in Pyrit durch Substitution des Schwefels wie bei Diener & Neumann (2011) und Diener et al. (2012) mit Se(-I), mit Se(-II) bei Matamoros-Veloza et al. (2014), mit Se(0) ohne strukturelle Bindung bei Diener & Köppe (2012) oder als separate Selenmineralphase wie Ferroselit in Matamoros-Veloza et al. (2014). Eine theoretische Studie sagt allerdings voraus, dass unter reduzierenden Bedingungen entweder Se(0) oder das Mineral Ferroselit in Pyrit eingebaut wird (Howard 1977). Die Form des Seleneinbaus ist von entscheidender Bedeutung, da der Einbau einer metastabilen Mineralphase gegenüber einer Substitution bei Auflösung des Wirtsminerals wesentlich schneller in die Umgebung freigesetzt werden würde (Matamoros-Veloza et al. 2014).

Die Untersuchungen zur strukturellen Umgebung des eingebauten Selens wurden mit Hilfe des EXAFS-Verfahrens an der Synchrotron-Beamline in Grenoble am ESRF durchgeführt. Für die Anpassung an die gemessenen Daten wurden fünf verschiedene Modelle verwendet. Es zeigte sich jedoch, dass nur ein einziges Modell optimal an die gemessenen Daten anzupassen ist. Ferroselit, zwei Modelle von elementarem Selen und eine Pyritstruktur mit einer Selenhantel (Se-Se-Pyrit) lieferten keine zufriedenstellenden Anpassungsergebnisse. Ferroselit zeigte weder in der ersten Schale mit Eisen als nächsten Nachbarn des Selens noch in weiter entfernten Schalen gute Anpassungen. Auszuschließen sind auch die drei anderen Modelle, deren Grundlage neben dem zentral absorbierenden Selenatom ein weiteres Selen als direkten nächsten Nachbar aufweist. Die Struktur eines Pyrits passt ideal, jedoch nicht, wenn eine ganze Schwefelhantel durch eine Selenhantel ersetzt wird. Die guten Ergebnisse der Anpassungen sind nur zufriedenstellend, wenn ein einziges Selenatom durch ein Schwefelatom pro Elementarzelle ersetzt wird. Das heißt, dass das Selen als erstes Schwefelnachbarn und danach Eisennachbarn besitzen muss, bevor ein weiteres Selen in der Struktur vorhanden ist. Durch diese Ergebnisse ist der Einbau von Clustern eines Fremdminerals, wie zum Beispiel Ferroselit, elementare Selencluster/-ringe oder Selensulfid unwahrscheinlich.

Der Kurvenverlauf für alle Proben ist sehr ähnlich, daher kann auch von gleichen Rückstreuatomen um das zentrale absorbierende Selenatom ausgegangen werden. Die

Anpassungsergebnisse bestätigen den optischen Eindruck mit allen Proben mehr oder weniger sehr gut. Die besten Ergebnisse stammen von den nicht-oxidierten und den im Wasser oxidierten Proben. Die Proben, die an Luft oxidiert wurden, zeigen im direkten Vergleich mit ihren Äquivalenten in Form von nicht-oxidiert und im Wasser oxidiert nicht optimale Anpassungsergebnisse für das vorgeschlagene „Se-S-Pyrit“-Modell, dennoch ist dieses das beste Modell. Mischungen von mindestens zwei unterschiedlichen Selenumgebungen könnten diesen Umstand erklärt. Die eine überwiegende Umgebung ist wohl auf den Einbau im Pyrit selbst zurückzuführen mit seinen Schwefel- und Eisennachbarn. Die andere Umgebung könnte sich durch die Oxidation auf der Oberfläche der Proben befinden und eine Selen-Schwefel-Verbindung darstellen, die daher andere Ergebnisse über Art, Anzahl und Bindungsabständen der Atomnachbarn liefert. Hier könnte das Se(0) entweder als elementares Selen vorliegen, als Selenosulfation, SeSO_3^{2-} , wie in Granger & Warren (1969) oder wie Taavitsainen et al. (1998) in ihrer Studie beschrieben, in achtgliedrigen Ringen mit beliebigem Schwefel zu Selen Verhältnis.

Oberflächenprodukte von Selen treten bei den Proben, die im Wasser oxidiert sind, nicht auf. Dies liegt vermutlich an dem wässrigen Medium, das die möglichen Selen-haltigen Oxidationsprodukte von der Oberfläche wegspülte, als das Medium nach dem Oxidationsprozess dekantiert wurde. Die identifizierten Eisenprodukte nach der Oxidation beeinflussen die XAS-Messungen nicht, weshalb es keine signifikanten Unterschiede bei der Anpassung zwischen nicht-oxidierten und im Wasser oxidierten Proben gibt.

Wie in Tabelle 6-3 der Anpassungsergebnisse zu sehen ist, sind die Bindungsabstände durch die Anpassung größer als die theoretischen Abstände der Pyritstruktur. Dies wurde auch schon mit der Bestimmung der Gitterparameter durch die Röntgendiffraktometrie gezeigt. Besonders in der Nähe des Selens sind die Differenzen größer als bei Atomen, die sich weiter weg vom zentral absorbierenden Selenatom befinden. Grund hierfür ist der größere Atomradius des Selens im Gegensatz zum Schwefel (Mortimer & Müller 2007), was größere Auswirkungen in der Nähe des Selenatoms bewirkt als in einer größeren Entfernung. Durch die genauen Abstände des Selens zu seinen Nachbaratomen ist es möglich, die Struktur des Selen-dotierten Pyrits darzustellen. In Abbildung 7-4 ist diese verzerrte Pyritstruktur mit seinen vergrößerten Bindungsabständen zu sehen. Das Selen wird in diesem Modell für ein Schwefelatom mit der Wertigkeit von -I, welches in der Schwefelhantel sitzt, ersetzt. Hierbei

handelt es sich nun um eine sogenannte aliovalente (anderswertige) Substitution, bei der zum Ladungsausgleich das Schwefelatom in dieser gemischten Selen-Schwefel-Hantel eine Wertigkeit von -II besitzt. Bei der aliovalenten Substitution ist das ursprüngliche Ion von einer anderen Oxidationsstufe als das zu ersetzende Ion, dadurch ist ein Ladungsausgleich erforderlich (Tilley 2008). Aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativitäten des Selens und des Schwefels ist nicht von einem strukturlosen Einbau des Se(0) auszugehen, sondern es ist wie in Selen-Schwefelverbindungen kovalent gebunden (Mortimer & Müller 2007).

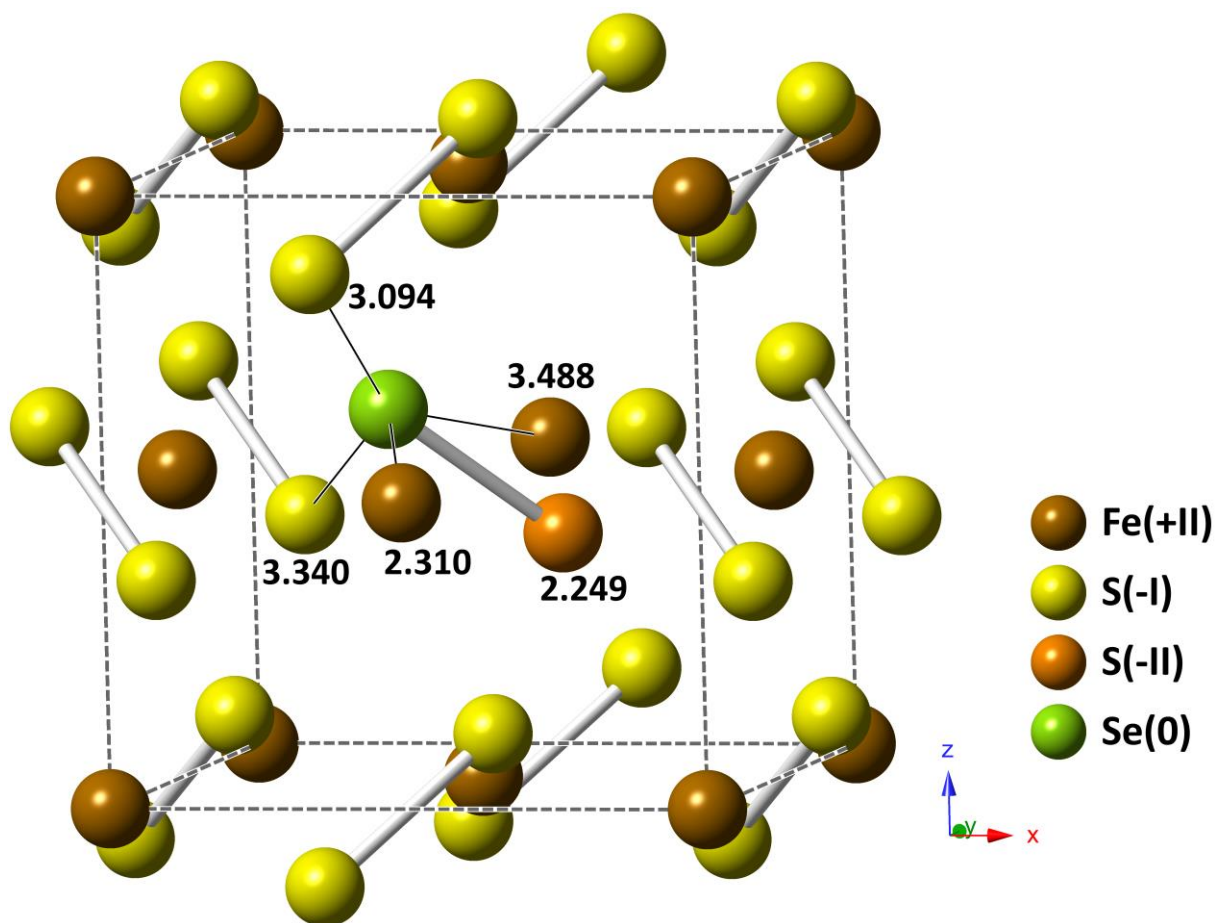


Abbildung 7-4: Strukturmodell eines Selen-dotierten Pyrits.

Das Modell ist mit eingebauten Se(0) als Substitution für ein Schwefelatom pro Elementarzelle versehen. Die Abstände zu den Nachbaratomen des Selens sind ebenso vergrößert wie die Gitterparameter im Vergleich zu einem reinen Pyrit.

Die Tatsache, dass nur ein einzelnes Selenatom pro Elementarzelle eingebaut wird und nicht Se(0) als elementares Selencluster, bestätigt den später erläuterten Bildungsweg. Dieser schlägt vor, dass das Selen zuerst in die Struktur der Vorphase des Mackinawits eingebaut wird und nicht als elementares Selen ausfällt und Cluster bildet, die im Gesamten in den Pyrit

eingebaut werden. Ebenso ist der Einbau als Selenfremdmineral unwahrscheinlich, da beispielsweise Ferroselit in Gegenwart von überschüssigem Schwefel nicht gebildet werden kann und es somit bei der Pyritsynthese nicht entstehen wird.

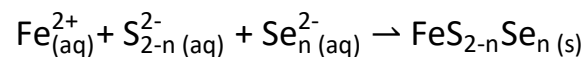
Nun zeigt sich bei den XAS-Ergebnissen gerade bei der „oberflächengereinigten“ Probe, also in Wasser oxidiert, und der nicht-oxidierten Probe, dass die Oxidation nur eine oberflächenkontrollierte Reaktion ist, bei der im Inneren (Bulk) des Selen-dotierten Pyritkorns keine Veränderungen auftreten. Diese Erkenntnis stimmt wie schon bei anderen Analysemethoden gesehen mit der Oxidation von natürlichen Pyriten überein (Evangelou 1995).

7.3. Bildungsweg des Selen-dotierten Pyrits

Nach den Ergebnissen der Einbaumechanismen kann nun der Bildungsweg von einem Selen-dotierten Pyrit während der Ausfällung in wässriger Phase definiert werden. Nach den PhreeqC-Berechnungen waren die Hauptspezies von Beginn an Eisen, Schwefel und Selen in der Lösung als $\text{Fe}(\text{HS})_2$, H_2S und HSe^- vorhanden. Wie in Diener (2012) vermutet wurde, wird sich der Hauptreaktionsweg aufgrund der geringen Konzentrationen von Polysulfiden nach dem in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Berzelius-Reaktionsweg richten. Da diese Reaktion eine Auflösung einer Vorläuferphase und anschließender Ausfällung beinhaltet, kann von Mackinawit als Vorläuferphase ausgegangen werden, da dies bei Diener (2012) bereits analytisch bestätigt wurde. Das Selenid in Form von HSe^- würde sich höchstwahrscheinlich aufgrund der Kinetik der Mackinawitbildung auch als $\text{Se}(-\text{II})$ in Mackinawit einbauen, wie in Finck et al. (2012) gezeigt wurde, und nicht schon wie die Berechnungen zeigen als $\text{Se}(0)$ ausfallen. Danach würde die Auflösung des Mackinawits folgen und damit zusammenhängend die Freisetzung des Selens, ebenfalls wieder in Form von $\text{Se}(-\text{II})$. Laut Berechnungen sollte sich durch diese Lösung Achavalit und Pyrit bilden. Die Bildung eines Eisenselenids ist infolge der Selenfreisetzung jedoch unwahrscheinlich, da es sich bei überschüssigem Schwefel, wie es hier definitiv vorliegt, nicht bilden würden (Howard 1977; Naveau et al. 2007).

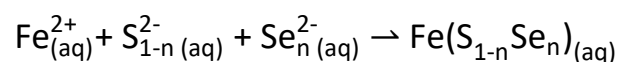
Bei dem weiteren Verlauf des Bildungswegs eines Selen-dotierten Pyrits geht Diener (2012) davon aus, dass sich eine weitere gelöste FeS-Übergangsphase $[\text{Fe-S}\rightarrow\text{SH}_2]$ als notwendige Vorstufe für die Pyritbildung in der Berzelius-Reaktion bildet, wie bereits in Butler et al. (2004) isotopisch nachgewiesen wurde. Das Selen würde sich identisch wie der Schwefel verhalten und in einer $[\text{Fe-Se}\rightarrow\text{SeH}_2]$ -Übergangsphase gebunden sein. Hier sollte das Selenid vor der Oxidation bewahrt werden, um substituiert als $\text{Se}(-\text{I})$ in den Pyrit eingebaut werden zu können. Allerdings zeigen die Ergebnisse in dieser Arbeit eindeutig ein anderes Verhalten des Selens. Hier wurde das ursprüngliche Selenid als $\text{Se}(0)$ in den Pyrit eingebaut. Das zwischenzeitlich freigesetzte Selenid aus dem Mackinawit wird höchstwahrscheinlich eine Oxidation durchlaufen. Wie Liu et al. (2008) bei Sorptionsstudien festgestellt hat, wird Selenid (H_2Se bzw. HSe^-) schnell unter sauren Bedingungen zu $\text{Se}(0)$ oxidiert werden. Dies geschieht sogar besonders schnell in Anwesenheit von Eisensulfiden. Sollte sich das Selen allerdings wie von Diener (2012) beschrieben in einer Übergangsphase befinden, ist es nicht vor der Oxidation

geschützt. Die Übergangsphase ist mit $[\text{Fe-Se}\rightarrow\text{SH}_2]$ jedoch wahrscheinlicher als die Übergangsphase- $[\text{Fe-Se}\rightarrow\text{SeH}_2]$, welche in Diener (2012) vorgeschlagen wurde. Einerseits da kaum Selen in der Lösung durch die Affinität zu Eisensulfiden vorhanden sein dürfte und sich ein Großteil in die Vorläuferphase Mackinawit eingebaut hat und andererseits da vorhandenes, gelöstes Selenwasserstoff (H_2Se) in Anwesenheit von Eisensulfiden wie der Vorläuferphase schnell oxidieren würde. Im weiteren Verlauf wirkt H_2S nun als Oxidationsmittel auf FeS (Butler et al. 2004) bei der reinen Pyritbildung. In diesem Fall der Bildung von Selen-dotiertem Pyrit würde es als Oxidationsmittel auf die Übergangsphase FeS_{Se} wirken und zum Elektronentransfer zwischen der Übergangsphase und dem Schwefelwasserstoff führen. Letztendlich würde aus der Reaktion Se(0) resultieren und in dieser Form auch in den Pyrit eingebaut werden. Allgemein kann der Bildungsweg wie in Gleichung 7-2 dargestellt interpretiert werden. Es gilt $n < 1$.

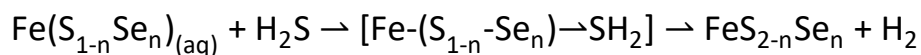


Gleichung 7-2

Eine ausführlichere Darstellung des Bildungswegs von Selen-dotiertem Pyrit mit der Vorläuferphase ist in Gleichung 7-3 und der anschließenden Übergangsphase in Gleichung 7-4 dargestellt, wobei $n < 1$ gilt.



Gleichung 7-3



Gleichung 7-4

Die thermodynamischen Berechnungen sagten eine Vielzahl von übersättigten Mineralphasen voraus, wobei nur Pyrit und Achavalit ausfallen sollten. Im Vergleich mit den tatsächlichen Reaktionsprodukten gibt es jedoch leichte Unterschiede, da elementarer Schwefel und Mackinawit jeweils als Reaktionsprodukte neben Pyrit bzw. Selen-dotiertem Pyrit identifiziert wurden. Achavalit oder ein anderes Eisenselenid ist nicht nachgewiesen worden. Dies ist bei überschüssigem Schwefel nicht zu erwarten ist, wie durch Howard (1977) und Naveau et al.

(2007) analytisch gezeigt wurde. Wodurch diese Unterschiede der berechneten und der tatsächlichen Reaktionsprodukte entstehen, kann an dieser Stelle nicht geklärt werden. Aufgrund von konkurrierenden Ausfällungs-Auflösungsprozessen sowie Vorläufer- und Übergangsphasen, die die Berechnungen nicht berücksichtigen, kann ein Grund für die Unterschiede im Besonderen für das Verhalten von Selen darstellen. Die berechneten gelösten Spezies zu Beginn der Reaktionen scheinen jedoch gut mit anderen Erfahrungen über die Pyritsynthese übereinzustimmen. So wurde Pyrit als Hauptendprodukt identifiziert und beim Entsorgen der Lösung wurde der Geruch nach faulen Eiern definitiv wahrgenommen, das ein Indiz auf eine Schwefelwasserstoff-Verbindung ist.

In der Arbeit von Diener (2012) wird davon ausgegangen, dass Selenid sowohl als $\text{Se}(-\text{I})$ oder $\text{Se}(0)$ in einen Pyrit eingebaut werden kann. Die Kinetik der Pyritausfällung sei dabei der kontrollierende Faktor, da die Fällung von Mackinawit als Pyrit-Vorläuferphase sofort nach dem Mischen der Lösungen erfolgt. Die Kinetik selbst würde durch die Konzentrationen der Einsatzstoffe und das Ausmaß der Übersättigung in Bezug auf die jeweiligen Mineralphasen gesteuert werden. Allerdings konnte in dieser Arbeit unter identischen Bedingungen der Einbau von $\text{Se}(-\text{I})$ nicht reproduziert werden. In der Literatur fehlen jegliche Bestätigungen über den Einbau von $\text{Se}(-\text{I})$ in Pyrit sowohl von natürlichen als auch synthetischen Proben. Bei den zu diesem Thema veröffentlichten Studien, wie von Diener et al. (2012) oder auch Matamoros-Veloza et al. (2014), fehlt eine überzeugende Bestimmung des Selenoxidationszustands, wie im Fall der erstgenannten Arbeit durch Charlet et al. (2012) angemerkt wurde. So kann vom beschriebenen Bildungsweg (Gleichung 7-3 und Gleichung 7-4) für die Versuchsanordnung dieser Arbeit ausgegangen werden.

7.4. Retentionsfähigkeit des Selen-dotierten Pyrits

Um das Verhalten von Selen während der Bildung von Pyrit charakterisieren zu können, ist es von großem Vorteil Kenntnis über den Aufenthaltsort des Selens zu haben. Hierzu bietet es sich an, die Selenkonzentration in jedem beteiligten Medium zu untersuchen. Die initiale Selenmenge findet sich entweder im oder am Pyrit oder in der restlichen Lösung wieder, da eine Verdunstung höchstwahrscheinlich ausgeschlossen werden kann. Die Versuche liefen bei Raumtemperatur ab, ebenfalls blieb die Trocknung der Syntheseprodukte unter 50° C nach dem Dekantieren der Restlösung. Die Heiztemperatur für die Reinigung in der Soxhlet-Apparatur hatte für das Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs (CS₂) eine Temperatur von maximal 70° C, welches allerdings schon bei ungefähr 46° C zu verdampfen beginnt. Bei der Kondensation war es daher auch nicht höher als die Siedetemperatur, wenn es mit der synthetisierten Probe in Kontakt kam. Mit Selenverdampfung bei niedrigen Temperaturen muss man in der Regel auch nur bei organischen Selenverbindungen, in Gegenwart von mikrobieller Aktivität oder in geringem Maße bei Wasserstoffselenid (H₂Se) gerechnet werden (Lenz & Lens 2009). Aufgrund dieser beschriebenen Temperaturen, der Synthese in einem geschlossenen Gefäß und der erwarteten Selenspezies ist ein unerwünschtes und unbemerktes Verschwinden von Teilen der initialen Selenmenge sehr unwahrscheinlich, weshalb alles in den Messungen der RFA und ICP-MS wiedergefunden werden müsste.

Die Selenkonzentrationen in der Restlösung nach den Syntheseversuchen zeigen eine Entfernung von über 99,9 %, was auf eine sehr hohe Affinität von Selen gegenüber Eisensulfiden schließen lässt. Diese Ergebnisse bestätigen die Aussage von Liu et al. (2008), dass Pyrit eine sehr gute Senke für diverse Elemente (u.a. Selen) ist, ebenso wie die Aussage von Diener (2012), der ebenfalls die Affinität von Selen gegenüber Eisensulfiden charakterisierte. In dessen Studie über Selen-dotiertem Pyrit wurde eine durchschnittliche Selenentfernung von 98,4 % mit einem Bereich von 98,4 - 99,9 % festgestellt.

Die absoluten Selenkonzentrationen in den nicht-oxidierten Feststoffen von bis zu 2,5 Gew.-% in den Versuchen dieser Studie überschreiten die Selengehalte der Einbauversuche von Selen in Pyrit durch Diener (2012), bei dessen Arbeit maximale Gewichtsprozentanteile von 2,1 Gew.-% identifiziert wurden. Im Gegensatz zu der eben erwähnten Arbeit wurde in dieser Studie weiterhin gezeigt, dass es nicht direkt eine reine Synthese von Pyrit geben kann, sondern dass

das Eisenmonosulfid Mackinawit immer als Reaktionsprodukt ebenfalls mit auftritt. Finck et al. (2012) haben in ihrer Studie gezeigt, dass Mackinawit definitiv in der Lage ist, Selen nicht nur zu adsorbieren, sondern auch in größeren Mengen in das Kristallgitter einzubauen. Die Messungen der Selenkonzentrationen der Restlösungen in dieser Studie zeigen allerdings, dass der gebildete Mackinawit so gut wie kein Selen adsorbiert noch eingebaut hat. Die Menge des aufgenommenen Selen lag im Mackinawit bei maximal 0,04 % der initialen Seleneingabe. Nach der Mackinawitauflösung wurden durch die ICP-MS-Analysen nur vernachlässigbare Mengen an Selen in der Lösung wiedergefunden. Da Mackinawit jedoch sehr affin für Selen ist, kann davon ausgegangen werden, dass dieser Mackinawit sich erst nach der Pyritbildung und damit zusammenhängend nach der Selenaufnahme und dessen Entfernung aus der Lösung gebildet haben muss. Dies würde auch im Einklang mit den Ergebnissen der mikroskopischen Auswertungen stehen. Die maximalen Selenkonzentrationen im synthetisierten Pyrit scheinen realistisch auch für natürliche selenhaltige Pyrite zu sein, bei denen sogar Gehalte von bis zu 6,68 % Selen gefunden wurde (Song 1989). Allerdings ist bei allen Angaben über die Menge an Selen in natürlichen Pyriten keine überzeugende Aussage über die Spezies oder den Bindungscharakter getroffen worden. Bei den aufgestellten Theorien bleiben Zweifel durch fragwürdige Interpretationen der Messergebnisse. Dies wurde bereits anhand der Studie von Matamoros-Velozá et al. (2014) im Kapitel über Wechselwirkungen von Selen mit Eisenphasen diskutiert.

Die Theorie, dass Selen sehr affin gegenüber Eisen und Eisensulfiden ist, zeigt sich auch bei den ED-RFA-Messungen der oxidierten Selen-dotierten Pyrite. Deren Selenkonzentration stieg gegenüber ihrem nicht-oxidierten Zustand signifikant an. Diener & Neumann (2011) fanden heraus, dass bei ihrer Synthese von Selen-dotierten Pyriten die Selenkonzentration in der Mitte der Körner größer war als im Randbereich. Sie folgerten daraus, dass sich das Selen direkt zu Beginn an der Bildung beteiligte und nach dessen Verbrauch das einzelne Pyritkorn weiter wuchs. Da kein Selen mehr vorhanden war, jedoch Eisen und Schwefel, kam es zum Wachstum einer „reinen Pyritphase“ auf der Oberfläche des Selen-dotierten Pyrits. Findet nun bei der Oxidation eine Auflösung der Oberfläche statt, bleibt vorerst das Selen im Innern unberührt und das Selen zu Pyrit Verhältnis wird größer. Dieses Ergebnis zeigt sich nun auch bei den Messungen dieser Studie und bestätigt die Theorien der Affinität von Selen gegenüber Eisen und Eisensulfiden sowie der oberflächenkontrollierten Oxidationsreaktion von Pyriten.

Bei dem Versuch einen Vergleich von ED-RFA- und ICP-MS-Messungen durchzuführen, bestätigen die Ergebnisse die bisherigen Theorien über die Selenaffinität gegenüber Eisen/Eisensulfidmineralen und der Oxidation von Selen-dotierten Pyriten. Die Selenkonzentrationen in oxidierten Selen-dotierten Pyriten sind höher als in den gleichen Selen-dotierten Pyriten in nicht-oxidiertem Zustand. Hier spielt auch der Grad der Oxidation eine Rolle. Die Proben in diesem Vergleichsversuch wurden 14 Wochen lang dem Oxidationsprozess ausgesetzt und anschließend der ED-RFA-Messung als oxidierte Proben unterzogen. Nach diesen Messungen wurden die Proben außerhalb der Glovebox gelagert, da sie als nicht mehr relevant eingestuft wurden. Sie waren dadurch der unkontrollierten Oxidation ausgesetzt. Nach weiteren Überlegungen wurden sie dann dennoch zum Vergleich der verschiedenen Analysemethoden herangezogen und dem Auflösungsprozess unterzogen. Aufgrund dieser unkontrollierten Oxidation wurde das Selen zu Pyrit Verhältnis weiterhin vergrößert, wie es die ICP-MS-Ergebnisse anzeigen. Diese Ergebnisse bestätigen die Vermutung des frühzeitigen Einbaus von Selen in die Pyritstruktur sowie die oberflächenkontrollierte Reaktion der Oxidation. Dadurch wurde die reine Pyritphase an der Oberfläche eines Selen-dotierten Pyrits aufgelöst, während das Selen im Inneren von der Oxidation verschont blieb. Das Selen zu Pyrit Verhältnis erhöhte sich. Da auch keine Selenphasen bei XRD-Messungen von oxidierten Proben gefunden wurden, kann von dieser Theorie der Ansammlung des Selens im Inneren des Selen-dotierten Pyritkorns und von der oberflächenkontrollierten Oxidationsreaktion ausgegangen werden.

Die absolute Menge an sorbiertem Selen an oder in Pyrit bei diesen Versuchen ist in dieser Größenordnung allerdings nicht entscheidend, denn für die Versuche wurden wesentlich größere Mengen an Selen verwendet, als sie in Endlagerbedingungen vorkommen würden. Die große Menge an Selen wurde ausschließlich aufgrund der Analysetechniken eingesetzt, um zweifelsfrei das Selen zu identifizieren, detektieren und messen zu können.

Über die Kinetik der Bildung von Selen-dotiertem Pyrit kann keine Aussage getroffen werden, da die Konzentrationen der einzelnen Elemente in der Restlösung nicht zeitaufgelöst gemessen wurden. Allerdings wurde dies in der Arbeit von Diener (2012) getan, der zu dem Schluss kam, dass nach einer Stunde des Zusammenschüttens der Reagenzien mehr als 98 % der Elemente Eisen, Schwefel und Selen aus der Lösung entfernt wurden (Phase I). Der Eisengehalt war seit diesem Zeitpunkt konstant. Nach zwanzig Stunden erreichte Selen sein

Gleichgewicht in der Lösung. Die Schwefelkonzentration hingegen erreichte direkt nach dem Mischen ein Minimum, das von einer leichten Erhöhung der Konzentration begleitet wurde. Das Minimum ist auf die Bildung einer Vorläuferphase des Pyrits und auf die Bildung von elementarem Schwefel zurückzuführen (Phase II). In der Arbeit von Diener (2012) wird auf Mackinawit als mögliche Vorläuferphase geschlossen. Der elementare Schwefel entsteht durch die Oxidation des Sulfids mit einer begleitenden Reduktion des dreiwertigen Eisens zu zweiwertigem Eisen, wie auch schon in Wei & Osseo-Asare (1996) beschrieben wurde. Der erneute Anstieg der Schwefelkonzentration nach zehn Stunden (Phase III) wird durch die Auflösung des elementaren Schwefels erklärt, da die Pyritbildung zur Untersättigung der Sulfidkonzentration beiträgt. Die weitere Abnahme der Schwefelkonzentration wird durch Wachstum des Pyrits erklärt. Dargestellt wird der Verlauf der Kinetik durch das Diagramm 7-2 aus Diener (2012).

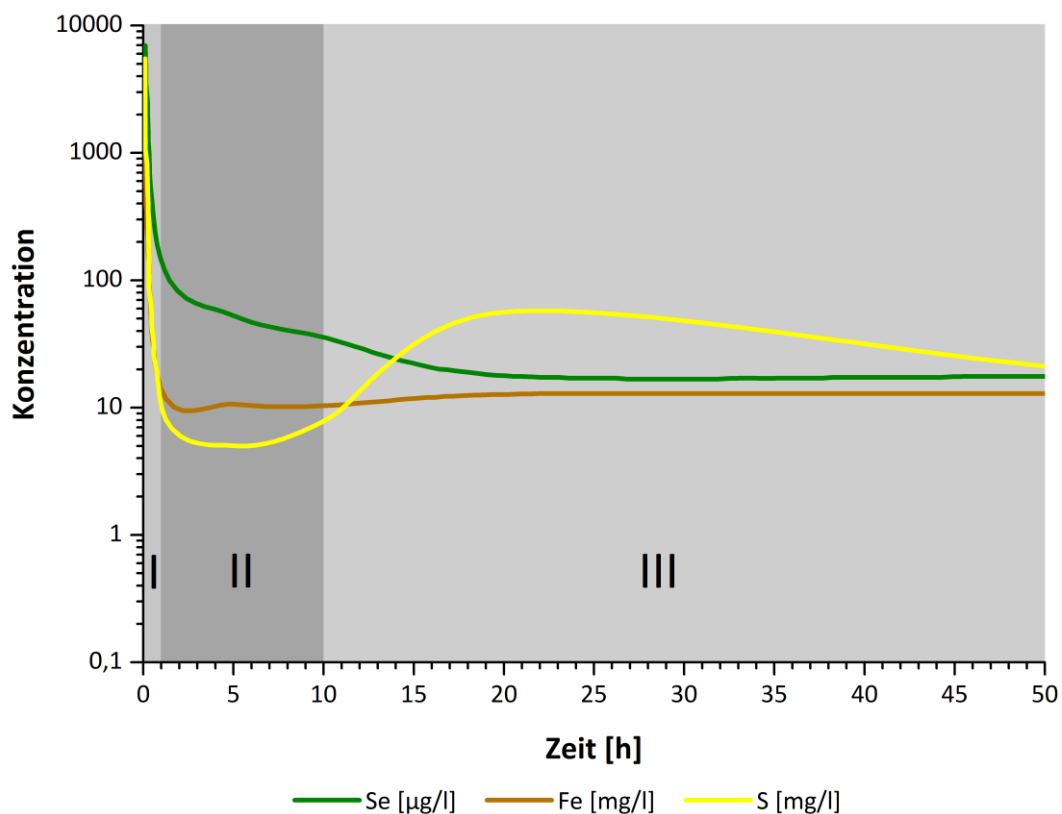


Diagramm 7-2: Darstellung der Kinetik bei der Pyritbildung.

Elementkonzentrationen wurden nach 1, 5, 10, 20, 50 und 100 Stunden gemessen. Die Konzentrationen bei diesem Versuch lagen bei $[S] = 0,066 \text{ M}$, $[Fe] = 0,0175 \text{ M}$ und $[Se(-II)] = 10^{-4} \text{ M}$. Phase I stellt den schnellen Verbrauch der Elemente dar, Phase II steht für die Bildung einer Vorläuferphase und elementarem Schwefel und Phase III zeigt die Bildung und das Wachstum von Selen-dotiertem Pyrit. Modifiziert nach Diener (2012).

Der Versuchsverlauf dieser Studie kann auf die beschriebene Kinetik direkt angewendet werden, da in dieser Arbeit ebenfalls eine schnelle Fällung von schwarzem, festem Material direkt nach dem Zusammenschütten der Reagenzien festgestellt wurde. Dieses Material stellt die erste Vorläufer-Phase von Pyrit dar und ist das Mineral Mackinawit. Allerdings beinhaltet die Interpretation der Kinetik von Diener (2012) nicht, dass seine Endkonzentration das Phasengemisch von Pyrit und Mackinawit betrachtet und nicht den reinen Pyrit. Allerdings spielt diese fälschliche Betrachtungsweise für die Kinetik des Selen keine Rolle, da es durch seine Affinität zu Eisen frühzeitig eingebaut wird. Die beschriebene, anfänglich schnelle Entfernung der Elemente aus der Lösung mit mehr als 98 % spiegelt sich in der Endkonzentrationen wider. Diese Endkonzentrationen können auch in ähnlicher Größenordnung in dieser Studie gezeigt werden. Die Entfernung liegt hier bei mehr als 95 %. Allerdings gilt dies nur für das Phasengemisch vor der Behandlung mit Salzsäure. Danach finden sich ca. 30 % des Eisens in Lösung wieder.

Die initialen Selenmengen können nicht mit dem tatsächlichen Einbau korreliert werden, da es während der Synthese, der Mackinawitauflösung und der Reinigung vom Schwefel viele Verfahrensschritte gibt, bei denen Probenmaterial verloren geht und dieser Verlust nicht quantifiziert werden kann. Ebenfalls kann durch Heranziehen der Restkonzentrationen von Eisen nach den Versuchen die absolute Pyritmenge aufgrund diverser Präparationsschritte nicht exakt bestimmt werden. Die Größenordnung der gebildeten Pyritmenge befindet sich allerdings in einem Bereich, die der eingegebenen Selenmenge beim Vergleich mit den absoluten Einbaumengen der ED-RFA-Ergebnisse entspricht. Die Berechnungen aus den Restkonzentrationen des Schwefels ergeben keine plausiblen Ergebnisse, das hängt jedoch damit zusammen, dass der Schwefel mehrere Produkte ausbildet, Eisen hingegen nur den Pyrit. Ein Vergleich von initialer Selenmenge und Einbaumenge lässt einen Trend vermuten. Je mehr Selen hinzugegeben wird, desto mehr Selen kann eingebaut werden (Diagramm 7-3).

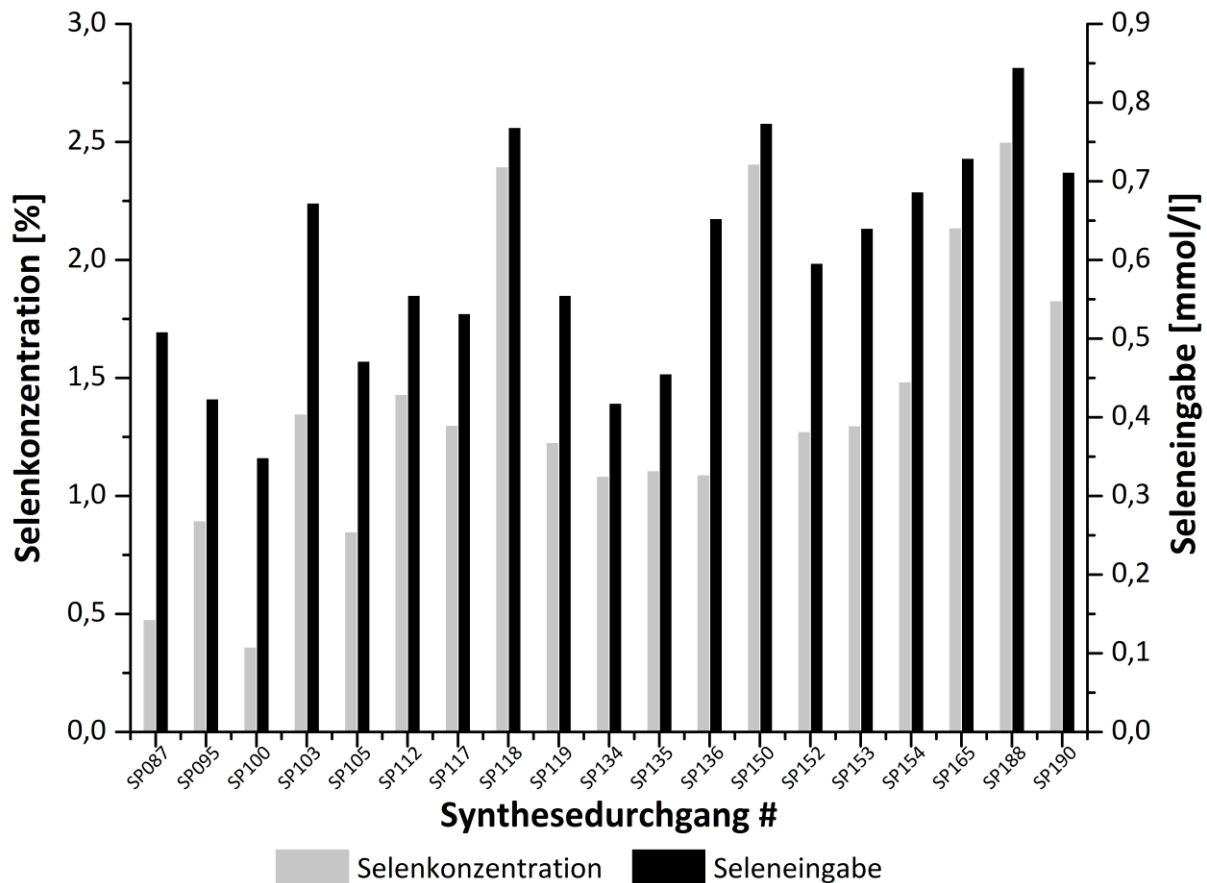


Diagramm 7-3: Vergleich der initialen Selenmenge und der tatsächlichen Selenaufnahme.
Dargestellt sind mehrere Versuchsreihen der Synthese von Selen-dotierten Pyriten. Die eingegebene Menge findet sich überwiegend im Selen-dotierten Pyrit wieder. Die relative Standardabweichung der Messungen liegt bei maximal 0,55 %.

Allerdings ist dieser Trend nur bis zu einer gewissen Seleneingabemenge aufrecht zu erhalten. Bei zu hoher Selenkonzentration beim Synthesebeginn kann in den XRD-Analysen elementares Selen detektiert werden. Bei den Versuchen, bei denen elementares Selen mittels Röntgendiffraktometrie tatsächlich nachgewiesen werden konnte, waren die initialen Selenmengen im unteren Bereich von 10^{-3} mol/l zu finden. Bei dem folgenden Röntgendiffraktogramm wurde die Selenmenge berechnet, die als koexistierende Phase in dem Syntheseprodukt gefunden wurde. Die initiale Selenmenge beläuft sich auf $3,2 \cdot 10^{-3}$ mol/l für Probe SP179 bzw. bei $2,4 \cdot 10^{-3}$ mol/l für Probe SP180. Die Menge an Selen im Syntheseprodukt verschiedener fehlgeschlagener Versuche wurde durch die Quantifizierung mit 11 % für Probe SP179 und mit 8 % für Probe SP180 berechnet (Diagramm 7-4 und im Anhang A: Diffraktometrie). Aufgrund dieser nicht erfolgreichen Synthese von reinem Selen-dotierten Pyrit wurde keine RFA-Analyse durchgeführt.

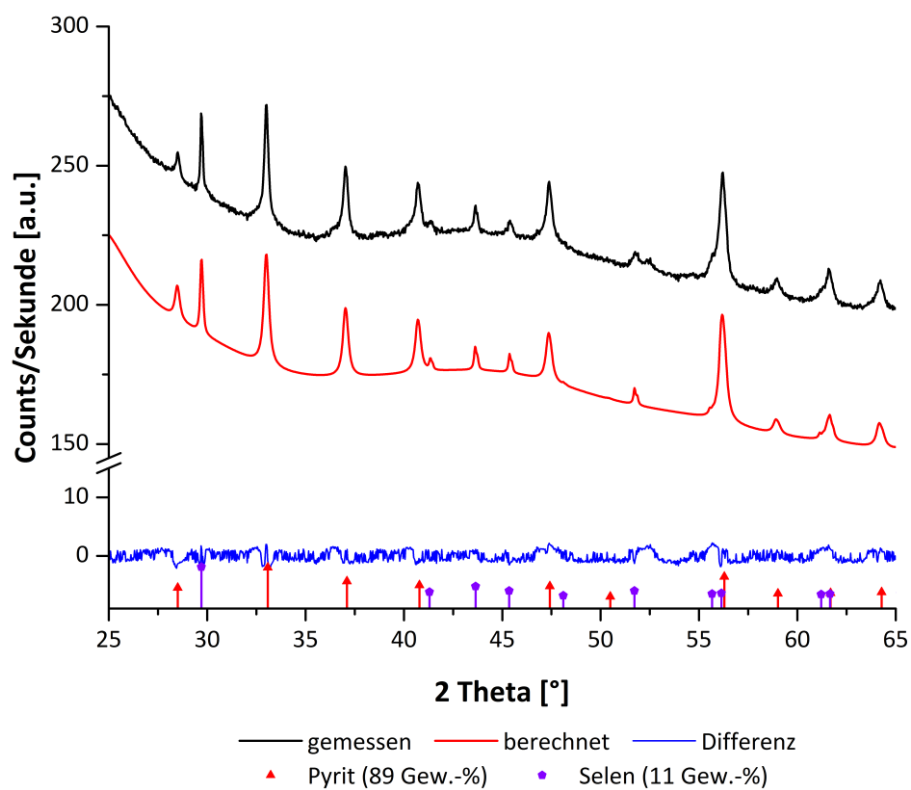


Diagramm 7-4: Quantitative Analyse einer Synthese mit hohen Selenkonzentrationen. Probe SP179. Die hohen initialen Selenkonzentrationen betragen bei diesem Syntheseversuch für einen Selen-dotierten Pyrit $3,2 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Die quantitative Phasenanalyse zeigt neben Pyrit auch elementares Selen mit 11 %.

7.5. Thermodynamische Stabilität des Selen-dotierten Pyrits

Wie bereits in den vorherigen Analysen bewiesen, zeigt die Oxidation bisher keine Auswirkungen auf die Struktur der Pyrite oder der Selen-dotierten Pyrite. Lediglich die Oberfläche zeigt nach einem Oxidationsangriff Auflösungserscheinungen. Allerdings bilden thermodynamische Größen am ehesten die Grundlage für die Beschreibung von Mineralstabilitäten. In dem Kapitel der Ergebnisse sind tabellarische Übersichten der gemessenen und berechneten thermodynamischen Daten gegeben (Tabelle 6-4, Tabelle 6-5 und Tabelle 6-6). Die Unterschiede der Wärmekapazitäten aller synthetisierten Proben sind minimal. Beachtet man die Messgenauigkeit in diesem Temperaturbereich, die bei 2 % liegt, kann bei diesen Proben kein Unterschied der Wärmekapazität interpretiert werden (Anhang F: Wärmekapazitätsmessung). Die gemessenen Wärmekapazitäten sind gegenüber der Temperatur in Diagramm 7-5 aufgetragen. In dem Diagramm wurde zum Vergleich der gemessene natürliche Pyrit gegenübergestellt. Die Wärmekapazitätsdaten eines natürlichen Pyrits von Gronvold & Westrum (1962) sind ebenfalls dargestellt.

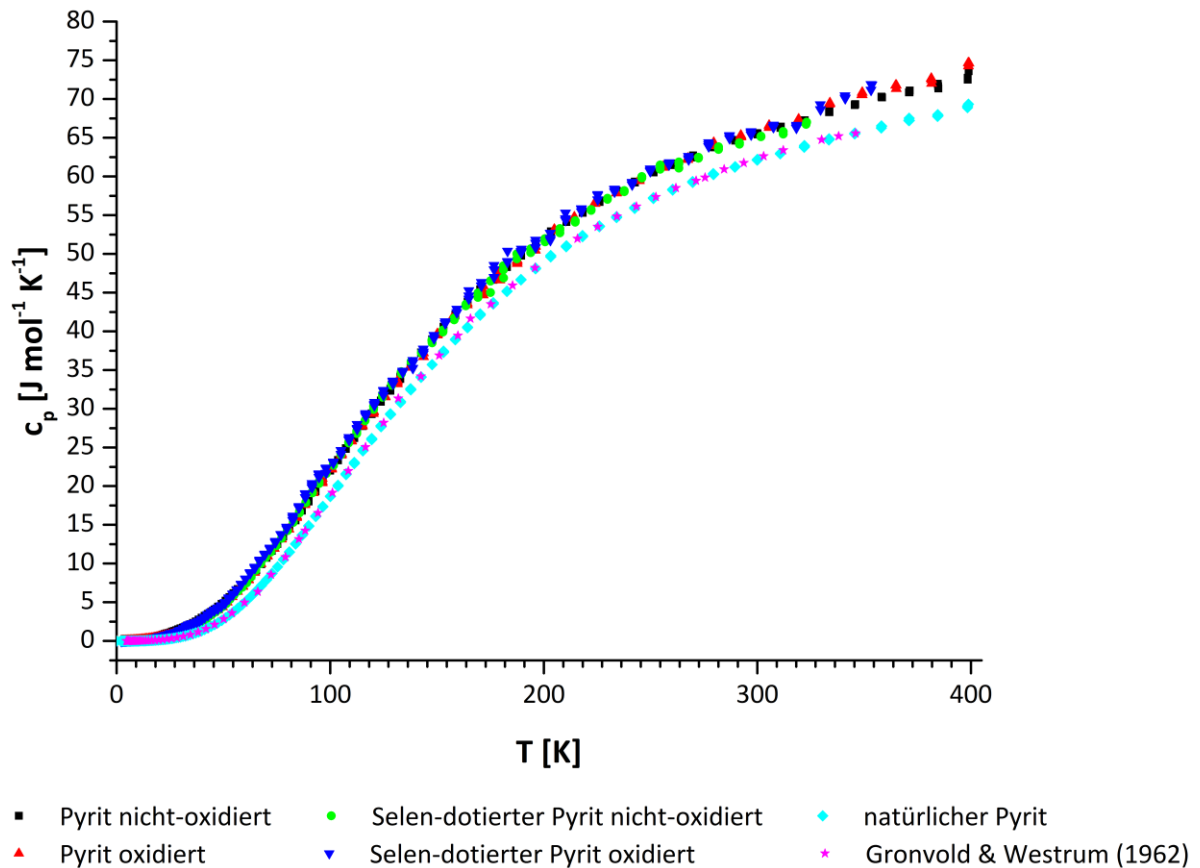


Diagramm 7-5: Gemessene Wärmekapazitäten gegenüber der Temperatur.
Es sind Pyrite und Selen-dotierte Pyrite jeweils im nicht-oxidierten Zustand und im oxidierten Zustand vorhanden. Daneben sind ein natürlicher, selbst gemessener Pyrit und auch Wärmekapazitätsdaten eines natürlichen Pyrits von Gronvold & Westrum (1962) vorhanden.

Die natürlichen Pyrite unterscheiden sich in ihren Wärmekapazitäten nicht erkennbar voneinander, allerdings grenzen sie sich deutlich von allen synthetisierten Proben ab. Die natürlichen Proben weisen eindeutig niedrigere Wärmekapazitäten auf. In der Studie von Meyer et al. (2003) wurden verschiedene Kupferphasen in unterschiedlichen Korngrößen und damit zusammenhängend unterschiedlicher Zustandsdichten mittels Kalorimetrie untersucht und verglichen. Ihr Ergebnis zeigte, dass die Proben, die aus Nanokristallen bestehen, überschüssige Wärmekapazitäten im Vergleich zu der Probe in kristallinem Zustand zeigten. In Diagramm 7-6 werden diese erhöhten Wärmekapazitäten von Meyer et al. (2003) gezeigt, die geringsten Wärmekapazitätswerte weist die Probe „fcc Cu“ auf, die in kristallinem Zustand vorliegt. Dieser Einfluss ist temperaturabhängig und hat in diesem speziellen Fall bei 50 K sein Maximum, allerdings ist dadurch die Probe über den gesamten Temperaturbereich beeinflusst. Weitere Faktoren, die einen Einfluss auf überschüssige Wärmekapazitäten haben können, müssen immer in Betracht gezogen werden. Beispielsweise haben Verunreinigungen

einer Probe mit leichteren Elementen ähnliche Auswirkungen auf die Erhöhung der Wärmekapazitäten (Meyer et al. 2003).

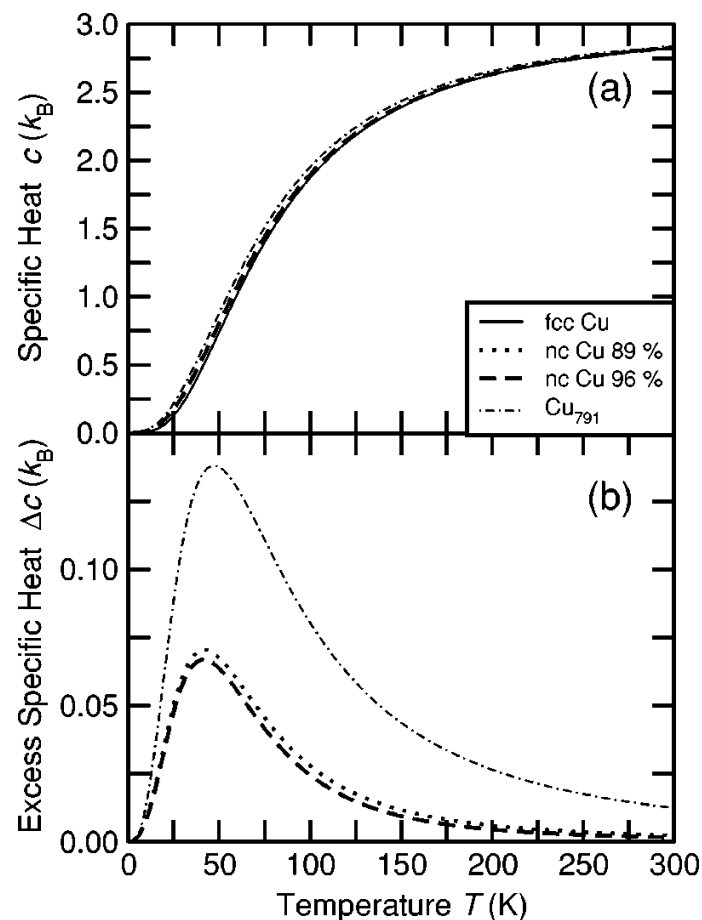


Diagramm 7-6: Wärmekapazitätsmessungen aus Meyer et al. (2003).

(a) Wärmekapazitätsmessungen von unterschiedlichen Kupferaggregaten; (b) überschüssige Wärmekapazitäten bezogen auf die Ergebnisse der Probe in kristallinem Zustand „fcc Cu“.

Diese Schlussfolgerungen können nun auf die Ergebnisse dieser Studie übertragen werden. Die natürlichen Pyrite, das heißt, der selbst gemessene Pyrit und die Referenzdaten aus der Literatur, sind alle als Einkristalle den Messungen unterzogen worden. Die gesamten synthetisierten Proben liegen als Pulver vor und wurden mittels XRD und REM als Aggregate aus kleineren Partikeln definiert. Der Korngrößenunterschied ist in diesem Fall wesentlich größer als in der Studie von Meyer et al. (2003) und es muss daher mit einem größeren Überschuss der Wärmekapazität bei den synthetisierten Proben gerechnet werden. Da die Ergebnisse einen solchen Überschuss wiedergeben, kann die Korngröße als sehr wahrscheinlicher Grund für die unterschiedlichen Wärmekapazitäten angenommen werden. Bei der Differenz der synthetisierten Minerale zu dem natürlichen Pyrit, der als Einkristall

gemessen wurde, ist der Einfluss der Korngröße deutlich zu erkennen. Dieser Einfluss nimmt auch im Gegensatz zu den Kupferphasen aus Meyer et al. (2003) mit der Temperatur global gesehen kontinuierlich zu. Die Phasen zeigen bei 100 K ein lokales Maximum, das bis zu einer Temperatur von ca. 250 K stagniert, um dann wieder mit steigender Temperatur den Einfluss der Korngröße auf erhöhte Wärmekapazitäten zu zeigen. Lediglich der nicht-oxidierte Selen-dotierte Pyrit verbleibt in seiner Stagnation, allerdings wurde diese Probe nicht über das gesamte Temperaturprofil gemessen, wie die anderen synthetisierten Proben.

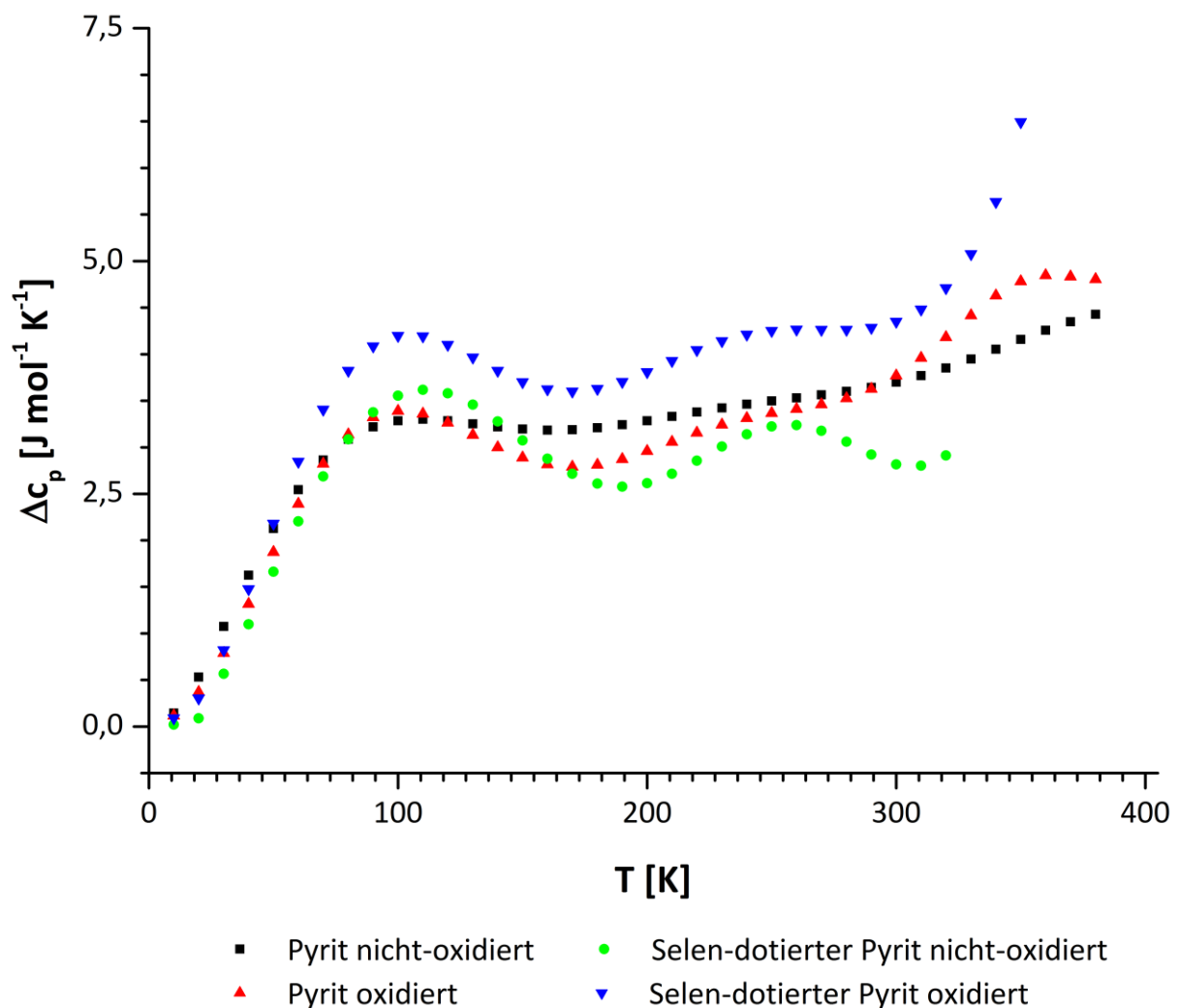


Diagramm 7-7: Einfluss der Korngröße auf die Wärmekapazität.

Die Wärmekapazität des natürlichen Pyrits wurde von den Werten der synthetisierten Minerale abgezogen. Der Einfluss der größeren Korngröße zeigt sich in der überschüssigen Wärmekapazität der synthetisierten Proben.

Andere Faktoren als Grund für die unterschiedlichen Wärmekapazitäten sind nicht komplett auszuschließen, allerdings dürften Verunreinigen, wenn überhaupt nur einen sehr geringen

Einfluss auf die Messungen haben. Die Proben wurden auf ihre Reinheit intensiv untersucht und es wurden keine Indizien dafür festgestellt. Da alle synthetisierten Proben, Pyrite und Selen-dotierte Pyrite, fast identische Wärmekapazitäten aufweisen, müssten alle Verunreinigungen in gleichem Maße aufweisen.

Vergleicht man nun die nicht-oxidierten Proben mit den oxidierten Proben, stellt man wie bereits erwähnt keine signifikanten Unterschiede fest. Die oxidierten Proben wurden nach dem Prozess der Oxidation wiederholt den Reinigungsschritten unterzogen, die bereits direkt nach der Synthese durchgeführt wurden. Danach kann davon ausgegangen werden, dass keine Oxidationsprodukte mehr auf der Oberfläche der Proben zu finden sind und somit keinen Einfluss auf die Wärmekapazitätsmessungen haben. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass die Oxidation keinen Einfluss auf das Innere und auf die Struktur der pyritischen Mineralphasen hat. Somit ist die Oxidation nicht nur bei einem Pyrit (Evangelou 1995), sondern auch bei einem Selen-dotierte Pyrit eine oberflächenkontrollierte Reaktion.

Der Vergleich der synthetisierten Pyrite mit den synthetisierten Selen-dotierten Pyrite lässt ebenfalls keine Unterschiede in der Wärmekapazität erkennen. Diese Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass eingebautes Selen in Pyrit, zumindest bei diesen geringen Konzentrationen von wenigen Prozenten, keinen signifikanten Einfluss auf die Stabilität der Mineralphase im Gegensatz zu ihrer reinen Phase bewirkt.

Wie nun die Ergebnisse der Wärmekapazitätsmessungen gezeigt haben, hat das Selen keinen direkten Einfluss auf die Oxidation eines Selen-dotierten Pyrits. In Kapitel 3.2.4 (Oxidation von Pyrit) wurde bereits erklärt, dass die Geschwindigkeit der Oxidation eines Pyrits vor allem von der Oberflächenspezies des Eisens abhängt und untergeordnet von der Oberflächenspezies des Schwefels (Guevremont et al. 1998; Elsetinow et al. 2000). Mit den vorliegenden Ergebnissen kann nun folgende Hypothese aufgestellt werden. Durch den Ladungsausgleich des Schwefels von S(-I) zu S(-II) in der Hantelposition aufgrund der aliovalente Substitution von Selen ist eine Ladungsneutralität im Selen-dotierten Pyrit wieder hergestellt. Der Einbau des Selens hat somit keinen Einfluss auf die Eisenspezies im Kristallgitter. Zwischen Selen und Eisen herrscht ebenso wie zwischen Schwefel und Eisen aufgrund der Elektronegativität zwischen diesen Atomsorten eine unpolare kovalente Bindung (Lowson 1982; Abraitis et al. 2004; Chandra & Gerson 2010; Schmøkel et al. 2014). Die Oxidation greift nach Ansicht von Eggleston et al. (1996) oder Rimstidt & Vaughan (2003) während der Pyritoxidation das

zweiwertige Eisen an und initiiert an dieser Stelle die Oxidation. Da das Eisen durch den Einbau des Selens beim Selen-dotierten Pyrit keine Veränderung erfährt, verläuft die Oxidation in Bezug auf den Eisenangriff identisch wie beim Pyrit ohne Selenkontamination. Der Einfluss des Selens im Hinblick auf den Schwefel während der Oxidation ist im Vergleich zur Pyritoxidation größer. Schaufuß et al. (1998b) erkannte, dass je nach Oberflächenspezies des Schwefels die Oxidation schneller einsetzen kann. Die reaktivste Schwefelspezies sei die, die am wenigsten koordiniert ist. Er betrachtete dabei die S^{2-} -, S_2^{2-} (Oberfläche)⁻ und S_2^{2-} (Bulk)⁻-Spezies. Im Falle der Selen-dotierten Pyritoxidation muss nun die Koordination vom Selen zum Schwefel in Betracht gezogen werden. Die EXAFS-Analysen zeigen den Einbau von Se(0) als aliovalente Substitution, weshalb davon ausgegangen werden muss, dass das Partnerion in der ursprünglichen Schwefelhantelformation nicht mehr vollständig koordiniert ist und eine S^{2-} - statt der ursprünglichen S_2^{2-} -Spezies aufweist. Auf dieser Grundlage muss von einem erleichterten Oxidationsangriff ausgegangen werden, sofern sich diese Schwefel-Selen-Hantel an der Oberfläche befindet. Dies würde auch mit den Ansichten von McKibben & Barnes (1986), Eggleston et al. (1996) und Becker et al. (2001) übereinstimmen, die davon ausgehen, dass die Oxidation an bevorzugten Stellen der Pyritoberfläche beginnt, wie an Ecken und Kanten oder den erwähnten Defekten, um sich dann von dort auszubreiten. Allerdings macht dieser Defekt auf der Oberfläche nur einen geringen Bruchteil aus, da sich einerseits das meiste Selen in der Mitte der Körner befindet und nicht zur Oberflächengestaltung beiträgt. Andererseits ist das Selen zu Schwefel Verhältnis sehr gering (< 1:10), weshalb es nur wenige dieser geringer koordinierten Schwefelspezies gibt als im Vergleich zu einem Pyrit ohne Kontamination. Dieser geringe theoretische Unterschied der Geschwindigkeit der Oxidation des Selen-dotierten Pyrits im Vergleich zur Pyritoxidation konnte experimentell nicht nachgewiesen werden und unterstreicht den minimalen Einfluss des Selens auf die Oxidation.

Diese Hypothese könnte in weiteren Arbeiten bestätigt werden. Hierzu bietet es sich jedoch an, die Speziesuntersuchung an einer in Abwesenheit von Sauerstoff gebrochenen Kristallfläche eines Selen-dotierten Pyriteinkristalls durchzuführen und nicht Selen-dotierte Pyrite in Form von Pulverproben zu verwenden. Der Vorteil der gebrochenen Einkristalloberfläche wäre die Identifizierung von Aktivitätsunterschieden während der Oxidation einer bevorzugten Kristallebene wie in Guevremont et al. (1998) und Elsetinow et al. (2000). Die weiteren Untersuchungen könnten neben der Speziesuntersuchungen von

Schwefel auch die Ladungsdichteanalyse nach Schmøkel et al. (2014) sein, um die Bindung des Selens zu bestätigen. Um die bisher ermittelten thermodynamischen Daten zu ergänzen, bietet sich eine Säurelösungskalorimetrie für die Bestimmung der Reaktionsenthalpie und der Bildungsenthalpie an. Zusammen mit den Wärmekapazitätsmessungen lässt sich daraus die Gibbs-Energie bestimmen, welche für thermodynamische Berechnungen beispielsweise mittels PhreeqC genutzt werden kann.

8. Fazit

Das Ziel dieser Arbeit war es einen Beitrag zur sicheren Endlagerung hochradioaktiven Abfalls zu leisten, indem ein auf atomarer Skala basierendes Prozessverständnis der Wechselwirkung vom Spaltprodukt Selen mit einem endlagerrelevanten Mineral erlangt wird, um so Retentionsmechanismen auf einer langen Zeitskala zu verstehen. Um dies zu erreichen sollte die Aufklärung des strukturellen Einbaus einer reduzierten Selenspezies in das Eisensulfid Pyrit und die Bestimmung der Stabilität der Selen-dotierten Phase unter variablen hydrochemischen Bedingungen im Vordergrund der Arbeit stehen. Der erste Schritt begann mit der Synthese hochreiner Mineralphasen, um den Einfluss von Kontaminationen für die weiteren Analysen so gering wie möglich zu halten. Daraufhin folgte der nächste Arbeitsschritt mit dem Aussetzen der Proben zu verschiedenen Oxidationsmitteln für eine kontrollierte Oxidation. Durch die Verwendung zahlreicher Analysemethoden wurden die Strukturaufklärungen und die Stabilitätsuntersuchungen durchgeführt.

Mithilfe der Röntgendiffraktometrie wurde die Reinheit der synthetisierten Pyrite und Selen-dotierten Pyrite untersucht. Die Analysen zeigten Unreinheiten in Form eines Eisenmonosulfids namens Mackinawit. Die originalen Syntheseverfahren wurden daraufhin um einen Reinigungsschritt mittels Salzsäure erweitert. Dieser Schritt ermöglichte die Auflösung der störenden Mineralphase und erzeugte neben dem Erhalt einer reinen Pyrit- bzw. Selen-dotierten Pyritphase ein zusätzliches schnelles Kristallwachstum. Da keine Kontaminationen nach der Optimierung festgestellt werden konnten, war dieser Grad der Reinheit zufriedenstellend und es konnte mit den Syntheseprodukten weiter gearbeitet werden. Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen ermöglichten die Morphologie der Syntheseprodukte zu charakterisieren und zeigten eine sphärolithische Gestalt mit einem Durchmesser der einzelnen Körner im niedrigen Mikrometerbereich. Die Bestimmung des Selengehalts in der zurückgebliebenen Lösung und in den Selen-dotierten Pyriten bestätigte die bisher schon berichtete hohe Affinität des Selens gegenüber Eisen und Eisensulfiden. Die Kapazität des möglichen Einbaus während der Pyritbildung überschreitet deutlich die Konzentrationen, die für die Umgebung eines tiefen geologischen Atommüllendlagers für realistisch erachtet werden. Die Fähigkeit große Mengen Selen zu immobilisieren ist daher nicht nur für das Radionuklid Selen, sondern auch für Umgebungen mit überdurchschnittlich

hohen Konzentrationen der stabilen Selenisotope in der Nähe der Erdoberfläche interessant. Strukturanpassungen der erhaltenen Diffraktogramme mittels mathematischer Modelle lieferten den Beweis für ein Einbau des Selens und schlossen eine reine Adsorption an die Mineraloberfläche aus. Die Selen-dotierten Pyrite wiesen erweiterte Gitterparameter im Vergleich zum Pyrit ohne Selenkontamination auf und zeigten damit den Einbau des größeren Selenatoms im Gegensatz zum Schwefelatom, welches an dessen ursprünglichen Position im Pyrit sitzen müsste. Der Einbau selbst und die dazugehörige Selenspezies an der Oberfläche sowie im Inneren der Selen-dotierten Pyrite wurden mit Röntgen-Photoelektronen- und Röntgenabsorptionsspektroskopie untersucht. Das Selen an der Oberfläche liegt mit großer Wahrscheinlichkeit als $\text{Se}(0)$ vor. Ebenso wurde durch die Anpassung an verschiedene Strukturmodelle diese Spezies im Innern des Selen-dotierten Pyritkorns identifiziert und offenbart eine aliovalente Substitution für ein Schwefelatom. Der Einbau einer reinen Substitution eines $\text{Se}(-I)$ für ein $\text{S}(-I)$ wie in einer früheren Studie gezeigt wurde, konnte nicht reproduziert werden. Diese Ergebnisse stimmen mit theoretischen Modellen überein, die besagten, dass Selen entweder als Fremdmineral wie Ferroselit in Pyrit eingebaut werden würde oder als $\text{Se}(0)$. Da sich ein Eisenselenid aus thermodynamischer Sicht bei überschüssigem Schwefel, wie es bei der Bildung von Pyrit vorhanden ist, nicht bilden würde, ist nur der Einbau des $\text{Se}(0)$ in die Pyritstruktur während dessen Bildung zu erwarten. Durch die gewonnen Erkenntnisse des Einbaus des Selens während der Pyritbildung konnte ein Strukturmodell eines Selen-dotierten Pyrits konstruiert werden. Dieses Modell gilt für einen Selen-dotierten Pyrit, der unter Standardbedingungen in einer Sauerstoff-freien Atmosphäre durch eine wässrige Synthese mit initialem Selenid bei niedrigen Redoxbedingungen hergestellt wurde.

Neben den Selen-dotierten Pyriten wurden auch Pyrite ohne eine Selenkontamination hergestellt, um einerseits einen Vergleich der beiden Mineralphasen durchzuführen und andererseits den Einfluss des Selens auf das Mineral in Bezug auf dessen Stabilität aufzuzeigen. Diese verschiedenen Syntheseprodukte wurden einer kontrollierten Oxidation ausgesetzt. Die bisher angewandten Analysemethoden wurden auch an den oxidierten Proben wiederholt durchgeführt und zeigten im Rasterelektronenmikroskop deutliche Auflösungerscheinungen an der Oberfläche. Die idiomorphen Kristalle verloren sowohl ihr kantiges Erscheinungsbild als auch an Größe. In den Diffraktogrammen wurden neu gebildete

Mineralphasen bei der mineralogischen Untersuchung identifiziert. Neben elementarem Schwefel wurde auch ein Eisensulfat erkannt. Diese Phasen wurden bereits in zahlreichen Veröffentlichungen postuliert, Reaktionsprodukte der Oxidation natürlicher und synthetisierter Pyrite zu sein. Unterschiede in den Ergebnissen der verschiedenen Syntheseprodukte, ob Pyrit oder Selen-dotierter Pyrit, wurden nicht registriert. Die Untersuchungen der Struktur des Selen-dotierten Pyrits nach der Oxidation mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie zeigten keine Auswirkungen auf das Innere des Minerals. Das Selen war weiterhin in seiner ursprünglichen Koordination als $\text{Se}(0)$ vorhanden. Auch die Oberflächenspezies des Selens zeigte durch Analysen der Photoelektronenspektroskopie keine Veränderungen. Diese Erkenntnisse lassen einen Vergleich der unterschiedlichen Minerale zu. Bei Beiden zeigte sich während der Oxidation eine oberflächenkontrollierte Reaktion, die keinen Einfluss auf das Innere der Minerale und somit auf das eingebaute Selen hat. Diese Aussage wurde in vielen Veröffentlichungen bereits für natürliche Pyrite getroffen. Um eine Quantifizierung der Stabilität aller synthetisierten Mineralphasen zu geben, wurden sie neben einem natürlichen Pyrit kalorimetrischen Messungen zur Bestimmung der Wärmekapazitäten unterzogen. Aus diesen Ergebnissen konnten keine Unterschiede zwischen synthetisierten Pyriten und den synthetisierten Selen-dotierten Pyriten erkannt werden. Dies galt sowohl für Proben im nicht-oxidierten als auch im oxidierten Zustand. Lediglich der Vergleich zu dem natürlichen Pyrit und Daten aus früheren Veröffentlichungen zeigen erhöhte Wärmekapazitäten. Diese sind jedoch auf die unterschiedlichen Korngrößen bei der Messung zurückzuführen. Durch diese Arbeit konnten erstmals thermodynamische Daten wie die Wärmekapazität, die Entropie und die Enthalpie von Selen-dotierten Pyriten aufgezeigt werden und diese bilden die Grundlage zur Beschreibung der Mineralstabilitäten von Selen-dotierten Pyriten.

Die Arbeit beschäftigte sich mit der Selenspezies Selenid, da in der Umgebung eines Endlagers bei vorherrschenden Bedingungen einer Pyritbildung die reduzierte Selenspezies die wahrscheinlichste zu erwartende Spezies ist. Sollte bereits ein Selenit in der Umgebung eines Endlagers vorliegen, zeigte eine frühere Arbeit bereits, dass es zur Reduktion des Selens kommt und ebenfalls $\text{Se}(0)$ in die Pyritstruktur eingebaut werden würde. In dieser Arbeit ging man jedoch von einem Einbau ohne weitere strukturelle Bindung aus. Die Ergebnisse zeigen, dass der Einfluss des eingebauten Selens auf den Selen-dotierten Pyrit und dessen Stabilität

minimal sind. Diese Selen-kontaminierte Mineralphase weist sehr ähnliche Eigenschaften beim Verhalten während der Oxidation im Vergleich zu nicht-kontaminiertem Pyrit auf. Allerdings stellt sich die Frage, ob diese im Labor gewonnenen Daten, die über einen relativ kurzen Zeitraum generiert wurden, mit realen Bedingungen über eine große Zeitspanne von bis zu einer Million Jahre, wie sie in einem Endlager für Atommüll gelten sollten, zu vergleichen sind. Sollten die Ergebnisse jedoch annähernd den Bedingungen über diesen langen Zeitraum entsprechen, zeigt diese Arbeit, dass ein Pyrit während seiner Bildung ein enormes Potential hat den größten Teil des freigesetzten Selen aus dem Atommüll während eines Schadenfalls nicht nur an seiner Migration in die Biosphäre zu hindern, sondern durch dessen Einbau in die Mineralstruktur langfristig zu immobilisieren, bis dessen Beitrag zur radioaktiven Toxizität auf ein unbedenkliches Maß reduziert wurde.

9. Literaturverzeichnis

- Abraitis, P.K., Pattrick, R.A.D. & Vaughan, D.J., 2004. Variations in the compositional, textural and electrical properties of natural pyrite: a review. *International Journal of Mineral Processing*, 74(1–4), pp.41–59.
- AkEnd, 2002. *Auswahlverfahren für Endlagerstandorte: Empfehlungen des AkEnd*. 1. Mitglieder des Arbeitskreises Auswahlverfahren Endlagerstandorte, ed., W & S Druck GmbH.
- Alastuey, A. et al., 1999. Evolution of pyrite mud weathering and mobility of heavy metals in the Guadiamar valley after the Aznalcóllar spill, south-west Spain. *Science of The Total Environment*, 242(1–3), pp.41–55.
- Alderman, L.C. & Bergin, J.J., 1986. Hydrogen Selenide Poisoning: An Illustrative Case with Review of the Literature. *Archives of Environmental Health: An International Journal*, 41(6), pp.354–358.
- Allen, E.T. et al., 1912. The mineral sulphides of iron with crystallographic study. *American Journal of Science*, 33, pp.169–236.
- Allmann, R. & Kern, A., 2003. *Röntgenpulverdiffraktometrie - Rechnergestützte Auswertung, Phasenanalyse und Strukturbestimmung 2.*, Berlin: Springer-Verlag GmbH.
- Alloway, B.J., Reimer, T. & Eis, R., 2013. *Schwermetalle in Böden: Analytik, Konzentration, Wechselwirkungen*, Springer Berlin Heidelberg.
- Ankudinov, A.L. & Rehr, J.J., 1997. Relativistic calculations of spin-dependent x-ray-absorption spectra. *Physical Review B*, 56(4), pp.R1712–R1716.
- Antonijević, M.M., Dimitrijević, M. & Janković, Z., 1997. Leaching of pyrite with hydrogen peroxide in sulphuric acid. *Hydrometallurgy*, 46(1–2), pp.71–83.
- Audi, G. et al., 2003. The Nubase evaluation of nuclear and decay properties. *Nuclear Physics A*, 729(1), pp.3–128.
- Baesman, S.M. et al., 2007. Formation of tellurium nanocrystals during anaerobic growth of bacteria that use Te oxyanions as respiratory electron acceptors. *Applied and Environmental Microbiology*, 73(7), pp.2135–2143.
- Ball, J.W. & Nordstrom, D.K., 1991. User's Manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace, and redox elements in

- natural waters. *U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report*, 91–183, pp.1–188.
- Bayliss, P., 1991. Crystal chemistry and crystallography of some minerals in the tetradymite group. *American Mineralogist*, 76(1–2), pp.257–265.
- Bayliss, P., 1977. Crystal structure refinement of a weakly anisotropic pyrite. *American Mineralogist*, 62, pp.1168–1172.
- Bé, M. et al., 2006. *Table of Radionuclides*, Bureau International des Poids et Mesures (BIPM).
- Becker, U., Rosso, K.M. & Hochella, M.F., 2001. The proximity effect on semiconducting mineral surfaces: A new aspect of mineral surface reactivity and surface complexation theory? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(16), pp.2641–2648.
- Benning, L.G., Wilkin, R.T. & Barnes, H., 2000. Reaction pathways in the Fe–S system below 100°C. *Chemical Geology*, 167(1–2), pp.25–51.
- Berner, R.A., 1970. Sedimentary pyrite formation. *American Journal of Science*, 268(1), pp.1–23.
- Berner, R.A., 1962. Tetragonal Iron Sulfide. *Science (New York, N.Y.)*, 137(March), p.669.
- Berner, Z., 1992. *S-Isotopengeochemie in der KTB-Verbohrung und Beziehungen zu den Spurenelementmustern der Pyrite*. Karlsruhe: Institut für Petrographie und Geochemie.
- Berzelius, J.J., 1845. *Traité de chimie minerale végétale et animale 2.*, Paris : Firmin-Didot frères.
- BGR, 2007. *Endlagerung radioaktiver Abfälle in Deutschland - Untersuchung und Bewertung von Regionen mit potenziell geeigneten Wirtsgesteinsformationen*, BGR.
- Bienvenu, P. et al., 2007. A new determination of ⁷⁹Se half-life. *Applied Radiation and Isotopes*, 65(3), pp.355–364.
- Bingham, P.A. et al., 2011. Oxidation state and local environment of selenium in alkali borosilicate glasses for radioactive waste immobilisation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(14), pp.2726–2734.
- Boesen, C. & Postma, D., 1988. Pyrite formation in anoxic environments of the Baltic. *American Journal of Science*, 288(6), pp.575–603.
- Bosco, M.L., Varrica, D. & Dongarrà, G., 2005. Case study: Inorganic pollutants associated with particulate matter from an area near a petrochemical plant. *Environmental Research*, 99(1), pp.18–30.

- Breyneart, E., Bruggeman, C. & Maes, A., 2008. XANES–EXAFS Analysis of Se Solid-Phase Reaction Products Formed upon Contacting Se(IV) with FeS₂ and FeS. *Environmental Science & Technology*, 42(10), pp.3595–3601.
- Bruggeman, C. et al., 2005. Selenite reduction in Boom clay: Effect of FeS₂, clay minerals and dissolved organic matter. *Environmental Pollution*, 137(2), pp.209–221.
- Brunauer, S., Emmett, P.H. & Teller, E., 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), pp.309–319.
- Buckley, A.N. & Woods, R., 1987. The surface oxidation of pyrite. *Applied Surface Science*, 27(4), pp.437–452.
- Bunsen, R., 1847. Ueber den innern Zusammenhang der pseudovulkanischen Erscheinungen Islands. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 62(1), pp.1–59.
- Butler, I.B. et al., 2004. Sulfur isotope partitioning during experimental formation of pyrite via the polysulfide and hydrogen sulfide pathways: implications for the interpretation of sedimentary and hydrothermal pyrite isotope records. *Earth and Planetary Science Letters*, 228(3–4), pp.495–509.
- Butterman, W.C. & Brown, R.D.J., 2004. Mineral Commodity Profile - Selenium. *U.S. Department of the interior, U.S. Geological Survey*.
- Canfield, D.E., Raiswell, R. & Bottrell, S.H., 1992. The reactivity of sedimentary iron minerals toward sulfide. *American Journal of Science*, 292(9), pp.659–683.
- Canfield, D.E., Thamdrup, B. & Fleischer, S., 1998. Isotope fractionation and sulfur metabolism by pure and enrichment cultures of elemental sulfur-disproportionating bacteria. *Limnology and Oceanography*, 43(2), pp.253–264.
- Cannièrè, P. De et al., 2010. Behaviour of Selenium in Boom Clay. State-of-the-art report. *Mol, Belgium: SCK•CEN*, ER-120, p.328.
- Chandra, A.P. & Gerson, A.R., 2010. The mechanisms of pyrite oxidation and leaching: A fundamental perspective. *Surface Science Reports*, 65(9), pp.293–315.
- Charlet, L. et al., 2012. Nanocomposite Pyrite–Greigite Reactivity toward Se(IV)/Se(VI). *Environmental Science & Technology*, 46(9), pp.4869–4876.
- Cherin, P. & Unger, P., 1967. The crystal structure of trigonal selenium. *Inorganic Chemistry*, 6(8), pp.1589–1591.
- Cohn, C.A., Mueller, S., et al., 2006. Pyrite-induced hydroxyl radical formation and its effect on

- nucleic acids. *Geochemical transactions*, 7, p.3.
- Cohn, C.A., Laffers, R., et al., 2006. Role of pyrite in formation of hydroxyl radicals in coal: possible implications for human health. *Particle and fibre toxicology*, 3, p.16.
- CoRWM, 2006. *Managing our Radioactive Waste Safely*, Committee on Radioactive Waste Management.
- De Craen, M. et al., 2004. Geochemistry of Boom Clay pore water at the Mol site. *Scientific Report SCK·CEN-BLG-990*.
- Craig, J.R., Vokes, F.M. & Solberg, T.N., 1998. Pyrite: physical and chemical textures. *Mineralium Deposita*, 34(1), pp.82–101.
- Demoisson, F., Mullet, M. & Humbert, B., 2007. Investigation of pyrite oxidation by hexavalent chromium: Solution species and surface chemistry. *Journal of Colloid and Interface Science*, 316(2), pp.531–540.
- Diener, A., 2012. *Structural Incorporation of Selenium into Pyrite and Mackinawite*. KIT - Karlsruher Institut für Technologie.
- Diener, A. et al., 2012. Structure of selenium incorporated in pyrite and mackinawite as determined by XAFS analyses. *Journal of Contaminant Hydrology*, 133, pp.30–39.
- Diener, A. & Köppe, R., 2012. Synthesis of selenium doped pyrite single crystals prepared by chemical vapor transport. *Journal of Crystal Growth*, 349(1), pp.55–60.
- Diener, A. & Neumann, T., 2011. Synthesis and incorporation of selenide in pyrite and mackinawite. *Radiochimica Acta*, 99(12), pp.791–798.
- Dimitrijevic, M., Antonijevic, M.M. & Dimitrijevic, V., 1999. Investigation of the Kinetics of Pyrite Oxidation By Hydrogen Peroxide in Hydrochloric Acid Solutions. *Minerals Engineering*, 12(2), pp.165–174.
- Dimitrijevic, M., Antonijevic, M.M. & Jankovic, Z., 1996. Kinetics of pyrite dissolution by hydrogen peroxide in perchloric acid. *Hydrometallurgy*, 42(3), pp.377–386.
- Ding, Z. et al., 2001. Geological and geochemical characteristics of high arsenic coals from endemic arsenosis areas in southwestern Guizhou Province, China. *Applied Geochemistry*, 16(11–12), pp.1353–1360.
- Ditmars, D. a. et al., 1982. Enthalpy and Heat-Capacity Standard Reference Material: Synthetic Sapphire (Alpha-Al₂O₃) From 10 to 2250 K. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 87(2), p.159.

- de Donato, P. et al., 1993. Spatial distribution of iron and sulphur species on the surface of pyrite. *Applied Surface Science*, 68(1), pp.81–93.
- Dowdle, P.R. & Oremland, R.S., 1998. Microbial oxidation of elemental selenium in soil slurries and bacterial cultures. *Environmental Science and Technology*, 32(23), pp.3749–3755.
- Eggleston, C.M., Ehrhardt, J.-J. & Stumm, W., 1996. Surface structural controls on pyrite oxidation kinetics: An XPS-UPS, STM, and modeling study. *American Mineralogist*, 81(9), pp.1036–1056.
- Elrashidi, M.A. et al., 1987. Chemical equilibria of selenium in soils: a theoretical development. *Soil Science*, 144(2), pp.141–152.
- Elsetinow, A.R. et al., 2000. Oxidation of {100} and {111} surfaces of pyrite: Effects of preparation method. *American Mineralogist*, 85(3–4), pp.623–626.
- Elsetinow, A.R., Schoonen, M.A.A. & Strongin, D.R., 2001. Aqueous geochemical and surface science investigation of the effect of phosphate on pyrite oxidation. *Environmental Science and Technology*, 35(11), pp.2252–2257.
- Evangelou, V.P., 1995. *Pyrite oxidation and its control*, CRC Press.
- Farrand, M., 1970. Framboidal sulphides precipitated synthetically. *Mineralium Deposita*, 5(3), pp.237–247.
- Fernández-Martínez, A. & Charlet, L., 2009. Selenium environmental cycling and bioavailability: a structural chemist point of view. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 8(1), pp.81–110.
- Finck, N. et al., 2012. Selenide retention by mackinawite. *Environmental Science and Technology*, 46(18), pp.10004–10011.
- Finklea, S.L., Cathey, L. & Amma, E.L., 1976. Investigation of the bonding mechanism in pyrite using the Mössbauer effect and X-ray crystallography. *Acta Crystallographica Section A*, 32(4), pp.529–537.
- Finley, J.W., 2006. Bioavailability of selenium from foods. *Nutrition reviews*, 64(3), pp.146–151.
- Fordyce, F., 2005. Selenium deficiency and toxicity in the environment. In *Medical Geology Book*. Elsevier, pp. 373–415.
- Friberg, L., Nordberg, G. & Vouk, V., 1979. *Handbook on the toxicology of metals*, Amsterdam: Elsevier.

- Gadd, G.M., 1996. Influence of microorganisms on the environmental fate of radionuclides. *Endeavour*, 20(4), pp.150–156.
- Garrels, R. & Thompson, M., 1960. Oxidation of pyrite by iron sulfate solutions. *American Journal of Science*, 258, pp.57–67.
- Gaucher, E. et al., 2004. ANDRA underground research laboratory: interpretation of the mineralogical and geochemical data acquired in the Callovian–Oxfordian formation by investigative drilling. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 29(1), pp.55–77.
- Geckeis, H. & Rabung, T., 2008. Actinide geochemistry: From the molecular level to the real system. *Journal of Contaminant Hydrology*, 102(3–4), pp.187–195.
- Geckeis, H., Röhlig, K.-J. & Mengel, K., 2012. Endlagerung radioaktiver Abfälle. *Chemie in unserer Zeit*, 46, pp.282–293.
- Giannetti, B.F. et al., 2001. Study of the main oxidation products of natural pyrite by voltammetric and photoelectrochemical responses. *Hydrometallurgy*, 60(1), pp.41–53.
- 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(3), pp.193–217.
- Goodarzi, F., 2002. Mineralogy, elemental composition and modes of occurrence of elements in Canadian feed-coals. *Fuel*, 81(9), pp.1199–1213.
- Grambow, B., 2008. Mobile fission and activation products in nuclear waste disposal. *Journal of Contaminant Hydrology*, 102(3–4), pp.180–186.
- Grambow, B. & Giffaut, E., 2006. Coupling of chemical processes in the near field. In *Materials Research Society Symposia Proceedings*. pp. 55–66.
- Granger, H.C. & Warren, C.G., 1969. Unstable sulfur compounds and the origin of roll-type uranium deposits. *Economic Geology*, 64(2), pp.160–171.
- Graubner, R., 1980. *Lexikon der Geologie, Minerale und Gesteine*, Emil Vollmer Verlag GmbH.
- Griffin, W.L. et al., 1991. Pyrite geochemistry in the North Arm epithermal Ag-Au deposit, Queensland, Australia; a proton-microprobe study. *Canadian Mineralogist*, 29(2), pp.185–198.
- Gronvold, F. & Westrum, E.F., 1962. Heat Capacities and Thermodynamic Functions of Iron Disulfide (Pyrite), Iron Diselenide, and Nickel Diselenide from 5 to 350°K. The Estimation of Standard Entropies of Transition Metal Chalcogenides. *Inorganic Chemistry*, 1(1), pp.36–48.

- Guevremont, J.M. et al., 1998. Structure sensitivity of pyrite oxidation : Comparison of the (100) and (111) planes. *American Mineralogist*, 83, pp.1353–1356.
- Harmandas, N.G., Navarro Fernandez, E. & Koutsoukos, P.G., 1998. Crystal Growth of Pyrite in Aqueous Solutions. Inhibition by Organophosphorus Compounds. *Langmuir*, 14(5), pp.1250–1255.
- Hatchett, C., 1804. An Analysis of the Magnetical Pyrites; With Remarks on Some of the Other Sulphurets of Iron. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 94, pp.315–345.
- Haug, A. et al., 2007. How to use the world's scarce selenium resources efficiently to increase the selenium concentration in food. *Microbial ecology in health and disease*, 19(4), pp.209–228.
- He, M. et al., 2000. Measurement of Cu with PXAMS. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 172, pp.177–181.
- He, M. et al., 2002. Measurement of the half-life of ⁷⁹Se with PX-AMS. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 194(4), pp.393–398.
- He, Q. & Yao, K., 2010. Microbial reduction of selenium oxyanions by *Anaeromyxobacter dehalogenans*. *Bioresource Technology*, 101(10), pp.3760–3764.
- Herbel, M.J. et al., 2003. Reduction of Elemental Selenium to Selenide: Experiments with Anoxic Sediments and Bacteria that Respire Se-Oxyanions. *Geomicrobiology Journal*, 20(April 2016), pp.587–602.
- Holmes, P.R. & Crundwell, F.K., 2000. The kinetics of the oxidation of pyrite by ferric ions and dissolved oxygen: an electrochemical study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(2), pp.263–274.
- Howard, J.H., 1977. Geochemistry of selenium: formation of ferroselite and selenium behavior in the vicinity of oxidizing sulfide and uranium deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41(11), pp.1665–1678.
- Hu, G. et al., 2006. Decomposition and oxidation of pyrite. *Progress in Energy and Combustion Science*, 32(3), pp.295–314.
- Huber, C. & Wächterhäuser, G., 1997. Activated Acetic Acid by Carbon Fixation on (Fe,Ni)S

- Under Primordial Conditions. *Science*, 276(5310), pp.245–247.
- Huerta-Diaz, M.A. & Morse, J.W., 1992. Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(7), pp.2681–2702.
- Huminicki, D.M.C. & Rimstidt, J.D., 2009. Iron oxyhydroxide coating of pyrite for acid mine drainage control. *Applied Geochemistry*, 24(9), pp.1626–1634.
- Hung, A. et al., 2002. Density-functional theory studies of pyrite FeS₂(100) and (110) surfaces. *Surface Science*, 513(3), pp.511–524.
- Hunter, W.J., 2007. An *Azospira oryzae* (syn *Dechlorosoma suillum*) strain that reduces selenate and selenite to elemental red selenium. *Current Microbiology*, 54(5), pp.376–381.
- Hunter, W.J. & Kuykendall, L.D., 2006. Identification and characterization of an *Aeromonas salmonicida* (syn *Haemophilus piscium*) strain that reduces selenite to elemental red selenium. *Current Microbiology*, 52(4), pp.305–309.
- Huston, D.L. et al., 1995. Trace elements in sulfide minerals from eastern Australian volcanic-hosted massive sulfide deposits; Part I, Proton microprobe analyses of pyrite, chalcopyrite, and sphalerite, and Part II, Selenium levels in pyrite; comparison with delta 34 S values and. *Economic Geology*, 90(5), pp.1167–1196.
- Jerz, J.K. & Rimstidt, J.D., 2004. Pyrite oxidation in moist air. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(4), pp.701–714.
- Jiang, S. et al., 2002. Re-measurement of the half-life of ⁷⁹Se. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 489(1–3), pp.195–201.
- Jiang, S. et al., 2001. Remeasurement of the half-life of ⁷⁹Se with the projectile X-ray detection method. *Chinese Physics Letter*, 18(6), p.746.
- Jiang, S., Robberecht, H. & Adams, F., 1983. Identification and determination of alkylselenide compounds in environmental air. *Atmospheric Environment (1967)*, 17(1), pp.111–114.
- Jiang Songsheng et al., 1997. Determination of the half-life of ⁷⁹Se with the accelerator mass spectrometry technique. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 123(1–4), pp.405–409.
- Jörg, G. et al., 2010. Preparation of radiochemically pure ⁷⁹Se and highly precise determination of its half-life. *Applied Radiation and Isotopes*, 68(12), pp.2339–2351.

- Kausch, P. et al., 2013. *Strategische Rohstoffe — Risikovorsorge*, Springer Berlin Heidelberg.
- Kendelewicz, T. et al., 2004. Initial oxidation of fractured surfaces of FeS₂(1 0 0) by molecular oxygen, water vapor, and air. *Surface Science*, 558(1–3), pp.80–88.
- King, W.E. & Lewis, J.A., 1980. Simultaneous Effects of Oxygen and Ferric Iron on Pyrite Oxidation in an Aqueous Slurry. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 19(4), pp.719–722.
- Kjeksyus, A., Rakke, T. & Andresen, A.F., 1974. Compounds with the marcasite type crystal structure IX structural data for FeAs, FeSe₂, NiAs₂, NiSb₂, and CuSe₂. *Acta Chemica Scandinavica*, A 28, p.996.
- Klein, C., Hurlbut, C.S. & Dana, J.D., 1999. *Manual of mineralogy* 21. ed., r. C. S. Hurlbut & J. D. Dana, eds., New York [u.a.]: Wiley.
- Knipe, S.W. et al., 1995. X-ray photoelectron spectroscopic study of water adsorption on iron sulphide minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(6), pp.1079–1090.
- Kolker, A. et al., 2000. Mode of occurrence of arsenic in four US coals. *Fuel Processing Technology*, 63(2–3), pp.167–178.
- Kolker, A. & Finkelman, R.B., 1998. Potentially hazardous elements in coal: Modes of occurrence and summary of concentration data for coal components. *Coal Preparation*, 19(3–4), pp.133–157.
- Křibek, B., 1975. The origin of framboidal pyrite as a surface effect of sulphur grains. *Mineralium Deposita*, 10(4), pp.389–396.
- Kullerud, G. & Yoder, H.S., 1959. Pyrite stability relations in the Fe-S system. *Economic Geology*, 54(4), pp.533–572.
- Kunli, L. et al., 2004. Selenium source in the selenosis area of the Daba region, South Qinling Mountain, China. *Environmental Geology*, 45(3), pp.426–432.
- Kutzelnigg, A. & Königsheim, F., 1963. Die Einstellung der relativen Feuchte mit Hilfe von gesättigten Salzlösungen. *Werkstoffe und Korrosion*, 3, pp.181–186.
- Lashley, J.C. et al., 2003. Critical examination of heat capacity measurements made on a Quantum Design physical property measurement system. *Cryogenics*, 43(6), pp.369–378.
- Lehmann, M.N. et al., 2000. The Effect of Chloride Ions on the Ambient Electrochemistry of Pyrite Oxidation in Acid Media. *Journal of The Electrochemical Society*, 147(9), p.3263.
- Lenz, M. & Lens, P.N.L., 2009. The essential toxin: The changing perception of selenium in

- environmental sciences. *Science of The Total Environment*, 407(12), pp.3620–3633.
- Letavayová, L., Vlčková, V. & Brozmanová, J., 2006. Selenium: From cancer prevention to DNA damage. *Toxicology*, 227(1–2), pp.1–14.
- Li, C., Guo, J. & Li, D., 1997. A procedure for the separation of ^{79}Se from fission products and application to the determination of the ^{79}Se half-life. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 220(1), pp.69–71.
- Liu, X. et al., 2008. Selenide retention onto pyrite under reducing conditions. *Radiochimica Acta*, 96(8/2008), pp.473–479.
- de Llano, A.Y. et al., 1996. Redox reactions and transport of selenium through fractured granite. *Journal of Contaminant Hydrology*, 21(1–4), pp.129–139.
- Long, H. & Dixon, D.G., 2004. Pressure oxidation of pyrite in sulfuric acid media: a kinetic study. *Hydrometallurgy*, 73(3–4), pp.335–349.
- Losi, M.E. & Frankenberger, W.T., 1998. Microbial Oxidation and Solubilization of Precipitated Elemental Selenium in Soil. *Journal of Environment Quality*, 27(4), p.836.
- Lovley, D.R. & Chapelle, F.H., 1995. Deep subsurface microbial processes. *Reviews of Geophysics*, 33(3), pp.365–381.
- Lowson, R.T., 1982. Aqueous oxidation of pyrite by molecular oxygen. *Chemical Reviews*, 82(5), pp.461–497.
- Luther, G.W., 1991. Pyrite synthesis via polysulfide compounds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(10), pp.2839–2849.
- Lyons, G., Stangoulis, J. & Graham, R., 2003. High-selenium wheat: biofortification for better health. *Nutrition research reviews*, 16(1), pp.45–60.
- Mariano, A.N. & Beger, R.M., 1977. Cleavage in pyrite and cobalite. *The American Mineragolist*, 56, pp.1867–1881.
- Marivoet, J. & Weetjens, E., 2008. The importance of mobile fission products for long-term safety in the case of geological disposal of vitrified high-level waste and spent fuel in a clay formation. In *Mobile Fission and Activation Products in Nuclear Waste Disposal*. pp. 31–42.
- Masscheleyn, P.H., Delaune, R.D. & Patrick, Jr., W.H., 1990. Transformations of selenium as affected by sediment oxidation-reduction potential and pH. *Environmental Science & Technology*, 24(1), pp.91–96.

- Matamoros-Veloza, A., Peacock, C.L. & Benning, L.G., 2014. Selenium speciation in framboidal and euhedral pyrites in shales. *Environmental Science and Technology*, 48(16), pp.8972–8979.
- McCann, D.R. et al., 1972. Compressibility of hexagonal selenium by x-ray and neutron diffraction. *Journal of Applied Physics*, 43(4), pp.1432–1436.
- McKibben, M.A. & Barnes, H.L., 1986. Oxidation of pyrite in low temperature acidic solutions: Rate laws and surface textures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(7), pp.1509–1520.
- Mengel, K., Röhlig, K.-J. & Geckeis, H., 2012. Endlagerung radioaktiver Abfälle. *Chemie in unserer Zeit*, 46, pp.208–217.
- Meyer, R. et al., 2003. Vibrational properties of nanoscale materials: From nanoparticles to nanocrystalline materials. *Physical Review B*, 68(10), p.104303.
- Minaev, V.S., Timoshenkov, S.P. & Kalugin, V. V, 2005. Structural and Phase Transformation in Condensed Selenium. *Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications*, 7(4), pp.1717–1741.
- Mitchell, K. et al., 2013. Selenium sorption and isotope fractionation: Iron(III) oxides versus iron(II) sulfides. *Chemical Geology*, 342(1ii), pp.21–28.
- Mortimer, C.E. & Müller, U., 2007. *Chemie : Das Basiswissen der Chemie 9.*, überar., Stuttgart: Thieme.
- Moses, C.O. et al., 1987. Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(6), pp.1561–1571.
- Moses, C.O. & Herman, J.S., 1991. Pyrite oxidation at circumneutral pH. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(2), pp.471–482.
- Moulder, J.F. et al., 1995. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*, Physical Electronics Division.
- Murphy, R. & Strongin, D., 2009. Surface reactivity of pyrite and related sulfides. *Surface Science Reports*, 64(1), pp.1–45.
- Nagra, 2002. *Technical Report NTB 02-05*, National Cooperative for the Disposal of Radioactive Waste.
- Nair, N.N., Schreiner, E. & Marx, D., 2006. Glycine at the Pyrite–Water Interface: The Role of Surface Defects. *Journal of the American Chemical Society*, 128(42), pp.13815–13826.

- Naveau, A. et al., 2007. Interactions of Aqueous Selenium (–II) and (IV) with Metallic Sulfide Surfaces. *Environmental Science & Technology*, 41(15), pp.5376–5382.
- Nelson, D.C. et al., 1996. Selenium uptake by sulfur-accumulating bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(18), pp.3531–3539.
- Neretin, L.N. et al., 2004. Pyritization processes and greigite formaion in the advancing sulphidisation front in the Upper Pleistocene sediments of the Black Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(9), pp.2081–2093.
- Nesbitt, H.W. et al., 1998. Sulfur and iron surface states on fractured pyrite surfaces. *American Mineralogist*, 83(9–10), pp.1067–1076.
- Nesbitt, H.W. & Muir, I.J., 1998. Oxidation states and speciation of secondary products on pyrite and arsenopyrite reacted with mine waste waters and air. *Mineralogy and Petrology*, 62(1–2), pp.123–144.
- Nesbitt, H.W. & Muir, I.J., 1994. X-ray photoelectron spectroscopic study of a pristine pyrite surface reacted with water vapour and air. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(21), pp.4667–4679.
- Nichols, A.L., Aldama, D.L. & Verpelli, M., 2008. *Handbook of Nuclear Data for Safeguards: Database Extensions INDC(NDS)-.*, International Atomic Energy Agency.
- Nicholson, R. V., Gillham, R.W. & Reardon, E.J., 1988. Pyrite oxidation in carbonate-buffered solution: 1. Experimental kinetics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(5), pp.1077–1085.
- Nothstein, A.K., 2015. *Selenium transfer between kaolinite or goethite surfaces, nutrient solution and Oryza sativa*. KIT - Karlsruher Institut für Technologie.
- Oberthür, T. et al., 1997. Pt, Pd and other trace elements in sulfides of the Main Sulfide Zone, Great Dyke, Zimbabwe: A reconnaissance study. *Canadian Mineralogist*, 35(3), pp.597–609.
- Oertel, J. et al., 1999. Growth of n-type polycrystalline pyrite (FeS₂) films by metalorganic chemical vapour deposition and their electrical characterization. *Journal of Crystal Growth*, 198–199(pt 2), pp.1205–1210.
- Okrusch, M. & Matthes, S., 2005. *Mineralogie: Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde 7.*, Berlin: Springer.
- Olin, A. et al., 2005. *Chemical Thermodynamics of Selenium*, Elsevier Science.

- Olson, O.E., 1986. Selenium Toxicity in Animals with Emphasis on Man. *International Journal of Toxicology*, 5(1), pp.45–70.
- Panter, K.E. et al., 1996. Comparative toxicity of selenium from seleno-DL-methionine, sodium selenate, and *Astragalus bisulcatus* in pigs. *Toxicological Sciences*, 32(2), pp.217–223.
- Papp, L.V. et al., 2007. From selenium to selenoproteins: synthesis, identity, and their role in human health. *Antioxidants & redox signaling*, 9(7), pp.775–806.
- Paszkwicz, W. & Leiro, J.A., 2005. Rietveld refinement study of pyrite crystals. *Journal of Alloys and Compounds*, 401(1–2), pp.289–295.
- Pepys, W.H., 1811. XVIII. Notice respecting the Decomposition of Sulphate of Iron by Animal Matter. *Transactions of the Geological Society of London*, s1-1, pp.399–400.
- Phillips, D.H. et al., 2003. Mineralogical Characteristics and Transformations during Long-Term Operation of a Zerovalent Iron Reactive Barrier. *Journal of Environment Quality*, 32(6), p.2033.
- Pickering, I.J., Brown, Jr, G.E. & Tokunaga, T.K., 1995. Quantitative speciation of selenium in soils using X-ray absorption spectroscopy. *Environmental Science & Technology*, 29(9), pp.2456–2459.
- Presser, T.S. & Swain, W.C., 1990. Geochemical evidence for Se mobilization by the weathering of pyritic shale, San Joaquin Valley, California, U.S.A. *Applied Geochemistry*, 5(5–6), pp.703–717.
- Raikar, G.N. & Thurgate, S.M., 1991. An Auger and EELS study of oxygen adsorption on FeS₂. *J. Phys. Condens. Matter*, 3, pp.1931–1939.
- Ramos Santana, R. et al., 2006. Selenium Fertilization of Star Grass Pastures in Central Puerto Rico. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 37(5–6), pp.673–678.
- Reedy, B.J., Beattie, J.K. & Lawson, R.T., 1991. A vibrational spectroscopic ¹⁸O tracer study of pyrite oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(6), pp.1609–1614.
- Ressler, T., 1998. WinXAS: a Program for X-ray Absorption Spectroscopy Data Analysis under MS-Windows. *Journal of Synchrotron Radiation*, 5(2), pp.118–122.
- Rickard, D. et al., 2007. Botanical constraints on pyrite formation. *Chemical Geology*, 236(3–4), pp.228–246.
- Rickard, D., 1997. Kinetics of pyrite formation by the H₂S oxidation of iron (II) monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125°C: The rate equation. *Geochimica et*

- Cosmochimica Acta*, 61(1), pp.115–134.
- Rickard, D., 2012. *Sulfidic Sediments and Sedimentary Rocks*, Elsevier.
- Rickard, D., Butler, I.B. & Oldroyd, A., 2001. A novel iron sulphide mineral switch and its implications for Earth and planetary science. *Earth and Planetary Science Letters*, 189(1–2), pp.85–91.
- Rickard, D. & Luther, G.W., 2007. Chemistry of Iron Sulfides. *Chemical Reviews*, 107(2), pp.514–562.
- Rickard, D. & Luther, G.W., 1997. Kinetics of pyrite formation by the H₂S oxidation of iron (II) monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125°C: The mechanism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(1), pp.135–147.
- Rickard, D. & Morse, J.W., 2005. Acid volatile sulfide (AVS). *Marine Chemistry*, 97(3–4), pp.141–197.
- Rickard, D.T., 1975. Kinetics and mechanism of pyrite formation at low temperatures. *American Journal of Science*, 275(6), pp.636–652.
- Rimstidt, J.D. & Vaughan, D.J., 2003. Pyrite oxidation: a state-of-the-art assessment of the reaction mechanism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(5), pp.873–880.
- Roberts, W.M.B., Walker, A.L. & Buchanan, A.S., 1969. The chemistry of pyrite formation in aqueous solution and its relation to the depositional environment. *Mineralium Deposita*, 4(1), pp.18–29.
- Röhlig, K.-J., Geckeis, H. & Mengel, K., 2012. Endlagerung radioaktiver Abfälle. *Chemie in unserer Zeit*, 46, pp.140–149.
- Rosso, K.M., Becker, U. & Hochella, M.F., 1999. The interaction of pyrite {100} surfaces with O₂ and H₂O: Fundamental oxidation mechanisms. *American Mineralogist*, 84(10), pp.1549–1561.
- Rowe, C.L., Hopkins, W.A. & Congdon, J.D., 2002. Ecotoxicological Implications of Aquatic Disposal of Coal Combustion Residues In the United States: A Review. *Environmental Monitoring and Assessment*, 80(3), pp.207–276.
- Ryser, A.L. et al., 2005. Micro-spectroscopic investigation of selenium-bearing minerals from the Western US Phosphate Resource Area. *Geochemical Transactions*, 6(1), p.1.
- Sarathchandra, S.U. & Watkinson, J.H., 1981. Oxidation of elemental selenium to selenite by *Bacillus megaterium*. *Science (New York, N.Y.)*, 211(4482), pp.600–601.

- Schaufuß, A.G. et al., 1998a. Incipient oxidation of fractured pyrite surfaces in air. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 96(1–3), pp.69–82.
- Schaufuß, A.G. et al., 1998b. Reactivity of surface chemical states on fractured pyrite. *Surface Science*, 411(3), pp.321–328.
- Scheinost, A.C. et al., 2008. X-ray absorption and photoelectron spectroscopy investigation of selenite reduction by FeII-bearing minerals. *Journal of Contaminant Hydrology*, 102(3–4), pp.228–245.
- Scheinost, A.C. & Charlet, L., 2008. Selenite Reduction by Mackinawite, Magnetite and Siderite: XAS Characterization of Nanosized Redox Products. *Environmental Science & Technology*, 42(6), pp.1984–1989.
- Schmøkel, M.S. et al., 2014. Atomic properties and chemical bonding in the pyrite and marcasite polymorphs of FeS₂: a combined experimental and theoretical electron density study. *Chemical Science*, 5(4), p.1408.
- Schoonen, M.A.A., 2004. Mechanisms of sedimentary pyrite formation. In *Special Paper 379: Sulfur Biogeochemistry - Past and Present*. Geological Society of America, pp. 117–134.
- Schoonen, M.A.A. & Barnes, H.L., 1991. Reactions forming pyrite and marcasite from solution: II. Via FeS precursors below 100°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(6), pp.1505–1514.
- Schrauzer, G.N., 2004. Selenium. In *Elements and Their Compounds in the Environment*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, pp. 1365–1406.
- Seah, M.P., Gilmore, I.S. & Beamson, G., 1998. XPS: binding energy calibration of electron spectrometers 5-re-evaluation of the reference energies. *Surface and Interface Analysis*, 26(9), pp.642–649.
- Séby, F. et al., 2001. A critical review of thermodynamic data for selenium species at 25°C. *Chemical Geology*, 171(3–4), pp.173–194.
- Séby, F. et al., 1998. Assessing the speciation and the biogeochemical processes affecting the mobility of selenium from a geological repository of radioactive waste to the biosphere. *Analysis*, 26(5), pp.193–198.
- Singer, P.C. & Stumm, W., 1970. Acidic Mine Drainage: The Rate-Determining Step. *Science*, 167(3921), pp.1121–1123.
- Singh, B., 1993. Nuclear Data Sheets Update for A = 79. *Nuclear Data Sheets*, 70(3), p.452.

- SKB, 2015. <http://www.skb.com>.
- Smailos, E. et al., 1991. Corrosion of Carbon-Steel Containers for Heat-Generating Nuclear Waste in Brine Environments Relevant for A Rock-Salt Repository. *MRS Proceedings*, 257, p.399.
- Song, C., 1989. A brief description of the Yutangba sedimentary type Se mineralized area in southwestern Hubei. *Mineral Deposits*, 8, pp.83–88.
- Spieß, L. et al., 2009. *Moderne Röntgenbeugung*, Vieweg + Teubner.
- Stirling, A., Bernasconi, M. & Parrinello, M., 2007. Defective pyrite (100) surface: An ab initio study. *Physical Review B*, 75(16), p.165406.
- Sun, F., Dempsey, B.A. & Osseo-Asare, K.A., 2012. As(V) and As(III) reactions on pristine pyrite and on surface-oxidized pyrite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 388(1), pp.170–175.
- Taavitsainen, J., Lange, H. & Laitinen, R.S., 1998. An ab initio MO study of selenium sulfide heterocycles Se_nS_{8-n} . *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 453, pp.197–208.
- Tan, J. et al., 2002. Selenium in soil and endemic diseases in China. *Science of the Total Environment*, 284(1–3), pp.227–235.
- Thomson, C.D., 2004. Assessment of requirements for selenium and adequacy of selenium status: a review. *European journal of clinical nutrition*, 58(3), pp.391–402.
- Tilley, R.J.D., 2008. *Defects in Solids*, Wiley.
- Todd, E.C., Sherman, D.M. & Purton, J.A., 2003. Surface oxidation of pyrite under ambient atmospheric and aqueous (pH = 2 to 10) conditions: electronic structure and mineralogy from X-ray absorption spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(5), pp.881–893.
- Torma, A.E. & Habashi, F., 1972. Oxidation of copper (II) selenide by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Canadian Journal of Microbiology*, 18(11), pp.1780–1781.
- Viamajala, S. et al., 2006. Selenite reduction by a denitrifying culture: Batch- and packed-bed reactor studies. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 71(6), pp.953–962.
- Walsh, J.J. & Burch, G.E., 1963. White muscle diseases. *American Heart Journal*, 66(1), pp.139–140.
- Warren, C.G., 1968. The synthesis of ferroselite from an aqueous solution at low temperature. *Economic Geology*, 63(4), pp.418–419.

- Webb, S.M., 2005. SIXPack a Graphical User Interface for XAS Analysis Using IFEFFIT. *Physica Scripta*, T115, p.1011.
- Wei, D. & Osseo-Asare, K., 1997. Aqueous synthesis of finely divided pyrite particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 121(1), pp.27–36.
- Wei, D. & Osseo-Asare, K., 1996. Particulate pyrite formation by the reaction in aqueous solutions: effects of solution composition. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 118(1–2), pp.51–61.
- Weise, C., 1996. *Pyrit und Markasit: Das eiserne Übermineral* 11th ed. ExtraLAPIS, ed., München: Christian Weise Verlag.
- Wells, J.D. & Mullens, T.E., 1973. Gold-Bearing Arsenian Pyrite Determined by Microprobe Analysis, Cortez and Carlin Gold mines, Nevada. *Economic Geology*, 68(2), pp.187–201.
- Wen, H. & Carignan, J., 2007. Reviews on atmospheric selenium: Emissions, speciation and fate. *Atmospheric Environment*, 41(34), pp.7151–7165.
- Wenk, H.-R. & Bulakh, A.G., 2004. *Minerals : their constitution and origin*, Cambridge Univ. Press.
- WHO, 2004. *Guidelines for Drinking-water quality*, World Health Organization.
- Wiberg, E., Wiberg, N. & Holleman, A., 2001. *Inorganic Chemistry*, Academic Press.
- Wiersma, C.L. & Rimstidt, J.D., 1984. Rates of reaction of pyrite and marcasite with ferric iron at pH 2. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(1), pp.85–92.
- Wilkin, R.T. & Barnes, H.L., 1996. Pyrite formation by reactions of iron monosulfides with dissolved inorganic and organic sulfur species. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(21), pp.4167–4179.
- Williamson, M.A. & Rimstidt, J.D., 1994. The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(24), pp.5443–5454.
- Wu, L., 2004. Review of 15 years of research on ecotoxicology and remediation of land contaminated by agricultural drainage sediment rich in selenium. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 57(3), pp.257–269.
- Yakovleva, V.A., Belogub, E. V & Novoselov, K.A., 2003a. Supergene iron sulpho-selenides from the Zapadno-Ozernoe copper-zinc massive sulphide deposit, South Urals, Russia: a new solid-solution series between pyrite FeS₂ and dzharkenite FeSe₂. *Mineralogical*

- Magazine*, 67(2), pp.355–361.
- Yakovleva, V.A., Belogub, E. V & Novoselov, K.A., 2003b. Supergene iron sulpho-selenides from the Zapadno-Ozernoe copper-zinc massive sulphide deposit, South Urals, Russia: a new solid-solution series between pyrite FeS₂ and dzharkenite FeSe₂. *Mineralogical Magazine*, 67(2), pp.355–361.
- Yang, G.Q. et al., 1983. Endemic selenium intoxication of humans in China. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 37(5), pp.872–881.
- Yashunsky, Y.V. et al., 1995. Dzharkenite FeSe₂ – the new mineral. *Proceedings of the Russian Mineralogical Society*, (1), pp.85–90.
- Young, R.A., 1993. *The Rietveld method*, Oxford Univ. Press.
- Yu, R. et al., 1995. Measurement of the half-life of ⁷⁹Se using a radiochemical method. *Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 196(1), pp.165–170.
- Yudovich, Y.E. & Ketris, M.P., 2005. Arsenic in coal: a review. *International Journal of Coal Geology*, 61(3–4), pp.141–196.
- Zhang, J. et al., 2002. Trace element abundances in major minerals of Late Permian coals from southwestern Guizhou province, China. *International Journal of Coal Geology*, 53(1), pp.55–64.
- Zhang, Y., Zahir, Z.A. & Frankenberger, W.T., 2003. Factors Affecting Reduction of Selenate to Elemental Selenium in Agricultural Drainage Water by *Enterobacter taylorae*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(24), pp.7073–7078.
- Zhou, C. & Wu, Z., 2006. Calculation of half-life for ⁷⁹Se decay. *Nuclear Science and Techniques*, 17(1), pp.21–23.
- Zhu, J. et al., 2004. Occurrence of native selenium in Yutangba and its environmental implications. *Applied Geochemistry*, 19(3), pp.461–467.

10. Anhang

A. Diffraktometrie

A1. Quantitative Auswertung

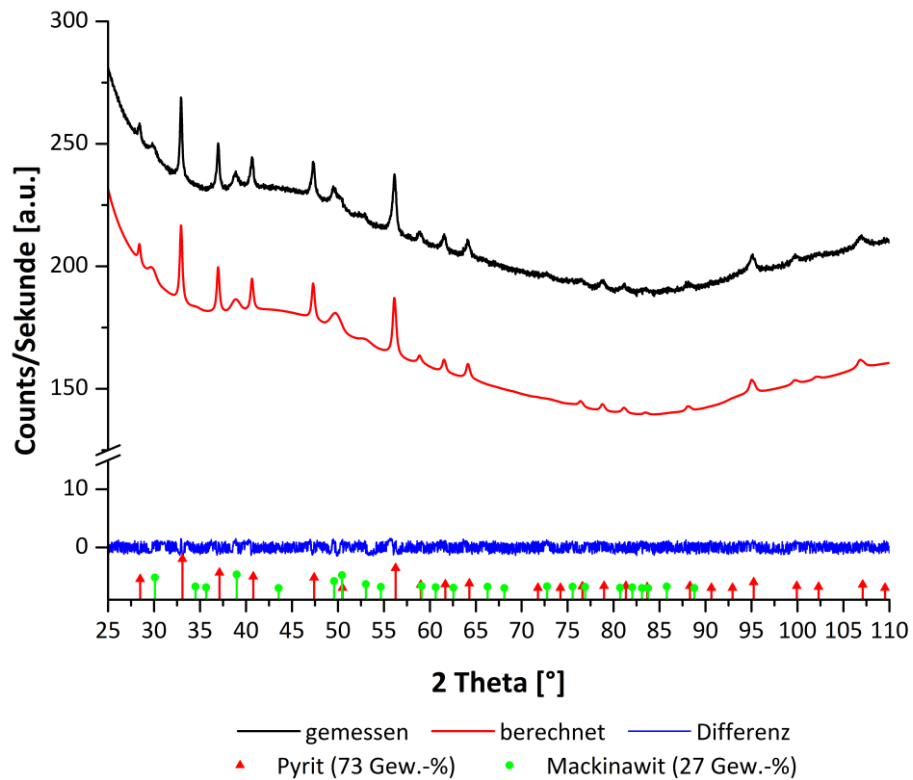


Diagramm 10-1: Quantitative Phasenanalyse eines Mineralgemisches.
Probe SP095. Quantitative Phasenanalyse einer Synthese vor der Optimierung des Syntheseverfahrens. Mineralphasen wie Pyrit (73 Gew.-%) und Mackinawit (27 Gew.-%) wurden identifiziert und quantifiziert. Die Anpassung zeigt mit einem R_{wp} -Wert von 0,747 ein sehr gutes Ergebnis.

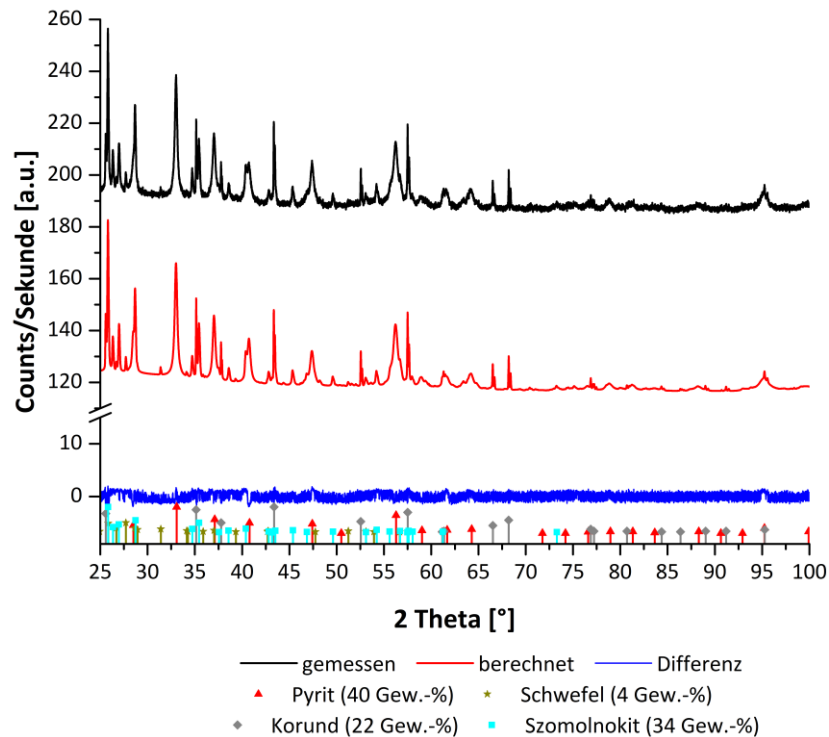


Diagramm 10-2: Quantitative Phasenanalyse nach der Oxidation.
 Probe SP121. Mineralphasen wie Pyrit (40 Gew.-%), Schwefel (4 Gew.-%), Korund (22 Gew.-%) und Szomolnokit (34 Gew.-%) wurden identifiziert und quantifiziert. Die Anpassung zeigt mit einem R_{wp} -Wert von 1,19 ein sehr gutes Ergebnis.

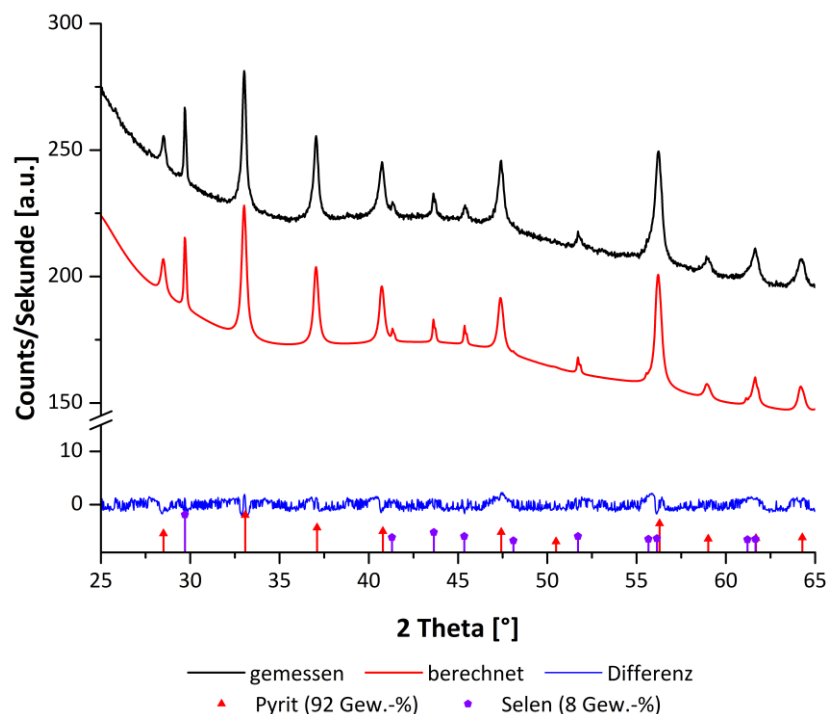


Diagramm 10-3: Quantitative Analyse einer Synthese mit hohen Selenkonzentrationen.
 Probe SP180. Syntheseversuch mit hohen initialen Selenkonzentrationen von $2,4 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Die Phasenanalyse zeigte neben Pyrit auch elementares Selen mit 8 %.

Tabelle 10-1: Quantitative Phasenanalysen von Proben SP095 und SP128. Teil I.

Probe		SP095	SP128
GOF		1,23	1,36
Rexp		0,61	0,80
Rwp		0,75	1,09
Rp		0,59	0,83
Rexp-dash		16,05	14,45
Rwp-dash		19,82	19,61
Rp-dash		29,09	30,00
Weighted Durbin Watson		1,36	1,09
Emission Profil	File	CuKa5.lam	CuKa5.lam
Background	Chebychev	Use	Use
	Order	14	14
	1/x Bkg	No	No
Corrections	Error	----	----
	Peak shift		
	Zero error	Use	Use
	Zero error (Value)	-0,062	0,048
	Zero error (Error)	0,003	0,003
	Sample displacement (mm)	No	No
	Sample displ. (Value)	----	----
Miscellaneous	Sample displ. (Error)	----	----
	Conv. Steps	1	1
	Start X	----	20
	Finish X	----	----

Tabelle 10-2: Quantitative Phasenanalysen von Proben SP095 und SP128. Teil II.

Probe		SP095	SP128
Instrument	Goniometer radii	Primary radius (mm)	217,5
		Secondary radius (mm)	217,5
	Equatoial Convolutions	Linear PSD	Use
		2Th angular range of LPSD (°)	0,6
		FDS angle (°)	0,5
	Axial Convolutions	Full Axial Model	Use
		Source length (mm)	12
		Sample length (mm)	15
		RS length (mm)	12
		Prim. Soller (°)	2,5
		Sec. Soller (°)	2,5
		N Beta	30
		N Beta	30
	Intensity Corrections	LP factor	0
	Additional Convolutions		Use
		Hat (2Th Dependance)	Constant
		Hat (Value)	0,018
		Gaussian (2Th Dependance)	Tan(Th)
		Gaussian (Value)	0,022
			Use
			Constant
			0,018
			Tan(Th)
			0,022

Tabelle 10-3: Quantitative Phasenanalysen von Proben SP095 und SP128. Teil III.

Probe		SP095		SP128		
Mineral	Use Phase	Pyrite	Mackinawite	Pyrite	Mackinawite	Marcasite
	COD entry no.	9000594	9011800	9000594	9011800	9013067
	Spacegroup	Pa-3	P4/nmm	Pa-3	P4/nmm	Pnnm
	a (Å)	5,4269	3,6501	5,4270	3,6492	4,4339
	a (Å) (Error)	0,0003	0,0028	0,0004	0,0044	0,0022
	b (Å)	----	----	----	----	5,433384
	b (Å) (Error)	----	----	----	----	0,0028193
	c (Å)	----	5,2026	----	5,2006	3,3717
	c (Å) (Error)	----	0,0090	----	0,0158	0,0018
	Scale	4,74E-03	1,10E-02	2,89E-03	3,83E-03	3,93E-03
	Scale (Error)	4,21E-05	2,18E-04	1,38E-04	1,64E-04	1,75E-04
	Wt% Rietveld	73,117	26,883	64,265	13,515	22,22
	Wt% Rietveld (Error)	0,430	0,430	1,317	0,664	1,033
	Wt% of Spiked	0	0	0	0	0
	Wt% of Spiked (Error)	----	----	----	----	----
	Cell Mass	479,90	175,82	479,90	175,82	239,95
	Cell Mass (Error)	0	0	0	0	0
	Cell Volume (Å ³)	159,83	69,32	159,84	69,25	81,23
	Cell Volume (Å ³) (Error)	0,032	0,161	0,036	0,270	0,070
	Cry LAC (1/cm)	947,56	949,43	947,54	950,33	932,25
	Cry LAC (1/cm) (Error)	0,191	2,204	0,211	3,675	0,823
	Cry Density (g/cm ³)	4,96	4,21	4,99	4,22	4,91
	Cry Density (g/cm ³) (Error)	0,001	0,010	0,001	0,016	0,004
	R Bragg	0,160	0,119	0,290	0,247	0,458

Tabelle 10-4: Quantitative Phasenanalysen von Proben SP095 und SP128. Teil IV.

Probe	SP095		SP128		
Mineral	Pyrite	Mackinawite	Pyrite	Mackinawite	Marcasite
Preferred Orientation	Use	No	Use	Use	No
Direction 1	0 0 2	----	0 2 1	1 1 1	----
Direction 1 (Value)	1,620	----	0,676	0,472	----
Direction 1 (Error)	0,039	----	0,011	0,009	----
Direction 2	1 1 1	----	0 0 2	----	----
Direction 2 (Value)	2,120	----	6,695	----	----
Direction 2 (Error)	0,148	----	3,561	----	----
Fraction Dir. 1	0,739	----	0,928	----	----
Fraction Dir. 1 (Error)	0,047	----	0,055	----	----
Crystallite size	----	----	----	----	----
Cry size L (Value)	46	----	31	----	----
Cry size L (Error)	2,1	----	0,3	----	----
Cry size G (Value)	----	14,6	----	5,7	19,4
Cry size G (Error)	----	1,2	----	0,1	1,1
Lvol-IB (nm) (Value)	29,272	13,714	----	5,333	18,18
Lvol-IB (nm) (Error)	1,327	1,148	----	0,125	1,062
Lvol-FWHM (nm) (Value)	40,923	12,992	----	5,052	17,223
Lvol-FWHM (nm) (Error)	1,855	1,088	----	0,119	1,006
Strain	----	----	----	----	----
Strain L (Value)	0,206	----	----	----	0,382
Strain L (Error)	0,023	----	----	----	0,122
Strain G (Value)	----	2,192	----	----	----
Strain G (Error)	----	0,112	----	----	----
e0 (Value)	0,0005	0,0048	0,0019	0,0056	0,0008
e0 (Error)	0,00005	0,00025	0,00000	0,00000	0,00027

Tabelle 10-5: Quantitative Phasenanalyse von Probe SP121. Teil I.

Probe		SP121	
GOF		1,45	
Rexp		0,82	
Rwp		1,19	
Rp		0,91	
Rexp-dash		10,27	
Rwp-dash		14,86	
Rp-dash		21,59	
Weighted Durbin Watson		1,02	
Emission Profil	File	CuKa5.lam	
Background	Chebychev	Use	
	Order	14	
	1/x Bkg	No	
Corrections	Peak shift	Error	----
		Zero error	Use
		Zero error (Value)	0,002
		Zero error (Error)	0,001
		Sample displacement (mm)	No
		Sample displ. (Value)	----
		Sample displ. (Error)	----
Miscellaneous	Conv. Steps	1	
	Start X	----	
	Finish X	----	

Tabelle 10-6: Quantitative Phasenanalyse von Probe SP121. Teil II.

Probe			SP121
Instrument	Goniometer radii	Primary radius (mm)	217,5
		Secondary radius (mm)	217,5
	Equatoial Convolutions	Linear PSD	Use
		2Th angular range of LPSD (°)	0,6
		FDS angle (°)	0,5
	Axial Convolutions	Full Axial Model	Use
		Source length (mm)	12
		Sample length (mm)	15
		RS length (mm)	12
		Prim. Soller (°)	2,5
		Sec. Soller (°)	2,5
		N Beta	30
		Intensity Corrections	LP factor
Additional Convolutions		Use	
	Hat (2Th Dependance)	Constant	
	Hat (Value)	0,018	
	Gaussian (2Th Dependance)	Tan(Th)	
	Gaussian (Value)	0,022	

Tabelle 10-7: Quantitative Phasenanalyse von Probe SP121. Teil III.

Probe		SP121			
Mineral	Use Phase	Pyrite	Sulfur	Corundum	Szomolnokite
	COD entry no.	9000594	9014169	9007496	9009370
	Spacegroup	Pa-3	Fddd	R-3c	C12/c1
	a (Å)	5,4263	10,4677	4,7592	7,0870
	a (Å) (Error)	0,0001	0,0010	0,0001	0,0003
	b (Å)	----	12,8677	----	7,5447
	b (Å) (Error)	----	0,0018	----	0,0003
	c (Å)	----	24,5116	12,9920	7,7816
	c (Å) (Error)	----	0,0037	0,0002	0,0002
	Scale	4,36E-03	2,66E-06	1,16E-03	1,12E-03
	Scale (Error)	1,93E-05	4,68E-08	6,72E-06	5,92E-06
	Wt% Rietveld	40,338	4,352	21,766	33,544
	Wt% Rietveld (Error)	0,141	0,074	0,114	0,141
	Wt% of Spiked	----	----	----	----
	Wt% of Spiked (Error)	----	----	----	----
	Cell Mass	479,90	4104,32	611,77	679,69
	Cell Mass (Error)	0	0	0	0
	Cell Volume (Å ³)	159,77	3301,58	254,84	365,20
	Cell Volume (Å ³) (Error)	0,010	0,750	0,009	0,027
	Cry LAC (1/cm)	947,89	192,14	125,93	377,13
	Cry LAC (1/cm) (Error)	0,058	0,044	0,004	0,027
	Cry Density (g/cm ³)	4,988	2,064	3,986	3,090
	Cry Density (g/cm ³) (Error)	0	0	0	0
	R Bragg	0,450	0,717	0,692	0,837

Tabelle 10-8: Quantitative Phasenanalyse von Probe SP121. Teil IV.

Probe		SP121			
Mineral		Pyrite	Sulfur	Corundum	Szomolnokite
	Preferred Orientation	Use	No	Use	Use
	Direction 1	0 0 2	----	1 1 6	1 -1 -2
	Direction 1 (Value)	0,742	----	0,915	0,931
	Direction 1 (Error)	0,002	----	0,013	0,005
	Direction 2	----	----	----	2 0 0
	Direction 2 (Value)	----	----	----	0,546
	Direction 2 (Error)	----	----	----	0,071
	Fraction Dir. 1	0,996	----	----	0,968
	Fraction Dir. 1 (Error)	0,112	----	----	0,015
	Crystallite size	----	----	----	----
	Cry size L (Value)	----	----	----	----
	Cry size L (Error)	----	----	----	----
	Cry size G (Value)	----	----	182,9	102
	Cry size G (Error)	----	----	3,3	1,6
	Lvol-IB (nm) (Value)	19,240	----	171,828	95,819
	Lvol-IB (nm) (Error)	0,131	----	3,059	1,515
	Lvol-FWHM (nm) (Value)	26,898	----	162,786	90,777
	Lvol-FWHM (nm) (Error)	0,184	----	2,898	1,435
	Strain	----	----	----	----
	Strain L (Value)	0,863	----	----	0,186
	Strain L (Error)	0,005	----	----	0,007
	Strain G (Value)	----	0,228	0,0001	----
	Strain G (Error)	----	0,009	2,220	----
	e0 (Value)	0,0019	0,0005	0,0000	0,0004
	e0 (Error)	0,00001	0,00002	0,00484	0,00001

Tabelle 10-9: Quantitative Phasenanalysen von Proben SP179 und SP180. Teil I.

Probe		SP179	SP180
GOF		2,12	2,00
Rexp		0,56	0,57
Rwp		1,197	1,137
Rp		0,88	0,83
Rexp-dash		8,63	7,18
Rwp-dash		18,30	14,33
Rp-dash		27,13	21,52
Weighted Durbin Watson		0,53	0,59
Emission Profil	File	CuKa5.lam	CuKa5.lam
Background	Chebychev	Use	Use
	Order	14	14
	1/x Bkg	No	No
Corrections	Peak shift	Error	-----
		Zero error	Use
		Zero error (Value)	0,022
		Zero error (Error)	0,004
		Sample displacement (mm)	No
		Sample displ. (Value)	-----
		Sample displ. (Error)	-----
Miscellaneous	Conv. Steps	1	1
	Start X	-----	-----
	Finish X	-----	-----

Tabelle 10-10: Quantitative Phasenanalysen von Proben SP179 und SP180. Teil II.

Probe		SP179	SP180
Instrument	Goniometer radii	Primary radius (mm)	217,5
		Secondary radius (mm)	217,5
Equatoial Convolutions	Linear PSD	Use	Use
		2Th angular range of LPSD (°)	0,6
		FDS angle (°)	0,5
		Full Axial Model	Use
Axial Convolutions	Full Axial Model	Use	Use
		Source length (mm)	12
		Sample length (mm)	15
		RS length (mm)	12
		Prim. Soller (°)	2,5
		Sec. Soller (°)	2,5
		N Beta	30
		LP factor	0
Intensity Corrections	LP factor	0	
Additional Convolutions	LP factor	Use	Use
		Hat (2Th Dependance)	Constant
		Hat (Value)	0,018
		Gaussian (2Th Dependance)	Tan(Th)
		Gaussian (Value)	0,022

Tabelle 10-11: Quantitative Phasenanalysen von Proben SP179 und SP180. Teil III.

Probe		SP179		SP180	
Mineral	Use Phase	Pyrite	Selenium	Pyrite	Selenium
	COD entry no.	9000594	9008579	9000594	9008579
	Spacegroup	Pa-3	P3 ₂ 21	Pa-3	P3 ₂ 21
	a (Å)	5,4296	4,3362	5,4282	4,3673
	a (Å) (Error)	0,0004	0,0007	0,0004	0,0005
	b (Å)	----	----	----	----
	b (Å) (Error)	----	----	----	----
	c (Å)	----	4,9614	----	4,9612
	c (Å) (Error)	----	0,0011	----	0,0008
	Scale	5,96E-03	2,97E-03	7,40E-03	2,67E-03
	Scale (Error)	7,48E-05	1,02E-04	7,12E-05	7,57E-05
	Wt% Rietveld	88,808	11,192	91,626	8,374
	Wt% Rietveld (Error)	0,364	0,364	0,229	0,229
	Wt% of Spiked	0	0	0	0
	Wt% of Spiked (Error)	----	----	----	----
	Cell Mass	479,90	236,88	479,90	236,88
	Cell Mass (Error)	0	0	0	0
	Cell Volume (Å ³)	160,07	81,91	159,95	81,95
	Cell Volume (Å ³) (Error)	0,039	0,031	0,031	0,023
	Cry LAC (1/cm)	946,14	383,26	946,88	383,07
	Cry LAC (1/cm) (Error)	0,232	0,147	0,186	0,109
	Cry Density (g/cm ³)	4,98	4,80	4,98	4,80
	Cry Density (g/cm ³) (Error)	0,001	0,002	0,001	0,001
	R Bragg	0,598	0,466	0,551	0,457

Tabelle 10-12: Quantitative Phasenanalysen von Proben SP179 und SP180. Teil IV.

Probe		SP179		SP180	
Mineral		Pyrite	Selenium	Pyrite	Selenium
	Preferred Orientation	Use	Use	Use	Use
	Direction 1	0 0 2	0 1 1	0 0 2	0 1 1
	Direction 1 (Value)	1,276	1,018	1,386	1,001
	Direction 1 (Error)	0,022	0,388	0,016	0,509
	Direction 2	3 1 1	----	3 1 1	----
	Direction 2 (Value)	0,307	----	1,386	----
	Direction 2 (Error)	0,197	----	0,016	----
	Fraction Dir. 1	0,978	0,5	0,995	0,5
	Fraction Dir. 1 (Error)	0,050	0	0,031	0
	Crystallite size	----	----	----	----
	Cry size L (Value)	38,9	101,5	41,3	140,7
	Cry size L (Error)	2,7	8,3	2,3	13
	Cry size G (Value)	----	----	----	----
	Cry size G (Error)	----	----	----	----
	Lvol-IB (nm) (Value)	24,784	64,615	26,301	89,569
	Lvol-IB (nm) (Error)	1,698	5,274	1,47	8,245
	Lvol-FWHM (nm) (Value)	34,649	90,332	36,769	125,219
	Lvol-FWHM (nm) (Error)	2,374	7,373	2,055	11,526
	Strain	----	----	----	----
	Strain L (Value)	0,028	----	0,079	----
	Strain L (Error)	0,042	----	0,033	----
	Strain G (Value)	----	----	----	----
	Strain G (Error)	----	----	----	----
	e0 (Value)	0,0001	0,0008	0,0002	0,0083
	e0 (Error)	0,00009	0,00000	0,00007	0,00000

A2. Bestimmung der Gitterparameter

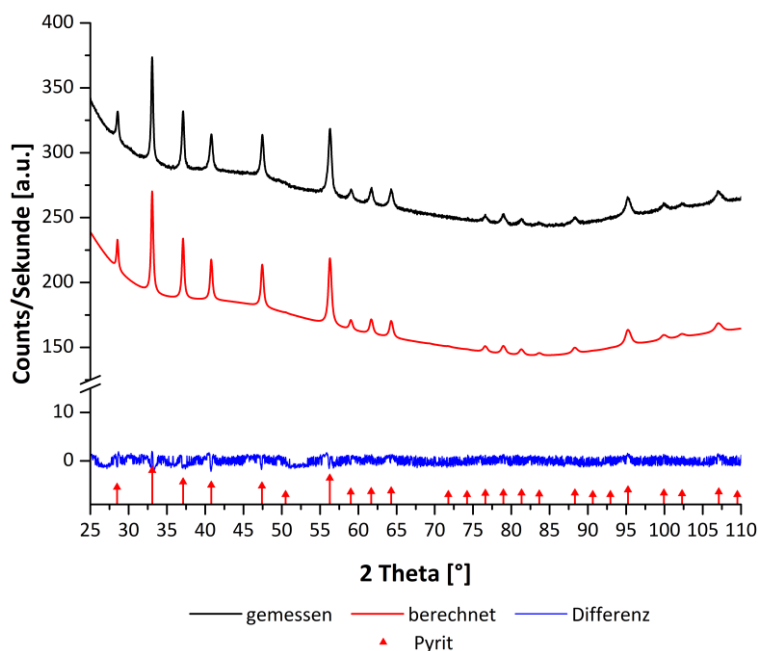


Diagramm 10-4: Probe SP129. Strukturanpassung an einen Selen-dotierten Pyrit. Die Mineralphase Pyrit wurde als einzige Phase identifiziert. Die Anpassung zeigt mit einem R_{wp} -Wert von 0,895 ein sehr gutes Ergebnis.

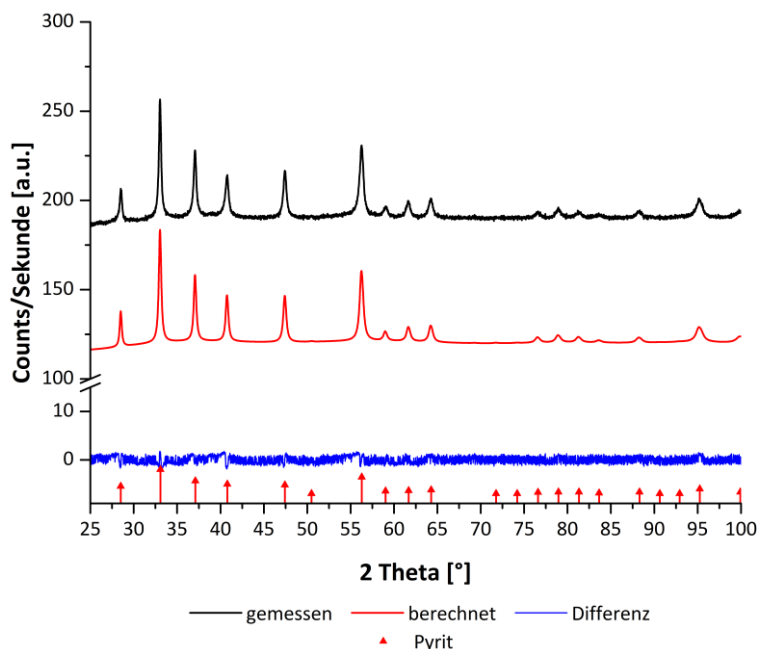


Diagramm 10-5: Probe SP144. Strukturanpassung an einen Selen-dotierten Pyrit. Die Mineralphase Pyrit wurde als einzige Phase identifiziert. Die Anpassung zeigt mit einem R_{wp} -Wert von 1,104 ein sehr gutes Ergebnis.

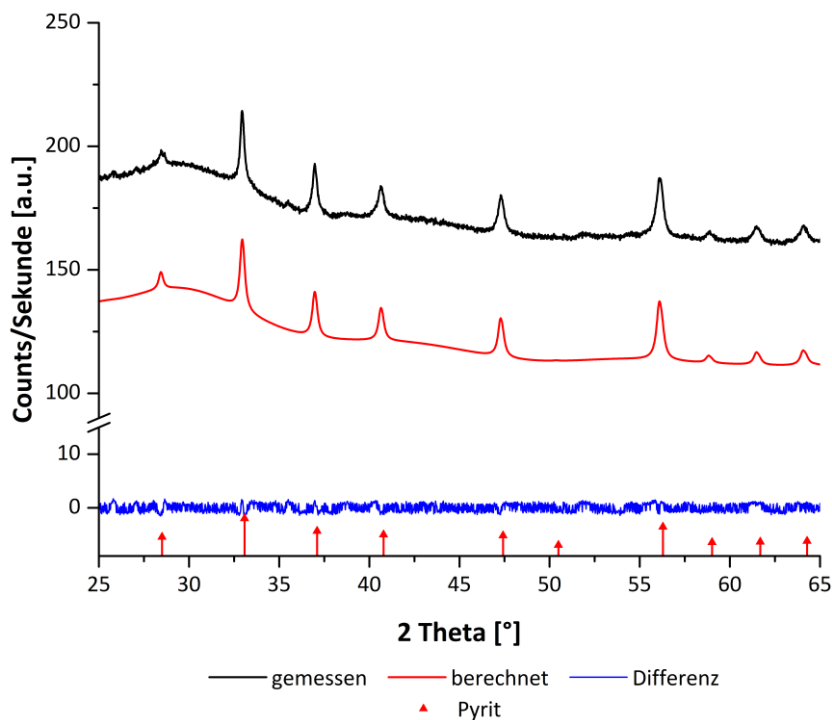


Diagramm 10-6: Probe SP165_ox. Strukturanpassung an einen Selen-dotierten Pyrit. Die Mineralphase Pyrit wurde als einzige Phase identifiziert. Die Anpassung zeigt mit einem R_{wp} -Wert von 1,083 ein sehr gutes Ergebnis.

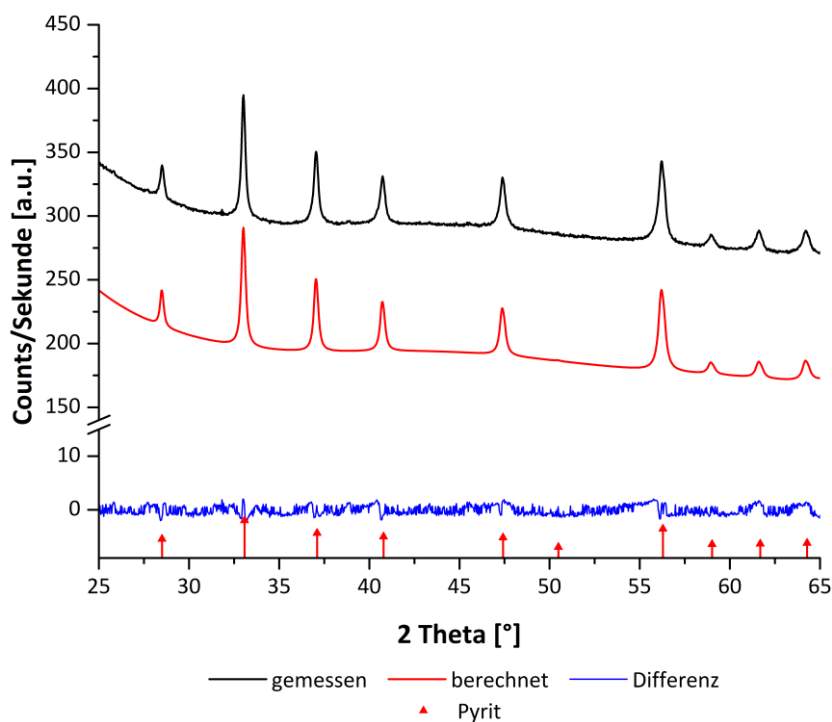


Diagramm 10-7: Probe SP190. Strukturanpassung an einen Selen-dotierten Pyrit. Die Mineralphase Pyrit wurde als einzige Phase identifiziert. Die Anpassung zeigt mit einem R_{wp} -Wert von 1,308 ein sehr gutes Ergebnis.

Tabelle 10-13: Gitterparameter von Pyriten und Selen-dotierten Pyriten. Teil I.

Probe		SP129	SP144	SP165_ox	SP188	SP190
GOF		1,53	1,35	1,34	1,78	2,59
Rexp		0,58	0,82	0,81	0,53	0,5
Rwp		0,895	1,104	1,083	0,95	1,308
Rp		0,69	0,85	0,86	0,73	0,8
Rexp-dash		7,57	9,76	13,03	4,91	4,83
Rwp-dash		11,59	13,22	17,52	8,76	12,51
Rp-dash		19,17	23,29	28,57	14,8	16,85
Weighted Durbin Watson		0,89	1,11	1,22	0,74	0,49
Emission Profil	File	CuKa5.lam	CuKa5.lam	CuKa5.lam	CuKa5.lam	CuKa5.lam
Background	Chebychev	Use	Use	Use	Use	Use
	Order	12	10	14	8	8
	1/x Bkg	No	No	No	No	No
	Error	----	----	----	----	----
Corrections	Peak shift					
	Zero error	Use	Use	Use	Use	Use
	Zero error (Value)	0,0561	0,0182	0,0198	-0,0125	0,0201
	Zero error (Error)	0,0018	0,0017	0,0036	0,0018	0,0028
	Sample displacement (mm)	No	No	No	No	No
	Sample displ. (Value)	----	----	----	----	----
	Sample displ. (Error)	----	----	----	----	----
Miscellaneous	Conv. Steps	1	1	1	1	1
	Start X	----	15	----	----	----
	Finish X	----	----	----	----	----

Tabelle 10-14: Gitterparameter von Pyriten und Selen-dotierten Pyriten. Teil II.

Probe			SP129	SP144	SP165_ox	SP188	SP190
Instrument	Goniometer radii	Primary radius (mm)	217,5	217,5	217,5	217,5	217,5
		Secondary radius (mm)	217,5	217,5	217,5	217,5	217,5
	Equatoial Convolutions	Linear PSD	Use	Use	Use	Use	Use
		2Th angular range of LPSD (°)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
		FDS angle (°)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	Axial Convolutions	Full Axial Model	Use	Use	Use	Use	Use
		Source length (mm)	12	12	12	12	12
		Sample length (mm)	15	15	15	15	15
		RS length (mm)	12	12	12	12	12
		Prim. Soller (°)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
		Sec. Soller (°)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
		N Beta	30	30	30	30	30
Intensity Corrections	LP factor	0	0	0	0	0	
	Additional Convolutions		Use	Use	Use	Use	Use
		Hat (2Th Dependance)	Constant	Constant	Constant	Constant	Constant
		Hat (Value)	0,018	0,018	0,018	0,018	0,018
		Gaussian (2Th Dependance)	Tan(Th)	Tan(Th)	Tan(Th)	Tan(Th)	Tan(Th)
		Gaussian (Value)	0,022	0,022	0,022	0,022	0,022

Tabelle 10-15: Gitterparameter von Pyriten und Selen-dotierten Pyriten. Teil III.

Probe		SP129	SP144	SP165_ox	SP188	SP190
Mineral	Use Phase	Pyrite	Pyrite	Pyrite	Pyrite	Pyrite
	COD entry no.	9000594	9000594	9000594	9000594	9000594
	Spacegroup	P_a_-3	P_a_-3	P_a_-3	P_a_-3	P_a_-3
	a (Å)	5,4244	5,4252	5,4372	5,4286	5,4278
	a (Å) (Error)	0,0002	0,0002	0,0004	0,0002	0,0004
	b (Å)	----	----	----	----	----
	b (Å) (Error)	----	----	----	----	----
	c (Å)	----	----	----	----	----
	c (Å) (Error)	----	----	----	----	----
	Scale	1,26E-02	6,83E-03	3,12E-03	1,25E-02	1,35E-03
	Scale (Error)	5,37E-05	2,60E-05	2,59E-05	5,61E-05	8,74E-05
	Wt% Rietveld	100	100	100	100	100
	Wt% Rietveld (Error)	0	0	0	0	0
	Wt% of Spiked	0	0	0	0	0
	Wt% of Spiked (Error)	----	----	----	----	----
	Cell Mass	479,9	479,9	479,9	479,9	479,9
	Cell Mass (Error)	0	0	0	0	0
	Cell Volume (Å ³)	159,61	159,68	160,74	159,98	159,91
	Cell Volume (Å ³) (Error)	0,019	0,020	0,038	0,020	0,032
	Cry LAC (1/cm)	948,90	948,47	942,21	946,67	947,11
	Cry LAC (1/cm) (Error)	0,114	0,117	0,223	0,116	0,187
	Cry Density (g/cm ³)	4,99	4,99	4,96	4,98	4,98
	Cry Density (g/cm ³) (Error)	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
	R Bragg	0,316	0,350	0,322	0,266	0,512

Tabelle 10-16: Gitterparameter von Pyriten und Selen-dotierten Pyriten. Teil IV.

Probe		SP129	SP144	SP165_ox	SP188	SP190
Mineral	Use Phase	Pyrite	Pyrite	Pyrite	Pyrite	Pyrite
	Preferred Orientation	Use	Use	Use	Use	Use
	Direction 1	0 0 2	0 0 2	0 0 2	0 0 2	0 0 2
	Direction 1 (Value)	1,975	1,538	1,583	2,431	1,820
	Direction 1 (Error)	0,067	0,023	0,038	0,149	0,119
	Direction 2	0 2 2	1 1 1	1 1 1	0 2 1	0 2 1
	Direction 2 (Value)	0,715	1,932	2,213	0,719	0,733
	Direction 2 (Error)	0,014	0,107	0,165	0,009	0,018
	Fraction Dir. 1	0,301	0,793	0,763	0,114	0,260
	Fraction Dir. 1 (Error)	0,032	0,035	0,047	0,017	0,057
	Crystallite size	----	----	----	----	----
	Cry size L (Value)	91,6	92	40,4	111,4	102,6
	Cry size L (Error)	5,1	4,5	1,8	7,8	9,6
	Cry size G (Value)	----	----	----	----	----
	Cry size G (Error)	----	----	----	----	----
	Lvol-IB (nm) (Value)	58,342	58,581	25,733	70,938	65,349
	Lvol-IB (nm) (Error)	3,245	2,839	1,172	4,954	6,105
	Lvol-FWHM (nm) (Value)	81,563	81,897	35,974	99,173	91,358
	Lvol-FWHM (nm) (Error)	4,537	3,97	1,638	6,926	8,534
	Strain	----	----	----	----	----
	Strain L (Value)	0,487	0,501	0,095	0,336	0,358
	Strain L (Error)	0,015	0,014	0,027	0,016	0,023
	Strain G (Value)	----	----	----	----	----
	Strain G (Error)	----	----	----	----	----
	e0 (Value)	0,0011	0,0011	0,0002	0,0007	0,0008
	e0 (Error)	0,00003	0,00003	0,00006	0,00003	0,00005

B. REM und EDX

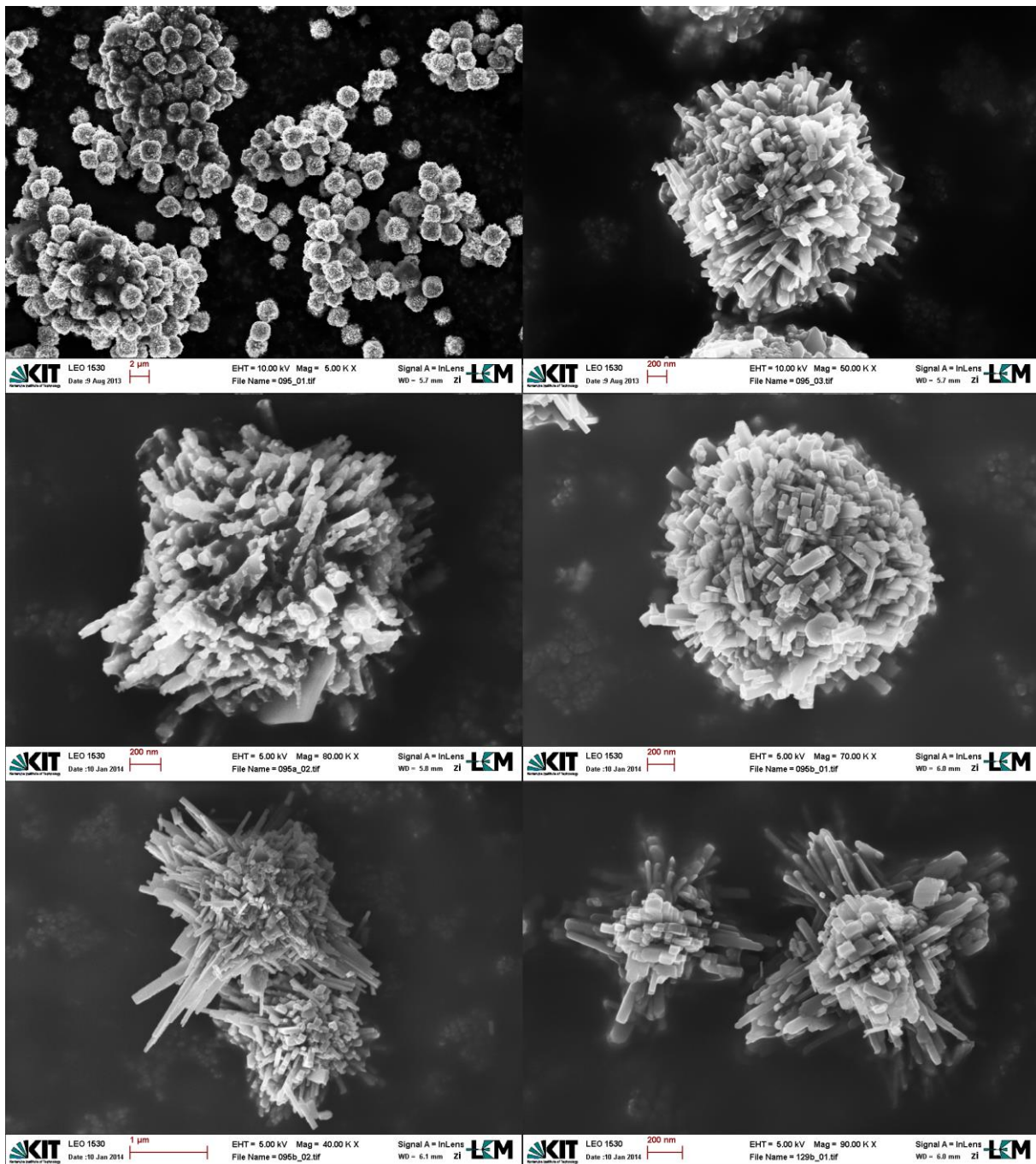


Abbildung 10-1: REM-Aufnahme verschiedener synthetisierter Minerale. Teil II.
 Die REM-Aufnahme links oben zeigt eine Übersicht von synthetisierten Selen-dotierten Pyriten. Alle anderen Aufnahmen zeigen Körner mit höherer Vergrößerung. Lediglich die Aufnahme rechts unten zeigt einen Pyrit ohne Selenkontamination. Das Korn in der Abbildung links in der Mitte wurde den Oxidationsuntersuchungen unterzogen und zeigt Auflösungserscheinungen.

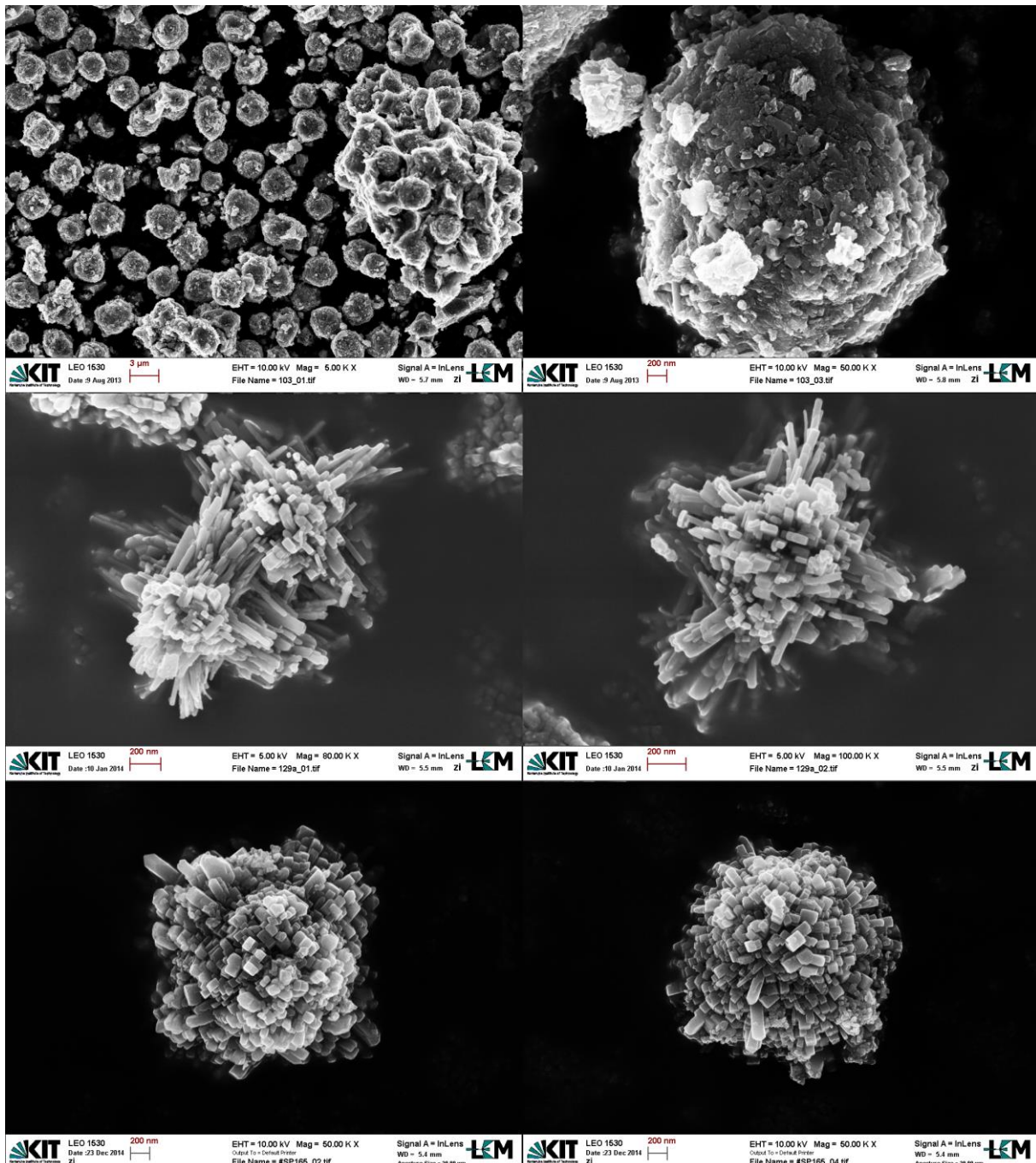


Abbildung 10-2: REM-Aufnahme verschiedener synthetisierter Minerale. Teil I.
Die REM-Aufnahme links oben zeigt eine Übersicht von synthetisierten Selen-dotierten Pyriten ohne Reinigungsschritt mit Salzsäure und nur kurzer Verweildauer in der Soxhlet-Apparatur. Die Aufnahme rechts oben zeigt eine Vergrößerung davon. Nach allen Reinigungsschritten wurden die vier anderen Aufnahmen gemacht. In der Mitte sind Pyrite ohne Selenkontamination und unten Selen-dotierte Pyrite zu sehen.

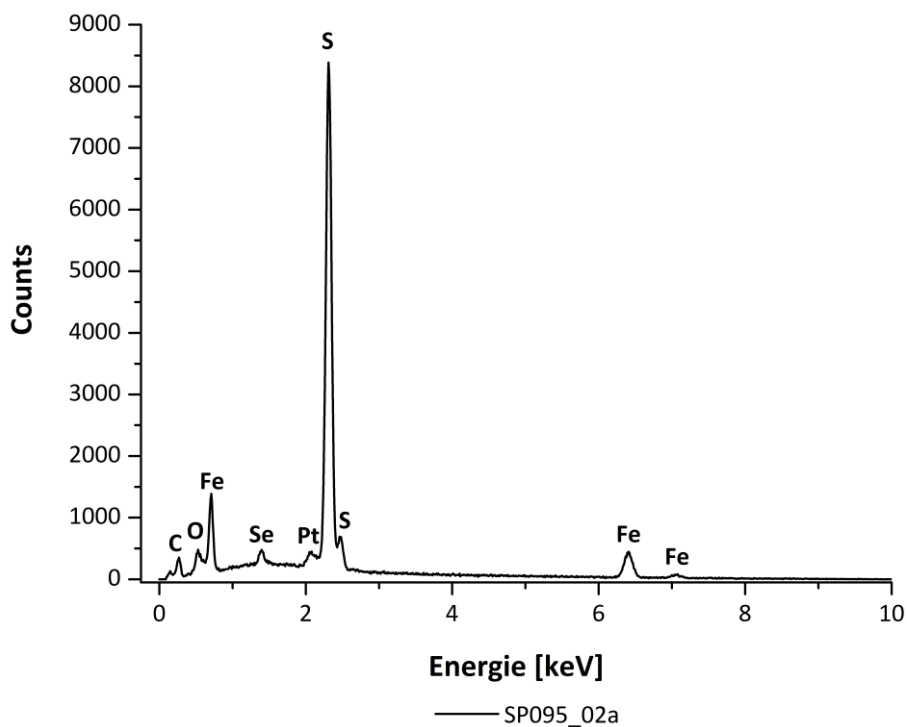


Diagramm 10-8: EDX-Messung eines Selen-dotierten Pyrits.
Kohlenstoff- und Platingehalte sind auf das Kohlenstoff-haltige Klebeband des Untergrunds und die Platinbeschichtung, die eine Aufladung der Probe verhindern soll, zurück zu führen.

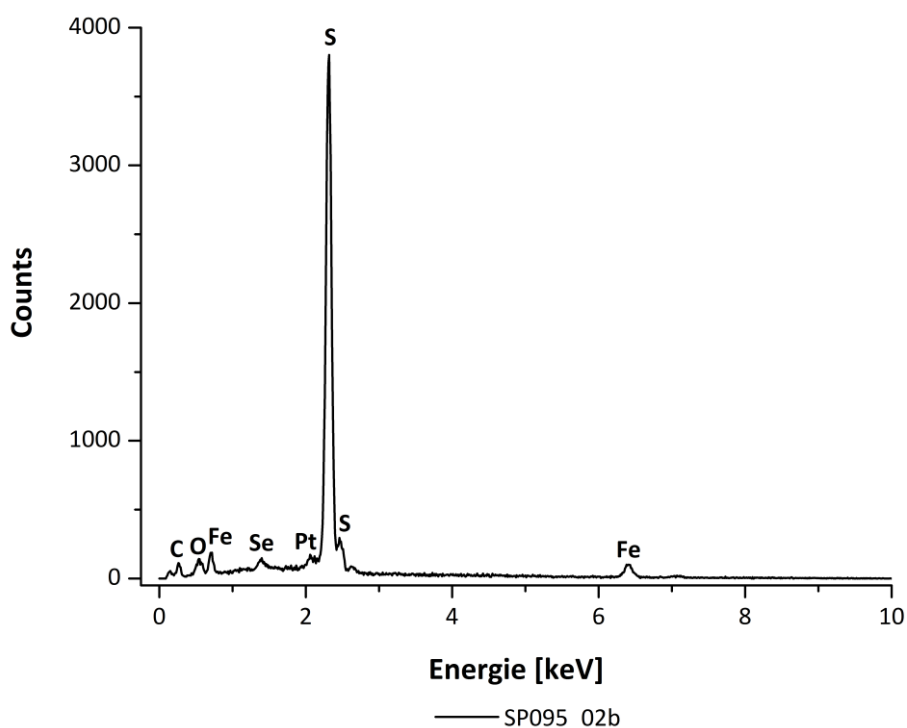


Diagramm 10-9: EDX-Messung eines Konglomerats.
Es besteht aus Selen-dotierten Pyriten und elementarem Schwefel, dass bei der Reinigung nicht vollständig entfernt wurde. Kohlenstoff- und Platingehalte sind auf das Kohlenstoff-haltige Klebeband des Untergrunds und die Platinbeschichtung zurück zu führen.

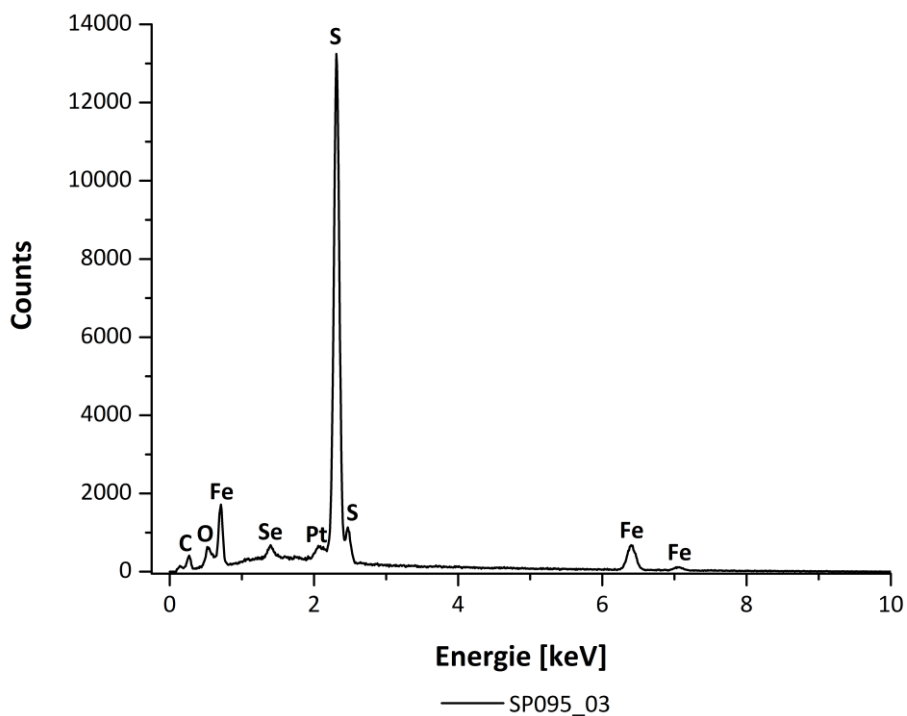


Diagramm 10-10: EDX-Messung eines Selen-dotierten Pyrits.
Kohlenstoff- und Plattingehalte sind auf das Kohlenstoff-haltige Klebeband des Untergrunds und die Platinbeschichtung, die eine Aufladung der Probe verhindern soll, zurück zu führen.

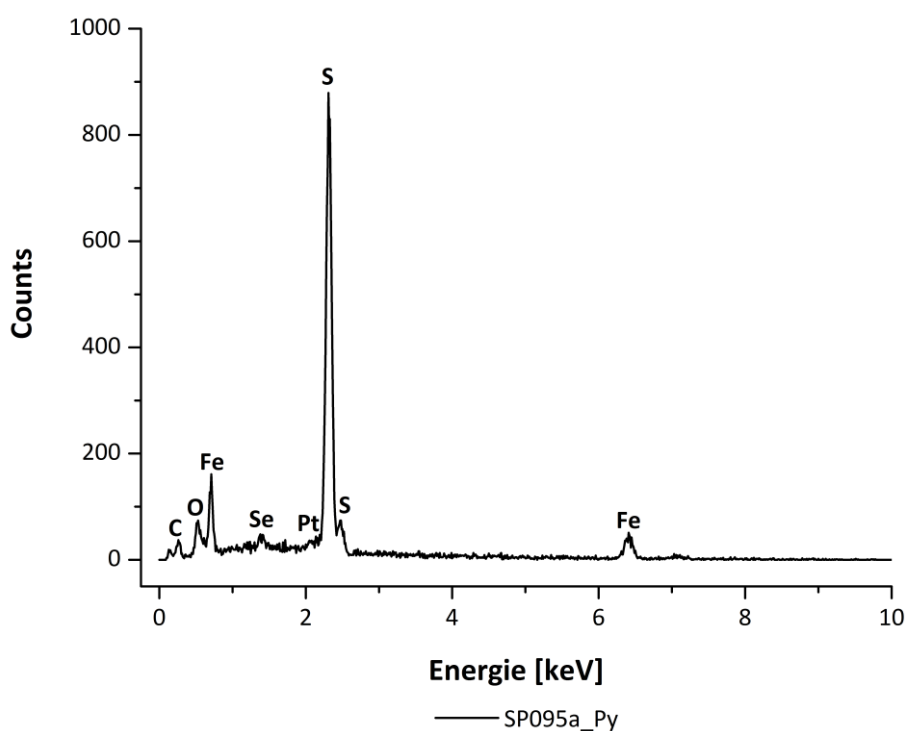


Diagramm 10-11: EDX-Messung eines Selen-dotierten Pyrits.
Kohlenstoff- und Plattingehalte sind auf das Kohlenstoff-haltige Klebeband des Untergrunds und die Platinbeschichtung, die eine Aufladung der Probe verhindern soll, zurück zu führen.

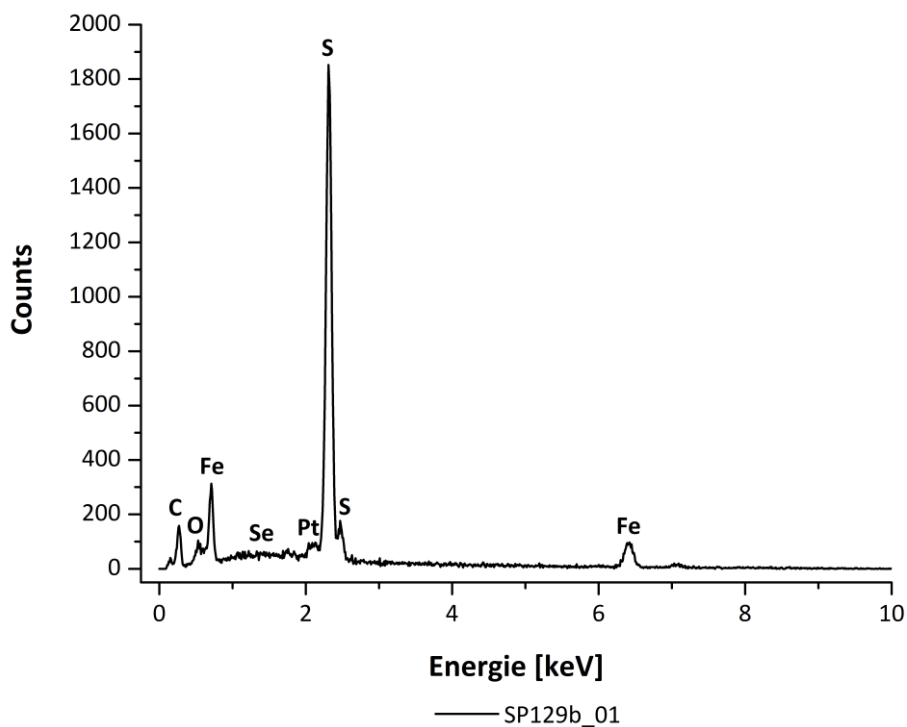


Diagramm 10-12: EDX-Messung eines Pyrits.

Selengehalte sind nicht zu erkennen. Kohlenstoff- und Plattingehalte sind auf das Kohlenstoff-haltige Klebeband des Untergrunds und die Platinbeschichtung, die eine Aufladung der Probe verhindern soll, zurück zu führen.

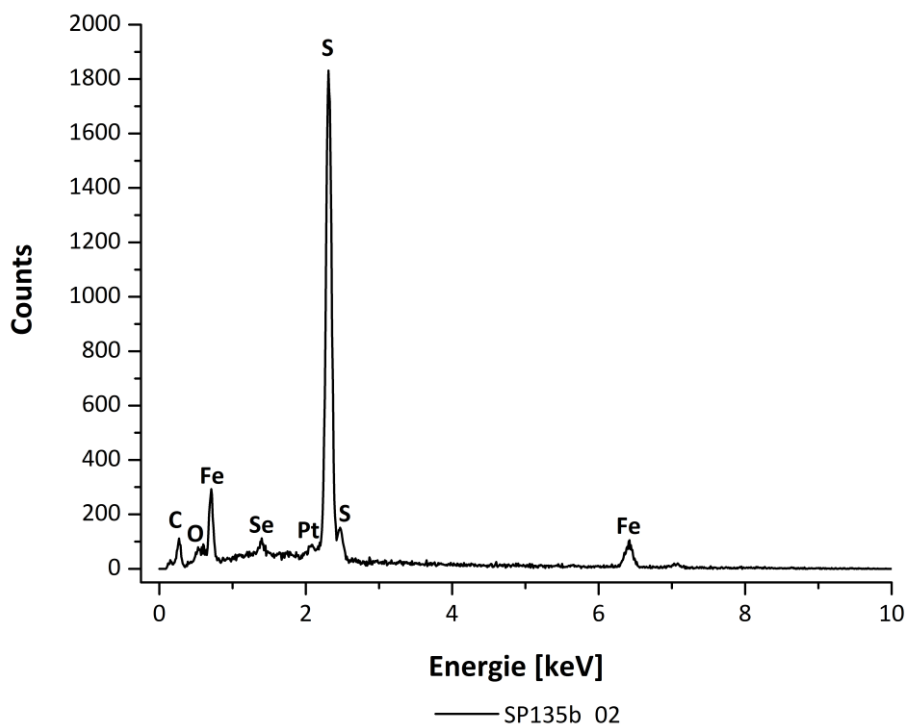


Diagramm 10-13: EDX-Messung eines Selen-dotierten Pyrits.

Kohlenstoff- und Plattingehalte sind auf das Kohlenstoff-haltige Klebeband des Untergrunds und die Platinbeschichtung, die eine Aufladung der Probe verhindern soll, zurück zu führen.

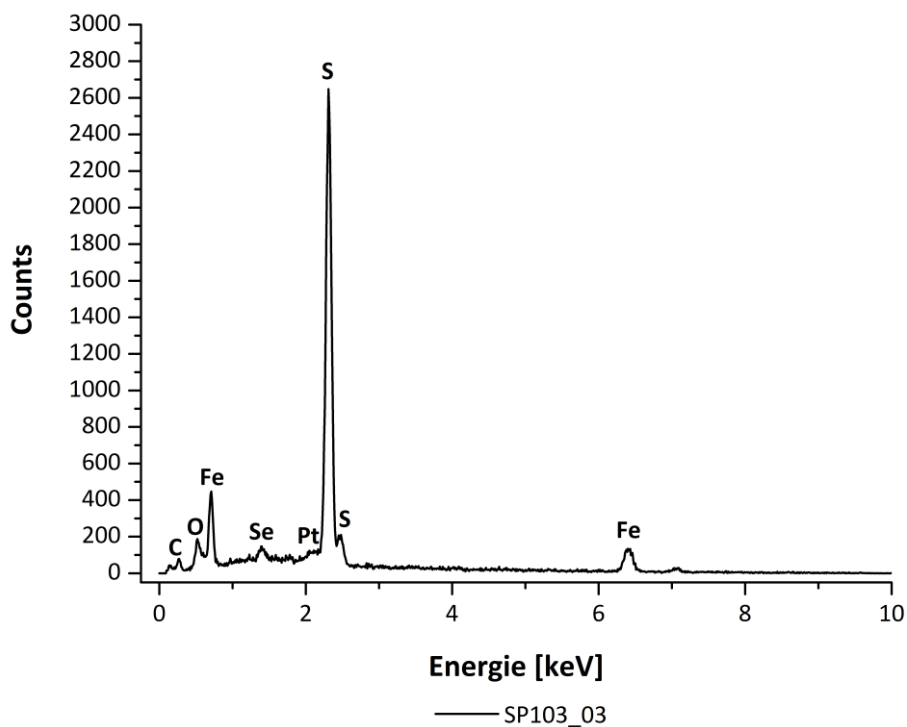


Diagramm 10-14: EDX-Messung eines Selen-dotierten Pyrits ohne Reinigungsschritte. Kohlenstoff- und Platingehalte sind auf das Kohlenstoff-haltige Klebeband des Untergrunds und die Platinbeschichtung, die eine Aufladung der Probe verhindern soll, zurück zu führen.

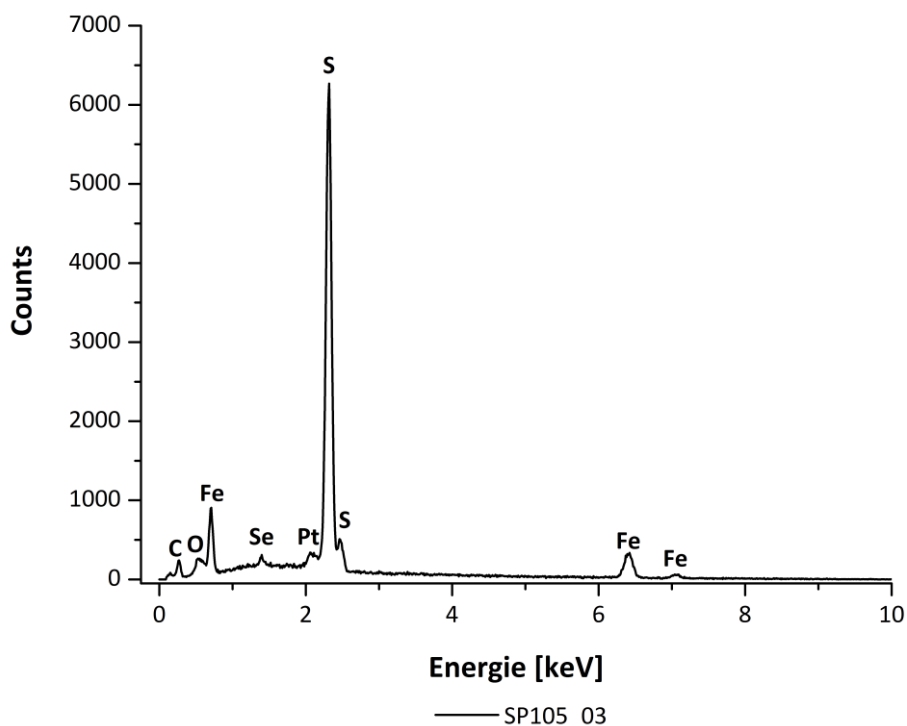


Diagramm 10-15: EDX-Messung eines Selen-dotierten Pyrits ohne Reinigungsschritte. Kohlenstoff- und Platingehalte sind auf das Kohlenstoff-haltige Klebeband des Untergrunds und die Platinbeschichtung, die eine Aufladung der Probe verhindern soll, zurück zu führen.

C. XAS

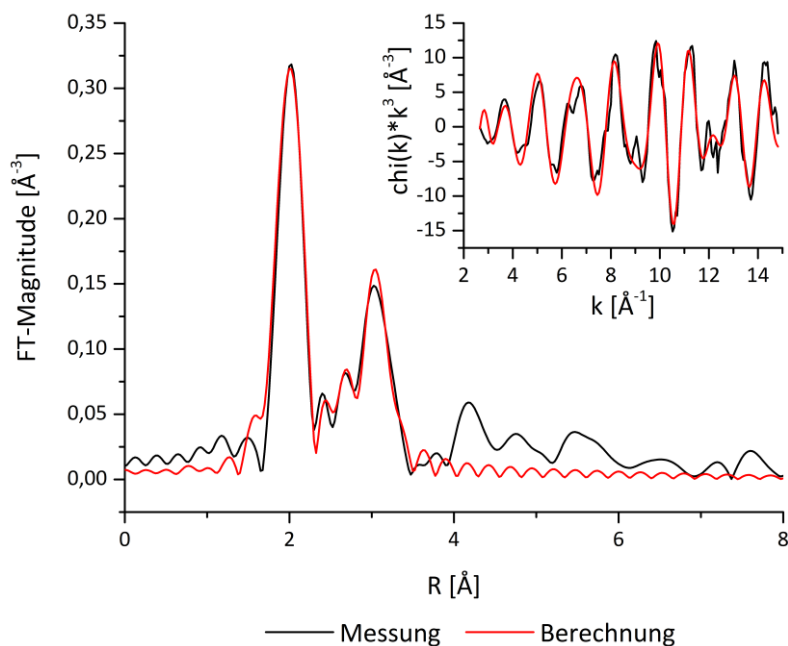


Diagramm 10-16: XAS-Ergebnisse von Probe SP165, nicht oxidiert.
Anpassung des EXAFS-Spektrums der Fourier-Transformation (links) und im k-Raum (oben). Das Anpassungsmodell ist (II) Se-Se-Pyrit. Die Anpassung erfolgte im R-Raum im Bereich von 1,66 - 3,48 Å und im k-Raum von 2,66 - 14,80 Å⁻¹.

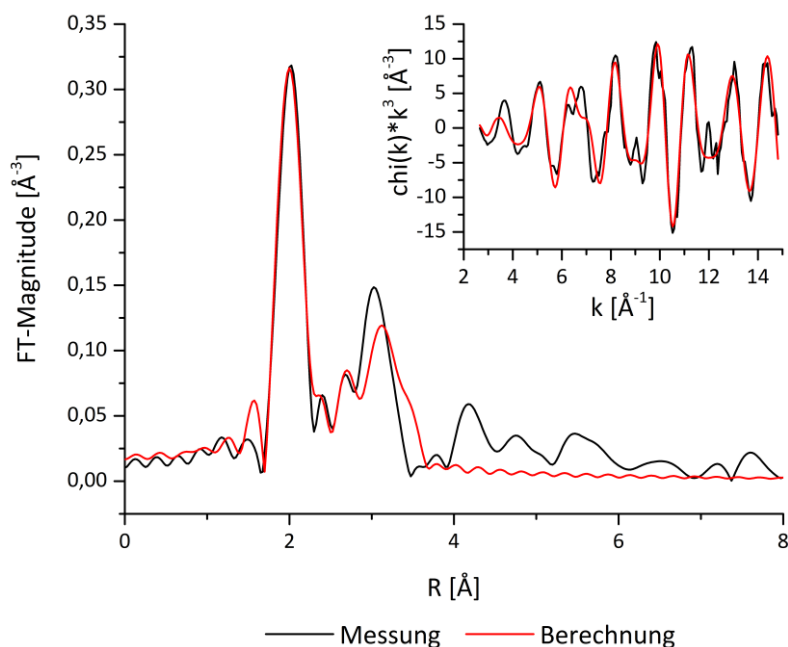


Diagramm 10-17: XAS-Ergebnisse von Probe SP165, nicht oxidiert.
Anpassung des EXAFS-Spektrums der Fourier-Transformation (links) und im k-Raum (oben). Das Anpassungsmodell ist (III) Ferroselit. Die Anpassung erfolgte im R-Raum im Bereich von 1,66 - 3,48 Å und im k-Raum von 2,66 - 14,80 Å⁻¹.

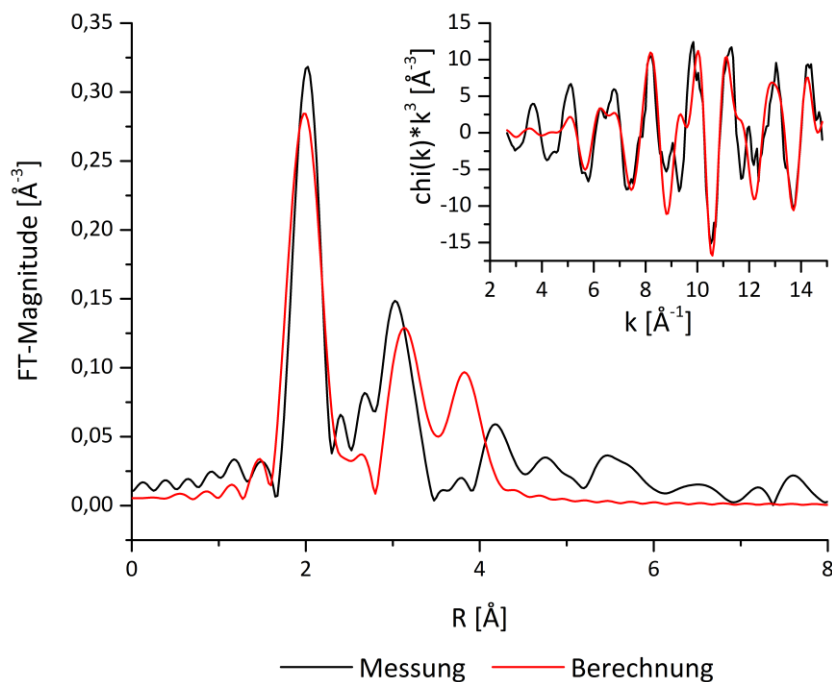


Diagramm 10-18: XAS-Ergebnisse von Probe SP165, nicht oxidiert.
Anpassung des EXAFS-Spektrums der Fourier-Transformation (links) und im k -Raum (oben). Das Anpassungsmodell ist (IV) trigonales Se(0). Die Anpassung erfolgte im R -Raum im Bereich von $1,66 - 3,48 \text{ \AA}$ und im k -Raum von $2,66 - 14,80 \text{ \AA}^{-1}$.

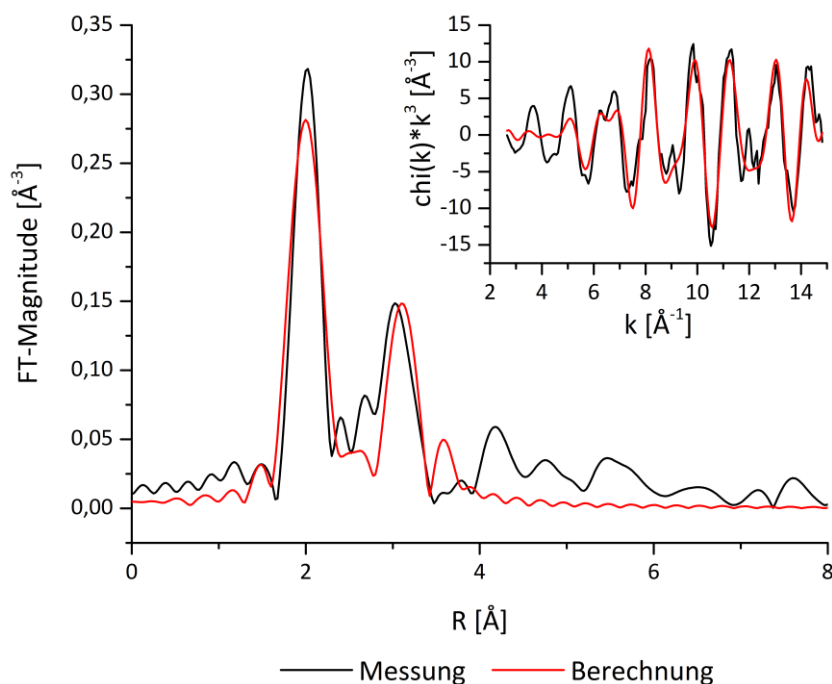


Diagramm 10-19: XAS-Ergebnisse von Probe SP165, nicht oxidiert.
Anpassung des EXAFS-Spektrums der Fourier-Transformation (links) und im k -Raum (oben). Das Anpassungsmodell ist (V) hexagonales Se(0). Die Anpassung erfolgte im R -Raum im Bereich von $1,66 - 3,48 \text{ \AA}$ und im k -Raum von $2,66 - 14,80 \text{ \AA}^{-1}$.

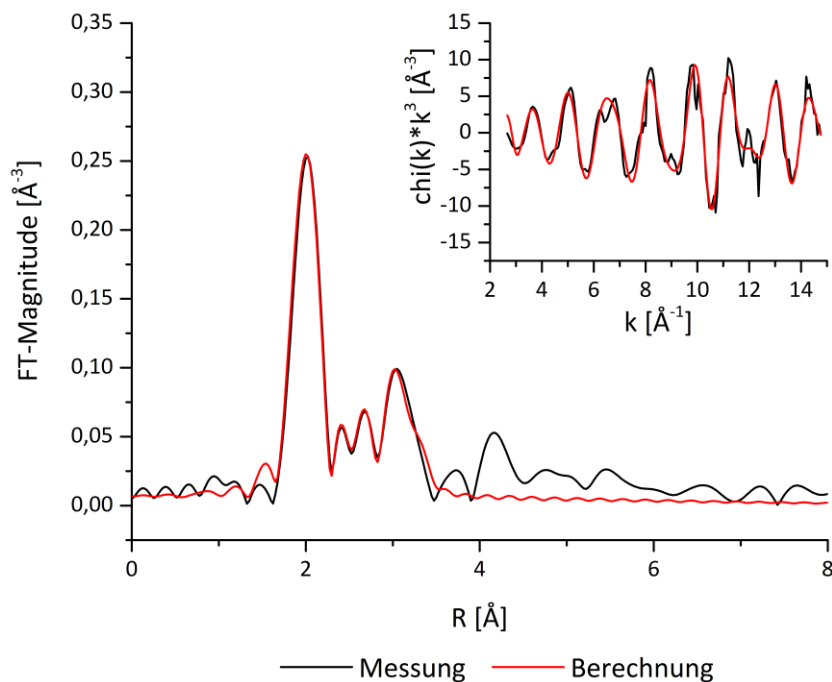


Diagramm 10-20: XAS-Ergebnisse von Probe SP135, nicht oxidiert.
Anpassung des EXAFS-Spektrums der Fourier-Transformation (links) und im k-Raum (oben). Das Anpassungsmodell ist (I) Se-S-Pyrit. Die Anpassung erfolgte im R-Raum im Bereich von 1,63 - 3,47 Å und im k-Raum von 2,67 - 14,76 Å⁻¹.

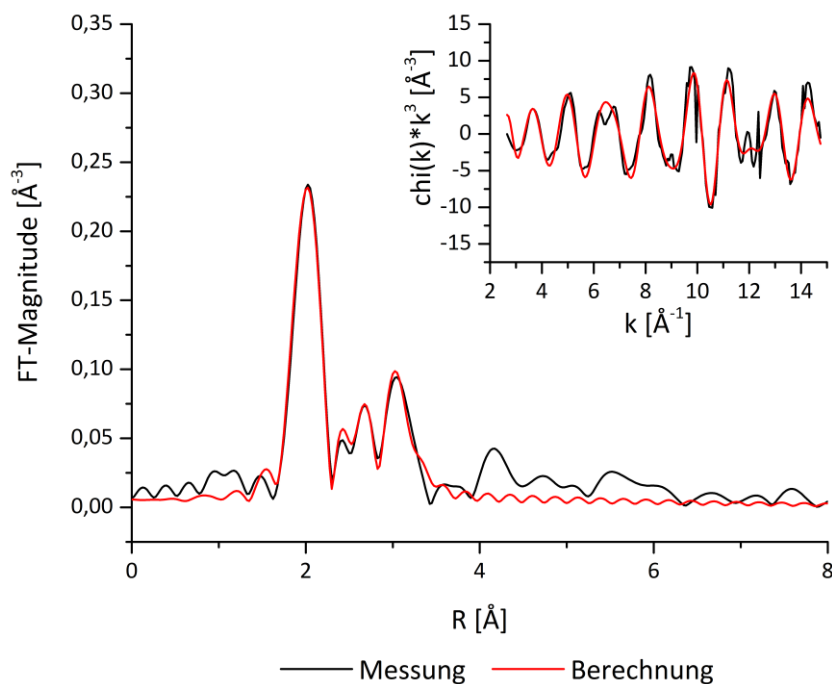


Diagramm 10-21: XAS-Ergebnisse von Probe SP152, oxidiert im Wasser.
Anpassung des EXAFS-Spektrums der Fourier-Transformation (links) und im k-Raum (oben). Das Anpassungsmodell ist (I) Se-S-Pyrit. Die Anpassung erfolgte im R-Raum im Bereich von 1,62 - 3,43 Å und im k-Raum von 2,65 - 14,74 Å⁻¹.

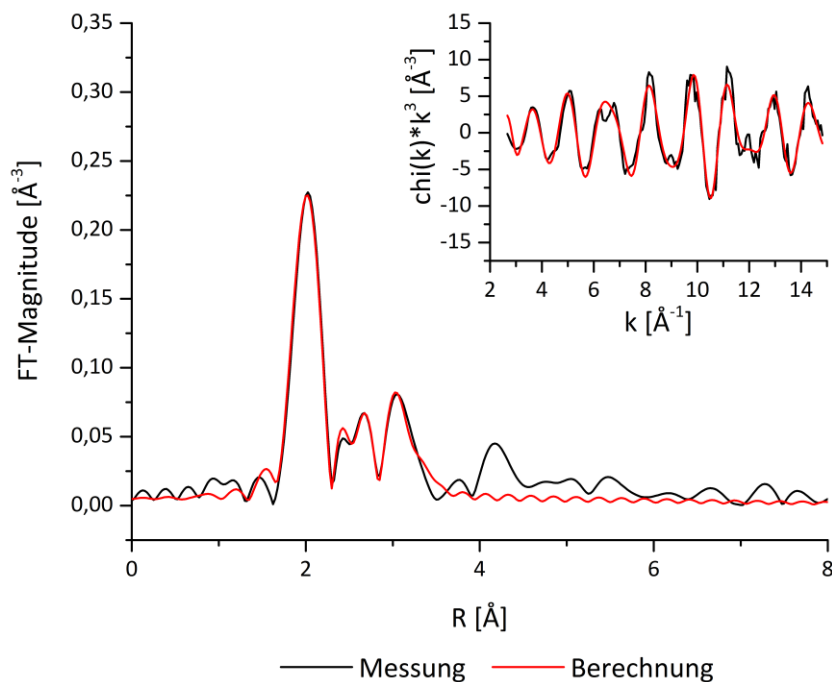


Diagramm 10-22: XAS-Ergebnisse von Probe SP153, oxidiert im Wasser.
Anpassung des EXAFS-Spektrums der Fourier-Transformation (links) und im k-Raum (oben). Das Anpassungsmodell ist (I) Se-S-Pyrit. Die Anpassung erfolgte im R-Raum im Bereich von 1,63 - 3,51 Å und im k-Raum von 2,66 - 14,82 Å⁻¹.

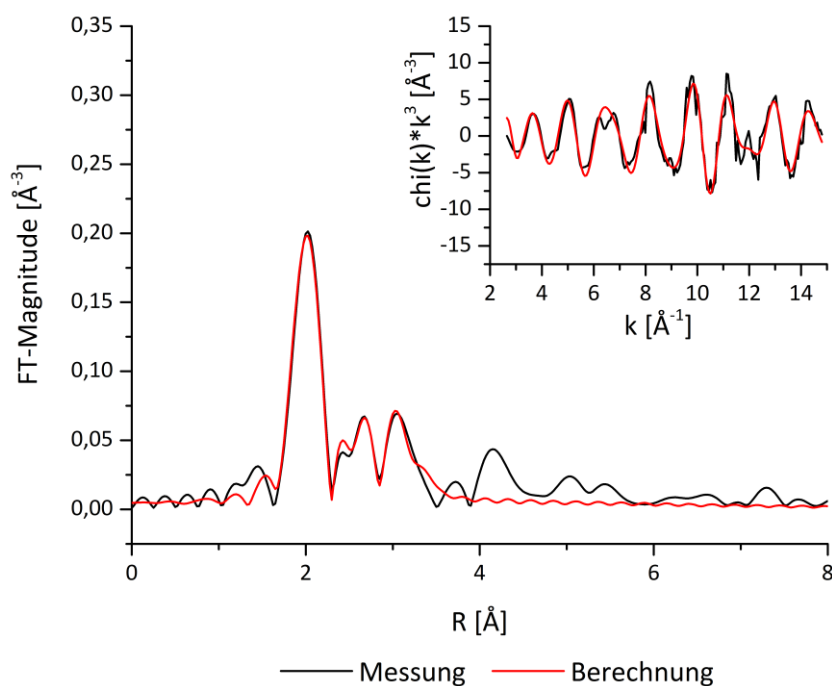


Diagramm 10-23: XAS-Ergebnisse von Probe SP154, oxidiert im Wasser.
Anpassung des EXAFS-Spektrums der Fourier-Transformation (links) und im k-Raum (oben). Das Anpassungsmodell ist (I) Se-S-Pyrit. Die Anpassung erfolgte im R-Raum im Bereich von 1,63 - 3,52 Å und im k-Raum von 2,66 - 14,84 Å⁻¹.

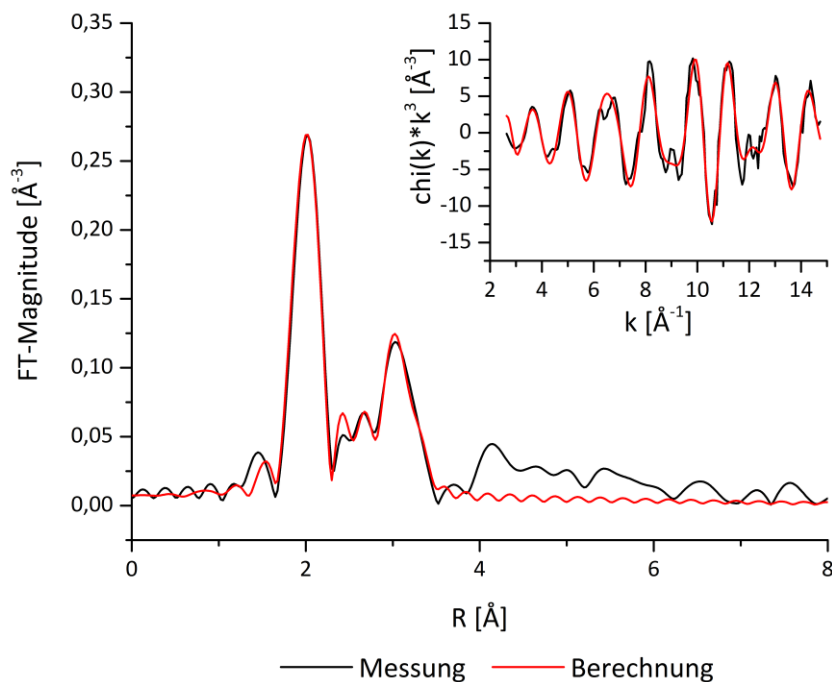


Diagramm 10-24: XAS-Ergebnisse von Probe SP165, oxidiert an Luft.
 Anpassung des EXAFS-Spektrums der Fourier-Transformation (links) und im k -Raum (oben). Das Anpassungsmodell ist (I) Se-S-Pyrit. Die Anpassung erfolgte im R -Raum im Bereich von 1,66 - 3,52 \AA und im k -Raum von 2,63 - 14,79 \AA^{-1} .

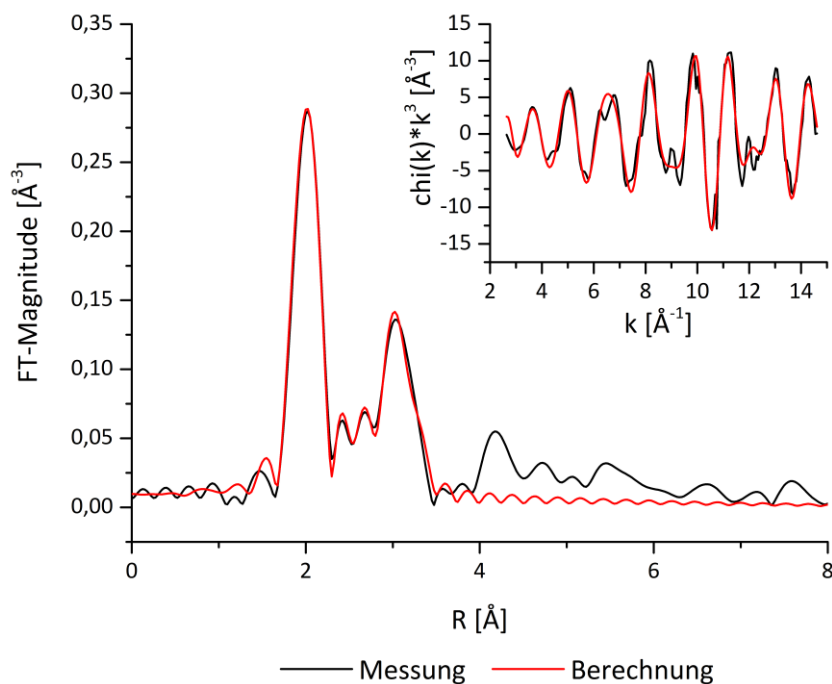


Diagramm 10-25: XAS-Ergebnisse von Probe SP165, oxidiert im Wasser.
 Anpassung des EXAFS-Spektrums der Fourier-Transformation (links) und im k -Raum (oben). Das Anpassungsmodell ist (I) Se-S-Pyrit. Die Anpassung erfolgte im R -Raum im Bereich von 1,65 - 3,47 \AA und im k -Raum von 2,64 - 14,63 \AA^{-1} .

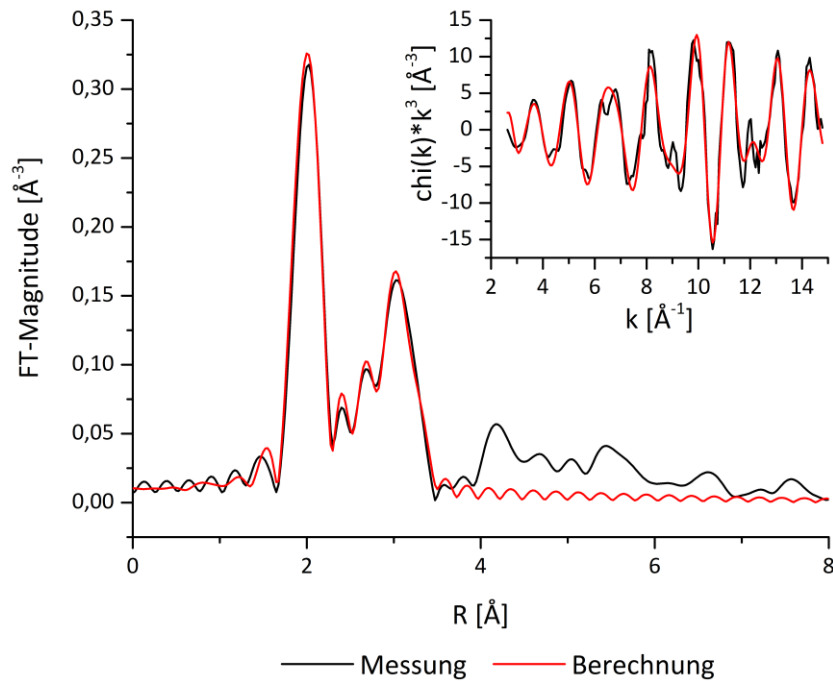


Diagramm 10-26: XAS-Ergebnisse von Probe SP190, nicht oxidiert.
Anpassung des EXAFS-Spektrums der Fourier-Transformation (links) und im k -Raum (oben). Das Anpassungsmodell ist (I) Se-S-Pyrit. Die Anpassung erfolgte im R -Raum im Bereich von 1,65 - 3,47 \AA und im k -Raum von 2,64 - 14,80 \AA^{-1} .

D. Thermodynamische Daten

D1.Relevante Datenbankeinträge

Tabelle 10-17: Datenbankeinträge für thermodynamische Berechnungen.
Auszug aus der verwendeten Datenbank zur Berechnung der Lösungsinhalte und der Pourbaix-Diagramme. Der Mischkristall FeSSe und Achavalit wurden aus Diener (2012) bzw. Masscheleyn et al. (1990) manuell hinzugefügt.

PHASES	
H2O(g)	Sulfur
H2O = H2O	S + 2e- = S-2
log_k 1.51	log_k -15.026
delta_h -44.03 kJ	delta_h 7.9 kcal
O2(g)	Se(s)
O2 = O2	Se + H+ + 2e- = HSe-
log_k -2.8983	log_k -17.322
H2(g)	Halite
H2 = H2	NaCl = Na+ + Cl-
log_k -3.150	log_k 1.582
delta_h -1.759 kcal	delta_h 0.918 kcal
Pyrite	Goethite
FeS2 + 2H+ + 2e- = Fe+2 + 2HS-	FeOOH + 3H+ = Fe+3 + 2H2O
log_k -18.479	log_k -1.0
delta_h 11.3 kcal	delta_h -14.48 kcal
Achavalite(FeSe)	Hematite
FeSe + H+ = Fe+2 + HSe-	Fe2O3 + 6H+ = 2Fe+3 + 3H2O
log_k -26.0	log_k -4.008
delta_h 2.092 kJ	delta_h -30.845 kcal
Mischkristall(FeSSe)	Maghemite
FeSSe + 2H+ + 2e- = Fe+2 + HSe- + HS-	Fe2O3 + 6H+ = 2Fe+3 + 3H2O
log_k -18.5295	log_k 6.386
Ferroselite(FeSe2)	Fe(OH)3(a)
FeSe2 + 2H+ + 2e- = Fe+2 + 2HSe-	Fe(OH)3 + 3H+ = Fe+3 + 3H2O
log_k -18.580	log_k 4.891
Greigite	Magnetite
Fe3S4 + 4H+ = 2Fe+3 + Fe+2 + 4HS-	Fe3O4 + 8H+ = 2Fe+3 + Fe+2 + 4H2O
log_k -45.035	log_k 3.737
	delta_h -50.460 kcal
Mackinawite	FeS(ppt)
FeS + H+ = Fe+2 + HS-	FeS + H+ = Fe+2 + HS-
log_k -4.648	log_k -3.915

D2.Lösungsberechnungen

Tabelle 10-18: Lösungsberechnungen zu Beginn und nach den Ausfällungen.

Spezies	Molalität initial	Molalität im Gleichgewicht
Fe(2)	1,50E+01	6,71E-06
Fe(HS)2	1,41E+01	6,06E-06
Fe(HS)3-	6,49E-01	6,25E-07
Fe+2	2,89E-01	2,49E-08
FeCl+	8,35E-03	7,20E-10
FeOH+	5,25E-06	9,94E-13
Fe(OH)2	3,61E-12	1,50E-18
Fe(OH)3-	1,65E-17	1,51E-23
S(-2)	6,00E+01	3,10E+01
H2S	2,95E+01	3,01E+01
HS-	4,24E-01	9,47E-01
S5-2	1,54E-05	7,53E-05
S4-2	9,42E-06	4,61E-05
S6-2	7,63E-06	3,74E-05
S-2	9,12E-09	4,46E-08
S3-2	3,52E-09	1,72E-08
S2-2	2,11E-10	1,03E-09
Se(-2)	5,00E-01	4,84E-18
HSe-	4,76E-01	4,73E-18
H2Se	2,42E-02	1,10E-19

E. Pourbaix-Diagramme

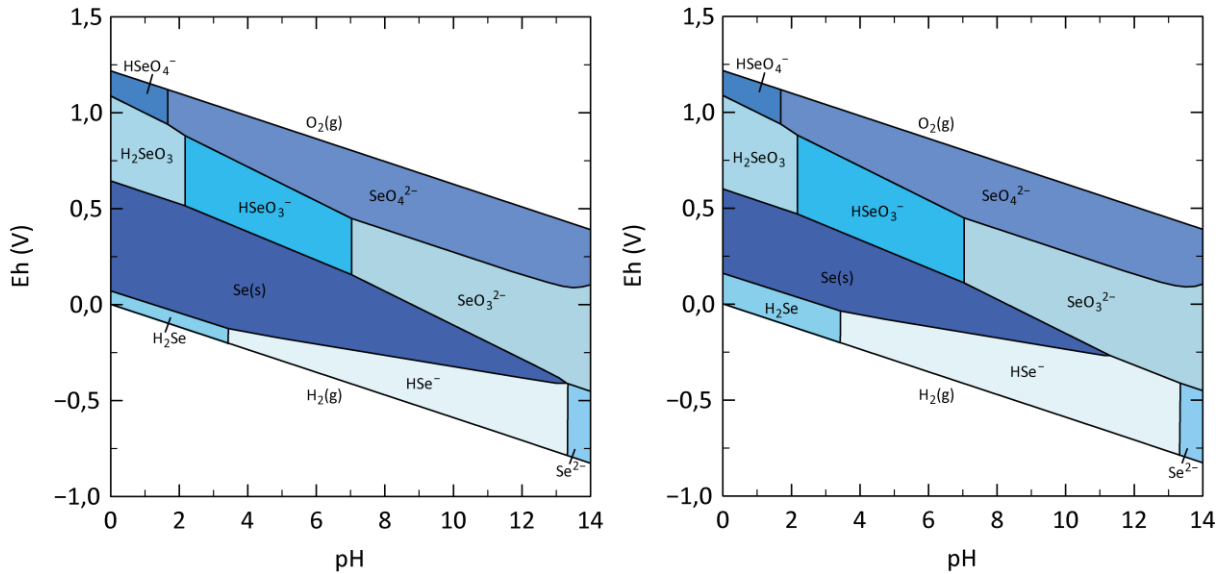


Diagramm 10-27: Pourbaix-Diagramme des Se-Systems.

Selen ist das vorherrschende Element. Lediglich elementares Selen ist als einzige feste Mineralphase zugelassen worden. Es herrschen Standardbedingungen und die Datenbank „minteq.v4“ wurde verwendet. Die Selenkonzentrationen liegen links bei 10^{-6} M und rechts bei 10^{-9} M. Die beiden Diagramme verdeutlichen die Unterschiede bei verschiedenen Konzentrationen.

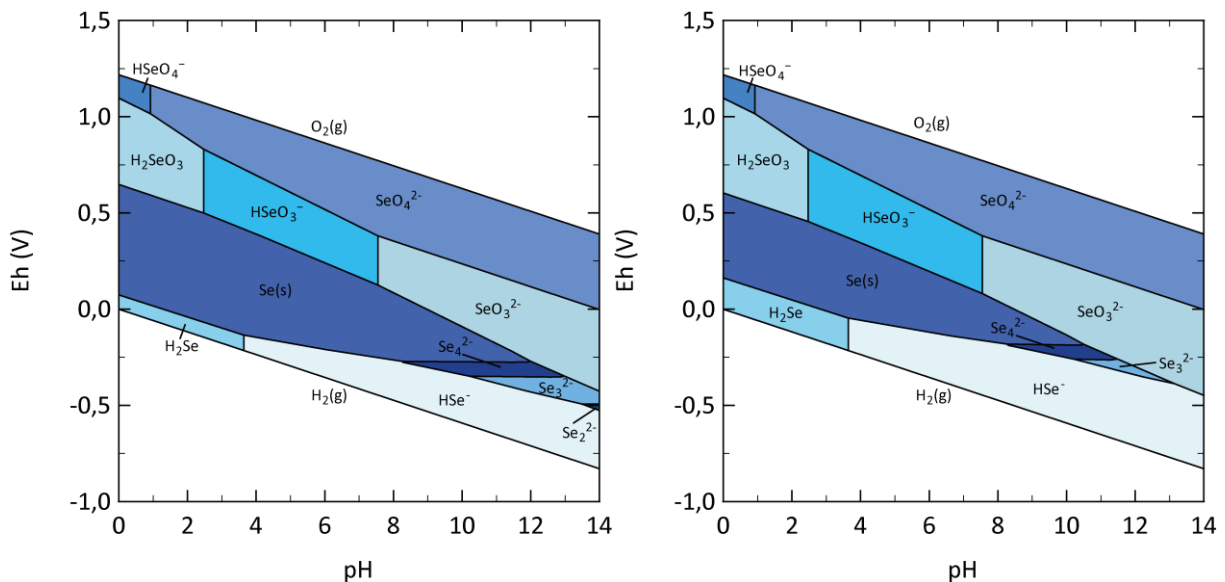


Diagramm 10-28: Pourbaix-Diagramme des Se-Systems.

Selen ist das vorherrschende Element. Lediglich elementares Selen ist als einzige feste Mineralphase zugelassen worden. Es herrschen Standardbedingungen und die Datenbank „sit“ wurde verwendet. Die Selenkonzentrationen liegen links bei 10^{-6} M und rechts bei 10^{-9} M. Die beiden Diagramme verdeutlichen die Unterschiede bei verschiedenen Konzentrationen.

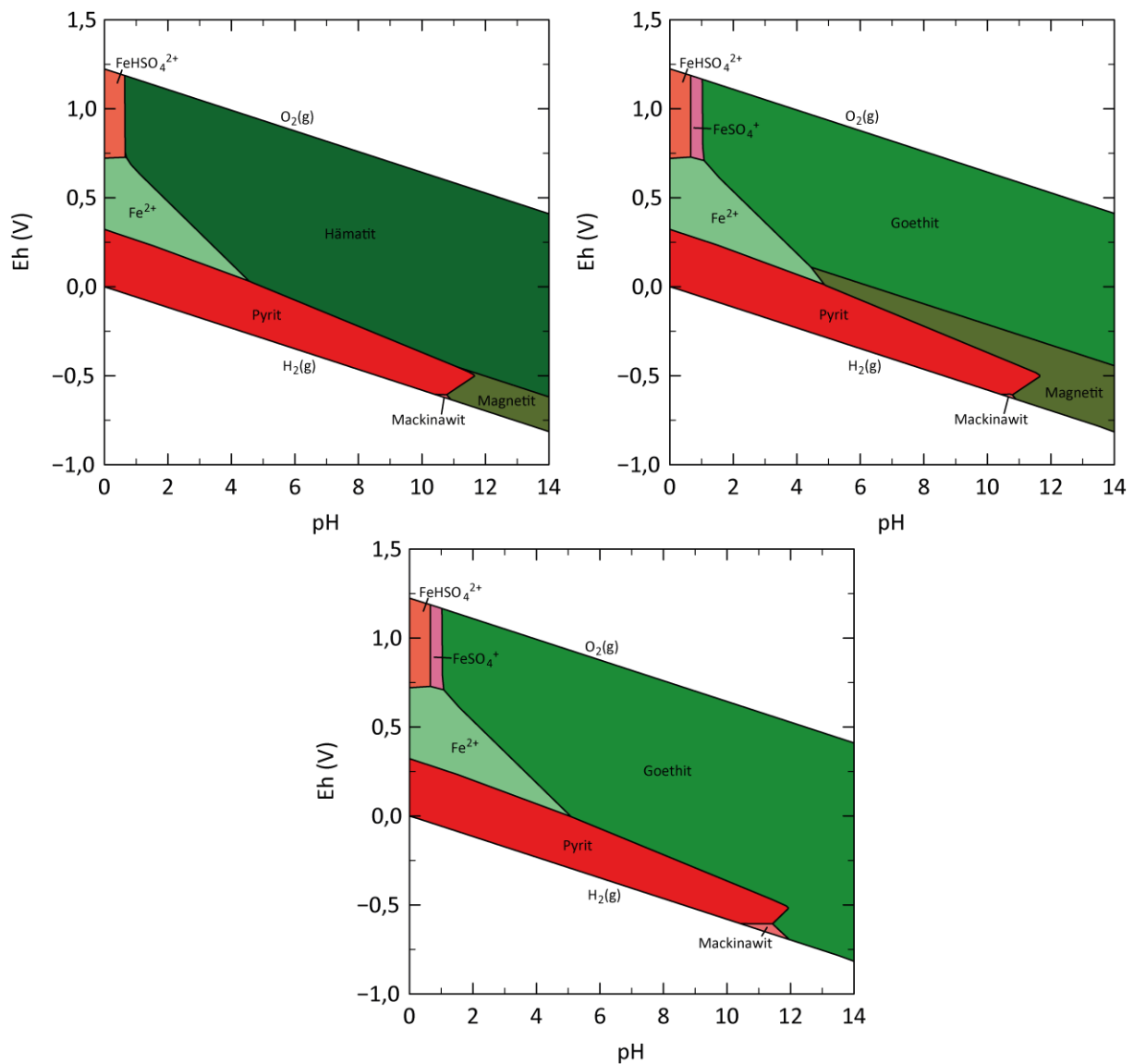


Diagramm 10-29: Pourbaix-Diagramm des Eisen-Schwefel-Systems.

Als feste Mineralphasen wurden Eisensulfide und Eisenoxide/-hydroxide zugelassen (Diagramm 1).

In Diagramm 2 ist Hämatit unterdrückt worden, in Diagramm 3 noch zusätzlich Magnetit.

Im letzten Diagramm ist die untergeordnete Rolle von Mackinawit zu erkennen.

Es herrschen Standardbedingungen mit Eisen- und Schwefelkonzentrationen von $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ bzw. $6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

Grundlage war die ergänzte Datenbank „wateq4f“.

F. Wärmekapazitätsmessung

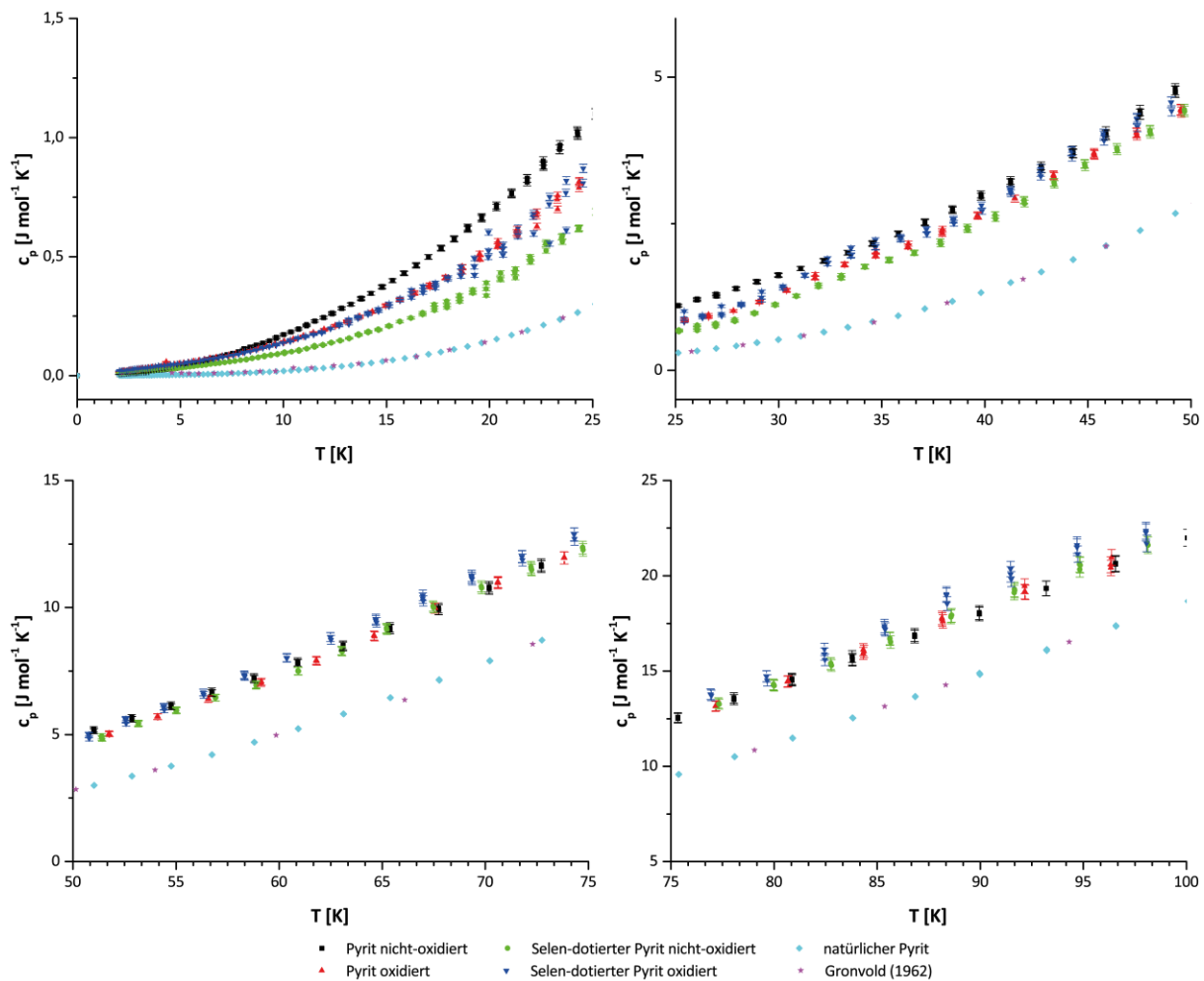


Diagramm 10-30: Gemessene Wärmekapazitäten gegenüber der Temperatur. Teil I.
Es sind Pyrite und Selen-dotierte Pyrite jeweils im nicht-oxidierten Zustand und im oxidierten Zustand vorhanden. Daneben sind ein natürlicher, selbst gemessener Pyrit und auch Wärmekapazitätsdaten eines natürlichen Pyrits von Gronvold & Westrum (1962) zu sehen. Die gemessenen synthetisierten Proben sind mit ihren Messfehlern dargestellt. Die einzelnen Diagramme zeigen aufgrund der besseren Übersicht jeweils Ausschnitte eines bestimmten Temperaturbereichs. Temperaturbereich 0-100° C.

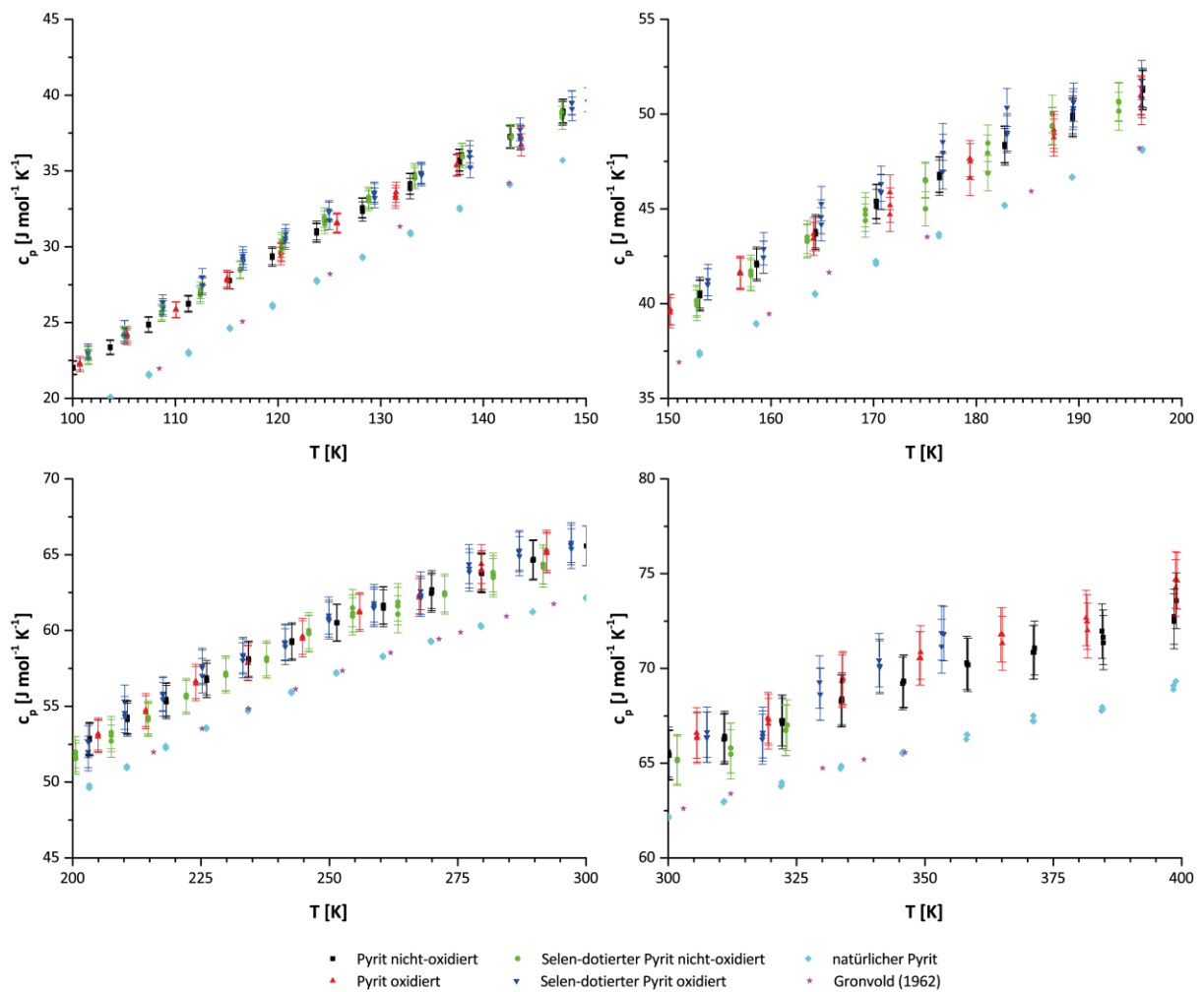


Diagramm 10-31: Gemessene Wärmekapazitäten gegenüber der Temperatur. Teil II.
 Es sind Pyrite und Selen-dotierte Pyrite jeweils im nicht-oxidierten Zustand und im oxidierten Zustand vorhanden. Daneben sind ein natürlicher, selbst gemessener Pyrit und auch Wärmekapazitätsdaten eines natürlichen Pyrits von Gronvold & Westrum (1962) zu sehen. Die gemessenen synthetisierten Proben sind mit ihren Messfehlern dargestellt. Die einzelnen Diagramme zeigen aufgrund der besseren Übersicht jeweils Ausschnitte eines bestimmten Temperaturbereichs. Temperaturbereich 100-400° C.