

Immobilisierung gelöster Selen-Oxyanionen während der Bildung
der Eisenoxide Hämatit und Magnetit

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. Nicolas Börsig
aus Achern

Tag der mündlichen Prüfung:

28.04.2017

Referent: Prof. Dr. Thomas Neumann

Korreferent: Prof. Dr. Thorsten Schäfer

Karlsruhe 2017

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe. Die Stellen der Arbeit, welche anderen Quellen im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen wurden, sind durch Zitation kenntlich gemacht. Dies gilt auch für bildliche Darstellungen, Tabellen sowie für Quellen aus dem Internet.

Karlsruhe, den 20.01.2017

Nicolas Börsig

Danksagung

Die vorliegende Dissertation wurde am *Institut für Angewandte Geowissenschaften* (AGW) in der Abteilung für *Aquatische Geochemie* des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) im Rahmen eines vom BMBF finanzierten Verbundprojektes (Fördernummer: 02NUK019B) angefertigt. Dieses Projekt trug den Namen „ImmoRad“ und beschäftigte sich mit Untersuchungen zur Immobilisierung langlebiger Radionuklide durch die Wechselwirkung mit endlagerrelevanten Sekundärphasen, mit dem Ziel, das Migrationsverhalten dieser Radionuklide im Umfeld eines Endlagers besser verstehen und beurteilen zu können.

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen bedanken, ohne die die Fertigstellung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Thomas Neumann für die interessante Themenstellung sowie die hervorragende und umfangreiche Betreuung meiner Doktorarbeit.

Bei Herrn Prof. Dr. Thorsten Schäfer möchte ich mich für die Bereitschaft zur Übernahme des Korreferats bedanken. Ebenso danke ich den Mitgliedern der Prüfungskommission, Herrn Prof. Dr. Heinz-Günter Stosch, Herrn Prof. Dr. Frank Schilling, Herrn Prof. Dr. Stefan Norra, Herrn apl. Prof. Dr. Jörg-Detlef Eckhardt und Herrn Prof. Dr. Thorsten Stumpf, für ihre fachliche Unterstützung und Beiträge im Rahmen verschiedenster Diskussionsrunden.

Bedanken möchte ich mich auch bei Sebastian Potsch für seine große Hilfsbereitschaft und die zahlreichen Gespräche, die wir während unserer gemeinsamen Zeit am KIT geführt haben.

Besonderer Dank gebührt auch allen Kolleginnen und Kollegen der Abteilung für *Aquatische Geochemie* bzw. des ehemaligen *Instituts für Mineralogie und Geochemie* für die tolle Arbeitsatmosphäre und dafür dass sie mir jederzeit mit Rat und Tat zur Seite standen. Bei Herrn Dr. Utz Kramar, Frau Dr. Elisabeth Eiche, Frau Claudia Mößner, Frau Gesine Preuss und Frau Beate Ötzel möchte ich mich hierbei speziell für ihre Unterstützung und Hilfe in analytischen Fragen bedanken.

Danken möchte ich außerdem den vielen Personen externer Institute, die zum analytischen Teil dieser Arbeit beigetragen haben. Hierzu gehören insbesondere Dr. Andreas Scheinost, Dr. Dieter Schild, Volker Zibat, Dr. Peter Weidler, Dr. Johannes Bauer, Petra Schlager, Dr. Arne Janssen, Dr. Jörg Göttlicher und Dr. Ralph Steininger.

Für einen äußerst interessanten, lehrreichen und produktiven Forschungsaufenthalt an der „*European Synchrotron Radiation Facility*“ in Grenoble möchte ich mich bei Herrn Dr. Andreas Scheinost und beim gesamten Team der Rossendorf Beamline herzlich bedanken.

Many thanks go to Dr. Samuel Shaw for the opportunity to discuss my work, to perform additional analysis and to gain interesting new insights into various scientific fields during my visit of his research group at The University of Manchester. In this context, I would also like to thank the PhD students in the *School of Earth, Atmospheric and Environmental Sciences* and in particular Hannah Roberts for the productive and pleasant time I had in Manchester.

Darüber hinaus möchte ich mich bei den vielen aktiven oder ehemaligen Doktoranden bedanken, die mich im Laufe meiner Doktorandenzeit am KIT begleitet und mir dabei sowohl in fachlicher als auch in moralischer Hinsicht beigestanden haben. Bedanken möchte mich in diesem Zusammenhang insbesondere bei Andreas Holbach, Alexandra Nothstein, Arno Hartmann, Helena Banning, Peter Illner, Phillip Holz, Yuan Chen, Xiaohui Tang sowie Fabian Nitschke, Sebastian Held, Manuel Grimm und Jonas Kaltenbach. Alexander Zickgraf danke ich für seinen Beitrag zu diesem Dissertationsthema, der im Rahmen einer von ihm durchgeführten Bachelorarbeit erfolgte.

Für die finanzielle Unterstützung meiner beiden Forschungsaufenthalte sowie für die Gewährung eines dreimonatigen Stipendiums danke ich der Graduiertenschule des KIT-Zentrums Klima und Umwelt (GRACE).

Großen Dank schulde ich meinem Onkel Klaus Bohnert und meiner Schwester Anne-Kathrin, die durch ihr Korrekturlesen das generelle Erscheinungsbild dieser Arbeit sichtlich verbessert haben.

Zu guter Letzt möchte ich mich besonders bei meinen Eltern, meiner Familie und meinen Freunden für ihre uneingeschränkte Unterstützung auf meinem bisherigen Lebensweg bedanken.

Kurzfassung

Aufgrund der geringen Konzentrationsspanne zwischen seiner Bedeutung als essentieller Nährstoff und der Bedeutung als toxisches Spurenelement spielt das Verhalten von Selen (Se) in vielen Umweltbereichen eine wichtige Rolle. Darüber hinaus tritt Se in radioaktivem Abfall als Radionuklid ^{79}Se auf, welches wegen seiner langen Halbwertszeit und potentiell hohen Mobilität zur Gruppe der langzeitsicherheitsrelevanten Radionuklide gehört. Innerhalb eines aquatischen Systems wird die Se-Mobilität vorwiegend von der Gegenwart der leicht löslichen Se-Oxyanionen Selenit $[\text{Se(IV)}]$ und Selenat $[\text{Se(VI)}]$ sowie deren Interaktion mit Mineralphasen bestimmt. Da *Eisenoxide* in der Umwelt weitverbreitet und im Gegensatz zu anderen Materialien zudem in der Lage sind, über einen weiten pH-Bereich mit anionischen Spezies zu interagieren, wurde die Retention von gelösten Se-Spezies infolge einer Adsorption an *Eisenoxid*-Mineralen bereits in vergangenen Studien detailliert untersucht.

Kaum erforscht wurde bislang hingegen die Immobilisierung von gelösten Se-Oxyanionen durch *Eisenoxide* während des Mineralbildungsprozesses, obwohl eine Interaktion in dieser Phase durchaus realistisch ist. Dies gilt nicht nur für die Bildung von *Eisenoxiden* aufgrund von Alterationsprozessen, sondern auch für deren Entstehung bedingt durch eine Korrosion von elementarem Eisen, die insbesondere im Umfeld eines Endlagers von Bedeutung ist. In dieser Arbeit wurde deshalb mit Hilfe von Kopräzipitationsstudien die Immobilisierung gelöster Se-Oxyanionen während der Bildung und Kristallisation der Eisenoxide Hämatit und Magnetit untersucht. Um die dabei wirksamen Retentionsmechanismen sowie deren Retentionspotential und Stabilität im Detail zu charakterisieren, wurden die erzielten Resultate mit äquivalenten Adsorptionsstudien verglichen, die unter identischen hydrochemischen Bedingungen aber nach einer beendeten Mineralbildung stattfanden.

Im Falle der Se-Hämatit-Kopräzipitationsstudien erfolgte die Laborsynthese von Hämatit durch die Präzipitation und die anschließende Alterung von Ferrihydrit in einem oxischen Se(IV)- bzw. Se(VI)-System (pH 7.5). Die hydrochemischen Daten dieser Batchversuche ließen eine vollständige Aufnahme der gesamten verfügbaren Se(IV)-Menge bis hin zu einer anfänglichen Se-Konzentration von $c(\text{Se})_0 = 10^{-3} \text{ mol/L}$ ($m/V = 9.0 \text{ g/L}$) erkennen, während die Retention von Se(VI) deutlich geringer ausfiel (max. 15 % von $c(\text{Se})_0$). Bei sehr hohen initialen Se(IV)-Konzentrationen zeigten die Ergebnisse, dass die Interaktion von gelösten Se-Spezies mit Ferrihydrit die Art des Transformationsprodukts beeinflusst und es nicht mehr zur Entstehung einer reinen Hämatitphase kommt. Vergleichende Se-Adsorptionsstudien ermöglichten ferner die Differenzierung zwischen Adsorption und Kopräzipitation und konnten im Falle der Se-Kopräzipitation ein signifikant höheres Retentionspotential nachweisen. Zudem wies das Desorptionsverhalten von Se-haltigen Hämatitproben aus Adsorptions- bzw. Kopräzipitationsexperimenten darauf hin, dass eine Se-

Kopräzipitation die Entstehung einer widerstandsfähigen nicht-desorbierbaren Se-Fraktion zur Folge hat. Gemäß der zeitlichen Entwicklung der Se(IV)- bzw. Se(VI)-Retention sowie der detaillierten spektroskopischen Analyse (XPS, XAS) der entsprechenden Syntheseprodukte ist diese nicht-reversible Se-Fraktion das Ergebnis eines Se-Einbauprozesses. Hierbei handelt es sich jedoch nicht um einen strukturellen Se-Einbau, sondern um einen okklusionsähnlichen Einbaumechanismus, der darauf zurückzuführen ist, dass der Großteil des ehemals an Ferrihydrit adsorbierten Se(IV) oder Se(VI) im Zuge der Ferrihydrit-Hämatit-Rekristallisation in die neu entstandene Hämatitphase eingeschlossen wurde. Aus diesem Grund gleicht der Bindungscharakter des eingebauten Se auch dem von adsorbiertem Se an der Mineraloberfläche von Hämatit, welches durch außersphärische Se(VI)-Komplexe oder innersphärische bidentat-mononukleare kantengebundene (²E) und bidentat-binukleare eckengebundene (²C) Se(IV)-Adsorptionskomplexe charakterisiert ist (BÖRSIG et al., 2017).

Kopräzipitationsstudien von Se-Oxyanionen und Magnetit basierten dagegen auf der progressiven Oxidation eines alkalischen, anoxischen Fe²⁺-Systems (pH 9.2). Die Auswertung der hydrochemischen Daten zeigte, dass bei diesem Prozess anwesendes Se(VI) oder Se(VI) vollständig aus der Lösung entfernt wird, solange die initiale Se-Konzentration Werte von $c(\text{Se})_0 = 10^{-3} \text{ mol/L}$ ($m/V = 3.4 \text{ g/L}$) nicht überschreitet. Zurückzuführen ist diese Se-Retention auf die Reduktion von Se(IV) bzw. Se(VI) und eine daraus resultierende Präzipitation schwerlöslicher Se-Verbindungen. In den Syntheseprodukten konnten diese Se-Ausfällungen in Form von elementarem Se(0) eindeutig nachgewiesen werden. Wie die Analyse der zeitlichen Entwicklung der Se-Retention und die Charakterisierung der beteiligten Festphasen erkennen ließ, erfolgt die Se-Reduktion unter den noch anoxischen Bedingungen im Frühstadium der Kopräzipitation aufgrund einer Wechselwirkung mit Eisen(II)-hydroxid und Green Rust, die die Vorläuferphasen des späteren Magnetits darstellen. Mit Hilfe spektroskopischer sowie elektronenmikroskopischer Analysen konnte nachgewiesen werden, dass diese frühe Se-Interaktion zur Bildung einer nanopartikulären Eisenselenid-Phase [FeSe] führt, welche im Laufe der fortschreitenden Oxidation des aquatischen Systems und der damit einhergehenden Transformation der nun instabilen *Eisenoxide* ebenfalls oxidiert und in trigonales Se(0) umgewandelt wird. Für das Retentionsverhalten von Se ist es hierbei unerheblich, ob am Ende des Oxidationsprozesses neben Magnetit auch andere *Eisenoxid*-Minerale entstehen. Desorptionsstudien offenbarten zudem, dass die gebildete Se(0)-Phase auch unter oxischen sowie stark alkalischen Bedingungen stabil ist und keine Mineralauflösung erfolgt. Demgegenüber ließen Se-Magnetit-Adsorptionsstudien keine Se-Reduktion und nur ein limitiertes Adsorptionspotential erkennen. Dies gilt speziell für Se(VI), bei pH 9.2 jedoch auch für Se(IV), gleichwohl Se(IV) innersphärische ²E- und/oder ²C-Adsorptionskomplexe ausbildet.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass Prozesse wie der Einbau von Se-Oxyanionen in Hämatit oder die durch die Interaktion mit Fe(II)-Mineralen verursachte reduktive Se-Fällung relevante Retentionsmechanismen zusätzlich zur reinen Se-Adsorption darstellen, welche die Mobilität von Se-Oxyanionen in natürlichen Systemen oder Se-belasteten Gebieten beeinflussen können.

Abstract

The trace element Selenium (Se) is of special concern because of the extremely fine line between its opposing properties: At low concentrations, it is an essential nutrient for many organisms, at slightly higher quantities, however, it becomes a toxic contaminant. In addition, Se occurs in nuclear waste in the form of the long-lived, harmful radionuclide ^{79}Se , which plays a crucial role in the long-term safety assessment of deep geological repositories. The mobility of Se in an aquatic system is mainly controlled by the occurrence of the highly soluble Se oxyanions – selenite [Se(IV)] and selenate [Se(VI)] – and their interaction with mineral phases. Since *iron oxides* are ubiquitous in nature and, in contrast to other geological materials, capable of anion sorption over a large pH range, several previous studies investigated Se retention by adsorption onto *iron oxides*.

However, little is known about the retention of Se oxyanions during the formation process of *iron oxides*, although it is quite probable that Se and *iron oxides* interact at this stage. This applies not only to the formation of *iron oxides* caused by an alteration of instable iron minerals in natural environments like sediments or soil, but also to an *iron oxide* formation due to the corrosion of elemental iron, which represents a relevant process in the surroundings of geological repositories (corrosion of the technical barrier). The objective of this thesis was therefore to investigate the immobilization of Se oxyanions in coprecipitation studies during the formation and crystallization of hematite or magnetite. In order to identify the nature of the retention mechanism and to characterize the retention capacity and stability, the results of the coprecipitation studies were compared with results of equivalent adsorption experiments. These experiments were performed under identical hydrochemical conditions but after a completed hematite or magnetite formation.

In case of the hematite coprecipitation studies, hematite was synthesized in the laboratory by the precipitation and aging of ferrihydrite in an oxidized Se(IV)- or Se(VI)-containing system (pH 7.5). Hydrochemical data of these batch experiments revealed the complete uptake of all available Se(IV) up to initial concentrations of $c(\text{Se})_0 = 10^{-3} \text{ mol/L}$ (m/V ratio = 9.0 g/L), while the retention of Se(VI) was relatively low (max. 15 % of $c(\text{Se})_0$). In case of high initial Se(IV) concentrations, the results also demonstrated that the interaction of Se(IV) oxyanions with ferrihydrite affects the type of the final transformation product and that the synthesis of pure hematite is no longer possible. Comparative adsorption studies allowed a distinction between pure adsorption and coprecipitation and showed a significantly higher Se retention by coprecipitation than by adsorption. The desorption behavior of Se-bearing hematite samples from adsorption and coprecipitation studies, respectively, indicated that Se coprecipitation leads to the occurrence of a resistant, non-desorbable Se fraction. According to time-resolved studies of Se(IV) or Se(VI) retention during the hematite formation and detailed

spectroscopic analyses (XPS, XAS), this fraction is the result of a Se incorporation process. The incorporation of Se, however, does not result from a structural incorporation (Se-for-Fe substitution or occupation of vacancies) but is based on an occlusion-like process, which can be attributed to originally adsorbed Se oxyanion surface complexes that are entrapped in the hematite bulk phase during the ferrihydrite-hematite recrystallization process. This is why the incorporated Se oxyanion species are bound to the hematite in a way that is similar to surface adsorption complexes. In case of Se(VI), an outer-sphere complex forms, while Se(IV) forms a mixture of bidentate mononuclear edge-sharing (²E) and bidentate binuclear corner-sharing (²C) inner-sphere complexes (BÖRSIG et al., 2017). Coprecipitation of Se oxyanions and magnetite, on the other hand, based on the progressive oxidation of an alkaline, anoxic Fe²⁺ system (pH 9.2). Hydrochemical data showed the complete removal of all present Se(IV) or Se(VI) species up to initial Se concentrations of $c(\text{Se})_0 = 10^{-3}$ mol/L (m/V ratio = 3.4 g/L). This Se immobilization is due to the reduction of Se(IV) or Se(VI), resulting in the precipitation of sparingly soluble Se compounds. By XRD analysis, these Se compounds were identified as crystalline elemental Se(0) that occurred in all coprecipitation products after the completed magnetite formation. The time-resolved analysis of Se(IV) or Se(VI) retention during the magnetite formation and detailed spectroscopic analyses (XPS, XAS) of the involved solid phases showed that the Se reduction takes place under the anoxic conditions in the early phase of the coprecipitation process by the interaction with ferrous hydroxide and green rust. Both minerals represent the primary Fe(II)-containing precipitation products of the aquatic Fe²⁺ system and the precursor phases of the later formed magnetite. Spectroscopic and electron microscopic analysis proved that this early Se interaction leads to the formation of a nanoparticulate iron selenide phase [FeSe], which is oxidized and transformed into trigonal elemental Se(0) during the progressive oxidation of the aquatic system and the associated transformation of the unstable *iron oxides*. Regarding the retention behavior of Se, it is irrelevant whether the oxidation of the unstable *iron oxides* leads to the formation of pure magnetite or also to other *iron oxide* phases like goethite. Furthermore, desorption studies revealed that no dissolution of elemental Se(0) occurs even at strong alkaline and oxic conditions. This observation indicates that the immobilization of Se oxyanions as a result of the formation of Se(0) is a relatively stable retention mechanism. By contrast, Se(IV) or Se(VI) adsorption studies on magnetite showed no Se reduction and only a limited adsorption capacity. This applies in particular for Se(VI), however, at pH 9.2 also for Se(VI), even though dissolved Se(IV) species are capable of forming inner-sphere ²E- and/or ²C adsorption complexes on the magnetite mineral surface.

The results of this thesis demonstrate that processes like the incorporation of Se oxyanions in hematite or the reductive precipitation of Se induced by an interaction with Fe(II)-containing minerals are important retention mechanisms in addition to pure Se adsorption, which may affect the migration and immobilization of Se oxyanions in natural systems or polluted environments.

Inhaltsverzeichnis

Erklärung	II
Danksagung	III
Kurzfassung	V
Abstract	VII
Inhaltsverzeichnis	IX
Abbildungsverzeichnis	XII
Tabellenverzeichnis	XVI
Abkürzungsverzeichnis	XVII
1 Einleitung	1
2 Selen in der Umwelt	5
2.1 Physikochemische Eigenschaften	5
2.2 Vorkommen, Verteilung und Nutzung	9
2.3 Gesundheitseffekte, Bioverfügbarkeit und Kontaminationen	11
2.4 Selen in radioaktivem Abfall – Das Radionuklid ⁷⁹ Se	13
3 Selen und Eisenoxide	19
3.1 Bedeutung von Eisenoxiden für die Se-Immobilisierung	19
3.2 Das aquatische Eisen-Selen-System (Fe-Se-H ₂ O-System)	21
3.3 Die Eisenoxide Hämatit und Magnetit	24
3.3.1 Eigenschaften, Bildung und Vorkommen von Eisenoxiden	24
3.3.2 Kristallstruktur von Hämatit und Magnetit	28
3.4 Se-Interaktion mit Hämatit und Magnetit in der Natur	29
4 Retentionsmechanismen gelöster Se-Spezies	32
4.1 Vorbemerkung	32
4.2 Se-Adsorption	32
4.2.1 Prozesse an der Mineral/Wasser-Phasengrenze	32
4.2.2 Adsorption gelöster Se-Spezies an Eisenoxiden	41
4.2.3 Stabilität der Se-Adsorption an Eisenoxiden	43
4.3 Se-Einbau	44
4.3.1 Elementeinbau in Minerale – Grundlagen	44
4.3.2 Einbau von Selen in Wirtsminerale	45

4.3.3	Einbau von Fremdatomen in <i>Eisenoxide</i>	46
4.3.4	Vorraussetzungen eines Se-Einbaus in <i>Eisenoxide</i>	46
4.4	Se-Fällung	46
4.4.1	Präzipitation von Selen als eigenständige Mineralphase	46
4.4.2	Reduktive Se-Fällung	47
5	Methodik	50
5.1	Versuchskonzept	50
5.1.1	Bedeutung von Kopräzipitationsversuchen	50
5.1.2	Kopräzipitation von Se-Oxyanionen mit Hämatit und Magnetit	50
5.1.3	Experimentelles und analytisches Programm	52
5.2	Experimentelle Vorgehensweise	53
5.2.1	Materialien	53
5.2.2	Studien zur Se-Retention während der Ferrihydrit-Hämatit-Rekristallisation	53
5.2.3	Studien zur Se-Retention während der Bildung von Magnetit	58
5.3	Analytisches Programm	62
5.3.1	Analyse der physikochemischen Wasserparameter	62
5.3.2	Spektroskopische Lösungsanalyse mittels ICP-OES und ICP-MS	62
5.3.3	Röntgendiffraktometrie (XRD)	64
5.3.4	BET-Analyse	66
5.3.5	Kohlenstoff-Schwefel-Analyse (CSA)	66
5.3.6	Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (ED-RFA)	66
5.3.7	Rasterelektronenmikroskopie (REM/EDX)	67
5.3.8	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM/STEM)	68
5.3.9	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	70
5.3.10	Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)	71
6	Aufnahmemechanismen von Se-Oxyanionen während der Ferrihydrit-Hämatit-Rekristallisation	78
6.1	Charakterisierung der Syntheseprodukte	78
6.2	Interaktion zwischen gelöstem Se und Hämatit	80
6.2.1	Adsorption von Se(IV) und Se(VI) an Hämatit	80
6.2.2	Kopräzipitation von Se(IV) und Se(VI) mit Hämatit	83
6.2.3	Desorption von Se(IV) und Se(VI) – Stabilität der Se-Retention	84
6.3	Interaktion zwischen Se und der Vorläuferphase Ferrihydrit	87
6.3.1	Ablauf der Ferrihydrit-Hämatit-Rekristallisation	87

6.3.2	Se-Retention im Zuge der Ferrihydrit-Transformation	88
6.4	Auswirkungen der Se-Interaktion auf die Art der Präzipitate	90
6.5	Charakterisierung der Retentionsmechanismen	94
6.5.1	Analyse der Mineraloberfläche	94
6.5.2	Identifizierung des Se-Sorptionsmechanismus	96
6.6	Modell der Se-Retention während der Ferrihydrit-Hämatit-Rekristallisation	108
7	Retention von Se-Oxyanionen durch Magnetit während der Oxidation eines Fe²⁺-Systems	110
7.1	Charakterisierung der Syntheseprodukte	110
7.2	Interaktion zwischen gelöstem Se und Magnetit	115
7.2.1	Adsorption von Se(IV) und Se(VI) an Magnetit	115
7.2.2	Kopräzipitation von Se(VI) und Se(VI) mit Magnetit	120
7.3	Charakterisierung des Adsorptionsprozesses	122
7.3.1	Auswirkungen der Se-Adsorption auf die Eigenschaften der Magnetitphase	122
7.3.2	Mechanismus der Se-Adsorption	125
7.4	Charakterisierung des Kopräzipitationsprozesses	133
7.4.1	Identifizierung der wirksamen Retentionsmechanismen	133
7.4.2	Mechanismus der reduktiven Fällung von Se-Oxyanionen	145
7.4.3	Stabilität der reduktiven Se-Fällung	164
7.5	Modell der Se-Retention während der Bildung von Magnetit	166
8	Zusammenfassung	168
	Literaturverzeichnis	173
	Anhang	183

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1:	(a) Pourbaix-Diagramm des Se-H ₂ O-Systems für $c(\text{Se}) = 10^{-6}$ mol/L. (b) Speziesverteilungskurven einer Se-Lösung als Funktion des pH-Werts und des Se-Oxidationszustands; $c(\text{Se}) = 10^{-6}$ mol/L. _____	6
Abbildung 2-2:	Molekülstrukturen der Se-Oxyanionen Selenit [Se(IV)] und Selenat [Se(VI)] (nach FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ & CHARLET, 2009). _____	7
Abbildung 2-3:	Schematische Darstellung des globalen Se-Kreislaufs (WINKEL et al., 2012). _____	10
Abbildung 2-4:	Übersicht relevanter Se-Spezies und deren Transformations- und Transportpfade in Böden, Wasser und der Atmosphäre (WINKEL et al., 2015). _____	12
Abbildung 2-5:	Relative Isotopenhäufigkeit von natürlichem Se und Se, welches aus der Spaltung von ²³⁵ U resultiert (Daten: DE CANNIÈRE et al., 2010; JÖRG et al., 2010). _____	14
Abbildung 2-6:	Entwicklung der Dosisrate relevanter langlebiger Spaltprodukte in einem Aquifer (Grenze zwischen Geo- und Biosphäre). Berechnet für ein Endlager innerhalb der „Boom Clay“-Formation, Belgien (MALLANTS et al., 2001). _____	15
Abbildung 2-7:	Aufbau eines geologischen Endlagers für radioaktive Abfälle nach dem Multibarrierenkonzept (verändert nach SKB, 2006). _____	17
Abbildung 3-1:	Überblick wichtiger abiotischer Interaktionsprozesse zwischen einer Mineralphase und einer gelösten Spezies (verändert nach MANCEAU et al., 2002). _____	20
Abbildung 3-2:	Se- und Fe-Pourbaix-Diagramme unterschiedlicher Fe-Se-H ₂ O-Systeme. _____	22
Abbildung 3-3:	Übersicht der charakteristischen Bildungs- und Transformationspfade wichtiger <i>Eisenoxid</i> -Minerale (verändert nach CORNELL & SCHWERTMANN, 2003). _____	26
Abbildung 3-4:	Kristallstruktur von Hämatit und Magnetit; rote Kugeln: O ²⁻ , grüne Kugeln: Fe ³⁺ , schwarze Kugeln: Fe ²⁺ (nach WU et al., 2015). _____	28
Abbildung 4-1:	Schematische Darstellung zum Aufbau einer elektrochemischen Doppelschicht an einer positiv geladenen Oberfläche nach dem (a) Gouy-Chapman Modell bzw. dem (b) Stern-Grahame Modell (verändert nach ZHANG & ZHOU, 2009). _____	37
Abbildung 4-2:	Vergleich des Funktionsverlaufs verschiedener Adsorptionsisothermen in Abhängigkeit des zugrundeliegenden empirischen Modells zur Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichts. _____	40
Abbildung 4-3:	Verschiedene Typen von Se(IV)- und Se(VI)-Adsorptionskomplexen an der Oberfläche von <i>Eisenoxid</i> -Mineralen. _____	42
Abbildung 4-4:	Überblick über die möglichen Einbaumechanismen eines Fremdelements in die Kristallstruktur von Hämatit. _____	45
Abbildung 4-5:	Schematische Darstellung der Reduktion von Se(IV) bzw. Se(VI) zu elementarem Se(0) oder Se(-II)-Verbindungen infolge einer Oxidation von Fe(0)- oder Fe(II)-Mineralphasen unter anoxischen Bedingungen. _____	48

Abbildung 5-1:	Schematische Darstellung des Ablaufs der Hämatit- und Ferrihydritsynthese bzw. der Se-Hämatit-Kopräzipitationsexperimente sowie der anschließenden Probenbehandlung.	56
Abbildung 5-2:	Schematische Darstellung des Ablaufs der Magnetitsynthese bzw. der Se-Magnetit-Kopräzipitationsexperimente sowie der anschließenden Probenbehandlung.	60
Abbildung 5-3:	Erscheinungsbild eines typischen Röntgenabsorptionsspektrums im Bereich einer Absorptionskante („white line“) (verändert nach WILLMOTT, 2011).	72
Abbildung 5-4:	Schematisches Modell der Entstehung eines EXAFS-Signals (verändert nach WILLMOTT, 2011).	74
Abbildung 5-5:	Arbeitsschritte bei der Auswertung des EXAFS-Signals (nach WILLMOTT, 2011)	75
Abbildung 6-1:	XRD-Ergebnisse der reinen Syntheseprodukte – Hämatit und Ferrihydrit.	79
Abbildung 6-2:	Adsorption (Ads) von Se(IV) und Se(VI) an Hämatit (Hm).	81
Abbildung 6-3:	Isothermen des Temkin-Typs zur Beschreibung der Adsorption von Se(IV) an Hämatit (Hm) bei einer Ionenstärke (IS) von 0.01 M bzw. 0.43 M KNO ₃ .	82
Abbildung 6-4:	Se-Aufnahme durch Hämatit (Hm) bei einer Adsorption (Ads) bzw. einer Kopräzipitation (Cop).	83
Abbildung 6-5:	Kumulierte Menge an freigesetztem Se nach der dreimaligen Behandlung von Hämatitproben mit einer alkalischen Desorptionslösung (pH 12; 0.01 M KNO ₃).	85
Abbildung 6-6:	Anteil an desorbiertem Se als Funktion der OH ⁻ -Konzentration einer Desorptionslösung.	86
Abbildung 6-7:	Beziehung zwischen den Mengen an gelöstem Se und Fe, die bei der Reaktion von Hämatit- bzw. Ferrihydritproben mit Desorptionslösungen ($c(\text{OH}^-)_0 = 10^{-5} - 0.5 \text{ mol/L}$) freigesetzt wurden.	87
Abbildung 6-8:	Zeitaufgelöste XRD-Analyse der Transformation von 2-Linien-Ferrihydrit (Fh) in Hämatit (Hm).	88
Abbildung 6-9:	Entwicklung des Anteils an gelöstem Se während der Bildung von Hämatit; $c(\text{Se})_0 = 10^{-3} \text{ mol/L}$.	89
Abbildung 6-10:	XRD-Ergebnisse ausgewählter Hämatitproben aus Kopräzipitationsexperimenten (Cop) mit Se(IV) und Se(VI); $c(\text{Se})_0 = "X" \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.	92
Abbildung 6-11:	REM-Aufnahmen von Hämatitproben aus Se-Adsorptionsversuchen und Se-Kopräzipitationsversuchen; $c(\text{Se})_0 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.	94
Abbildung 6-12:	Se-K-Kanten XANES- und EXAFS-Spektren von Hämatit- (Hm) und Ferrihydritproben (Fh) aus Adsorptions- (Ads) oder Kopräzipitationsstudien (Cop) mit Se(VI) bzw. Se(IV).	97
Abbildung 6-13:	Graphische Darstellung eines Se-K-Kanten EXAFS-Fits am Beispiel der Se(IV)-Hämatit-Kopräzipitationsprobe Se(IV)CopHm ¹ .	100
Abbildung 6-14:	Modell zum Aufbau von ² E- und ² C-Sorptionskomplexen zwischen einem Se(IV)-Molekül und FeO ₆ -Oktaedern (verändert nach JORDAN et al., 2014).	101

Abbildung 6-15:	Strukturmodell möglicher Adsorptionskomplexe von einem trigonal-pyramidalen Se(IV)-Molekül an den dominierenden Kristallflächen verschiedener <i>Eisenoxide</i> (nach ONA-NGUEMA et al., 2005). _____	103
Abbildung 6-16:	Hauptkomponentenanalyse der EXAFS-Spektren von Proben des Se(IV)-Hämatit-Systems. _____	105
Abbildung 6-17:	Schematische Darstellung der Se-Sorptionsmechanismen, die im Anschluss an eine Kopräzipitation von Se(IV) bzw. Se(VI) mit Hämatit auftreten. _____	109
Abbildung 7-1:	XRD-Ergebnisse der reinen Syntheseprodukte – Magnetit und Eisen(II)-hydroxid. _____	111
Abbildung 7-2:	REM-Aufnahmen eines synthetisierten Magnetits. _____	112
Abbildung 7-3:	Adsorption (Ads) von Se(IV) und Se(VI) an Magnetit (Mt). _____	116
Abbildung 7-4:	Isothermen des Freundlich-Typs zur Beschreibung der Se-Adsorption an Magnetit (Mt) bei einer Ionenstärke (IS) von 0.01 M bzw. 0.14 M KCl. _____	120
Abbildung 7-5:	Se-Aufnahme durch Magnetit (Mt) bei einer Adsorption (Ads) bzw. einer Kopräzipitation (Cop). _____	121
Abbildung 7-6:	XRD-Ergebnisse ausgewählter Magnetitproben (Mt) aus Adsorptionsexperimenten (Ads) mit Se(IV) und Se(VI); "X" $c(\text{Se})_0 = \text{"X"} \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. _____	123
Abbildung 7-7:	REM-Aufnahmen von Magnetitproben aus Se-Adsorptionsversuchen; $c(\text{Se})_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. _____	124
Abbildung 7-8:	Se-K-Kanten XANES- und EXAFS-Spektren von Magnetitproben (Mt) aus Se(IV)-Adsorptionsstudien (Ads), die bei variablen pH-Werten durchgeführt wurden. ____	127
Abbildung 7-9:	Hauptkomponentenanalyse der EXAFS-Spektren von Se(IV)-Magnetit-Adsorptionsproben. _____	132
Abbildung 7-10:	XRD-Ergebnisse ausgewählter Magnetitproben (Mt) aus Kopräzipitationsstudien (Cop) mit Se(IV) und Se(VI); "X" $c(\text{Se})_0 = \text{"X"} \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. _____	135
Abbildung 7-11:	REM-Aufnahmen von Magnetitproben aus Kopräzipitationsversuchen; $c(\text{Se})_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. _____	136
Abbildung 7-12:	Zeitaufgelöste XRD-Analyse des Bildungsprozesses von Magnetit (Mt) bei gleichzeitiger Kopräzipitation (Cop) von Se(IV) oder Se(VI). _____	138
Abbildung 7-13:	Entwicklung des Anteils an gelöstem Se während der Bildung von Magnetit; $c(\text{Se})_0 = 10^{-3} \text{ mol/L}$. _____	142
Abbildung 7-14:	Se-K-Kanten XANES- und EXAFS-Spektren von Magnetitproben (Mt) aus Se(IV)- bzw. Se(VI)-Kopräzipitationsstudien (Cop) sowie verschiedenen Se-Referenzproben. _____	146
Abbildung 7-15:	Hauptkomponentenanalyse an den EXAFS-Spektren von Se-Magnetit-Kopräzipitationsproben. _____	148
Abbildung 7-16:	Graphische Darstellung der Se-K-Kanten EXAFS-Fit-Resultate der Kopräzipitationsproben Se(IV)CopMt ¹ -30min und Se(IV)CopMt ¹ -2d. _____	152
Abbildung 7-17:	HAAFD-Aufnahmen und EDX-Mappings einer Se(IV)-Magnetit-Kopräzipitationsprobe nach 30-minütiger Reaktionszeit [Se(IV)CopMt-30min]. ____	155

- Abbildung 7-18: EDX-Spektren von Se-reichen (FeSe) und Se-freien (Green Rust) Probenbestandteilen einer Se(IV)-Magnetit-Kopräzipitationsprobe mit 30-minütiger Reaktionszeit [Se(IV)CopMt-30min]. _____ 156
- Abbildung 7-19: HAADF-Aufnahme eines Magnetit-Partikels und EDX-Mapping der Elemente Fe, O, Se und Cl. _____ 157
- Abbildung 7-20: Kumulierte Menge an freigesetztem Se nach der dreimaligen Behandlung von Magnetitproben mit einer alkalischen Desorptionslösung (pH 12; 0.01 M KCl). ____ 165
- Abbildung 7-21: Schematische Darstellung der reduktiven Fällung von Se-Oxyanionen während des Bildungsprozesses von Magnetit. _____ 167

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1:	Oxidationsstufen und chemische Erscheinungsformen der bedeutendsten anorganischen Se-Verbindungen (verändert nach DE CANNIÈRE et al., 2010). _____	6
Tabelle 2-2:	Se-Gehalte ausgewählter Umweltkompartimente (FORDYCE, 2007; FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ & CHARLET, 2009). _____	9
Tabelle 3-1:	Kristallographische Eigenschaften und charakteristische Bestimmungsmerkmale wichtiger <i>Eisenoxid</i> -Minerale (nach KÄMPF et al., 2011). _____	25
Tabelle 5-1:	Übersicht über die Methoden und Untersuchungsziele der Feststoffanalytik. _____	52
Tabelle 5-2:	Messparameter der ICP-OES-Analyse. _____	63
Tabelle 5-3:	Messparameter der ICP-MS-Analyse. _____	63
Tabelle 5-4:	Messparameter für die Röntgendiffraktometrie. _____	65
Tabelle 5-5:	Messparameter der ED-RFA. _____	67
Tabelle 5-6:	Messparameter für die Transmissionselektronenmikroskopie. _____	69
Tabelle 6-1:	Residuale Se- und Fe-Konzentrationen, Se-Aufnahme (in % und log K_d) sowie die mineralogische Zusammensetzung (Hm: Hämatit, Gt: Goethit, Fh: Ferrihydrit) ausgewählter Kopräzipitationsproben bei unterschiedlichen initialen Se-Gehalten; "X" $c(\text{Se})_0 = \text{"X"} \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$; * Reaktionszeit: 60 d. _____	91
Tabelle 6-2:	XPS-Ergebnisse von Hämatitproben (ungewaschen) aus Adsorptions- (Ads) oder Kopräzipitationsstudien (Cop) mit Se(VI) bzw. Se(IV). _____	95
Tabelle 6-3:	Se-K-Kantenenergien (XANES) und Ergebnisse der EXAFS-Anpassungen von Hämatit- und Ferrihydritproben ($S_0^2 = 0.9$). _____	99
Tabelle 7-1:	Residuale Se- und Fe-Konzentrationen, Se-Aufnahme (in % und log K_d), Se-Beladung sowie die mineralogische Zusammensetzung (Mt: Magnetit) ausgewählter Adsorptionsproben bei unterschiedlichen initialen Se-Gehalten; "X" $c(\text{Se})_0 = \text{"X"} \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. _____	123
Tabelle 7-2:	Se-K-Kantenenergien (XANES) und Ergebnisse der EXAFS-Anpassungen von Se(IV)-Magnetit-Adsorptionsproben ($S_0^2 = 0.9$). _____	129
Tabelle 7-3:	Residuale Se- und Fe-Konzentrationen, Se-Aufnahme (in % und log K_d) sowie die mineralogische Zusammensetzung (Mt: Magnetit, Gt: Goethit, Se(0): elementares Se) ausgewählter Kopräzipitationsproben bei unterschiedlichen initialen Se-Gehalten; "X" $c(\text{Se})_0 = \text{"X"} \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. _____	134
Tabelle 7-4:	XPS-Ergebnisse von Magnetitproben (ungewaschen) des Se-Magnetit Systems. _____	143
Tabelle 7-5:	Se-K-Kantenenergien (XANES) und Ergebnisse der EXAFS-Anpassungen von Se(VI)- bzw. Se(IV)-Magnetit-Kopräzipitationsproben (CopMm) unterschiedlicher Reaktionszeit ($S_0^2 = 0.9$). _____	150

Abkürzungsverzeichnis

${}^2\text{C}$	bidentat-binuklearer Sorptionskomplex (eckengebunden)
${}^2\text{E}$	bidentat-mononuklearer Sorptionskomplex (kantengebunden)
a	Jahre
Å	Ångström
Ads	Adsorption
At.%	Atomprozent
BET	Brunauer-Emmett-Teller-Methode zur Bestimmung der SSA
c(Se)	Se-Gleichgewichtskonzentration (mol/L)
c(Se) ₀	initiale Se-Konzentration (mol/L)
ccp	kubisch dichteste Kugelpackung
Cop	Kopräzipitation
CSA	Kohlenstoff-Schwefel-Analyse
d	Tage
DeSo	Probe aus einem Desorptionsexperiment
E ₀	Absorptionskantenenergie
ED-RFA	energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse
EDX	energiedispersive Röntgenanalyse
<i>Eisenoxide</i>	Sammelbegriff für Eisenoxid-, Eisenhydroxid- und Eisenoxidhydroxid-Mineralie
EXAFS	<i>extended X-ray absorption fine-structure</i>
Fh	Ferrihydrit
FT	Fourier-Transformation
Gew.%	Gewichtsprozent
GR	Green Rust
Gt	Goethit
h	Stunden
hcp	hexagonal dichteste Kugelpackung
HLW	hochradioaktiver Abfall
Hm	Hämatit
HWZ	Halbwertszeit
ICP	induktiv gekoppeltes Plasma
Ih	Eisen(II)-hydroxid
IR	Infrarot
IS	Ionenstärke
K _d	Verteilungskoeffizient (L/kg)
m/V	Feststoff/Lösungs-Verhältnis (g/L)

min	Minuten
MS	Massenspektrometrie
Mt	Magnetit
N	Koordinationszahl
n.n.	nicht nachweisbar
OES	Optische Emissionsspektrometrie
OM	Organisches Material
PCA	Hauptkomponentenanalyse
PC	Hauptkomponente
PZC	Ladungsnullpunkt
q	Feststoffbeladung (mol/kg oder g/kg)
R	Atomabstand (Å)
Ref.	Referenz
REM	Rasterelektronenmikroskopie
S_0^2	Amplitudenreduzierender Faktor
SCM	Oberflächenkomplexierungsmodelle
Se	Selen
Se(IV)	Selenit (synonym für Selenit-Oxyanion verwendet)
Se(VI)	Selenat (synonym für Selenat-Oxyanion verwendet)
SNF	verbrauchte Kernbrennstoffe
SSA	spezifische Oberflächengröße
(S)TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
w(Se)	Se-Massenanteil (g/kg)
$x_{\text{Fe(II)}}$	Stoffmengenanteil von Fe(II) am Gesamteisengehalt ($x_{\text{Fe(II)}} = [\text{Fe(II)}]/\text{Fe}_{\text{total}}$)
XANES	<i>X-ray absorption near-edge structure</i>
XAS	Röntgenabsorptionsspektroskopie
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie
ΔE_0	Differenz zum Energiereferenzwert (eV)
$\rho(\text{Se})$	Se-Massenkonzentration (mg/L)
σ^2	Debye-Waller-Faktor (Å ²)
χ^2_{res}	Parameter zur Beurteilung der Anpassungsgüte

1 Einleitung

Detaillierte Kenntnisse zur Geochemie des Spurenelements Selen (Se) spielen in verschiedensten Umweltbereichen eine wichtige Rolle, da Se für viele Organismen ein essentieller Nährstoff ist, zugleich, im Falle höherer Konzentrationen, jedoch einen toxischen Schadstoff darstellt (LENZ & LENS, 2009). Beispiele hierfür wären an Se verarmte landwirtschaftliche Böden, die weltweit in vielen Regionen auftreten, oder Se-Kontaminationen von Sedimenten, Böden oder Grundwässern, die auf natürliche und/oder anthropogene Einflüsse zurückzuführen sind (DHILLON & DHILLON, 2003; LENZ & LENS, 2009; CHRISTOPHERSEN et al., 2012; WINKEL et al., 2012). Innerhalb eines aquatischen Systems, das in Kontakt zur Atmosphäre steht, tritt Se bevorzugt in Form der Oxyanionen Selenat [Se(VI)] und Selenit [Se(IV)] auf (SÉBY et al., 2001). Das biochemische Verhalten von Se in Böden und Wässern wird vornehmlich durch die Eigenschaften dieser beiden Se-Oxyanionen festgelegt, da Se(IV) und Se(VI) aquatische Spezies von hoher Löslichkeit bilden, welche wiederum für die hohe Mobilität, Bioverfügbarkeit und Toxizität dieser Se-Spezies verantwortlich ist (DHILLON & DHILLON, 2003; WINKEL et al., 2015).

Eine hohe Relevanz hat Se außerdem bei der Sicherheitsbewertung von geologischen Endlagern für radioaktive Abfälle, was dem langlebigen Radionuklid ^{79}Se (HWZ: $\sim 327\,000$ a; JÖRG et al., 2010) geschuldet ist. ^{79}Se ist ein Spaltprodukt von ^{235}U und ^{239}Pu und tritt in radioaktivem Abfall sowohl als Bestandteil der verbrauchten Kernbrennstoffe (SNF) als auch innerhalb der verglasten hochradioaktiven Abfälle (HLW) auf, die aus der Wiederaufbereitung verbrauchter Kernbrennstoffe stammen (DE CANNIÈRE et al., 2010; BINGHAM et al., 2011). Wie auch in natürlichen Systemen hängt die eigentliche Se-Mobilität im Umfeld eines Endlagers vorwiegend von der Löslichkeit und der Art der gebildeten aquatischen Se-Spezies ab, nachdem es durch das Versagen der technischen Barriere (Stahlbehälter) zu einem direkten Kontakt zwischen dem radioaktiven Abfall und dem Grundwasser kommt (GRAMBOW, 2008). Untersuchungen haben gezeigt, dass ^{79}Se in verglastem HLW überwiegend als Se^{4+} in Form von Se(IV)-Gruppen vorliegt, aber auch geringe Anteile an Se^{6+} bzw. Se(VI) nicht ausgeschlossen sind (BINGHAM et al., 2011). Nach dem Versagen der technischen Barriere und der Auslaugung von ^{79}Se aus der Glasmatrix kann es daher zur Freisetzung von Se-Oxyanionen kommen. Aufgrund seiner hohen Halbwertszeit und der Fähigkeit hochmobile aquatische Spezies zu bilden, zählt das Radionuklid ^{79}Se zur Gruppe der sicherheitsrelevanten langlebigen Radionuklide (GECKEIS et al., 2012). Diese Radionuklide sind für den Langzeitsicherheitsnachweis eines Endlagers entscheidend, da sie nicht vollständig zerfallen, bevor ihre Migration in die Geo- bzw. Biosphäre generell möglich wird (SÉBY et al., 1998; MALLANTS et al., 2001; GECKEIS et al., 2012).

Sowohl in natürlichen Systemen als auch im Umfeld eines Endlagers wird die Mobilität von Se-Oxyanionen grundsätzlich davon bestimmt, inwieweit die gelöst vorliegenden Se-Spezies mit anwesenden Mineralphasen interagieren und auf diese Weise immobilisiert werden (CHEN et al., 1999; GRAMBOW, 2008). Zu den wichtigsten abiotischen Retentionsprozessen, die für die Immobilisierung gelöster Stoffe verantwortlich sind, gehören die Adsorption an Mineraloberflächen, der Einbau in Wirtsminerale sowie die (reduktive) Präzipitation (SPARKS, 2003; FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ & CHARLET, 2009). Viele geologische (z.B. Silicatminerale) als auch technisch eingesetzte (z.B. Tonminerale) Materialien weisen unter natürlichen Bedingungen jedoch ein generell niedriges Retentionspotential für anionische Spezies und somit auch für Se(IV) und Se(VI) auf, weshalb im Falle der Se-Oxyanionen speziell die Wechselwirkung mit *Eisenoxid*-Mineralen interessant ist (CHEN et al., 1999; DUC et al., 2003; GRAMBOW, 2008). *Eisenoxid*-Minerale sind allgegenwärtig in der Natur und zudem in der Lage, auch unter neutralen oder endlagerrelevanten alkalischen Bedingungen mit anionischen Spezies zu interagieren (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003; SPARKS, 2003; BLUME et al., 2016). Diese Charakteristik trifft gleichermaßen auf Eisenoxid-, Eisenhydroxid- und Eisenoxidhydroxid-Minerale zu, die im Folgenden unter dem Sammelbegriff *Eisenoxide* zusammengefasst werden.

Auf welche Weise *Eisenoxide* mit gelösten Se-Oxyanionen wechselwirken und wie hoch deren potentielle Retentionskapazität ausfällt, wurde bereits in der Vergangenheit in einer Reihe von Studien untersucht (vgl. Kapitel 4). Der Fokus lag dabei in erster Linie auf der Charakterisierung der Se-Adsorption und der reduktiven Se-Fällung. Wie diese Studien zeigten, stellt die Adsorption von Se-Oxyanionen an *Eisenoxiden* einen effizienten Retentionsprozess dar, allerdings wird die Adsorptionskapazität und auch die Stabilität der gebildeten Adsorptionskomplexe stark von der Art des *Eisenoxid*-Minerals, der Se-Speziation und den vorherrschenden hydrochemischen Bedingungen beeinflusst (vgl. Kapitel 4.2). Insbesondere unter den zu erwartenden alkalischen pH-Bedingungen eines Endlagers kann dies dazu führen, dass eine auf Adsorptionsprozessen beruhende Se-Retention nur bedingt wirksam ist. Eine Se-Immobilisierung auf Grundlage einer reduktiven Fällung setzt indessen den Kontakt zwischen gelösten Se-Oxyanionen und Fe(II)- bzw. Fe(II,III)-Mineralphasen unter reduzierenden Bedingungen voraus (vgl. Kapitel 4.4). Hierdurch kommt es zu einer Reduktion von Se(IV) bzw. Se(VI), was in der Präzipitation von schwerlöslichen Se(0)- oder Se(-II)-Verbindungen resultiert. Obwohl eine reduktive Se-Fällung inzwischen bei verschiedenen Fe(II)-haltigen *Eisenoxiden* nachgewiesen werden konnte, sind viele Detailfragen bezüglich des genauen Ablaufs der abiotischen Se-Reduktion weiterhin unklar.

Kaum untersucht wurde bislang dagegen die Wechselwirkung und Retention von Se-Oxyanionen, die sich im Zuge der Bildung von *Eisenoxiden* ereignet. Dies ist insofern relevant, da Prozesse, die zur Bildung, zur Umwandlung oder zum Wachstum von *Eisenoxiden* führen, in vielen Systemen vorkommen, wo Probleme hinsichtlich eines Se-Mangels oder Se-Kontaminationen auftreten. In Böden entstehen *Eisenoxide* unter anderem durch die Verwitterung bzw. Alteration von Fe-haltigen

Mineralen oder infolge von Rekristallisationsprozessen, die zur Bildung stabilerer *Eisenoxid*-Minerale führen (GOLDBERG et al., 2011; KÄMPF et al., 2011; BLUME et al., 2016). Gleiches gilt auch für das Umfeld eines Endlagers, wo *Eisenoxide* nicht nur als Bestandteile des Grundgesteins und der Barrierematerialien vorkommen, sondern auch sekundär gebildet werden, allem voran durch die Korrosion der technischen Barriere (MILLER et al., 2000; DUC et al., 2006; SMART et al., 2008). Insbesondere die Bildung dieser Korrosionsprodukte, die auch räumlich in direktem Kontakt zur Sehaltigen Abfallform stehen, macht ein Aufeinandertreffen von gelösten Se-Spezies und neu gebildeten *Eisenoxiden* sehr wahrscheinlich.

Szenarien dieser Art sind speziell aus dem Grund interessant, da die Bildung oder Umwandlung von *Eisenoxiden* die Art und Weise beeinflussen kann, wie diese mit Se-Oxyanionen interagieren. Mineralbildungsprozesse von *Eisenoxiden* können unter Umständen nicht nur die Retentionskapazität, sondern auch den gesamten Ablauf der Se-*Eisenoxid*-Interaktion verändern. Letzteres beinhaltet auch das mögliche Auftreten neuer zusätzlicher Retentionsmechanismen, wozu beispielsweise der Einbau von Fremdelementen in *Eisenoxide* zählt, der im Falle anderer Oxyanionen, wie etwa P(V) (u.a. GÁLVEZ et al., 1999b) oder As(V) (u.a. BOLANZ et al., 2013), bereits erfolgreich nachgewiesen werden konnte. Es ist daher durchaus vorstellbar, dass sich eine Neubildung bzw. Transformation von *Eisenoxiden* auch im Falle der Se-Oxyanionen Se(IV) und Se(VI) auf den Retentionstyp sowie dessen Kapazität und Stabilität auswirkt.

Die Zielsetzung dieser Arbeit ist es deshalb, die Immobilisierung von gelösten Selenit- und Selenat-Spezies während der Bildung und Kristallisation von Hämatit bzw. Magnetit in Laborstudien zu charakterisieren. Den Schwerpunkt bildet die Frage, inwieweit sich eine Immobilisierung von Se-Oxyanionen, die im Zuge der Entstehung von Hämatit oder Magnetit stattfindet (Kopräzipitation), von einer Interaktion unterscheidet, die erst im Anschluss an eine bereits beendete Mineralbildung erfolgt. Der Fokus liegt hierbei auf den Fragen:

- i. Beeinflusst der im Falle einer Kopräzipitation relevante Bildungsweg von Hämatit bzw. Magnetit die Art und Weise der Se-Retention?
- ii. Welche Mechanismen sind für die Immobilisierung von Se-Oxyanionen verantwortlich und wodurch sind diese gekennzeichnet?
- iii. Wie effizient und stabil fällt eine durch Kopräzipitation ausgelöste Se-Retention aus?

Bei Hämatit und Magnetit handelt es sich um die stabilen Endprodukte verschiedener *Eisenoxid*-Bildungsprozesse unter oxischen (Hämatit) oder (initial) anoxischen (Magnetit) Bedingungen. Da die Entstehung beider Minerale innerhalb eines aquatischen Systems direkt an die Verfügbarkeit von gelöstem Sauerstoff gekoppelt ist, lassen sich durch die Analyse dieser Minerale Rückschlüsse zum Einfluss des Redoxpotentials auf den Mechanismus und Charakter der Se-Retention ziehen. Hämatit

und Magnetit zählen ferner zu den weitverbreitetsten *Eisenoxiden* in der Natur und sind durch charakteristische Bildungsprozesse und Transformationspfade gekennzeichnet, an denen meist verschiedene Zwischenprodukte, wie beispielsweise Ferrihydrit im Falle von Hämatit oder Eisen(II)-hydroxid im Falle von Magnetit, beteiligt sind (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003).

Um die Immobilisierung von Se während der Bildung und Kristallisation von Hämatit bzw. Magnetit zu charakterisieren, werden Kopräzipitationsstudien durchgeführt. Diese dienen dazu, die natürliche Entstehung beider Minerale im Labor zu simulieren und die Prozesse, die sich innerhalb des aquatischen Fe-Se-Systems abspielen, analysieren zu können. Ergänzend hierzu finden Adsorptions- und Desorptionsstudien statt, mit deren Hilfe die beiden Sorptionsprozesse Kopräzipitation und Adsorption hinsichtlich ihrer Effizienz und Stabilität direkt miteinander verglichen werden können. Durch die Kombination hydrochemischer Daten und einer detaillierten Analyse der beteiligten Festphasen mittels Röntgendiffraktometrie (XRD), Elektronenmikroskopie (REM & (S)TEM), Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) war es möglich die Se-Aufnahmemechanismen bei der Rekrystallisation von Ferrihydrit in Hämatit zu bestimmen sowie die Se-Redoxprozesse während der Bildung von Magnetit zu charakterisieren. Die Resultate dieser Arbeit liefern nützliche Informationen bezüglich der Retention von Se-Oxyanionen, die in Verbindung mit der Bildung oder Transformation von *Eisenoxiden* steht und eine dauerhafte Se-Immobilisierung ermöglicht. Da alle Experimente unter neutralen oder endlagerrelevanten alkalischen pH-Bedingungen stattfinden, leisten die Ergebnisse einen Beitrag zum besseren Verständnis von Se-Retentionsprozessen in verschiedensten Umweltbereichen, einschließlich dem Umfeld eines Endlagers für radioaktive Abfälle.

2 Selen in der Umwelt

2.1 Physikochemische Eigenschaften

Das Element Selen (Se) wurde 1817 vom schwedischen Chemiker Jöns Jakob Berzelius entdeckt. Aufgrund seiner Ähnlichkeit zum Element Tellur (Tellus, lat. „Erde“) benannte Berzelius das neue Element nach dem griechischen Wort für Mond, „Selene“ (BERZELIUS, 1818; FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ & CHARLET, 2009). Se hat die Ordnungszahl 34 und besitzt eine Atommasse von 78.96 u. Es gehört zur 6. Hauptgruppe bzw. zur 16. Gruppe des Periodensystems und zählt zu den Chalkogenen. Als Element der 4. Periode liegt Se zwischen dem Nichtmetall Schwefel und dem Halbmetall Tellur und besitzt chemische und physikalische Eigenschaften, die zwischen denen von Nichtmetallen und Halbmetallen liegen (MARTENS, 2003).

Se besitzt 6 natürlich vorkommende Isotope, von denen 5 stabil sind. Die natürliche Häufigkeit der stabilen Isotope liegt bei: ^{74}Se (0.89 %), ^{76}Se (9.37 %), ^{77}Se (7.63 %), ^{78}Se (23.77 %), ^{80}Se (49.61 %) (FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ & CHARLET, 2009; JÖRG et al., 2010). Das einzige natürlich vorkommende radioaktive Isotop ist ^{82}Se (8.73 %), das mit $1.08 \cdot 10^{20}$ Jahren (JÖRG et al., 2010) eine der längsten bekannten Halbwertszeiten (HWZ) aufweist und deshalb näherungsweise als stabil betrachtet werden kann (Abbildung 2-5). Daneben ist eine Vielzahl an synthetischen radioaktiven Se-Isotopen bekannt, die aber mit Ausnahme der Isotope ^{75}Se (HWZ: 120 d) und ^{79}Se (HWZ: $3.27 \cdot 10^5$ a) allesamt Halbwertszeiten von weniger als 8 Stunden aufweisen und deshalb kaum von Bedeutung sind (PETERSON et al., 2007; JÖRG et al., 2010). Das Radionuklid ^{75}Se findet hingegen aufgrund seiner Eigenschaft als Gammastrahler in verschiedenen wissenschaftlichen Disziplinen Anwendung als Tracer (MARTENS, 2003; FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ & CHARLET, 2009) und das langlebige ^{79}Se ist von großer Relevanz, da es ein Bestandteil von radioaktiven Abfällen ist (vgl. Kapitel 2.4).

Se zeichnet sich durch ein komplexes geochemisches Verhalten aus (SÉBY et al., 1998) und tritt in fünf Oxidationsstufen auf: -II, -I, 0, +IV, +VI (LENZ & LENS, 2009; DE CANNIÈRE et al., 2010). Der Se-Oxidationszustand spielt generell eine wichtige Rolle, da er die Löslichkeit und Mobilität von Se in natürlichen Prozessen maßgeblich beeinflusst (MARTENS, 2003). Hierbei sind vor allem die Oxidationsstufen +IV und +VI von großer Bedeutung, bei denen Se im aquatischen Milieu meist als Oxyanion, Selenit [Se(IV)] oder Selenat [Se(VI)], vorliegt, deren Verhalten speziell in dieser Arbeit untersucht wurde. Tabelle 2-1 enthält eine Übersicht der am häufigsten auftretenden anorganischen Se-Verbindungen, die gemeinhin mit den verschiedenen Oxidationsstufen von Se einhergehen.

Tabelle 2-1: Oxidationsstufen und chemische Erscheinungsformen der bedeutendsten anorganischen Se-Verbindungen (verändert nach DE CANNIÈRE et al., 2010).

Oxidationsstufe	Anorganische Verbindung	Aquatische Spezies	Festphase
Se(VI)	Selenat	SeO_4^{2-}	$\text{CaSeO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
Se(IV)	Selenit	SeO_3^{2-} , HSeO_3^-	CaSeO_3
Se(0)	Elementares Selen	Se^0	Se^0
Se(-I)	Diselenid	$^-\text{Se-Se}^-$	FeSe_2 , Fe_3Se_4
Se(-II)	Selenid	HSe^-	FeSe

Im oxidierenden Milieu kommt Se in der Oxidationsstufe Se(VI) vor und bildet unter natürlichen Bedingungen Selenat-Verbindungen (Abbildung 2-1a). Selenate sind die Salze der Selensäure (H_2SeO_4), einer starken Säure, die in wässrigen Lösungen analog zum Verhalten der Schwefelsäure dissoziiert vorliegt und die Anionen Selenat (SeO_4^{2-}) und Hydrogenselenat (HSeO_4^-) bildet (FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ & CHARLET, 2009; MORTIMER & MÜLLER, 2015). Mit einem $\text{pK}_{\text{S}2}$ -Wert von 1.8 ± 0.1 (SÉBY et al., 2001) dominiert das deprotonierte Selenat-Anion über einen großen pH-Bereich sowohl im neutralen als auch im alkalischen Milieu, während das einfach protonierte Hydrogenselenat-Anion ausschließlich unter stark sauren Bedingungen vorkommt (Abbildung 2-1b). Die vollständig protonierte Spezies der Selensäure (H_2SeO_4) tritt hingegen unter natürlichen Bedingungen nicht auf, da die Dissoziationskonstante der ersten protolytischen Reaktion einen $\text{pK}_{\text{S}1}$ -Wert von -2.01 ± 0.06 aufweist (SÉBY et al., 2001).

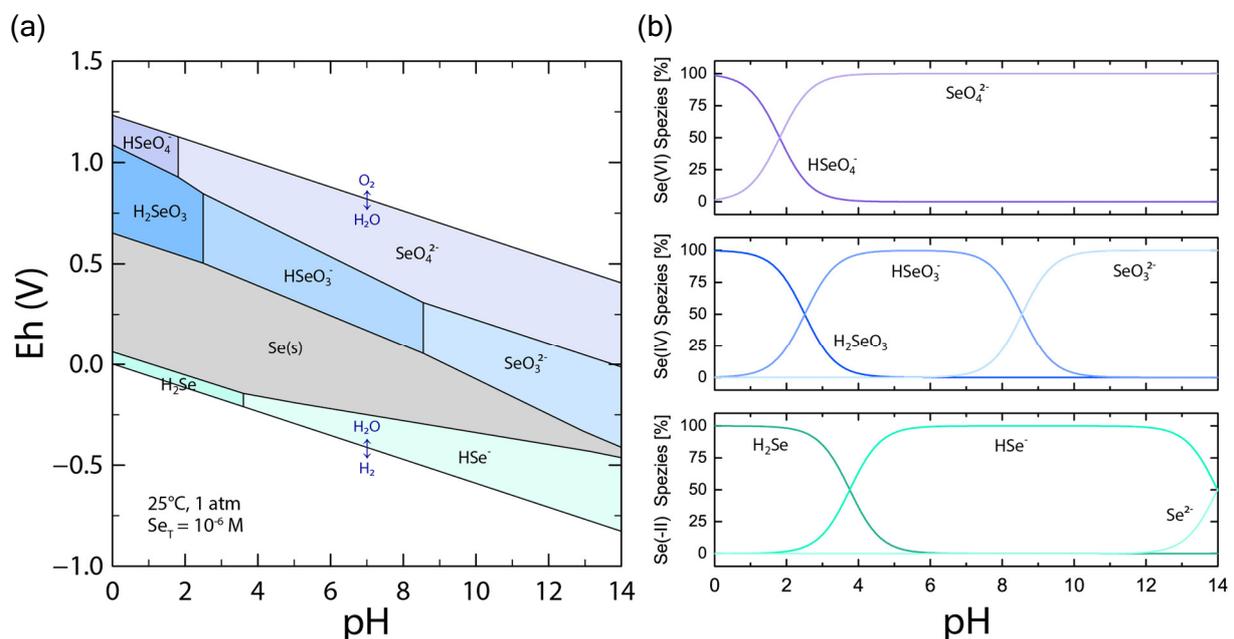


Abbildung 2-1: (a) Pourbaix-Diagramm des Se-H₂O-Systems für $c(\text{Se}) = 10^{-6} \text{ mol/L}$.
 (b) Speziesverteilungskurven einer Se-Lösung als Funktion des pH-Werts und des Se-Oxidationszustands; $c(\text{Se}) = 10^{-6} \text{ mol/L}$.
 Diagramme berechnet mit PHREEQC (USGS) unter Verwendung einer für Se angepassten *water4f*-Datenbank (siehe Anhang A.1); Thermodynamische Daten von Se: aquatische Se-Spezies (SÉBY et al., 2001), Se-Festphasen (SALAH & WANG, 2014).

Se(IV) bzw. Selenit-Verbindungen dominieren hingegen unter mäßig oxidierenden Bedingungen (Abbildung 2-1a). Analog zum Verhalten der Schwefeligen Säure ist die Selenige Säure (H_2SeO_3) eine schwache Säure (MORTIMER & MÜLLER, 2015), die in wässrigen Lösungen je nach vorherrschenden pH-Bedingungen drei unterschiedliche Spezies ausbildet (Abbildung 2-1b). Dazu gehören das undissoziierte Bihydrogenselenit (H_2SeO_3) sowie die dissoziierten anionischen Spezies Hydrogenselenit (HSeO_3^-) und Selenit (SeO_3^{2-}) mit den jeweiligen Dissoziationskonstanten $\text{pK}_{\text{S}1} = 2.70 \pm 0.06$ und $\text{pK}_{\text{S}2} = 8.54 \pm 0.04$ (SÉBY et al., 2001). Des Weiteren kann Se(IV) auch in Gasform als Selendioxyd (SeO_2) auftreten (FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ & CHARLET, 2009).

Die beiden Se-Oxyanionen Selenat [Se(VI)] und Selenit [Se(IV)] zeichnen sich durch eine unterschiedliche Molekülstruktur aus (Abbildung 2-2). Während das Selenat-Anion in seiner deprotonierten Form eine Tetraeder-Struktur, vergleichbar mit der des Sulfat-Anions (SO_4^{2-}), aufweist, besitzt das Selenit-Anion eine trigonal-pyramidale Struktur, die der des Sulfit-Anions (SO_3^{2-}) ähnelt (CHEN et al., 1999; FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ & CHARLET, 2009).

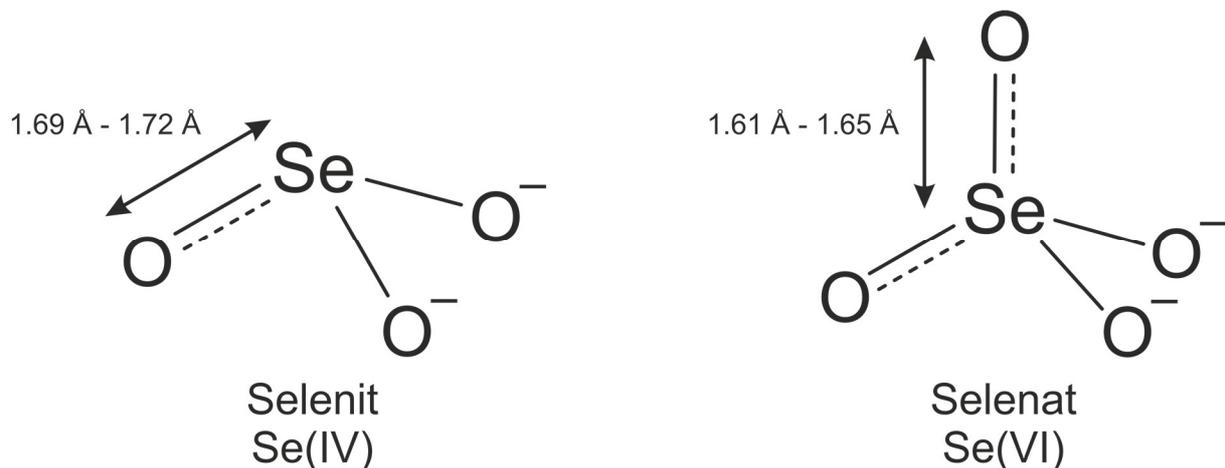


Abbildung 2-2: Molekülstrukturen der Se-Oxyanionen Selenit [Se(IV)] und Selenat [Se(VI)] (nach FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ & CHARLET, 2009).

Beide unter oxidierenden Bedingungen auftretenden Se-Oxyanionen weisen eine hohe Löslichkeit auf (ELRASHIDI et al., 1987). Verursacht wird diese durch die generell hohe Löslichkeit von Metallselenaten und Metallseleniten, wobei Metallselenat-Verbindungen im Allgemeinen besser löslich sind als die entsprechenden Metallselenite (CHEN et al., 1999; UDEN, 2005). In einem natürlichen System ist daher neben dem Eh- und pH-Wert die Gegenwart und Konzentration von gelösten Metallkationen hauptverantwortlich für die Löslichkeit von Se-Oxyanionen, wobei hier vor allem die Gehalte an gelöstem Fe^{3+} und der Erdalkalimetalle Ca^{2+} und Mg^{2+} als limitierende Faktoren gelten (CHEN et al., 1999).

Unter reduzierenden Bedingungen existiert Se über einen weiten pH-Bereich vorwiegend in seiner elementaren Form als Se(0) (SÉBY et al., 2001; Abbildung 2-1a). Se(0) ist eine schwerlösliche, stabile Verbindung, von der eine Vielzahl allotroper Modifikationen bekannt sind (MINAEV et al., 2005). Neben

zwei amorphen Modifikationen kommt Se(0) in mehreren kristallinen Modifikationen vor, die sich verschiedenen Kristallsystemen zuordnen und aus diesem Grund in 4 Gruppen unterteilen lassen. Zu den wichtigsten kristallinen Modifikationen gehören das graue „metallische“ Selen (trigonal), welches unter natürlichen Bedingungen die stabilste Se(0)-Modifikation darstellt, drei Modifikationen (α , β , γ) mit monokliner Kristallstruktur, die als „rotes Selen“ bezeichnet werden, sowie eine orthorhombische Se-Modifikation. Darüber hinaus existieren drei kubische Hochdruck-Modifikationen, die in der Natur bisher aber nicht gefunden wurden (MINAEV et al., 2005; FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ & CHARLET, 2009).

Die beiden Oxidationsstufen Se(-I) und Se(-II) sind unter stark reduzierenden Bedingungen stabil und treten in Form von anorganischen Metallseleniden, als gasförmiger Selenwasserstoff (H_2Se) oder als organische Se-Verbindungen auf (FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ & CHARLET, 2009). Metallselenid-Verbindungen weisen sehr geringe Löslichkeiten auf, wobei insbesondere die Gruppe der Schwermetallselenide die schwerlöslichsten Se-Mineralphasen bilden (ELRASHIDI et al., 1987; MARTENS, 2003). Thermodynamischen Berechnungen zur Folge wird die Löslichkeit von Se unter stark reduzierten Bedingungen durch die beiden Festphasen FeSe_2 (Ferroselit oder Dzharkenit) und FeSe (u.a. Achavalit) bestimmt (SÉBY et al., 1998). Selenwasserstoff (H_2Se) entsteht unter anderem durch mikrobielle Prozesse (FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ & CHARLET, 2009) und kann in aquatischen Lösungen unter neutralen bis alkalischen pH-Werten als anionische Spezies HSe^- ($\text{pK}_{\text{S}1} = 3.8 \pm 0.1$) (SÉBY et al., 2001) vorliegen (Abbildung 2-1a). Die vollständig deprotonierte Spezies Se^{2-} ($\text{pK}_{\text{S}2} = 14 \pm 1.0$) tritt hingegen unter natürlichen Bedingungen kaum in Erscheinung (SÉBY et al., 2001; Abbildung 2-1b). Selenwasserstoffverbindungen sind in aquatischen Lösungen grundsätzlich thermodynamisch instabil und wandeln sich in Anwesenheit von Metallkationen in stabilere Verbindungen um (SÉBY et al., 1998; MARTENS, 2003). Organisch gebundene Se-Verbindungen treten in der Natur analog zu organischen Schwefelverbindungen in vielfältiger Form auf und beinhalten unter anderem eine Reihe von Seleno-Aminosäuren oder Methylseleniden (SÉBY et al., 1998). Auch in organischen Verbindungen kommt Se sowohl in der Oxidationsstufe Se(-II) als auch in der Oxidationsstufe Se(-I) vor (DE CANNIÈRE et al., 2010). Von besonderer Bedeutung sind hierbei flüchtige organische Selenverbindungen wie Dimethylselenid (DMSe) oder Dimethyldiselenid (DMDSe), die meist durch mikrobielle Volatilisierung (z.B. Biomethylierung) von sowohl organischen als auch anorganischen Se-Verbindungen entstehen (SÉBY et al., 1998; Martens, 2003).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Löslichkeit von Se in aquatischen Systemen maßgeblich durch die Se-Oxidationsstufe bestimmt wird, wobei die unter oxidierenden Bedingungen auftretenden Se-Oxyanionen Selenat [Se(VI)] und Selenit [Se(IV)] generell hohe Löslichkeiten aufweisen, während unter reduzierten Bedingungen meist schwerlösliche Se-Verbindungen dominieren. Eine exakte Vorhersage des Se-Oxidationszustands und der Speziesverteilung ist in den meisten Fällen jedoch nur bedingt möglich, da diese nicht nur ausschließlich vom Redoxpotential eines Systems abhängen, sondern auch vom pH-Wert, von der mikrobiellen Aktivität und von der Gegenwart von

Komplexbildnern oder Fällungsmitteln (z.B. gelöste Kationen oder Organik) beeinflusst werden (SÉBY et al., 1998; MARTENS, 2003).

2.2 Vorkommen, Verteilung und Nutzung

Das Vorkommen und die Verteilung von Se in der Umwelt werden durch dessen geochemische Eigenschaften bestimmt. Aufgrund seines siderophilen Charakters und der daraus resultierenden relativen Anreicherung von Se im Erdkern (CHRISTOPHERSEN et al., 2012) ist die Se-Häufigkeit in der Erdkruste mit einer durchschnittlichen Konzentration von 0.05 mg/kg vergleichsweise gering (FORDYCE, 2007). Innerhalb der Erdkruste ist Se sehr ungleichmäßig verbreitet, was eine Folge der inhomogenen Verteilung von Se-reichen Gesteinen und des inhomogenen Auftretens der biochemischen Prozesse ist, die den Se-Transport in der Umwelt beeinflussen (FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ & CHARLET, 2009).

Als chalkophiles Element ist das Auftreten von Se im terrestrischen System mit dem Vorkommen von Schwefel assoziiert, wobei, bezogen auf die Konzentrationen innerhalb der Erdkruste, beide Elemente in einem Verhältnis von 1/6000 auftreten (NEAL, 1995). Zu finden ist Se in sulfidischen Erzvorkommen, wo es Schwefel in Metallsulfiden wie Pyrit oder Chalkopyrit substituiert (FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ & CHARLET, 2009; LENZ & LENS, 2009). Unter bestimmten Bedingungen ist Se zudem in der Lage, selbst kleinere Mengen an schwerlöslichen Metallseleniden zu bilden (DHILLON & DHILLON, 2003). Daneben sind bestimmte Arten sedimentärer Gesteine häufig an Se angereichert. Hierzu gehören vor allem tonreiche Gesteine und Sedimente, die sich durch hohe Organik- bzw. Schwefel-Anteile auszeichnen, wie beispielsweise (Schwarz-)Schiefer oder Kohle (NEAL, 1995; LENZ & LENS, 2009; CHRISTOPHERSEN et al., 2012). Des Weiteren ist Se aufgrund der geochemischen Ähnlichkeit von Phosphat und Selenat zum Teil auch in marin gebildeten Phosphoriten in höheren Konzentrationen anzutreffen (FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ & CHARLET, 2009). Magmatische Gesteine weisen demgegenüber selten extreme Se-Gehalte auf (DHILLON & DHILLON, 2003; FORDYCE, 2007).

Die in Böden auftretenden Se-Gehalte korrelieren grundsätzlich mit den Konzentrationen des darunterliegenden Grundgesteins und liegen bei einer mittleren globalen Konzentration von 0.04 mg/kg (FORDYCE, 2007). Allerdings variieren die Se-Gehalte in Böden sehr stark (0.01 - 2.0 mg/kg) und erreichen mancherorts Maximalgehalte von bis zu 1200 mg/kg (FORDYCE, 2007), da neben der Se-Konzentration des Grundgesteins häufig noch andere, meist regional wirksame Prozesse eine Rolle

Tabelle 2-2:
Se-Gehalte ausgewählter Umwelt-
kompartimente (FORDYCE, 2007;
FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ & CHARLET, 2009).

Material	Se (mg/kg)
Erdkruste	0.05
Magmatite	0.35
Sedimente	
<i>Kalkstein</i>	0.03 - 0.08
<i>Sandstein</i>	≤ 0.1
<i>Tonstein</i>	0.05 - 0.06
<i>Phosphorit</i>	1 - 300
<i>Kohle</i>	1 - 20
<i>Schwarzschiefer</i>	bis 600
Böden	0.01 - 2.0
<i>Se-führende Böden</i>	0.5 - 1200
Süßwasser (µg/L)	0.02

spielen, die zu einer Se-Anreicherung führen können. Hierbei handelt es sich in erster Linie um Akkumulationsprozesse, die Folge einer langanhaltenden atmosphärischen Deposition aus natürlichen oder anthropogenen Se-Quellen sind (Abbildung 2-3; HAUG et al., 2007; CHRISTOPHERSEN et al., 2012; WINKEL et al., 2015). Beispiele für natürliche Se-Quellen sind unter anderem Se-reiche vulkanische Aschen oder Se-reiches Regenwasser (HAUG et al., 2007; CHRISTOPHERSEN et al., 2012; WINKEL et al., 2015), während die Verbrennung von Kohle und Öl sowie die metallurgische Industrie als Hauptquellen für den anthropogenen Se-Eintrag in die Umwelt, und insbesondere die Atmosphäre, gelten (NEAL, 1995; UDEN, 2005). Nach der Definition von DHILLON & DHILLON (2003) werden Böden mit Se-Konzentrationen von weniger als 0.01 mg/kg als „selenarm“ klassifiziert, während Böden mit Gehalten von mehr als 0.5 mg/kg als „selenführend“ bezeichnet werden. Se-führende Böden besitzen das Potential, je nach enthaltener Se-Spezies, Futtermittel zu produzieren, die aufgrund ihrer Se-Gehalte eine Gefährdung für Tiere und Menschen darstellen können (DHILLON & DHILLON, 2003). Eine Übersicht der mittleren Se-Konzentrationen in verschiedenen Kompartimenten ist in Tabelle 2-2 zusammengefasst.

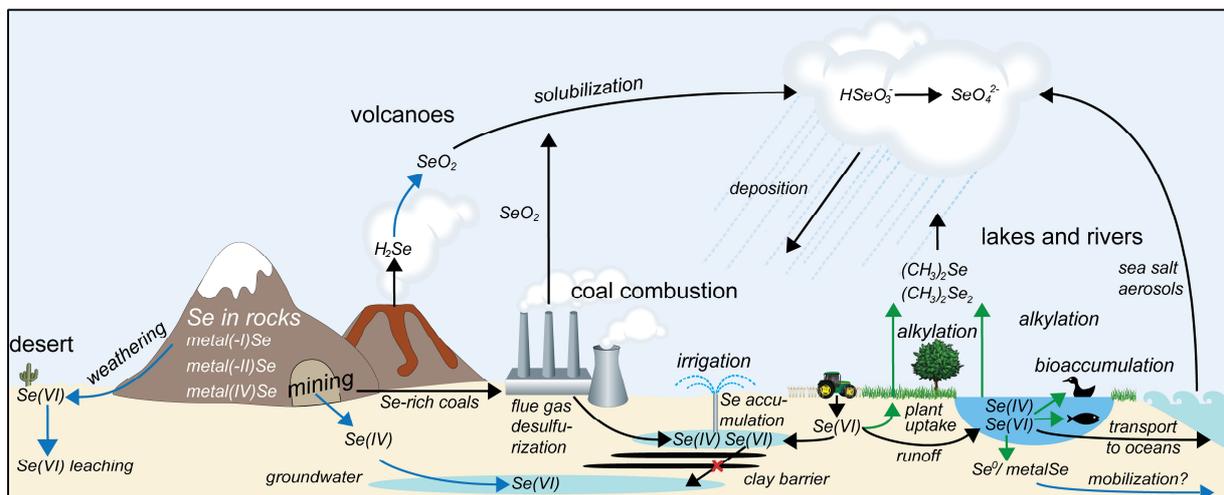


Abbildung 2-3: Schematische Darstellung des globalen Se-Kreislaufs (WINKEL et al., 2012).

Technisch genutzt wird Se in verschiedensten Industriebranchen bei einer Vielzahl an Produktionsprozessen. Unter anderem wird Se bei der Herstellung von Glas, Plastik und Keramik eingesetzt (NEAL, 1995) oder findet aufgrund seiner Eigenschaft als Halbleitermaterial Verwendung in der Elektroindustrie (DHILLON & DHILLON, 2003; FORDYCE, 2007). In der chemischen Industrie wird Se außerdem als Pigmentstoff (HAUG et al., 2007) und zum Teil in Düngemitteln eingesetzt (LENZ & LENS, 2009). Darüber hinaus ist Se auch Bestandteil verschiedener Konsumgüter wie beispielsweise Shampoo (LENZ & LENS, 2009). Aufgrund der geringen Se-Gehalte in Erzlagerstätten wird Se allerdings nicht als eigenständiges Erzmineral gefördert, sondern wird als Nebenprodukt bei der elektrolytischen Raffination von Kupfer, Zink und Nickel gewonnen (NEAL, 1995).

2.3 Gesundheitseffekte, Bioverfügbarkeit und Kontaminationen

Se ist ein essentielles, bei höheren Konzentrationen aber auch toxisches Spurenelement für Tiere und Menschen (LENZ & LENS, 2009). Wie bei kaum einem anderen Element ist die Spanne zwischen Konzentrationen, die Mangelerkrankungen, und Konzentrationen, die Vergiftungserscheinungen hervorrufen, so gering wie bei Se. Beim Menschen liegt dieser Bereich bei etwa 40 - 400 µg/d (FORDYCE, 2007), wobei eine Se-Aufnahme von 55 µg/d als optimal gilt (FINLEY, 2005).

Benötigt wird Se in erster Linie als Baustein für Se-haltige Aminosäuren (WINKEL et al., 2015). Im Falle einer unzureichenden Se-Versorgung, von der laut Studien bis zu 0.5 - 1 Milliarden Menschen weltweit betroffen sind (HAUG et al., 2007), können gesundheitliche Beeinträchtigungen in Form von Myalgie, oxidativem Stress, Herzinsuffizienz, Fruchtbarkeitsstörung, einem erhöhten Krebsrisiko und einer beeinträchtigten Immunabwehr auftreten (COMBS, 2001). Krankheitsformen, die beim Menschen möglich sind und in direkten Zusammenhang mit einer chronischen Se-Unterversorgung stehen, sind die Kaschin-Beck-Krankheit und die Keshan-Krankheit. Die Kaschin-Beck-Krankheit tritt im Kindesalter auf und äußert sich in einer Deformierung der Extremitäten (LI et al., 2012). Bei der Keshan-Krankheit, die nach einer Region in China benannt ist, handelt es sich hingegen um eine Erkrankung des Herzmuskels (COMBS, 2001; LEVANDER & BURK, 2006). Ferner sind auch bei Nutztieren Erkrankungen wie beispielsweise die Weißmuskelkrankheit (*white muscle disease*) bekannt, die auf einen Mangel an Se zurückzuführen sind (OLDFIELD, 1987). Demgegenüber kann eine dauerhafte Aufnahme von hohen Se-Mengen Vergiftungserscheinungen hervorrufen. Betroffen sind hiervon hauptsächlich Weidetiere, die sich von Se-haltigen Pflanzen ernähren (O'TOOLE & RAISBECK, 1995). Die Symptome einer solchen Selenvergiftung (Selenose), die als Alkali- oder Taumelkrankheit (*alkali disease, blind staggers*) bezeichnet wird, äußern sich in Form von Übelkeit, Hufaufweichung und Haarverlust (O'TOOLE & RAISBECK, 1995). Beim Menschen wurden Se-Vergiftungen nur in Einzelfällen registriert und treten generell deutlich seltener auf als Se-Mangelerkrankungen (CHRISTOPHERSEN et al., 2012). Aus einigen Regionen, beispielsweise aus China oder Venezuela, wurde aber bereits von Vorfällen berichtet, wo Teile der lokalen Bevölkerung von einer chronischen Selenose betroffen waren (LOMBECK et al., 1987). Die Symptome einer Se-Vergiftung beim Menschen unterscheiden sich nicht sonderlich von denen im Tierreich. Neben einem Verlust von Haaren und Nägeln kann eine Selenose beim Menschen aber auch zum Auftreten von Haut- und Nervenstörungen führen (LI et al., 2012).

Aufgenommen wird Se von Tieren und Menschen vorwiegend über pflanzliche Nahrung (WINKEL et al., 2015). Pflanzen erhalten Se aus der Bodenlösung, wobei die Menge an bioverfügbarem Se, die im Wesentlichen dem Anteil an löslichem oder schwach adsorbiertem Se entspricht, oftmals nur schwach mit der Se-Gesamtkonzentration in einem Boden korreliert (CHRISTOPHERSEN et al., 2012). Grund hierfür ist, dass die Mobilität und Bioverfügbarkeit von Se in Böden von einer Reihe chemischer und biologischer Prozesse bestimmt wird, die wiederum von der Bodenzusammensetzung und den

vorherrschenden physikochemischen Bedingungen (Temperatur, pH, O₂, Redox usw.) abhängig sind (HAUG et al., 2007; FORDYCE, 2007). Zu diesen Prozessen gehören unter anderem Sorptions- und (Ko-)Präzipitationsprozesse, mikrobielle Aktivität, die Entstehung volatiler Se-Verbindungen (Biomethylierung) oder die Bildung organischer und anorganischer Komplexe (Abbildung 2-4; NEAL, 1995; CHRISTOPHERSEN et al., 2012; WINKEL et al., 2015). Tendenziell lässt sich die Bioverfügbarkeit von Se aber anhand der in einem Boden auftretenden Se-Speziationen sehr gut ableiten. Da Selenat [Se(VI)], die bevorzugte Se-Spezies unter oxidierenden Bedingungen, im Vergleich zu Selenit [Se(IV)] nur schwach mit Mineralphasen wechselwirkt (z.B. durch Adsorption), wird es von Pflanzen allgemein leichter aufgenommen als Se(IV) (HAUG et al., 2007). Treten mobile Se-Spezies in Kontakt mit organischem Material (OM), entscheiden hingegen die spezifischen hydrochemischen Bedingungen und die Art des OM, ob die Bioverfügbarkeit hierdurch positiv oder negativ beeinflusst wird (CHRISTOPHERSEN et al., 2012; WINKEL et al., 2015).

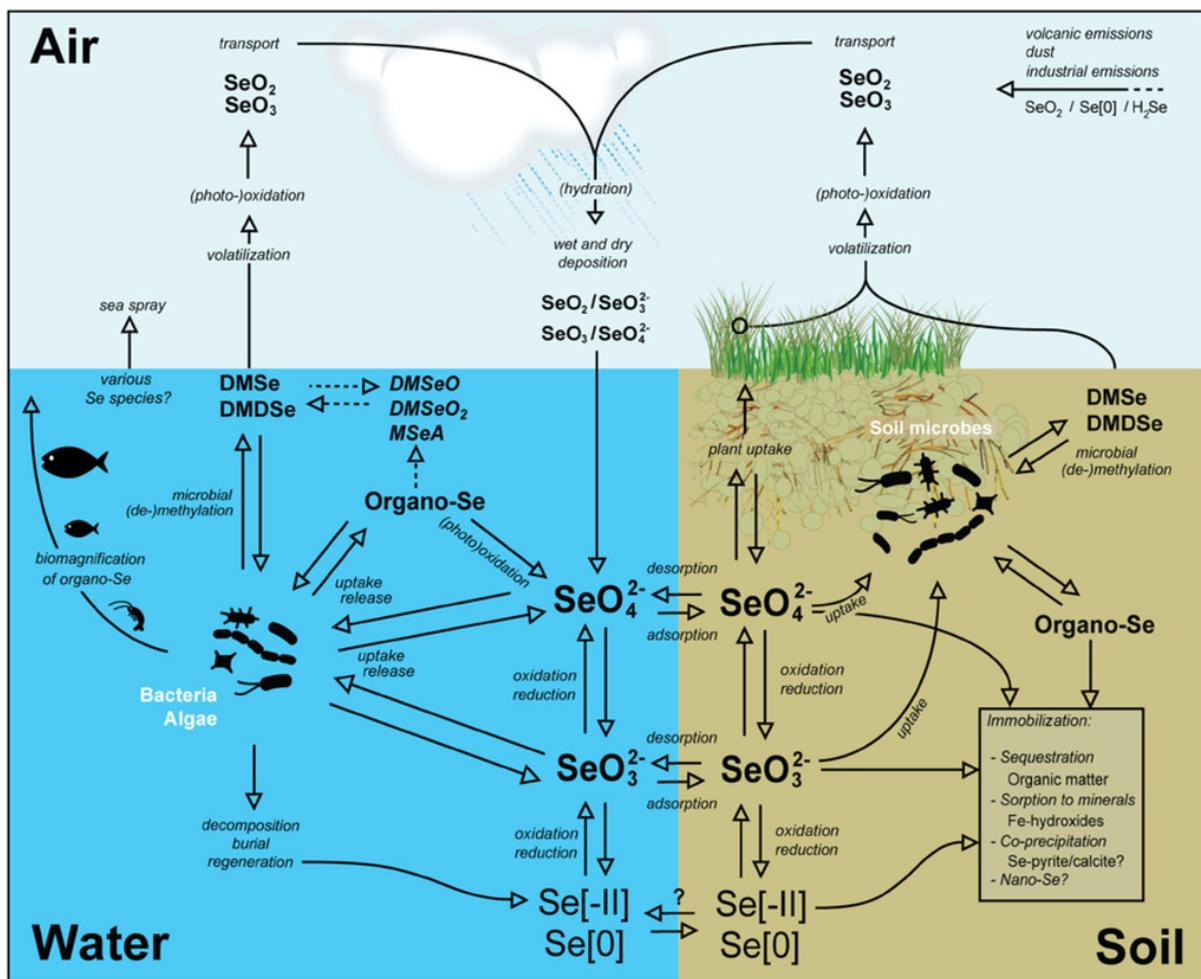


Abbildung 2-4: Übersicht relevanter Se-Spezies und deren Transformations- und Transportpfade in Böden, Wasser und der Atmosphäre (WINKEL et al., 2015).

Probleme mit Se kommen daher vor allem in Gebieten vor, wo hohe Bodenkonzentrationen an Se gemeinsam mit einer hohen Bioverfügbarkeit auftreten. Neben einer Reihe von rein geogenen Se-

Kontaminationen sind auch einige Fälle bekannt, bei denen die geologischen Rahmenbedingungen in Kombination mit menschlicher Aktivität zu Problemen mit Se-Toxizitäten geführt haben (CHRISTOPHERSEN et al., 2012). Beispiele hierfür sind das San Joaquin Valley in Kalifornien (Bildung von Se-kontaminiertem Grundwasser infolge künstlicher Bewässerung; NEAL, 1995), die Punjab-Region in Indien (Nutzung von Tierfutter, das auf Se-kontaminierten Böden angebaut wird; DHILLON & DHILLON, 2003; BAJAJ et al., 2011) oder einige Gebiete in China (Se-Freisetzung durch Abbau und Verbrennung Se-reicher Kohle; KUNLI et al., 2004; LI et al., 2012).

2.4 Selen in radioaktivem Abfall – Das Radionuklid ^{79}Se

Das Radionuklid ^{79}Se ist ein Spaltprodukt von ^{235}U und ^{239}Pu (DE CANNIÈRE et al., 2010; JÖRG et al., 2010). In radioaktivem Abfall tritt ^{79}Se sowohl als Bestandteil der abgebrannten Brennelemente (SNF, *spent nuclear fuel*) als auch innerhalb der verglasten hochradioaktiven Abfälle (HLW, *high level waste*) auf, die aus der Wiederaufbereitung der verbrauchten Kernbrennstoffe stammen (BINGHAM et al., 2011). Als reiner niederenergetischer Betastrahler zerfällt ^{79}Se in ^{79}Br (BÉ et al., 2006; BIENVENU et al., 2007). Der Beta-Minus-Zerfall von ^{79}Se weist dabei eine maximale Energie von 150.9 keV auf (JÖRG et al., 2010) und erfolgt ohne Emission von Gamma-Strahlung (HE et al., 2002).

Neben dem Radionuklid ^{79}Se treten in radioaktivem Abfall noch eine Reihe weiterer sowohl stabiler als auch radioaktiver Se-Isotope auf, deren Isotopenzusammensetzung sich von natürlichem Se deutlich unterscheidet (Abbildung 2-5, PETERSON et al., 2007; NICHOLS et al., 2008; DE CANNIÈRE et al., 2010; JÖRG et al., 2010). Wegen ihres geringen relativen Anteils und ihrer vergleichsweise kurzen Halbwertszeit sind diese anderen Se-Radionuklide allerdings nur von untergeordneter Bedeutung (PETERSON et al., 2007; JÖRG et al., 2010). ^{79}Se ist hingegen ein langlebiges Radionuklid mit einer Halbwertszeit von mehreren 10^5 Jahren. Eine exakte Bestimmung der Halbwertszeit gestaltete sich in der Vergangenheit aufgrund der geringen Aktivität von ^{79}Se und der anspruchsvollen Präparation von radiochemisch reinem ^{79}Se äußerst schwierig (AGUERRE & FRECHOU, 2006; FRECHOU et al., 2007). Infolgedessen wurde die Halbwertszeit von ^{79}Se in den vergangenen Jahrzehnten häufig korrigiert und schwankte zwischen $1,24 \cdot 10^5$ und $1,13 \cdot 10^6$ Jahren (BÉ et al., 2006; MARIVOET & WEETJENS, 2009; JÖRG et al., 2010). In den neueren Studien variiert die Halbwertszeit um einen Wert von ca. $3 \cdot 10^5$ Jahren (HE et al., 2002; BIENVENU et al., 2007) und wird in einer der derzeit aktuellsten Publikation von JÖRG et al. (2010) mit $3.27(8) \cdot 10^5$ Jahren angegeben.

Mit einer kumulierten Spaltausbeute von 0.0487 % im Falle von ^{235}U und 0.0550 % im Falle von ^{239}Pu in Bezug auf die Isotopenmasse-79 (NICHOLS et al., 2008) ist die Menge an gebildetem ^{79}Se zwar vergleichsweise gering, dennoch spielt ^{79}Se aufgrund seiner hohen Halbwertszeit bei der Entsorgung radioaktiver Abfälle eine wichtige Rolle (BIENVENU et al., 2007; FRECHOU et al., 2007). Die Halbwertszeit eines Radionuklids ist deshalb von entscheidender Bedeutung für die Sicherheit eines Endlagers, da langlebige Nuklide nicht vollständig zerfallen, bevor deren Migration in die Biosphäre potentiell

möglich wird (SÉBY et al., 1998; MALLANTS et al., 2001; BINGHAM et al., 2011). Zu den sicherheitsrelevanten langlebigen Radionukliden zählen einige Actinoide (z.B. ^{238}U , ^{237}Np) und Aktivierungsprodukte (^{14}C , ^{36}Cl) sowie die Gruppe der langlebigen Spaltprodukte (NELES, 2008; GECKEIS et al., 2012). Zu letzterer gehören neben dem Radionuklid ^{79}Se auch die Isotope ^{99}Tc , ^{107}Pd , ^{126}Sn , ^{129}I und ^{135}Cs (vgl. Abbildung 2-6; ZERRIFFI & MAKHIJANI, 2000). Im Gegensatz dazu ist die Vielzahl an kurzlebigen radiotoxischen Nukliden (z.B. ^{137}Cs und ^{90}Sr) nur von geringer Relevanz für die Langzeitsicherheit eines Endlagers (GECKEIS et al., 2012).

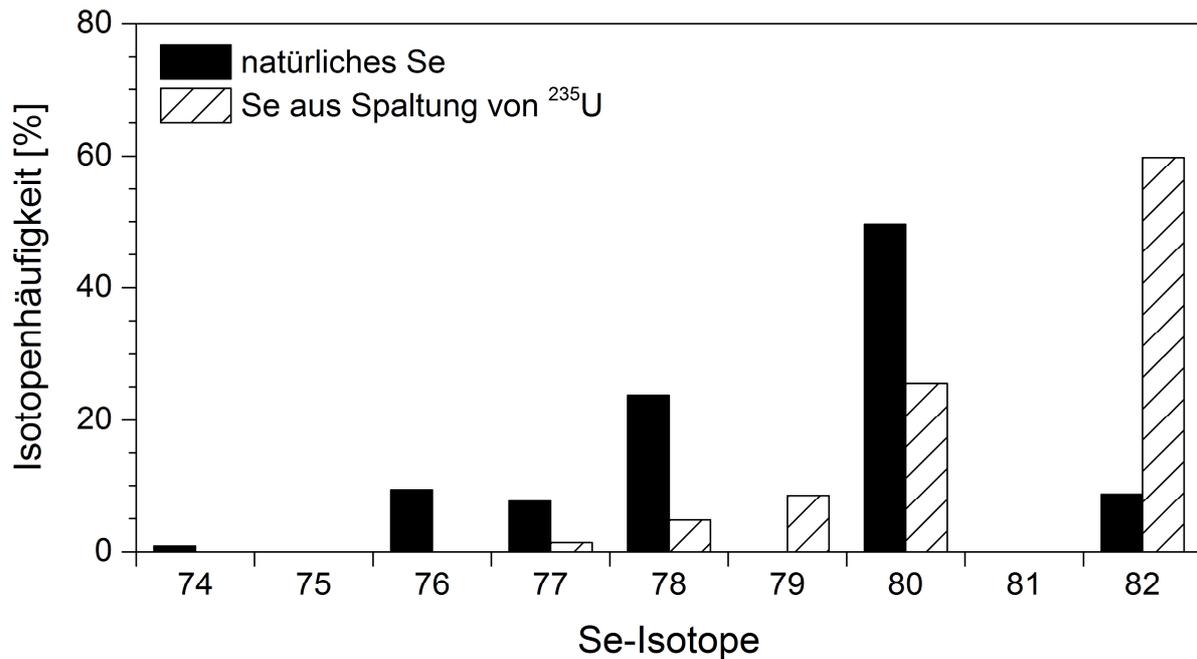


Abbildung 2-5: Relative Isotopenhäufigkeit von natürlichem Se und Se, welches aus der Spaltung von ^{235}U resultiert (Daten: DE CANNIÈRE et al., 2010; JÖRG et al., 2010).

Neben der Langlebigkeit hängt das Gefährdungspotential eines Radionuklids auch von dessen Mobilität ab (GRAMBOW, 2008; NELES, 2008), da beide Faktoren das potentielle Auftreten von Migrationsprozessen in der Umgebung eines Endlagers beeinflussen und dadurch über einen möglichen Eintritt in die Geo- bzw. Biosphäre bestimmen. Dem Radionuklid ^{79}Se kommt in dieser Hinsicht eine besondere Bedeutung zu, da es nicht nur zu den langlebigsten Isotopen zählt, sondern aufgrund des geochemischen Charakters von Se zudem in der Lage ist, in Kontakt mit Wasser äußerst mobile Spezies zu bilden (vgl. Kapitel 2.1). Verantwortlich für die Mobilität eines Radionuklids ist demnach die Kombination aus seinen elementspezifischen physikochemischen Eigenschaften und den an einem Endlagerstandort vorherrschenden hydrochemischen Bedingungen, da beide Parameter die Art der sich ausbildenden Spezies entscheidend beeinflussen. Generell weist die Umgebung von potentiellen Endlagern für hochradioaktive Abfälle mit wenig bekannten Ausnahmen reduzierende Bedingungen und neutrale bis alkalische pH-Werte auf (MILLER et al., 2000; WERSIN et al., 2003; IIDA et al., 2009).

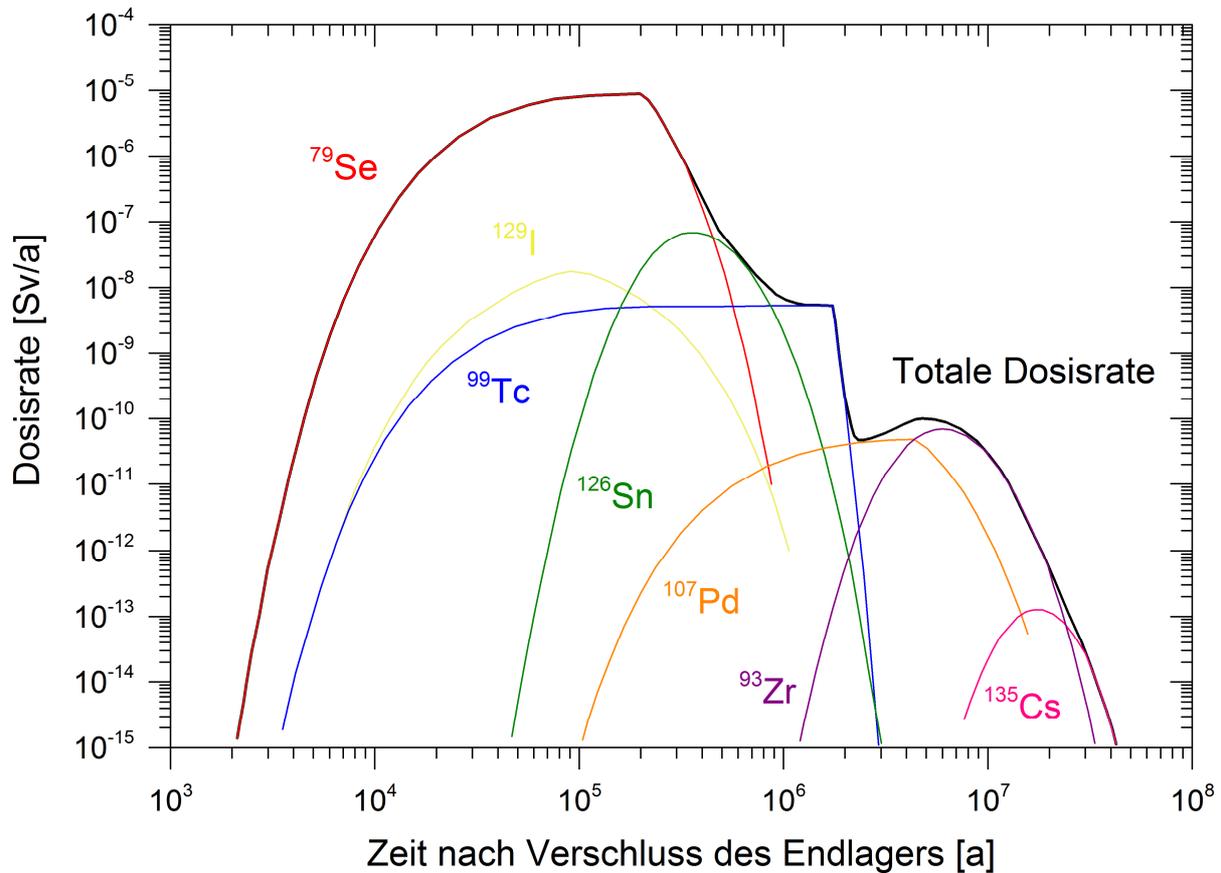


Abbildung 2-6: Entwicklung der Dosisrate relevanter langlebiger Spaltprodukte in einem Aquifer (Grenze zwischen Geo- und Biosphäre). Berechnet für ein Endlager innerhalb der „Boom Clay“-Formation, Belgien (MALLANTS et al., 2001).

Des Weiteren hängt die Mobilität auch davon ab, inwieweit eine mobile Spezies durch Retentionsprozesse wie Sorption oder (Ko-)Präzipitation im Nah- und Fernfeld eines Endlagers zurückgehalten werden (GECKEIS & RABUNG, 2008; GRAMBOW, 2008; MARIVOET & WEETJENS, 2009). Da nahezu alle natürlich vorkommenden geologischen Materialien wie beispielsweise Tone unter neutralen bis alkalischen Bedingungen ein generell niedriges Retentionspotential für anionische Spezies aufweisen (DUC et al., 2003; GRAMBOW, 2008), wird die Langzeitsicherheit eines Endlagers weniger durch die stark radiotoxischen kationischen Actinoide als vielmehr durch einige wenige schwach radiotoxische anionische Spalt- und Aktivierungsprodukte wie z.B. ^{129}I , ^{36}Cl oder ^{79}Se bestimmt (HSK, 2005; GRAMBOW, 2008; VAN ISEGHEM et al., 2009). So konnte in einer Reihe von Studien zur Ausbreitung und radiologischen Auswirkung von Radionukliden aus hochradioaktivem Abfall gezeigt werden, dass die sicherheitsrelevante in der Biosphäre auftretende totale Dosisleistung im Zeitraum zwischen 10^4 - 10^6 Jahren nach Versiegelung eines Endlagers zu einem Großteil von ^{79}Se beeinflusst wird (Abbildung 2-6; MALLANTS et al., 2001; NAGRA, 2002; MARIVOET & WEETJENS, 2009; UMEKI, 2009).

Entscheidend bei diesen Berechnungen ist jedoch von welchem Oxidationszustand des ^{79}Se ausgegangen wird, da dieser den mobilitätsbestimmenden Parameter bildet (vgl. Kapitel 2.1). Um eine

korrekte Vorhersage der ^{79}Se -Migration in den unterschiedlichen Bereichen eines nach dem Multibarrierenkonzept aufgebauten Endlager treffen zu können, müssten aber der initiale Se-Oxidationszustand innerhalb des radioaktiven Abfalls, die hydrochemischen Bedingungen und alle potentiell auftretenden Interaktionsprozesse im Nah- und Fernfeld des Endlagers bekannt sein.

Das Multibarrierenkonzept eines Endlagers sieht einen aus mehreren individuellen Barrieren bestehenden Aufbau vor, um eine Ausbreitung von Radionukliden und deren Eintritt in die Biosphäre über einen Zeitraum von 10^6 Jahren zu verhindern (Abbildung 2-7; MILLER et al., 2000; BRASSER et al., 2008). Die erste Barriere (technische Barriere) besteht aus einem Abfallbehälter aus Stahl, der je nach Endlager-Konzept eine zusätzliche Kupferauflage aufweist und in den der hochradioaktive Abfall eingebracht wird (SMART et al., 2001; GECKEIS et al., 2012). Im Falle von verglastem HLW aus der Wiederaufbereitung besteht die eigentliche Abfallform aus einer Borosilicatglas-Matrix, die in einer Stahlkokille erstarrt ist und etwa 14 - 16 Gew.% eingeschmolzene Abfalloxide (Spaltprodukte und Actinoide) enthält (GECKEIS et al., 2012). Die zweite Barriere (geotechnische Barriere) besteht aus Verfüllmaterialien, beispielsweise Bentonit oder Salzgrus, mit denen die Stahlbehälter umschlossen und aufgefahrene Stecken oder Schächte verschlossen werden. Die Aufgabe der geotechnischen Barriere besteht darin, den Grundwasserzutritt zu den Abfallbehältern zu erschweren und einen möglichen Schadstofftransport zu minimieren (GECKEIS et al., 2012; RÖHLIG et al., 2012). Den Abschluss bildet die geologische Barriere, die aus dem eigentlichen Wirtsgestein besteht, in der sich das Endlager befindet. Derzeit in Planung befindliche Endlagerkonzepte ziehen als mögliche Wirtsgesteine granitische Gesteine, Tongestein oder Steinsalz in Betracht, die allesamt über unterschiedliche Vor- und Nachteile verfügen (NAGRA, 2002; BRASSER et al., 2008; MENGEL et al., 2012; RÖHLIG et al., 2012).

Untersuchungen zum Oxidationszustand von Se innerhalb von hochradioaktivem Abfall haben ergeben, dass Se in abgebrannten Brennelementen (SNF) als Se(-II) vorliegt (CURTI et al., 2014; CURTI et al., 2015). Innerhalb von verglastem HLW tritt Se hingegen vorwiegend als Se^{4+} bzw. Se(IV) zusammen mit kleineren Anteilen an Se^{6+} bzw. Se(VI) und elementarem Se(0) auf (BINGHAM et al., 2011). Nicht völlig auszuschließen ist zudem, dass die langanhaltende dauerhafte Bestrahlung Redoxprozesse von Se^{4+} verursacht und es hierdurch zur Bildung zusätzlicher Anteile an Se(0) und Se^{6+} kommt (BINGHAM et al., 2011). Für ein HLW-Endlager bedeutet dies, dass infolge der Korrosion der technischen Barriere nach einem Zeitraum von etwa 1000 Jahren (SCHEIDEGGER et al., 2003) und der damit einhergehenden Auslaugung von ^{79}Se aus der Glasmatrix mit einem Austritt von Se-Oxyanionen in das Grundwasser zu rechnen ist. Dort sind diese Spezies prinzipiell sehr mobil und können auch im Bereich der geotechnischen und geologischen Barriere weit transportiert werden, da sie unter den endlagerelevanten hydrochemischen Bedingungen nur eingeschränkt mit den Barrierematerialien interagieren und von ihnen zurückgehalten werden (CHEN et al., 1999).

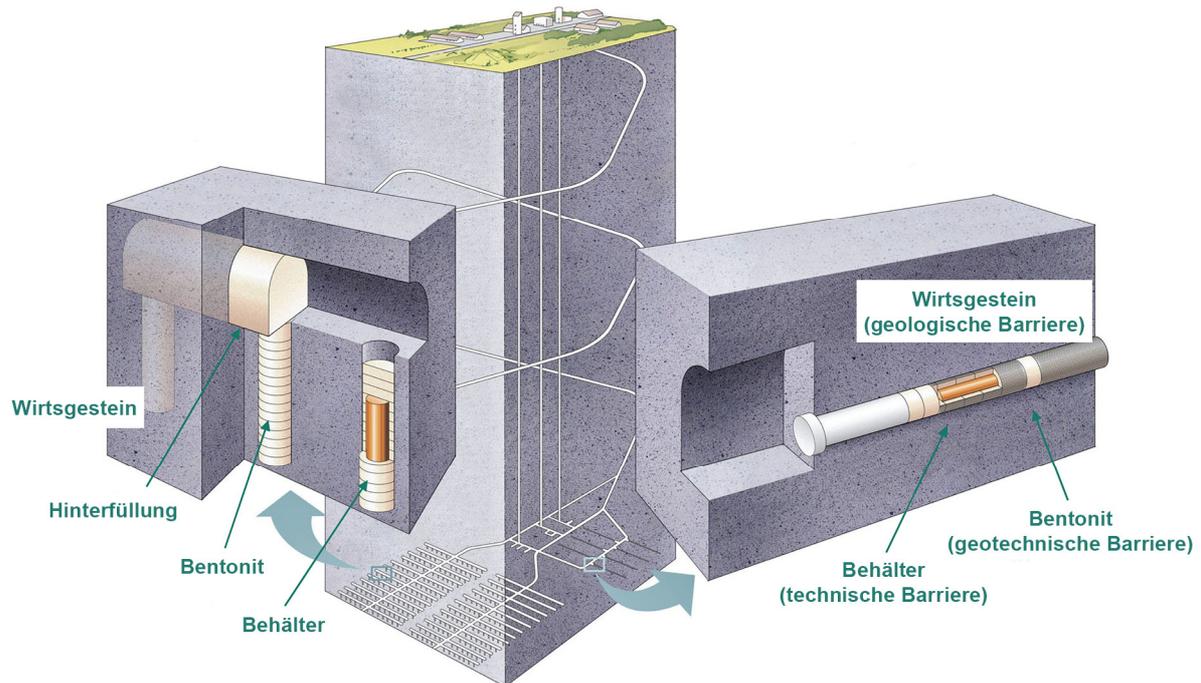


Abbildung 2-7: Aufbau eines geologischen Endlagers für radioaktive Abfälle nach dem Multibarrierenkonzept (verändert nach SKB, 2006).

Unklar ist, inwieweit es unter den generell reduzierenden und anoxischen Bedingungen eines Endlagers zu einer Reduktion der Oxyanionen Se(IV) und Se(VI) in die eigentlich thermodynamisch stabileren reduzierten Se-Spezies Se(0) und Se(-II) kommt, was die Bildung von schwerlöslichen Se-Verbindungen zur Folge hätte. Diese Frage lässt sich nicht eindeutig beantworten, da Se-Redoxprozesse und deren Kinetik von einer Reihe von Faktoren abhängen. Eine entscheidende Rolle spielt hierbei die Gegenwart von Mikroorganismen (SÉBY et al., 1998; FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ & CHARLET, 2009; LENZ & LENS, 2009; DE CANNIÈRE et al., 2010; HE & YAO, 2010) oder die Anwesenheit von anorganischen Redoxpartnern, zu denen beispielsweise Fe(II) -Minerale zählen (vgl. Kapitel 4.4.2; MYNENI et al., 1997; BRUGGEMAN et al., 2005; SCHEINOST & CHARLET, 2008). Ohne eine mikrobielle Aktivität oder vorhandene anorganische Redoxpartner ist die Reduktionsrate von Se-Oxyanionen und insbesondere die Reduktion von Se(VI) zu Se(IV) kinetisch sehr stark gehemmt (SÉBY et al., 1998; GRAMBOW, 2008; DE CANNIÈRE et al., 2010). Aus diesem Grund sind die Ausbildung eines Redox-Ungleichgewichts und die Gegenwart von Se-Oxyanionen, trotz reduzierender Bedingungen, in der Umgebung eines Endlagers nicht ausgeschlossen (GRAMBOW, 2008).

Weiterhin wird diskutiert, mit welchen Konzentrationen an gelöstem Se im Umfeld eines Endlagers für radioaktive Abfälle gerechnet werden muss. SÉBY et al. (1998) gehen von einer ^{79}Se -Konzentration im Nahfeld eines Endlagers im Bereich von 10^{-7} mol/L aus, die nach der Verdünnung und Migration in die Biosphäre auf einen Wert von etwa 10^{-10} mol/L sinkt. Vergleichbare Konzentrationen werden auch von DE CANNIÈRE et al. (2010) für ein Endlager in der „Boom Clay“-Formation angegeben. Nach

der Auslaugung des verglasten HLW rechnen die Autoren mit einer Se-Konzentration von $2,5 \cdot 10^{-7}$ mol/L, was in etwa dem geogenen Grundgehalt von Se im Nahfeld entspricht. Demgegenüber vermutet GRAMBOW (2008) deutlich geringere ^{79}Se -Konzentrationen. Unter der Annahme, dass die Konzentration an gelöstem Se alleine durch die Löslichkeit von reduzierten Se-Phasen (Se(0) und Metallseleniden) bestimmt wird, wäre im Nahfeld eine Se-Gesamtkonzentration von 10^{-9} mol/L zu erwarten. Da die Menge an stabilen Se-Isotopen im radioaktiven Abfall aber in etwa um den Faktor 12 größer ist als die Menge an radioaktivem ^{79}Se , würde dies einer maximalen ^{79}Se -Konzentration von weniger als $9 \cdot 10^{-11}$ mol/L bzw. einer Aktivitätskonzentration von etwa 4 Bq/L im Nahfeld entsprechen. Vergleicht man diese Konzentration mit dem von der WHO im Jahr 2004 (WHO, 2004) veröffentlichten empfohlenen Richtwert für Se in Trinkwasser von 0.01 mg/L bzw. $1.3 \cdot 10^{-7}$ mol/L (im Jahr 2011 wurde der Wert sogar auf 0.04 mg/L erhöht; WHO, 2011), dann wäre bereits die maximal zu erwartende ^{79}Se -Konzentration im Nahfeld deutlich geringer als ein entsprechend für ^{79}Se berechneter Trinkwasserrichtwert von 47 Bq/L. Eine von ^{79}Se verursachte radiologische Gefährdung der Biosphäre wäre hierdurch vollkommen ausgeschlossen (GRAMBOW, 2008). Ohne eine detaillierte Kenntnis des Se-Verhaltens und der physikochemischen Zustände im Nahfeld eines Endlagers gestaltet sich die Abschätzung der zu erwarteten Se-Konzentration aber äußerst schwierig, da eine Vorhersage der löslichkeitsbestimmenden Mineralphasen nur bei bekanntem Se-Oxidationszustand und bekannter Se-Speziation möglich ist. Wie bereits beschrieben, lassen sich diese Eigenschaften jedoch nicht eindeutig prognostizieren und werden von vielen Faktoren wie den hydrochemischen Bedingungen, dem Auftreten und der Kinetik von Redoxprozessen oder der Wechselwirkung mit vorhandenen Wasserinhaltsstoffen beeinflusst (GRAMBOW, 2008; DE CANNIÈRE et al., 2010).

3 Selen und *Eisenoxide*

3.1 Bedeutung von *Eisenoxiden* für die Se-Immobilisierung

Eisenoxide sind in der Natur nicht nur weitverbreitet, sondern im Gegensatz zu vielen anderen geologischen Materialien auch in der Lage, mit anionischen Spezies zu interagieren (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003; SPARKS, 2003; ADEGOKE et al., 2013; BLUME et al., 2016). In natürlichen Systemen wird die Mobilität gelöster Se-Spezies daher maßgeblich von der Wechselwirkung mit auftretenden *Eisenoxiden* und der daraus resultierenden Retention von Se bestimmt. Relevant ist dieser Prozess sowohl für die Se-Verfügbarkeit in selenarmen Regionen als auch für das Transportverhalten von Se in kontaminierten Gebieten, die von hohen Se-Konzentrationen in Böden oder Wässern betroffen sind. Gleichermaßen wird die Migration der generell leicht löslichen Se Oxyanionen auch innerhalb eines Endlager in erster Linie durch die Interaktion mit *Eisenoxid*-Phasen beeinflusst (CHEN et al., 1999; GRAMBOW, 2008). Die wichtigsten abiotischen Interaktions- bzw. Retentionsprozesse zwischen Mineralphasen und gelösten Se-Spezies sind Adsorption, Einbau und die Präzipitation neu gebildeter Se-Mineralphasen (Abbildung 3-1; SPARKS, 2003; FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ & CHARLET, 2009).

Eine Charakterisierung der Se-Adsorption an *Eisenoxiden* fand bereits in einer Reihe vergangener Studien statt (vgl. Kapitel 4.2). Dabei zeigte sich, dass die Se-Adsorption unter sauren pH-Bedingungen, wie sie beispielsweise bei sauren Grubenwässern auftreten, einen sehr effizienter Retentionsprozess darstellt. Unter den eher neutralen pH-Bedingungen der meisten natürlichen Systeme oder den zu erwartenden neutralen bis alkalischen pH-Bedingungen eines Endlagers (MILLER et al., 2000) ist das Retentionspotential einer Se-Adsorption hingegen limitiert. Da die Adsorptionskapazität von *Eisenoxiden* sowohl für Se(IV) als auch für Se(VI) mit steigenden pH-Werten sinkt (u.a. BALISTRERI & CHAO, 1990; ZHANG & SPARKS, 1990; PARIDA et al., 1997; DUC et al., 2003; MARTÍNEZ et al., 2006; ROVIRA et al., 2008) und im Falle von Se(VI) zusätzlich durch die Gegenwart konkurrierender anionischer Spezies negativ beeinflusst wird (u.a. HAYES et al., 1987; SU & SUAREZ, 2000; RIETRA et al., 2001; JORDAN et al., 2013), ist eine auf Adsorptionsprozessen basierende Se-Immobilisierung im Hinblick auf ihre Langzeitstabilität vergleichsweise unsicher. Im Allgemeinen wird die Stabilität eines Adsorptionsprozesses davon bestimmt, welche Art von Adsorptionskomplex - innersphärischer oder außersphärischer Komplex - bei einer bestimmten Kombination aus Se-Spezies, *Eisenoxid*-Mineral und vorherrschenden hydrochemischen Bedingungen dominiert (PEAK & SPARKS, 2002; FUKUSHI & SVERJENSKY, 2007; FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ & CHARLET, 2009).

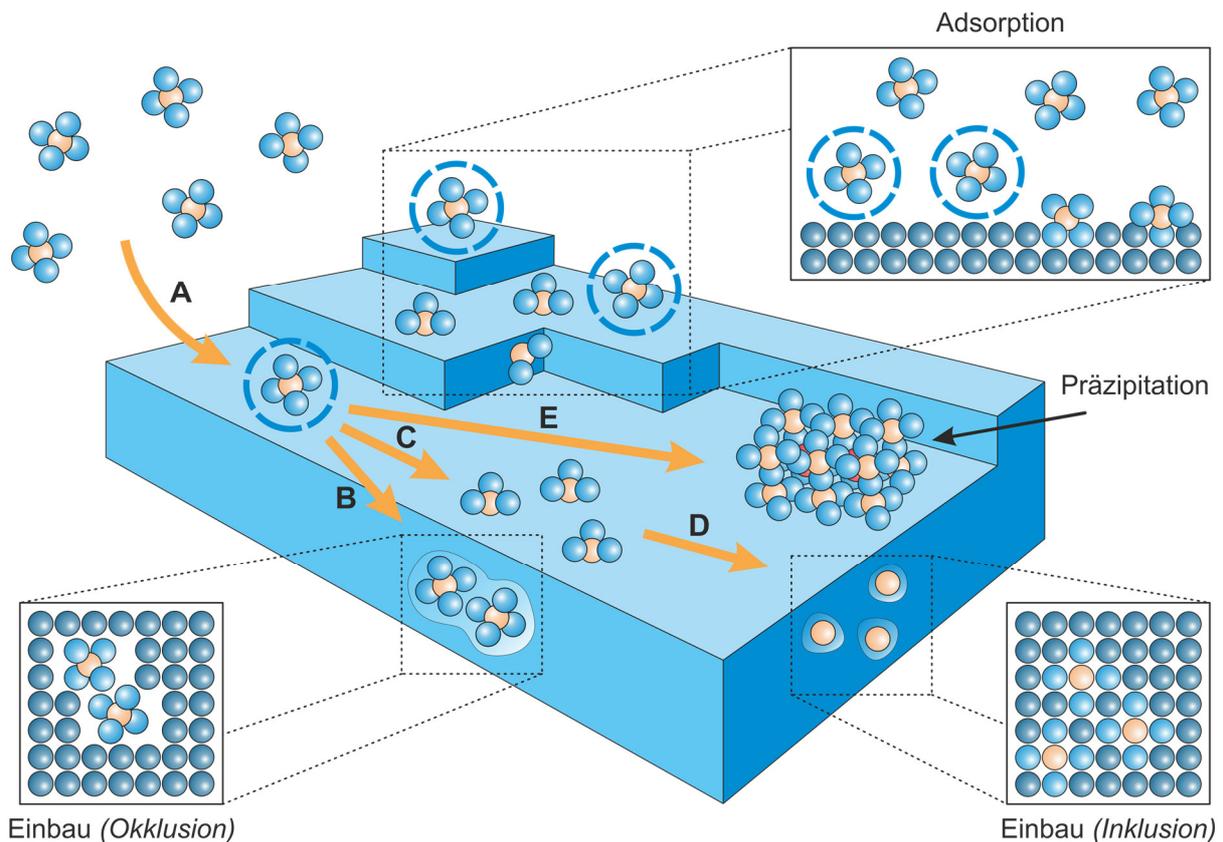


Abbildung 3-1: Überblick wichtiger abiotischer Interaktionsprozesse zwischen einer Mineralphase und einer gelösten Spezies (verändert nach MANCEAU et al., 2002).
 A) physikalische Adsorption (Physisorption), B) Einbau (Okklusion), C) chemische Adsorption (Chemisorption), D) struktureller Einbau (Inklusion), E) Präzipitation.

Ein weiterer möglicher Interaktionsprozess ist der Einbau von mobilen Se-Spezies in sekundär gebildete Wirtminerale (vgl. Kapitel 4.3). Dass während der Entstehung bzw. Umwandlung von *Eisenoxiden* gelöste Ionen in die Mineralphasen eingebaut und dadurch immobilisiert werden können, ist hinlänglich bekannt und konnte bereits für viele Elemente nachgewiesen werden. Dies betrifft in erster Linie die Substitution von Eisen (Fe^{3+} oder Fe^{2+}) durch höherwertige Kationen wie beispielsweise Ni^{2+} , Al^{3+} oder Ti^{4+} (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003). Aber auch im Falle von Anionen und einschließlich bei Elementen, die Oxyanionen bilden, konnte ein Einbau in *Eisenoxide* bereits beobachtet werden. Beispiele hierfür wären die Oxyanionen P(V) (u.a. GÁLVEZ et al., 1999b) oder As(V) (u.a. BOLANZ et al., 2013). Das Verhalten von Se-Oxyanionen wurde in diesem Zusammenhang bisher jedoch nicht untersucht, wenngleich durchaus vorstellbar ist, dass vergleichbare Einbauprozesse auch im Falle von Se(IV) und Se(VI) auftreten könnten.

Die Präzipitation gelöster Se-Oxyanionen als eigenständige Mineralphasen ist ein weiterer Retentionsmechanismus, der insbesondere beim Kontakt mit Fe(II)- oder Fe(II,III)-Mineralen unter reduzierenden Bedingungen von Bedeutung ist (vgl. Kapitel 4.4). Dabei werden die sehr löslichen Oxyanionen Se(IV) und Se(VI) reduziert und als schwerlösliche Se(0)- oder Se(-II)-Verbindungen gefällt. Eine durch Reduktionsprozesse induzierte Se-Fällung stellt einen effizienten

Retentionsmechanismus dar und konnte bereits bei verschiedenen Mineralphasen wie Eisen(II)-hydroxid (u.a. MURPHY, 1988), elementarem Eisen (u.a. OLEGARIO et al., 2010), Green Rust (u.a. MYNENI et al., 1997) oder Magnetit (u.a. SCHEINOST & CHARLET, 2008) beobachtet werden.

Wie diese Übersicht der wichtigsten Retentionsprozesse zeigt, birgt das aquatische Fe-Se-System im Hinblick auf die Immobilisierung von Se-Oxyanionen sehr viel Potential. Entscheidend ist dabei offensichtlich, in welcher Art und Weise und zu welchem Zeitpunkt gelöste Se-Oxyanionen und *Eisenoxid*-Minerale aufeinandertreffen. Besonders dem Redoxpotential kommt hierbei eine wesentliche Rolle zu, was im folgenden Kapitel näher erläutert wird.

3.2 Das aquatische Eisen-Selen-System (Fe-Se-H₂O-System)

Die Charakterisierung oder Vorhersage der geochemischen Prozesse innerhalb des Fe-Se-H₂O-Systems, insbesondere in Bezug auf die Immobilisierung von Se, erfordert Kenntnisse über die thermodynamischen Eigenschaften und Zustände der beteiligten Komponenten. Ein entscheidender Faktor spielt hierbei die Gegenwart von Sauerstoff, dessen Verfügbarkeit in direktem Zusammenhang mit dem Redoxpotential des Systems steht. Das Verhalten der redoxsensitiven Elemente Se und Fe wird hiervon maßgeblich beeinflusst. Die Abhängigkeit des Se-Oxidationszustands und der Se-Spezies von den vorherrschenden Eh-pH-Bedingungen wurde für das einfache Se-H₂O-System bereits im Kapitel 2.1 erläutert (Abbildung 2-1).

Vergleicht man die dominierenden Se-Spezies des komplexeren Fe-Se-H₂O-Systems mit dem einfachen Se-H₂O-System, so fällt auf, dass die Gegenwart von Eisen, ausschließlich einen Einfluss auf die unter stark reduzierenden Bedingungen auftretende Se-Spezies ausübt. Eine Berücksichtigung von Fe hat zur Folge, dass es zusätzlich zur Ausfällung von elementarem Se(0) auch zu einer Präzipitation von Fe-Se-Verbindungen in Form der Eisen(II)-selenide FeSe und FeSe₂ kommt, die über einen weiten pH-Bereich die stabilste Form von Se(-II) darstellen (Abbildung 3-2A). Das Auftreten der unterschiedlichen aquatischen Spezies der Se-Oxyanionen Se(IV) und Se(VI), die die allgemein dominierenden Se-Formen unter oxidierenden Bedingungen bilden, werden durch die Anwesenheit von gelöstem Fe hingegen nicht beeinflusst.

Bei Betrachtung des hierzu äquivalenten Eh-pH-Diagramms von Eisen (Abbildung 3-2B) ist zu beobachten, dass auch das Verhalten von Eisen innerhalb eines solchen Fe-Se-H₂O-Systems sehr stark vom Redoxpotential bestimmt wird. Unter oxidierenden Bedingungen tritt Eisen in der Oxidationsstufe Fe(III) auf, während unter reduzierten und schwach oxidierenden Bedingungen die Oxidationsstufe Fe(II) dominiert. Als gelöste Spezies existiert Fe(III) nur unter extrem sauren pH-Bedingungen in Form von Fe³⁺ und bildet ansonsten schwerlösliche Eisen(III)-Verbindungen. Fe(II) ist als Fe²⁺ hingegen besser löslich und stellt vom sauren bis in den neutralen pH-Bereich die stabilste Spezies dar.

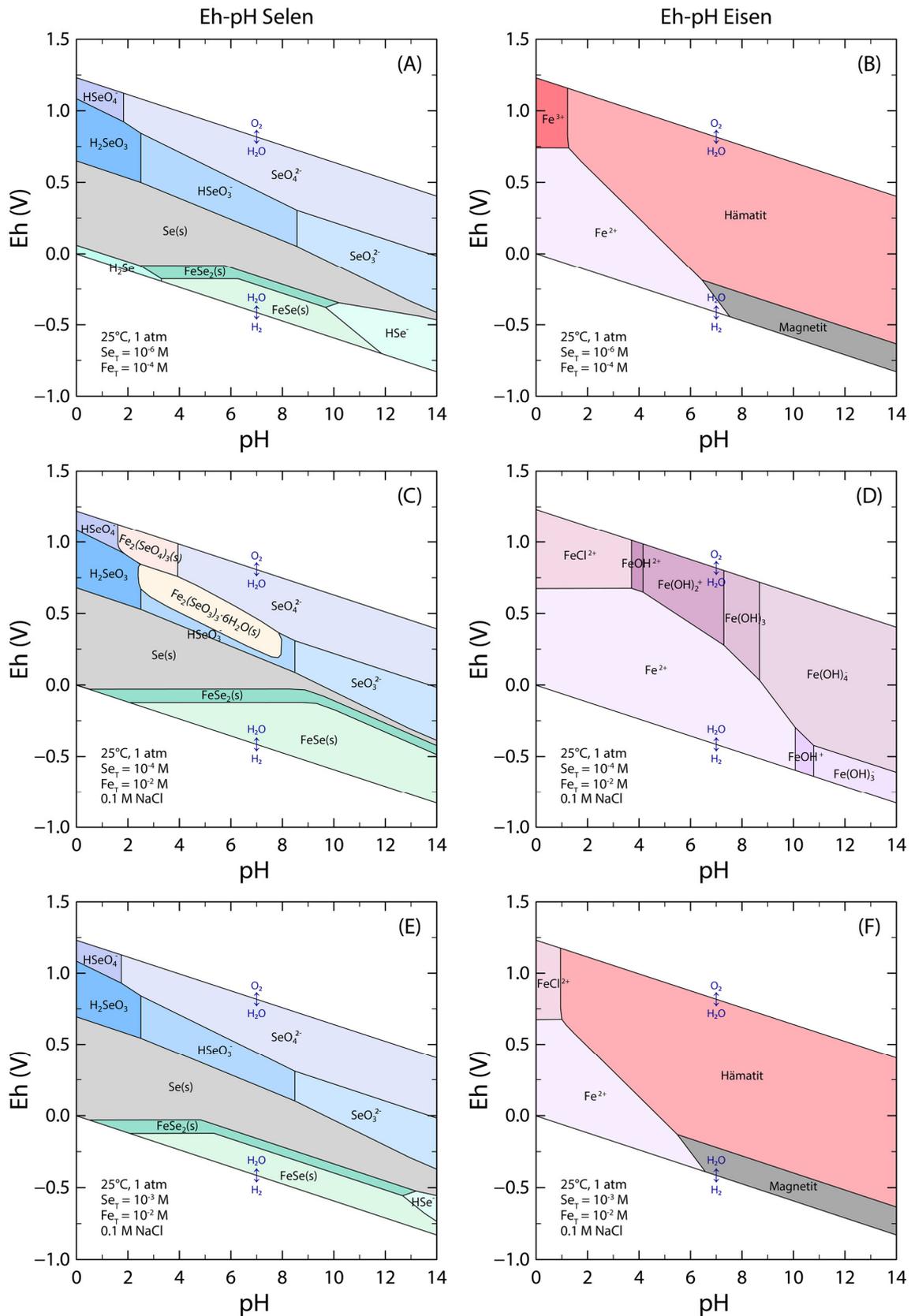


Abbildung 3-2: Se- und Fe-Pourbaix-Diagramme unterschiedlicher Fe-Se-H₂O-Systeme. Berechnet mit PHREEQC (USGS) unter Verwendung einer für Se angepassten *wateq4f*-Datenbank (Thermodynamische Daten siehe Anhang A1). (A) und (B): (Fe)-Se-Phasen sowie reine Fe-Verbindungen erlaubt; (C) und (D): (Fe)-Se-Phasen jedoch keine reinen Fe-Verbindungen erlaubt; (E) und (F): (Fe)-Se-Phasen sowie reine Fe-Verbindungen erlaubt.

Die primären Fällungsprodukte von gelöstem Fe, die in aquatischen Systemen unter neutralen bzw. alkalischen Bedingungen auftreten, sind amorphe bzw. schwach kristalline Eisenhydroxid-Phasen wie Fe(OH)₂ oder Fe(OH)₃. Diese sind allerdings in der Regel nicht stabil und wandeln sich im Laufe der Zeit und teils über Zwischenprodukte in kristalline *Eisenoxid*-Minerale um. Zu den wichtigsten, da stabilsten, kristallinen Mineralphasen im natürlichen aquatischen Fe-System gehören Magnetit [Fe₃O₄], Goethit [α -FeOOH] und Hämatit [α -Fe₂O₃].

Bemerkenswert ist jedoch die Tatsache, dass selbst bei sehr hohen Fe- und Se-Konzentrationen zusätzliche Fe-Se-Festphasen, außer den bereits bei niedrigen Konzentrationen auftretenden Eisen(II)-seleniden, nur von Relevanz sind, solange die Entstehung reiner *Eisenoxide* ignoriert wird. Dies gilt unter anderem für die Gruppe der Eisen(III)-selenate und Eisen(III)-selenite, wobei letztere im Vergleich zu den Eisen(III)-selenaten die generell schwerlöslicheren Verbindungen darstellen (ELRASHIDI et al., 1987; CHEN et al., 1999). Wie in Abbildung 3-2C zu erkennen ist, kommt es überhaupt nur dann zur Bildung von Eisen(III)-seleniten und Eisen(III)-selenaten, wenn die Präzipitation von Fe in Form von *Eisenoxiden* aktiv unterdrückt wird (Abbildung 3-2D). In dem hier betrachteten System bildet in diesem Fall das Eisen(III)-selenit Fe₂(SeO₃)₃ · 6H₂O die thermodynamisch stabilste Se(IV)-Form unter moderaten Eh- und neutralen pH-Bedingungen und tritt insbesondere anstelle des gelösten Hydrogenselenits (HSeO₃⁻) auf. Das Eisen(III)-selenat Fe₂(SeO₄)₃ repräsentiert zur gleichen Zeit die thermodynamisch stabilste Form von Se(VI) unter oxidierenden sauren Bedingungen (Abbildung 3-2C).

Werden bei einer thermodynamischen Modellierung des Fe-Se-H₂O-Systems hingegen reine *Eisenoxid*-Minerale wie Hämatit und Magnetit einbezogen (Abbildung 3-2F), was den Bedingungen innerhalb natürlicher Systeme entspricht, so unterscheidet sich das Eh-pH-Diagramm von Se auch bei extremen Se- und Fe-Konzentrationen nicht sonderlich von dem entsprechenden Diagramm bei geringen Konzentrationen beider Elemente. Se-Fe-Minerale sind in diesem Fall erneut nur unter stark reduzierenden Bedingungen relevant, wo abermals die Eisen(II)-selenide FeSe₂ und FeSe über einen weiten pH-Bereich die thermodynamisch stabilsten Se-Formen darstellen und als einzige Festphasen zusätzlich zu elementarem Se(0) auftreten (Abbildung 3-2E).

Daraus lässt sich folgern, dass aus thermodynamischen Gründen die Interaktion zwischen Se und Fe unter oxidierenden Bedingungen in erster Linie über die Wechselwirkung zwischen gelösten Se-Oxyanionen und reinen *Eisenoxid*-Fällungsprodukten erfolgt. Eine Bildung von Fe-Se-Mineralen wie Eisenselenit scheint unter diesen Bedingungen hingegen kaum oder nur eine sehr untergeordnete Rolle zu spielen. Entscheidend ist in diesem Fall vielmehr der zeitliche Faktor. Das heißt, findet eine Interaktion bereits während der Bildung und Transformation der *Eisenoxide* statt oder ist diese erst möglich, nachdem sich das thermodynamisch stabilste *Eisenoxid*-Mineral gebildet hat. Unter reduzierenden Bedingungen treten demgegenüber *Eisenoxide* wie beispielsweise Magnetit und

eigenständige Se-(Fe-)Minerale wie Se(0) und Eisen(II)-selenide nebeneinander auf. Eine Fällung von Se-Oxyanionen ist aus thermodynamischer Sicht demzufolge unter anoxischen Bedingungen durchaus möglich. Allerdings ist die abiotische Reduktion von Se-Oxyanionen im anoxischen Milieu kinetisch stark gehemmt (SÉBY et al., 1998; DE CANNIÈRE et al., 2010) und kommt auch nicht über eine Reaktion mit gelöstem Fe^{2+} zustande (CHAKRABORTY et al., 2010). Bezüglich einer Retention von Se(IV) oder Se(VI) ist aus diesem Grund vor allem interessant, inwieweit Fe(II)-haltige Minerale als mögliche Redoxpartner für Se-Oxyanionen fungieren können.

Aus den Charakteristiken des aquatischen Fe-Se-Systems lassen sich somit die prinzipiell möglichen Interaktionsprozesse zwischen Fe und Se und deren Einfluss auf das Retentionsverhalten von gelöstem Se ableiten. Wie sich zeigt, ist das Redoxpotential von besonderer Relevanz, da es nicht nur die Se-Speziation, sondern auch die Art der sich bildenden *Eisenoxid*-Minerale bestimmt. Hierdurch nimmt das Redoxpotential unweigerlich Einfluss auf die potentiellen Retentionsmechanismen der Se-Oxyanionen.

3.3 Die Eisenoxide Hämatit und Magnetit

3.3.1 Eigenschaften, Bildung und Vorkommen von *Eisenoxiden*

Eisenoxide sind in der Natur allgegenwärtig und treten in vielen Bereichen der Lithosphäre und der Pedosphäre auf (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003). Der Grund hierfür ist, dass *Eisenoxide* in vielen Gesteinen als Primärminerale vorkommen und zudem durch die Alteration und Verwitterung von Fe-haltigen Silicatmineralen sekundär gebildet werden (GOLDBERG et al., 2011; BLUME et al., 2016). Zu größeren Anteilen sind *Eisenoxide* häufig in Böden zu finden, wo sie meist für den Farbeindruck des Bodens verantwortlich sind (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003). Die Konzentration von *Eisenoxiden* in Böden liegt im Bereich zwischen < 1 bis > 500 g/kg (KÄMPF et al., 2011).

Obwohl *Eisenoxid*-Minerale in Eisenoxide, Eisenhydroxide und Eisenoxidhydroxide unterteilt werden können, kann der allgemeine Aufbau aller *Eisenoxide* als eine dichteste Kugelpackung von Sauerstoff- und/oder Hydroxid-Ionen interpretiert werden, deren Lücken zum Teil von zwei- und/oder dreiwertigen Eisenatomen besetzt sind (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003; KÄMPF et al., 2011). Entspricht die Struktur der *Eisenoxid*-Minerale hierbei einer hexagonal dichtesten Kugelpackung (hcp, *hexagonal close-packed structure*), so werden diese als α -Phasen bezeichnet, während Minerale mit der Struktur einer kubisch dichtesten Kugelpackung (ccp, *cubic close-packed structure*) als γ -Phasen definiert sind (SCHWERTMANN & CORNELL, 2000). Mit Ausnahme der beiden Eisenoxide Magnetit und Maghemit befinden sich die Eisenatome ausschließlich in den Oktaederlücken der hcp- bzw. ccp-Strukturen, weshalb die zentralen Bausteine aller *Eisenoxid*-Minerale $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$ -Oktaeder sind (KÄMPF et al., 2011). Die verschiedenen Typen an *Eisenoxiden* unterscheiden sich in erster Linie in der Anordnung und Vernetzung dieser $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$ -Oktaeder (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003).

Heutzutage sind 15 reine *Eisenoxid*-Minerale sowie einige Arten von Fe(III)- und Fe(II,III)-(oxid)hydroxid-Salzen, wie unter anderem das Mineral Schwertmannit oder die Gruppe der Green Rust-Minerale, bekannt (SCHWERTMANN & CORNELL, 2000). Tabelle 3-1 zeigt eine Übersicht der Eigenschaften einiger wichtiger *Eisenoxide*, die in der Natur oder speziell für den Inhalt dieser Arbeit von Bedeutung sind.

Tabelle 3-1: Kristallographische Eigenschaften und charakteristische Bestimmungsmerkmale wichtiger *Eisenoxid*-Minerale (nach KÄMPF et al., 2011).

Mineral	Formel	Kristallsystem	Gitterparameter (Å)	Farbe	typ. Kristallform
Ferrihydrit	$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	hexagonal	a = 5.08 c = 9.4	dunkelrot bis braun	kugelförmig
Goethit	$\alpha\text{-FeOOH}$	orthorhombisch	a = 4.608 b = 9.956 c = 3.021	gelb bis braun	Nadeln, Leisten
Lepidokrokit	$\gamma\text{-FeOOH}$	orthorhombisch	a = 3.07 b = 12.53 c = 3.88	orange	Leisten
Hämatit	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	trigonal	a = 5.034 c = 13.752	rot bis rotbraun	hexagonale Plättchen
Maghemit	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	kubisch	a = 8.35	rotbraun	Würfel
Magnetit	Fe_3O_4	kubisch	a = 8.3967	schwarz	Würfel
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	hexagonal	a = 3.262 c = 4.596	weiß bis grün	kugelförmig
Green Rust 1	$\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Fe}(\text{OH})_3\text{Cl}$ (variabel)	rhomboedrisch	a = 3.198 c = 24.21	blaugrün	hexagonale Plättchen
Green Rust 2	$\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Fe}(\text{OH})_3\text{SO}_4$ (variabel)	hexagonal	a = 3.174 b = 10.94	blaugrün	hexagonale Plättchen

Welche *Eisenoxide* innerhalb eines Systems bevorzugt gebildet werden und wie stabil diese gegenüber anderen *Eisenoxide* sind, wird von einer Reihe an Einflussfaktoren bestimmt. Hierzu gehören unter anderem das Redoxpotential bzw. die Sauerstoffverfügbarkeit, die Menge an Eisen, die Temperatur, die Verfügbarkeit von Wasser, hydrochemische Parameter wie der pH-Wert und die Lösungszusammensetzung sowie der potentielle Einfluss von mikrobieller Aktivität (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003; KÄMPF et al., 2011; BLUME et al., 2016). Aufgrund der Einflussnahme dieser Faktoren ergeben sich charakteristische Bildungs- und Transformationspfade, die das Auftreten und die Umwandlung der verschiedenen Typen an *Eisenoxiden* beschreiben (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003). Für die in Tabelle 3-1 aufgeführten Mineralphasen sind diese spezifischen Bildungs- und Transformationspfade in Abbildung 3-3 dargestellt.

Der Abbildung ist zu entnehmen, dass die Bildung von Hämatit aus gelösten Fe-Spezies oxidierende Bedingungen erfordert. Diese Bedingungen führen zum Auftreten von Fe^{3+} , welches mit Hydroxidionen reagiert und anschließend aufgrund seiner generell geringen Löslichkeit als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bzw. in Form des *Eisenoxid*-Minerals Ferrihydrit aus der Lösung präzipitiert (CORNELL &

SCHWERTMANN, 2003). Ferrihydrit ist ein amorphes bzw. schwach kristallines Eisen(III)-hydroxid-Mineral, das sich nach einiger Zeit in die kristallinen *Eisenoxide* Hämatit oder Goethit umwandelt. Die chemische Formel von Ferrihydrit wird meist mit $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ angegeben, wengleich dies bisher nicht eindeutig geklärt werden konnte (SCHWERTMANN & CORNELL, 2000).

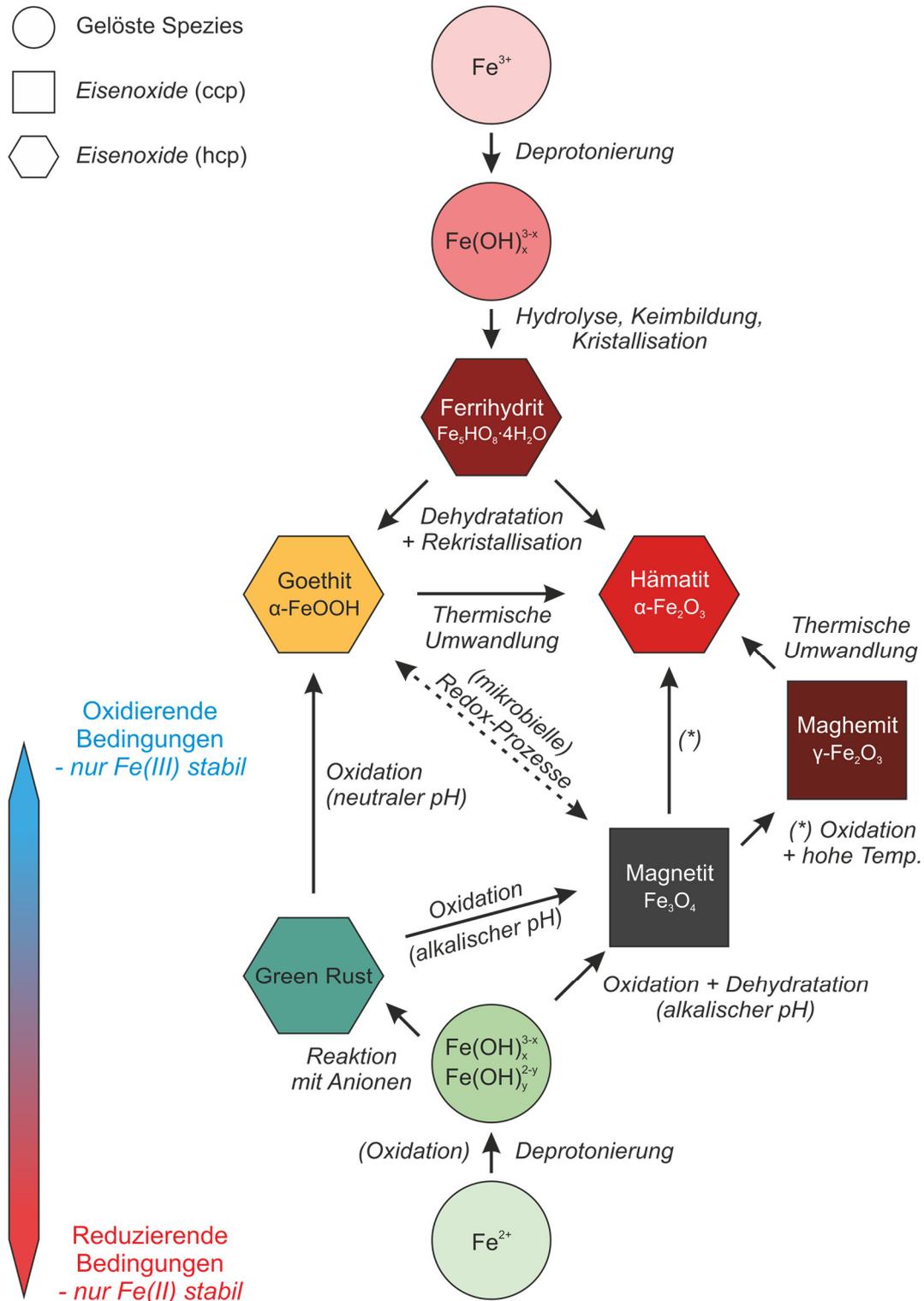


Abbildung 3-3: Übersicht der charakteristischen Bildungs- und Transformationspfade wichtiger *Eisenoxid*-Minerale (verändert nach CORNELL & SCHWERTMANN, 2003).

Obwohl Ferrihydrit die Vorläuferphase sowohl von Hämatit als auch von Goethit darstellt, unterscheidet sich die Art und Weise, wie der Transformationsprozess abläuft, im Falle beider Minerale grundlegend. Während die Transformation von Ferrihydrit in Goethit über einen Lösungs-Fällungs-Prozess erfolgt, beruht die Umwandlung von Ferrihydrit in Hämatit auf einer Rekristallisation, die eine Phasentransformation und ein anschließendes Partikelwachstum beinhaltet und, obwohl die Reaktion ebenfalls die Anwesenheit von Wasser erfordert, häufig als eine Festphasentransformation bezeichnet wird (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003; ADEGOKE et al., 2013; SOLTIS et al., 2016). Die Einflüsse, die über den Ablauf der Ferrihydrit-Rekristallisation und somit über die Entstehung von Hämatit oder Goethit entscheiden, können hierbei sehr unterschiedlich ausfallen. Zu den Bedingungen, die eine Bildung von Hämatit gegenüber Goethit fördern, gehören unter anderem hohe Temperaturen, neutrale pH-Werte, eine geringe Wasseraktivität sowie hohe Fe-Gehalte (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003; DAS et al., 2011; KÄMPF et al., 2011; BLUME et al., 2016). Diese Faktoren werden stark von den klimatischen Bedingungen beeinflusst, weshalb Goethit das dominierende Transformationsprodukt in Böden aller Klimazonen repräsentiert, während das Auftreten von Hämatit zumeist auf ein subtropisches oder tropisches Klima beschränkt ist (BLUME et al., 2016).

Die Genese von Magnetit aus einem aquatischen System erfolgt unter Beteiligung von Fe^{2+} , dessen Bildung und Stabilität reduzierende Bedingungen voraussetzt (Abbildung 3-3). Dabei reagieren gelöste Fe^{2+} -Spezies mit Hydroxidionen, was zur Fällung von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ führt. Durch den Eintrag von Sauerstoff, bisweilen jedoch auch unter rein anoxischen Bedingungen (Kapitel 3.4), wird $\text{Fe}(\text{OH})_2$ anschließend in Magnetit umgewandelt, indem ein Teil des vorhandenen Fe(II) zu dem für die Bildung von Magnetit benötigten Fe(III) oxidiert (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003). Treten in einem entsprechenden aquatischen System größere Mengen an Anionen auf, so kann es anstelle der Präzipitation von $\text{Fe}(\text{OH})_2$, oder ergänzend zu dieser, auch zur Bildung von Fe(II,III)-hydroxid-Mineralen wie Green Rust kommen (REFAIT et al., 1998; SCHWERTMANN & CORNELL, 2000). Green Rust stellt wie $\text{Fe}(\text{OH})_2$ eine mögliche Vorläuferphase von Magnetit dar, die infolge des Kontakts mit Sauerstoff und insbesondere im alkalischen pH-Milieu zu Magnetit oxidiert (REFAIT et al., 1998; SUMOONDUR et al., 2008). Magnetit selbst kann durch die Reaktion mit Sauerstoff zu reinen Fe(III)-Mineralen wie Goethit, Hämatit oder Maghemit oxidieren (Abbildung 3-3). Allerdings ist Magnetit auch unter oxidierenden Bedingungen vergleichsweise stabil, weshalb er in schwach verwitterten Böden häufig als Relikt des ehemaligen Primärgesteins auftritt (KÄMPF et al., 2011; BLUME et al., 2016). Eine Neubildung von Magnetit kann darüber hinaus durch die Reduktion von Eisen(III)-oxidhydroxiden wie Goethit erfolgen. In Böden finden Redoxprozesse zwischen Eisen(III)-oxidhydroxiden und Magnetit im Übergangsbereich zwischen oxidierenden und reduzierenden Bedingungen statt und werden insbesondere durch mikrobielle Prozesse kontrolliert (BLUME et al., 2016).

3.3.2 Kristallstruktur von Hämatit und Magnetit

Hämatit [$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$] ist isostrukturell zum Mineral Korund [$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$] und gehört wie dieser zum trigonalen Kristallsystem; Raumgruppe: $R3c$ (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003; KÄMPF et al., 2011). Die Gitterparameter der Hämatit-Elementarzelle sind $a = 5.034 \text{ \AA}$ und $c = 13.752 \text{ \AA}$ (Tabelle 3-1; KÄMPF et al., 2011). Die Hämatitstruktur kann als hexagonal dichteste Kugelpackung (hcp) von Sauerstoffionen beschrieben werden, deren einzelne Sauerstoffschichten entlang der c -Achse gestapelt sind (Abbildung 3-4; CORNELL & SCHWERTMANN, 2003). Kationen von Fe^{3+} besetzen $2/3$ der verfügbaren Oktaederlücken, wodurch sich ein dreidimensionales Netzwerk bestehend aus FeO_6 -Oktaedern ergibt (SCHWERTMANN & CORNELL, 2000). Innerhalb einer Eisenschicht bleibt jede dritte Oktaederlücke unbesetzt, woraus eine regelmäßige Anordnung der FeO_6 -Oktaedern in Form zusammenhängender Sechsringe resultiert (KÄMPF et al., 2011). Die einzelnen FeO_6 -Oktaeder sind hierbei mit jeweils drei benachbarten FeO_6 -Oktaedern über eine entsprechende Kante bzw. zwei Sauerstoffatome verbunden. Die Oktaederschichten sind entlang der c -Achse gestapelt, wobei jeder FeO_6 -Oktaeder eine Fläche bzw. drei Sauerstoffatome mit einem FeO_6 -Oktaeder einer angrenzenden Schicht teilt (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003). Die Paare aus flächengebundenen FeO_6 -Oktaedern führen dabei zu einer leichten Verzerrung des Eisen-Untergitters, die sich darin äußert, dass die Kristallstruktur von Hämatit von der idealen hcp-Struktur geringfügig abweicht (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003).

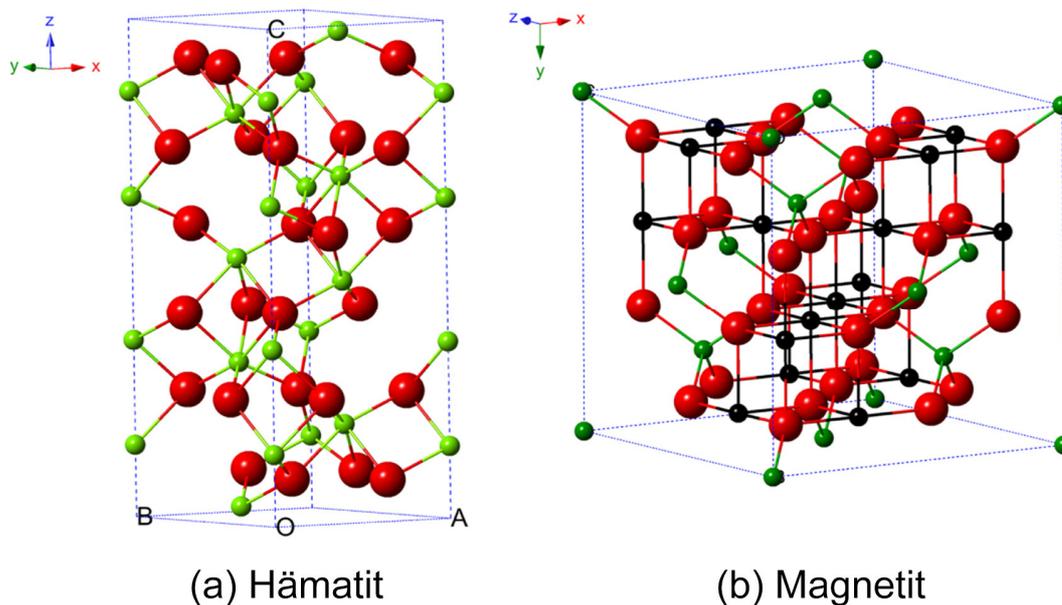


Abbildung 3-4: Kristallstruktur von Hämatit und Magnetit; rote Kugeln: O^{2-} , grüne Kugeln: Fe^{3+} , schwarze Kugeln: Fe^{2+} (nach Wu et al., 2015).

Magnetit [Fe_3O_4] ist ein ferrimagnetisches Mineral des kubischen Kristallsystems (Raumgruppe: $Fd3m$), das durch eine kubisch flächenzentrierte Elementarzelle mit einer Gitterkonstanten von $a = 8.3967 \text{ \AA}$ gekennzeichnet ist (Tabelle 3-1; CORNELL & SCHWERTMANN, 2003; KÄMPF et al., 2011). Im Gegensatz zu den meisten *Eisenoxiden* enthält Magnetit sowohl Fe^{2+} als auch Fe^{3+} , woraus sich die

vollständige chemische Formel von $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{O}_4$ ableitet. Die Fe-Kationen befinden sich zu $2/3$ in den Oktaederlücken und zu $1/3$ in den Tetraederlücken der von den Sauerstoffionen gebildeten kubisch dichtesten Kugelpackung (ccp), sodass die Kristallstruktur von Magnetit aus einem Netzwerk aus FeO_6 -Oktaedern und FeO_4 -Tetraedern besteht (Abbildung 3-4; SCHWERTMANN & CORNELL, 2000). Die Tetraederlücken werden hierbei ausschließlich von Fe^{3+} besetzt, während die Oktaederlücken jeweils zu gleichen Anteilen durch Fe^{3+} und Fe^{2+} belegt sind (KÄMPF et al., 2011). Diese Verteilung der Fe-Kationen entspricht einer inversen Spinell-Struktur (WU et al., 2015). Die FeO_6 -Oktaeder und FeO_4 -Tetraeder sind dabei in einer Weise angeordnet, dass sich entlang der [111]-Richtung eine Abfolge von zwei charakteristischen Schichten ergibt (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003; KÄMPF et al., 2011). In einer dieser beiden Schichten treten sowohl FeO_6 -Oktaeder als auch FeO_4 -Tetraeder auf, wohingegen in der anderen Schicht ausschließlich FeO_6 -Oktaeder vorkommen.

3.4 Se-Interaktion mit Hämatit und Magnetit in der Natur

Die beiden Eisenoxide Hämatit und Magnetit gehören zu den thermodynamisch stabilsten *Eisenoxid*-Mineralen (vgl. Kapitel 3.2). Dies ist mit ein Grund, warum beide Minerale in der Natur allgegenwärtig sind und nahezu in jedem natürlichen System vorkommen (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003). Anzutreffen sind Hämatit und Magnetit deshalb auch dort, wo die Mobilität gelöster Se-Spezies von zentraler Bedeutung ist. So treten Hämatit und Magnetit häufig als geogene Bestandteile in Böden auf, wo sie auch in Abhängigkeit von den hydrochemischen Bedingungen und den geographischen Faktoren durch Verwitterung von Fe-haltigen Mineralen oder durch Umwandlung instabiler *Eisenoxid*-Phasen neu gebildet werden (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003; GOLDBERG et al., 2011; KÄMPF et al., 2011; BLUME et al., 2016). Die Gegenwart von *Eisenoxiden* in Böden kann demzufolge das Verhalten von Se innerhalb der kritischen Zone aktiv beeinflussen, was für eine Beurteilung des Se-Transportverhaltens in Gebieten, die eine Problematik hinsichtlich Se-Mangel oder -Kontaminationen aufweisen, relevant sein kann (NEAL, 1995; DHILLON & DHILLON, 2003; BAJAJ et al., 2011).

Im Hinblick auf das Migrationsverhalten von ^{79}Se im Umfeld eines Endlagers ist eine Interaktion zwischen gelöstem Se und Hämatit oder Magnetit ebenfalls wahrscheinlich. Hämatit und Magnetit sind oftmals Bestandteil des Grundgesteins (geologische Barriere) oder können zu kleineren Anteilen in den Verfüllmaterialien der geotechnischen Barriere auftreten (CLARET et al., 2004; DUC et al., 2006). Wie zuvor in Kapitel 3.3 beschrieben, sind Hämatit und Magnetit zudem die stabilen Endprodukte verschiedener Bildungs- und Transformationspfade innerhalb des oxischen (Hämatit) oder anoxischen (Magnetit) Fe- H_2O -Systems oder können durch Alteration Fe-haltiger Minerale entstehen (BLUME et al., 2016). Aus diesem Grund ist auch eine Neubildung beider Minerale in einem solchen Milieu durchaus denkbar.

Insbesondere die Neubildung von Magnetit ist in diesem Zusammenhang interessant, da Magnetit unter den zu erwartenden reduzierenden und neutralen bis alkalischen Grundwasserbedingungen

eines Endlagers als das wahrscheinlichste Korrosionsprodukt der technischen Barriere (Stahlbehälter) gilt (SMAILOS et al., 1992; MILLER et al., 2000; WERSIN et al., 2003; SMART et al., 2008). Die anoxische Korrosion von elementarem Eisen erfolgt dabei nach der Reaktion (SMART et al., 2008):



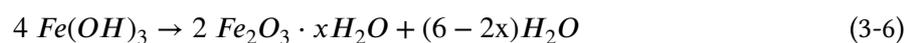
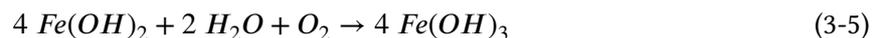
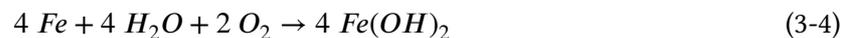
Wie der Gleichung zu entnehmen ist, führt die anoxische Eisenkorrosion zur Bildung von Magnetit und gasförmigem Wasserstoff. Letzteres spielt aufgrund der damit einhergehenden Druckzunahme eine wichtige Rolle für die Langzeitsicherheit eines Endlagers (WERSIN et al., 2003). Elementares Eisen reagiert jedoch nicht direkt zu Magnetit, sondern über einen Zwischenschritt, der die Bildung einer Vorläuferphase wie beispielsweise $\text{Fe}(\text{OH})_2$ einschließt (Gleichung 3-2). Die eigentliche Bildung des thermodynamisch stabileren Magnetits resultiert erst aus der Transformation von $\text{Fe}(\text{OH})_2$, die unter anoxischen Bedingungen nach der sogenannten Schikorr-Reaktion abläuft (Gleichung 3-3).



Für die Retention von ^{79}Se bedeutet dies, dass die Bildung von Magnetit und der Austritt von gelöstem ^{79}Se aus dem radioaktiven Abfall in das Grundwasser in einem ähnlichen Zeitraum stattfinden und ein direkter räumlicher Kontakt wahrscheinlich ist.

Hämatit sowie Eisen(III)-oxidhydroxide wie Goethit oder Lepidokrokit spielen hingegen als mögliche Korrosionsprodukte der Stahlbehälter nur eine untergeordnete Rolle, da davon ausgegangen wird, dass sich im Nahfeld sehr bald nach dem Verschluss eines Endlagers erneut reduzierende Bedingungen einstellen (MILLER et al., 2000; WERSIN et al., 2003; IIDA et al., 2009). Eine Korrosion der Stahlbehälter unter oxischen Bedingungen gilt aus diesem Grund als nicht sehr wahrscheinlich. Potentiell möglich ist jedoch eine strahlungsinduzierte Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} , wodurch es selbst unter reduzierenden Bedingungen zu einer Bildung von Fe(III)-Mineralphasen kommen kann (MIN & KATSUMURA, 1997). Vollkommen auszuschließen sind Neubildungen von Fe(III)-Mineralen folglich nicht.

Allgemein lässt sich die Eisen- bzw. Stahl-Korrosion unter oxischen Bedingungen mit Hilfe folgender Reaktionsgleichungen beschreiben:



Zu beachten ist, dass es sich hierbei um vereinfachte Reaktionsgleichungen handelt und die jeweiligen Reaktionsprodukte stellvertretend für unterschiedlichste *Eisenoxid*-Phasen stehen. So repräsentieren die beiden aufgeführten Eisenhydroxid-Phasen $\text{Fe}(\text{OH})_2$ und $\text{Fe}(\text{OH})_3$ generell alle instabilen bzw. metastabilen Zwischenprodukte, aus denen sich nach Gleichung 3-6 kristalline *Eisenoxide* wie Hämatit

oder Goethit (hier allgemein beschrieben als $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; $x = 0 - 1$) entwickeln können. Hierzu zählt in erster Linie das amorphe bzw. schwach kristalline Eisen(III)-hydroxid-Mineral Ferrihydrit, welches als eine der häufigsten Vorläuferphasen von Hämatit und Goethit gilt (vgl. Kapitel 3.3; CORNELL & SCHWERTMANN, 2003; DAS et al., 2011; KÄMPF et al., 2011; BLUME et al., 2016).

Im Nahfeld eines Endlagers würde eine Interaktion zwischen ^{79}Se und unter oxidierenden Bedingungen gebildeten *Eisenoxiden* wie Hämatit grundsätzlich einem „Worst-Case-Szenario“ gleichkommen. Se-Reduktionsprozesse wären in diesem Fall ausgeschlossen und die mobilen Se-Oxyanionen würden die thermodynamisch stabilsten Se-Spezies repräsentieren. Unter den weniger stark reduzierenden Bedingungen im Fernfeld eines Endlagers (WERSIN et al., 2003; GRAMBOW, 2008) kann eine Mineralneubildung von Eisen(III)-Mineralen, beispielsweise durch Rekristallisation instabiler Mineralphasen wie Ferrihydrit, hingegen auch unter normalen Umständen einen relevanten Prozess darstellen (DAS et al., 2011; SOLTIS et al., 2016). Grundsätzlich erfolgt der Mineralbildungsprozess in diesem Fall auf die gleiche Art, wie er beispielsweise auch in Böden ablaufen würde. Veranschaulichen lässt sich dies, wenn alternativ zur Gleichung 3-4 die Gleichung 3-7 verwendet wird, bei der die Oxidation von elementarem Eisen entfällt und man stattdessen bereits von gelöstem Fe^{2+} ausgeht. Hierdurch lässt sich die Bildung von Hämatit, die durch die Reaktionsgleichungen 3-5 und 3-6 beschrieben wird, auf alle natürlichen Systeme übertragen, die allgemein auf der Oxidation von Fe^{2+} in Gegenwart von Sauerstoff beruhen.



In Bezug auf die Immobilisierung von Se gibt es demnach mehrere Gründe, warum vor allem Interaktionsprozesse mit den Eisenoxiden Hämatit oder Magnetit interessant sind. Beide Minerale sind in der Natur weitverbreitet und treten über einen großen Eh-pH-Bereich auf. Gemeinsam repräsentieren sie sowohl oxidierende als auch reduzierende Bedingungen und sind insbesondere in dem für natürliche Systeme und dem für Endlager relevanten neutralen bis alkalischen pH-Bereich äußerst stabil. Der vermutlich wichtigste Grund liegt allerdings darin, dass im Falle unterschiedlichster Szenarien eine Interaktion mit Se-Oxyanionen auch während der Bildungs- und Wachstumsphase beider Minerale möglich und nicht ausschließlich auf eine Wechselwirkung im Anschluss an eine bereits abgeschlossene Mineralbildung begrenzt ist. Dadurch ist die Art der potentiell wirksamen Retentionsmechanismen deutlich vielseitiger und beschränkt sich beispielsweise nicht nur auf reine Adsorptionsprozesse.

4 Retentionsmechanismen gelöster Se-Spezies

4.1 Vorbemerkung

Die drei bedeutendsten abiotischen Retentionsmechanismen Adsorption, Einbau und Präzipitation, die in einem aquatischen System zwischen gelösten Teilchen und Mineralphasen auftreten können, wurden bereits in Kapitel 3.1 kurz vorgestellt. In diesem Kapitel sollen diese Mechanismen nun im Detail erläutert und im Hinblick auf die Immobilisierung von Se beurteilt werden. Der Schwerpunkt der Charakterisierung liegt dabei speziell auf der Retention von Se-Oxyanionen durch *Eisenoxid*-Minerale, insbesondere durch Hämatit und Magnetit.

Hierbei ist allerdings zu beachten, dass die drei Prozesse häufig nicht isoliert auftreten. Das heißt, in einem System kann es sowohl zu einer Abfolge als auch zum gleichzeitigen Auftreten verschiedener Retentionsmechanismen kommen. Besonders eine Immobilisierung infolge von Einbau- oder Fällungsprozessen schließt in vielen Fällen eine vorherige Adsorption nicht aus.

4.2 Se-Adsorption

4.2.1 Prozesse an der Mineral/Wasser-Phasengrenze

4.2.1.1 Grundlagen der Adsorption

Adsorption findet an Fluid/Feststoff-Grenzflächen statt und bezeichnet die Anlagerung von Teilchen (Adsorptiv) einer flüssigen Phase an der Oberfläche eines Feststoffes (Adsorbens). Der Umkehrvorgang zur Adsorption wird Desorption genannt (BLUME et al., 2016). Bei den Teilchen eines Adsorptivs kann es sich um Atome, Ionen oder Moleküle handeln, deren Konzentration im Fluid durch die Anlagerung an der Oberfläche des Adsorbens sinkt. In Abhängigkeit von der Stärke der intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Teilchen und dem Feststoff, die über die dabei freigesetzte Wärme definiert ist und als Adsorptionseenthalpie bezeichnet wird, lassen sich zwei Arten von Adsorptionsprozessen unterscheiden (ATKINS & DE PAULA, 2010). Zum einen ist dies die Physisorption oder auch physikalische Adsorption, bei der die adsorbierten Teilchen (Adsorbat) ausschließlich über schwache elektrostatische Kräfte wie Van-der-Waals-Kräfte mit der Feststoffoberfläche verbunden sind (ATKINS & DE PAULA, 2010; BLUME et al., 2016). Die Bindungskräfte der Physisorption sind gering und weisen eine Adsorptionseenthalpie von etwa 20 kJ/mol auf (ATKINS & DE PAULA, 2010). Im Gegensatz dazu sind bei der Chemisorption oder chemischen Adsorption die Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Teilchen und der Festphase deutlich stärker und gleichen denen von kovalenten oder ionischen Bindungen (KRAUSKOPF & BIRD, 1995). Die Adsorptionseenthalpie einer Chemisorption liegt im Bereich von etwa 200 kJ/mol (ATKINS & DE PAULA,

2010). Aufgrund der direkten Bindung zwischen einem chemisorbierten Teilchen und dem Feststoff kann die Feststoffoberfläche allerdings nur mit einer monomolekularen Schicht belegt werden. Bei einer Physisorption können sich demgegenüber mehrere Adsorptionsschichten ausbilden.

Adsorptionsprozesse werden generell von einer Vielzahl an Faktoren beeinflusst. Zu den wichtigsten Faktoren gehören der Chemismus und die Konzentration des Adsorptivs, die chemische Zusammensetzung, Struktur und Oberflächengröße des Adsorbens, die Temperatur, die hydrochemischen Eigenschaften der fluiden Phase, potentielle konkurrierende Effekte aufgrund der Anwesenheit weiterer Adsorptive sowie der Bedeckungsgrad des Adsorbens (KRAUSKOPF & BIRD, 1995; SHARMA, 2006; ATKINS & DE PAULA, 2010; BLUME et al., 2016).

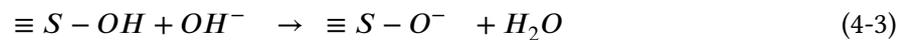
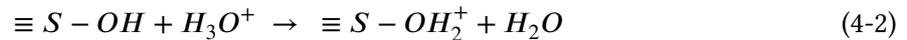
4.2.1.2 Wechselwirkung ionarer Spezies mit Mineraloberflächen im aquatischen System

Die Fähigkeit eines Adsorbens zur Adsorption eines Adsorptivs wird durch die Gegenwart funktioneller Gruppen an der Feststoffoberfläche bestimmt (KRAUSKOPF & BIRD, 1995). Im Falle einer Adsorption von geladenen Spezies entsprechen diese funktionellen Gruppen in der Regel einer Oberflächenladung des Minerals. Je nach Ursache lässt sich die Oberflächenladung eines Minerals in Wasser in permanente Ladungen und variable Ladungen unterteilen (KRAUSKOPF & BIRD, 1995). Permanente Oberflächenladungen resultieren aus Substitutionsvorgängen innerhalb des Kristallgitters eines Minerals. Davon betroffen sind häufig 2:1 Phyllosilicate wie Glimmer oder die Tonminerale Smektit, Vermiculit und Illit, die aufgrund der isomorphen Substitution von Si^{4+} durch Al^{3+} oder Mg^{2+} eine permanente negative Oberflächenladung aufweisen können (BOURG & SPOSITO, 2011). Variable Oberflächenladungen sind hingegen die Folge einer chemischen Reaktion zwischen einem Mineral und der umgebenden wässrigen Lösung. Metalloxide wie *Eisenoxide* gehören typischerweise zu den Mineralen, die zwar keine permanente Ladungen, dafür aber einen großen Anteil variabler Oberflächenladungen aufweisen (DAVIS & KENT, 1990). Grund hierfür ist, dass der Kontakt zwischen der Metalloxid-Oberfläche ($\equiv S$) und Wasser zur Bildung von funktionellen Hydroxygruppen (OH-Gruppen) führt (DAVIS & KENT, 1990). Dieser Prozess kann als Chemisorption von Wassermolekülen verstanden werden (Gleichung 4-1), der infolge einer Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen in der Regel von einer physikalischen Adsorption weiterer Wassermoleküle begleitet wird.



In Abhängigkeit des vorherrschenden pH-Werts führt die Reaktion mit Wasser allerdings dazu, dass die Hydroxygruppen selbst als variabel geladene Oberflächengruppen vorliegen (HENKE & HUTCHISON, 2009). Aufgrund des amphoteren Charakters der funktionellen Hydroxygruppen, regieren diese unter sauren Bedingungen mit H^+ (vereinfacht für H_3O^+), wobei es zur Bildung von positiven Oberflächenladungen kommt (Gleichung 4-2). Unter alkalischen Bedingungen findet hingegen eine

Deprotonierung der Hydroxygruppen statt, wodurch überwiegend negative Oberflächenladungen ausgebildet werden (Gleichung 4-3).



Die an der Oberfläche eines Feststoffpartikels auftretende Ladung wird generell in Form der Oberflächenladungsdichte σ ausgedrückt, die als Ladung pro Fläche [C/m^2] definiert ist (DAVIS & KENT, 1990) und sich bei einfachster Betrachtung aus dem Anteil der permanenten strukturellen Oberflächenladungsdichte σ_0 und dem Anteil der variablen Oberflächenladungsdichte σ_H zusammensetzt (SPOSITO, 1999). Die variable Oberflächenladungsdichte σ_H entspricht dabei ausschließlich dem Ladungsanteil, der auf die oben erläuterten H^+/OH^- -Komplizierungsprozesse zurückzuführen ist. Berechnet wird σ_H nach

$$\sigma_H = F (\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-}) \quad (4-4)$$

mittels der Oberflächen-Überschusskonzentration Γ [mol/m^2] von H^+ bzw. OH^- an der Grenzfläche und der Faraday-Konstanten F (TADROS, 2016). Die sogenannte intrinsische Gesamt-Oberflächenladungsdichte σ_{in} eines Partikels ergibt sich dann aus der Summe beider Anteile (BOURG & SPOSITO, 2011):

$$\sigma_{in} = \sigma_0 + \sigma_H \quad (4-5)$$

Aus der Definition der intrinsischen Oberflächenladungsdichte σ_{in} leitet sich der Begriff des Netto-Ladungsnullpunktes (PZNC, *point of zero net charge*) ab. Der PZNC eines Feststoffs entspricht dem kritischen pH-Wert einer aquatischen Lösung, der dazu führt, dass der Wert der intrinsischen Oberflächenladungsdichte σ_{in} Null beträgt (SPOSITO, 1999).

Bei pH-Werten unterhalb dieses PZNC weist der Feststoffpartikel eine positive Ladung auf, bei pH-Werten oberhalb des PZNC eine negative. Damit die Elektroneutralität eines Partikels in diesen Fällen gewahrt wird, muss ein Ausgleich dieser Überschussladung durch die Adsorption entsprechender Gegenionen aus der Lösung erfolgen (DAVIS & KENT, 1990). D.h. bei pH-Werten unterhalb des PZNC findet eine Adsorption von Anionen und bei pH-Werten oberhalb des PZNC eine Adsorption von Kationen statt. Die Summe der Ladung aller adsorbierter Spezies Δq nimmt dabei exakt den Wert an, der die intrinsische Oberflächenladungsdichte σ_{in} ausgleicht (BOURG & SPOSITO, 2011):

$$\sigma_{in} + \Delta q = \sigma_0 + \sigma_H + \Delta q = 0 \quad (4-6)$$

Da die Adsorption eines Adsorptivs generell auf unterschiedliche Weise erfolgen kann (vgl. Kapitel 4.2.1), kann die Ladung Δq in Abhängigkeit des Adsorptionstyps in zwei Komponenten unterteilt werden, die sich aus der sogenannten Stern-Schicht-Ladung σ_S und der Ladung σ_d eines diffusen Ionenschwarms zusammensetzt (BOURG & SPOSITO, 2011):

$$\Delta q = \sigma_S + \sigma_d \quad (4-7)$$

Der Stern-Schicht-Ladung kommt bei der Betrachtung eines realen Adsorptionsvorgangs eine wichtige Rolle zu, sobald neben H^+ und OH^- -Ionen auch andere gelöste Teilchen in der Lage sind, mit den funktionellen Hydroxygruppen eines Metalloxides zu reagieren. Eine solche Reaktion führt zur Bildung von koordinativ gebundenen Oberflächenadsorptionskomplexen, wodurch der Anteil der variablen H^+/OH^- -Oberflächenladungsdichte σ_H direkt beeinflusst wird. Diese Adsorptionskomplexe müssen daher bei einer Charakterisierung der Gesamtladungsdichte eines Partikels berücksichtigt werden (SPOSITO, 1999). Generell werden zwei Arten von Oberflächenadsorptionskomplexen unterschieden (vgl. Abbildung 4-3). Die Chemisorption gelöster Spezies (außer H^+ und OH^-) an die Hydroxygruppen eines Feststoffs führt zur Entstehung von innersphärisch gebundenen Adsorptionskomplexen (*inner-sphere adsorption complexes*), bei denen die adsorbierten Spezies Hydroxygruppen ersetzen und dadurch direkt an die Oberfläche gebunden sind (HENKE & HUTCHISON, 2009). Demgegenüber ist bei einem außersphärischen Adsorptionskomplex (*outer-sphere adsorption complexes*) die gelöste Spezies indirekt mit den Hydroxygruppen der Oberfläche verbunden (HENKE & HUTCHISON, 2009). Bei dieser über schwache elektrostatische Kräfte (Wasserstoffbrücken oder Van-der-Waals-Kräfte) wirkenden Physisorption bleibt die Hydrationshülle der gelösten Spezies erhalten und es befinden sich auch nach der Adsorption ein oder mehrere Wassermoleküle zwischen der adsorbierten Spezies und der Grenzfläche (PARKS, 1990). Die Stern-Schicht-Oberflächenladungsdichte σ_S setzt sich daher aus der Nettoladungsdichte der innersphärischen Komplexe σ_{IS} und der außersphärischen Komplexe σ_{OS} nach Gleichung 4-8 zusammen und beschreibt den Ladungsanteil aller koordinativ gebundenen Oberflächenadsorptionskomplexe zusätzlich zur H^+/OH^- -Komplizierung (SPOSITO, 1999).

$$\sigma_S = \sigma_{IS} + \sigma_{OS} \quad (4-8)$$

Um die Gesamt-Oberflächenladungsdichte eines Partikels σ_P korrekt anzugeben, muss die intrinsische Oberflächenladungsdichte σ_{in} deshalb um den Anteil der Stern-Schicht-Ladungsdichte σ_S ergänzt werden (SPOSITO, 1999):

$$\sigma_P \equiv \sigma_{in} + \sigma_S = \sigma_0 + \sigma_H + \sigma_{IS} + \sigma_{OS} \quad (4-9)$$

Der Unterschied zwischen der intrinsischen Oberflächenladungsdichte σ_{in} und der Gesamt-Oberflächenladungsdichte σ_P macht außerdem eine neue Betrachtung des Ladungsnullpunktes notwendig. Im Gegensatz zum Netto-Ladungsnullpunkt ist der tatsächliche Ladungsnullpunkt (PZC, *point of zero charge*) eines Feststoffes definiert als der kritischer pH-Wert (pH_{krit}) einer Lösung, bei dem die Gesamt-Oberflächenladungsdichte σ_P eines Feststoffes Null beträgt (DAVIS & KENT, 1990). Bestimmt werden kann der PZC über die Messung des isoelektrischen Punktes (IEP). Dabei wird der pH-Wert bestimmt, bei dem die elektrophoretische Mobilität eines Partikels verschwindet, d.h. wenn dieses nicht auf ein angelegtes elektrisches Feld anspricht (SPOSITO, 1999). Neben dem PZC und PZNC

existieren noch weitere Definitionen für den Ladungsnullpunkt eines Materials. Hierzu zählt unter anderem der Netto-Protonen-Ladungsnullpunkt (PZNPC, *point of zero net proton charge*), der die Neutralität der H^+/OH^- -Komplizierung berücksichtigt. Definiert sind die jeweiligen Ladungsnullpunkte über das Verschwinden einer oder mehrerer Komponenten aus der Beschreibung der Gesamt-Oberflächenladungsdichte nach Gleichung 4-9 (BOURG & SPOSITO, 2011):

$$\begin{array}{ll} \text{Ladungsnullpunkt (PZC)} & \text{pH}_{\text{krit}} \Rightarrow \sigma_P = 0 \\ \text{Netto-Ladungsnullpunkt (PZNC)} & \text{pH}_{\text{krit}} \Rightarrow \sigma_{in} = 0 \\ \text{Netto-Protonen-Ladungsnullpunkt (PZNPC)} & \text{pH}_{\text{krit}} \Rightarrow \sigma_H = 0 \end{array}$$

Ein Vergleich der verschiedenen Ladungsnullpunkte macht deutlich, dass insbesondere die Gegenwart bzw. Abwesenheit der Oberflächenadsorptionskomplexe eine wichtige Rolle spielt. Falls bei einem Feststoff keine inner- oder außersphärischen Oberflächenkomplexe zusätzlich zur H^+/OH^- -Komplizierung auftreten, entfällt der Ladungsdichteanteil σ_S , sodass PZC und PZNC identisch sind (HENKE & HUTCHISON, 2009). Führt die Wechselwirkung eines Partikels mit stark adsorbierenden Spezies hingegen zur Bildung von koordinativ gebundenen Oberflächenkomplexen, so wird die Gesamt-Oberflächenladungsdichte des Partikels durch den Ladungsdichteanteil dieser Adsorptionskomplexe in einer Weise beeinflusst, dass sich die beiden Ladungsnullpunkte PZC und PZNC deutlich unterscheiden (DAVIS & KENT, 1990).

Bei pH-Werten, die vom PZC eines Materials abweichen, erfolgt der Ladungsausgleich ausschließlich über die Gegenionen der diffusen Schicht, da der Ladungsanteil der inner- und außersphärisch adsorbierten Spezies, die die Stern-Schicht bilden, in diesem Fall zum Gesamt-Oberflächenladungspotential des Partikels gezählt wird. Die adsorbierten Gegenionen der diffusen Schicht können sich zwar frei in Lösung bewegen, konzentrieren sich aber in der Nähe der Feststoffoberfläche, woraus eine effektive Oberflächenladungsdichte σ_d entsteht (SPOSITO, 1999). Die Beziehung zwischen dem Gesamt-Oberflächenladungspotentials eines Adsorbens und dem Ladungspotential der diffusen Schicht ergibt sich daher durch (DAVIS & KENT, 1990):

$$\sigma_P + \sigma_d = 0 \quad (4-10)$$

4.2.1.3 Elektrochemische Doppelschicht

Die Oberflächenladung eines Feststoffes und die adsorbierten Ionen der Lösung bilden gemeinsam eine elektrochemische Doppelschicht (EDL, *electrical double layer*). Durch die Trennung von Ladungen kommt es über die Partikel/Elektrolyt-Phasengrenze hinweg zur Entstehung einer elektrischen Potentialdifferenz (DAVIS & KENT, 1990; ZHANG & ZHOU, 2009). Dabei wird das starre Oberflächenpotential ψ_0 eines Partikels durch adsorbierte, entgegengesetzt geladene Teilchen des Elektrolyten ausgeglichen (Abbildung 4-1). Mit zunehmendem Abstand zur Grenzfläche nähert sich der Potentialverlauf ψ innerhalb der Lösung einem Wert von Null. Nach Überschreiten dieses

spezifischen Abstands sind die positiven und negativen Spezies im Elektrolyten zu gleichen Anteilen vorhanden (HENKE & HUTCHISON, 2009). Eines der frühesten Modelle, um den Verlauf des elektrischen Potentials einer EDL zu beschreiben, ist das Gouy-Chapman-Modell (Abbildung 4-1a). Charakterisiert ist dieses Modell durch eine exponentielle Abnahme des elektrischen Potentials im Elektrolyten, die durch die ungleiche Verteilung und thermische Bewegung von Elektrolyt-Ionen (Kationen und Anionen) in der diffusen Schicht verursacht wird (DAVIS & KENT, 1990; PARKS, 1990; ZHANG & ZHOU, 2009; TADROS, 2016).

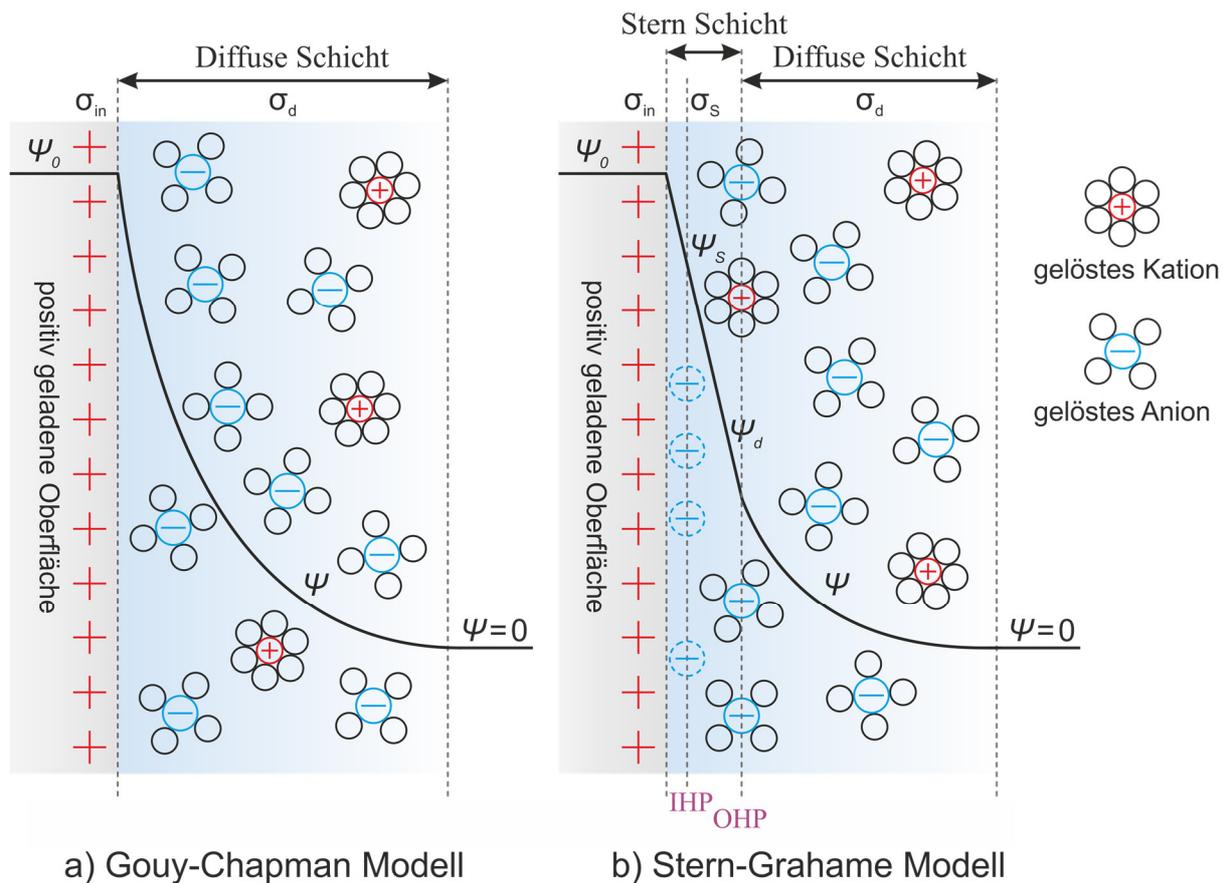


Abbildung 4-1: Schematische Darstellung zum Aufbau einer elektrochemischen Doppelschicht an einer positiv geladenen Oberfläche nach dem (a) Gouy-Chapman Modell bzw. dem (b) Stern-Grahame Modell (verändert nach ZHANG & ZHOU, 2009).

Eine realistischere Beschreibung zum Aufbau einer EDL liefert jedoch die Stern-Grahame-Theorie (Abbildung 4-1b). Dieses Modell erweitert die diffuse Schicht des Gouy-Chapman-Modells um eine innere, kompakte bzw. nicht-diffuse Schicht, die dem EDL-Modell von Helmholtz nachempfunden ist (DAVIS & KENT, 1990; TADROS, 2016). Diese kompakte Schicht, die der Stern-Schicht entspricht, repräsentiert die adsorbierten Ionen, die zusammen mit den funktionellen Gruppen des Feststoffes koordinativ gebundene inner- oder außersphärische Oberflächenadsorptionskomplexe ausbilden (KRAUSKOPF & BIRD, 1995). Die Stern-Schicht kann daher in zwei weitere Schichten unterteilt werden. Die sogenannte innere Helmholtz-Schicht (IHP) wird den spezifisch adsorbierten Ionen zugeordnet,

die innersphärische Adsorptionskomplexe bilden und direkt an die funktionellen Gruppen gebunden sind. Demgegenüber repräsentiert die äußere Helmholtz-Schicht (OHP) die unspezifischen außersphärischen Adsorptionskomplexe, bei denen die adsorbierten Ionen ihre Hydrathülle bewahren und sich deshalb in einem gewissen Abstand zur Oberfläche aufhalten (ZHANG & ZHOU, 2009; TADROS, 2016). Während das elektrische Potential innerhalb der weiterhin vorhandenen diffusen Schicht (Gouy-Schicht) mit zunehmendem Abstand zur Oberfläche exponentiell sinkt, nimmt es innerhalb der Stern-Schicht linear ab (DAVIS & KENT, 1990; ZHANG & ZHOU, 2009). Die chemische Zusammensetzung und Größe der Stern- und Gouy-Schicht wird beeinflusst durch die Struktur und die Oberflächengröße des Feststoffes sowie durch den pH-Wert und die Elektrolytkonzentration (Ionenstärke) der Lösung (KRAUSKOPF & BIRD, 1995). So ist die diffuse Gouy-Schicht in stark verdünnten Lösungen sehr viel größer als in Lösungen mit hoher Ionenstärke.

4.2.1.4 Adsorptionsgleichgewichte und Isothermen

Kommt ein Feststoff mit einem Fluid in Kontakt, so stellt sich nach einiger Zeit ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Adsorptions- und Desorptionsvorgängen ein, das als Adsorptionsgleichgewicht bezeichnet wird. Nach Einstellung dieses Gleichgewichts bleiben die Anzahl der freien Teilchen innerhalb des Fluids und die Anzahl an adsorbierten Teilchen an der Oberfläche des Feststoffs konstant. Bei einer konstanten Temperatur besteht daher eine definierte Beziehung zwischen der Oberflächenbeladung des Adsorbens und der Stoffmengenkonzentration bzw. dem Partialdruck des Adsorptivs in der fluiden Phase. Die Funktion dieser Beziehung wird Adsorptionsisotherme genannt (FOO & HAMEED, 2010; BLUME et al., 2016).

Aufgrund der Komplexität von natürlichen Systemen wird bei dem Versuch, Adsorptionsisothermen mathematisch zu beschreiben, häufig auf empirische Modelle zurückgegriffen (DAVIS & KENT, 1990). Zu den wichtigsten empirischen Modellen gehören die Langmuir-, Freundlich- und Temkin-Isothermen. Zwar werden bei allen empirischen Modellen starke Vereinfachungen in Bezug auf die thermodynamischen Prozesse getroffen, oft sind diese Modelle aber dennoch ausreichend genau, um die Verteilung zwischen freien und adsorbierten Teilchen zu beschreiben (GOLDBERG, 2005).

a. Langmuir-Isotherme

Die Langmuir-Isothermen-Gleichung wurde ursprünglich entwickelt, um das Adsorptionsverhalten von Gasen zu beschreiben (LANGMUIR, 1918). Da das Langmuir-Modell auf der Annahme beruht, dass die Oberfläche eines Adsorbens maximal mit einer monomolekularen Schicht belegt kann, ist es aber auch geeignet, um Chemisorptionsprozesse, insbesondere von Anionen, im aquatischen System zu beschreiben (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003; GOLDBERG, 2005). Weitere getroffene Annahmen des Langmuir-Modells sind, dass die Adsorptionenthalpie aller Adsorptionsplätze identisch ist und nicht vom Bedeckungsgrad abhängt und dass keine Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Teilchen

stattfinden (FOO & HAMEED, 2010; BLUME et al., 2016). Die Reaktion an der Oberfläche eines Adsorbens kann allgemein beschrieben werden als:



Wobei $\equiv S$ den freien Oberflächenplätzen, X_{aq} dem gelöst vorliegenden Adsorptiv und $\equiv SX$ einem Adsorptionskomplex entspricht. Wird weiterhin die begrenzte Gesamtzahl ($\equiv S_{max}$) an Oberflächenplätzen als Folge der monomolekularen Bedeckung berücksichtigt,

$$\equiv S_{max} = \equiv S + \equiv SX \quad (4-12)$$

so ergibt sich nach der Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts folgende mathematische Funktion der Langmuir-Isotherme (DAVIS & KENT, 1990):

$$q = q_{max} \frac{K_L \cdot \rho}{1 + K_L \cdot \rho} \quad (4-13)$$

q	(g/kg)	Beladung des Adsorbens (äquivalent zu $\equiv SX$)
q_{max}	(g/kg)	maximale Beladung des Feststoffes (äquivalent zu $\equiv S_{max}$)
ρ	(g/L)	Konzentration des Adsorptivs in der Lösung (äquivalent zu X_{aq})
K_L	(L/g)	Langmuir-Konstante

Das charakteristische Merkmal der Langmuir-Funktion ist (Abbildung 4-2a), dass sich die Beladung des Adsorbens mit steigender Gleichgewichtskonzentration des Adsorptivs in der Lösung dem Wert der maximalen Beladung annähert.

b. Freundlich-Isotherme

Die rein empirische Freundlich-Isothermen-Gleichung geht im Gegensatz zur Langmuir-Isothermen-Gleichung von der Möglichkeit einer multinuklearen Belegung der Oberfläche eines Adsorbens aus (FREUNDLICH, 1906; BLUME et al., 2016). Eine maximal mögliche Beladung existiert daher nicht. Unter der Annahme, dass die Adsorptionenthalpie mit steigender Belegung logarithmisch abnimmt, ergibt sich für die Freundlich-Isotherme eine Potenzfunktion (Abbildung 4-2b) der Form (GOLDBERG, 2005):

$$q = K_F \cdot \rho^n \quad (4-14)$$

q	(g/kg)	Beladung des Adsorbens
ρ	(g/L)	Konzentration des Adsorptivs in der Lösung
K_F	(L/kg)	Freundlich-Konstante
n	(-)	Freundlich-Exponent

Die Theorie von einer unbegrenzten Anzahl an Adsorptionsplätzen ist oftmals geeignet, um die Adsorption von Kationen an *Eisenoxiden* zu beschreiben (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003).

c. Temkin-Isotherme

Hinsichtlich ihrer Modellparameter ist die Temkin-Isothermen-Gleichung der Freundlich-Isotherme sehr ähnlich. Allerdings geht die Temkin-Gleichung nicht von einer logarithmischen, sondern von einer linearen Abnahme der Adsorptionenthalpie mit steigender Belegung aus (TEMKIN & PYZHEV, 1940; ATKINS & DE PAULA, 2010). Dadurch ergibt sich eine natürliche Logarithmusfunktion (Abbildung 4-2c) der Form (ATKINS & DE PAULA, 2010):

$$q = B \cdot \ln (K_T \cdot \rho) \quad (4-15)$$

q	(g/kg)	Beladung des Adsorbens
ρ	(g/L)	Konzentration des Adsorptivs in der Lösung
K_T	(L/kg)	Temkin-Konstante
B	(-)	Temkin-Konstante 2

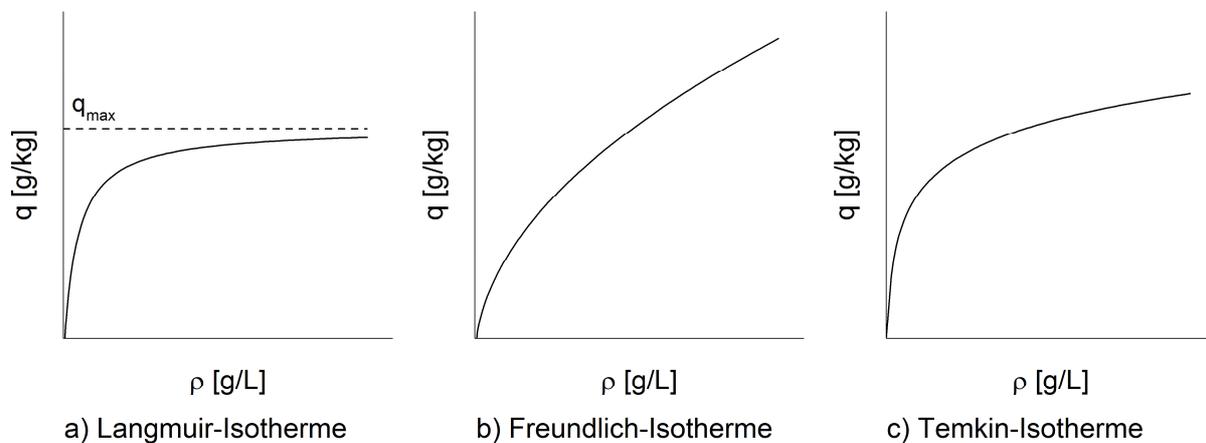


Abbildung 4-2: Vergleich des Funktionsverlaufs verschiedener Adsorptionsisothermen in Abhängigkeit des zugrundeliegenden empirischen Modells zur Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichts.

d. Oberflächenkomplexierungsmodelle

Im Gegensatz zu den empirischen Isothermen-Modellen geben die komplexeren, auf thermodynamischen Grundlagen beruhenden Oberflächenkomplexierungsmodelle (SCM; *surface complexation models*) Aufschluss über die tatsächlichen chemischen Prozesse einer Adsorption (GOLDBERG, 2005). SCM ermöglichen es, die Interaktion zwischen den adsorbierenden Teilchen und einer Festphase quantitativ zu beschreiben, indem die funktionellen Oberflächengruppen wie gelöste Liganden eines aquatischen Systems behandelt werden (DAVIS & KENT, 1990).

Die wichtigsten derzeit verwendeten SCM sind das *Constant Capacitance Model* (CCM), das *Diffuse Double Layer Model* (DLM), das *Triple Layer Model* (TLM) und das *CD-MUSIC Model* (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003). Obwohl alle SCM auf fast identischen thermodynamischen und numerischen Grundsätzen basieren, liegt der Hauptunterschied zwischen den einzelnen Modellen in der genauen Beschreibung der elektrochemischen Doppelschicht, insbesondere in Bezug auf die möglichen

Positionen der adsorbierten Spezies relativ zur Feststoffoberfläche (DAVIS & KENT, 1990; CORNELL & SCHWERTMANN, 2003; GOLDBERG, 2005).

4.2.2 Adsorption gelöster Se-Spezies an *Eisenoxiden*

Der Mechanismus der Se-Adsorption an *Eisenoxiden* wurde in der Vergangenheit bereits von einer großen Anzahl an Studien untersucht (z.B. BALISTRERI & CHAO, 1990; ZHANG & SPARKS, 1990; PARIDA et al., 1997; DUC et al., 2003; MARTÍNEZ et al., 2006; ROVIRA et al., 2008). Wie diese Studien zeigen konnten, eignen sich *Eisenoxide* bei niedrigen pH-Werten sehr gut, um gelöste Se-Spezies mittels Adsorption aus einer Lösung zu entfernen. Unter natürlichen neutralen pH-Bedingungen oder den zu erwartenden alkalischen pH-Bedingungen eines Endlagers weisen *Eisenoxide* dagegen eine geringere Se-Adsorptionskapazität auf. Bei allen *Eisenoxid*-Mineralen sinkt die Adsorptionskapazität sowohl für Se(IV) als auch für Se(VI) mit steigendem pH-Wert deutlich, da die funktionellen Hydroxygruppen an der Mineraloberfläche mit zunehmendem pH-Wert überwiegend deprotoniert und daher negativ geladen vorliegen (vgl. Kapitel 4.2.1), was für eine schwache Adsorption von anionischen Spezies sorgt (FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ & CHARLET, 2009). Darüber hinaus zeigen alle *Eisenoxid*-Minerale eine generell hohe Adsorptionskapazität gegenüber Se(IV), welche kaum von der Ionenstärke der Lösung beeinflusst wird. Das Adsorptionspotential von Se(VI) ist demgegenüber deutlich limitiert und wird zudem durch die Gegenwart von konkurrierenden Anionen stark gehemmt (z.B. HAYES et al., 1987; SU & SUAREZ, 2000; RIETRA et al., 2001; JORDAN et al., 2013). Die meisten Autoren führen dieses unterschiedliche Verhalten von Se(IV) und Se(VI) auf die jeweilige Bindungsart zur Feststoffoberfläche und die Bildung unterschiedlicher Adsorptionskomplexe zurück.

Spektroskopische Untersuchungen sowie die Anwendung von Oberflächenkomplexierungsmodellen konnten zeigen, dass die Adsorption von Se(IV) an *Eisenoxiden* meist zur Bildung innersphärischer Adsorptionskomplexe führt (FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ & CHARLET, 2009). Die Retention von Se(IV) ist demnach das Ergebnis einer spezifischen Adsorption (Chemisorption). In Abhängigkeit ihres speziellen Bindungscharakters kann bei innersphärischen Se(IV)-Adsorptionskomplexen grundsätzlich zwischen monodentat-mononuklearen, bidentat-mononuklearen und bidentat-binuklearen Adsorptionskomplexe differenziert werden (Abbildung 4-3). Die Bezeichnung monodentat oder bidentat gibt dabei an, über wie viele Hydroxygruppen ein adsorbiertes Teilchen mit einem Feststoff verbunden ist, während die Bezeichnung mononuklear oder binuklear Auskunft darüber gibt, mit wie vielen Metallzentren eine Oberflächengruppe koordiniert ist (BLUME et al., 2016). Für die Mineralphasen Goethit (MANCEAU & CHARLET, 1994; SU & SUAREZ, 2000), Eisen(III)-hydroxid (SU & SUAREZ, 2000), Maghemit (JORDAN et al., 2014), Hämatit (CATALANO et al., 2006; DUC et al., 2006) und Magnetit (MISSANA et al., 2009) konnte nachgewiesen werden, dass die Komplexierung im Falle der innersphärischen Se(IV)-Adsorption an *Eisenoxiden* meist einen bidentaten Charakter aufweist.

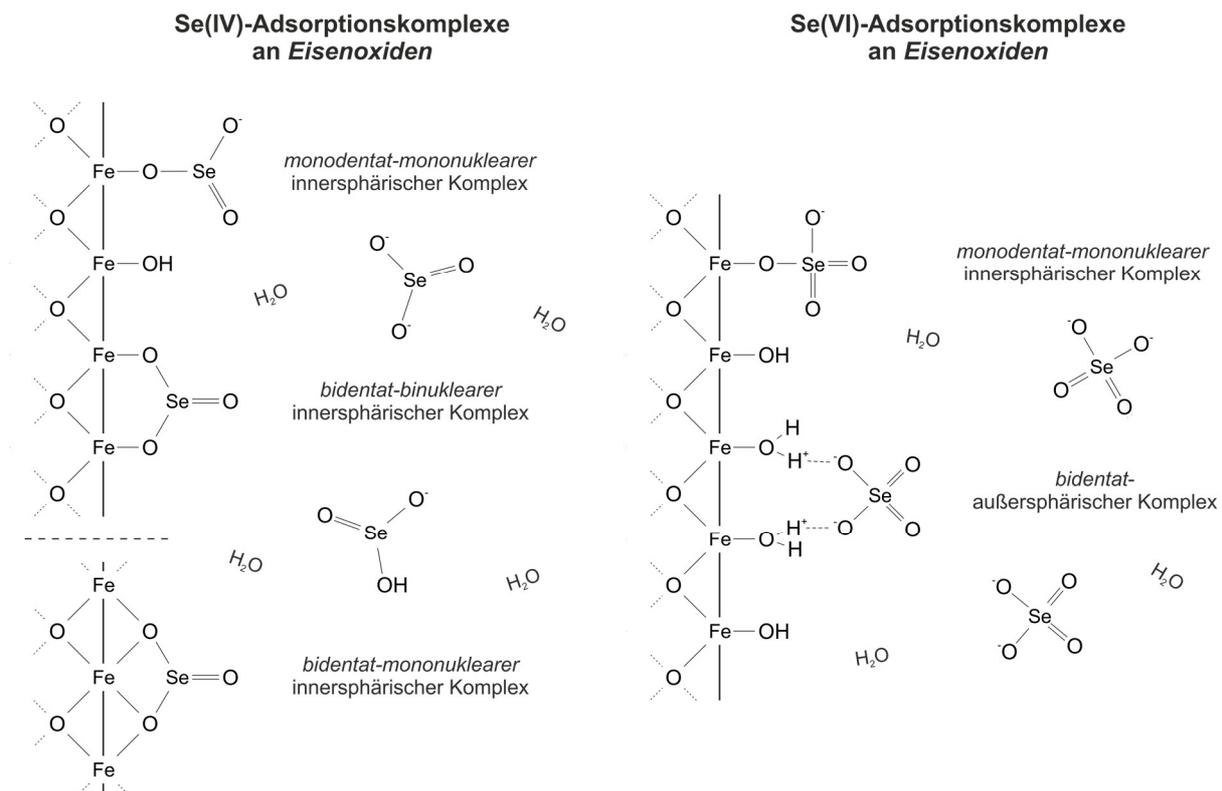


Abbildung 4-3: Verschiedene Typen von Se(IV)- und Se(VI)-Adsorptionskomplexen an der Oberfläche von *Eisenoxid*-Mineralen.

Im Gegensatz dazu wurde die schwächere Se(VI)-Adsorption und der starke Einfluss von konkurrierenden Anionen lange Zeit der Bildung von außersphärischen Komplexen zugeschrieben (HAYES et al., 1987). In neueren spektroskopischen Studien zur Se(VI)-Adsorption an *Eisenoxiden* wurden aber sowohl außersphärische als auch innersphärische Adsorptionskomplexe identifiziert, die bei bestimmten Bedingungen sogar nebeneinander auftraten (Abbildung 4-3; FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ & CHARLET, 2009). Die Abhängigkeit des Se(VI)-Adsorptionsverhaltens von der Ionenstärke kann demnach nicht als alleiniges makroskopisches Kriterium herangezogen werden, um auf die Bildung außersphärischer Komplexe zu schließen (MANCEAU & CHARLET, 1994; SU & SUAREZ, 2000). Ob bei bestimmten *Eisenoxiden* ausschließlich außersphärische (HAYES et al., 1987; MARTÍNEZ et al., 2006) oder innersphärische (MANCEAU & CHARLET, 1994; PEAK & SPARKS, 2002; DAS et al., 2013) Se(VI)-Komplexe auftreten oder ob es zeitgleich zur Bildung beider Adsorptionskomplexe kommt (WIJNJA & SCHULTHESS, 2000; RIETRA et al., 2001; PEAK & SPARKS, 2002; FUKUSHI & SVERJENSKY, 2007; JORDAN et al., 2013), scheint dabei in erster Linie von der jeweiligen Mineralphase und den vorherrschenden Adsorptionsbedingungen abzuhängen. Tendenziell begünstigt eine niedrige Ionenstärke ebenso wie hohe pH-Werte und eine hohe Oberflächenbedeckung die Bildung von außersphärischen gegenüber innersphärischen Adsorptionskomplexen (WIJNJA & SCHULTHESS, 2000; PEAK & SPARKS, 2002; FUKUSHI & SVERJENSKY, 2007; FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ & CHARLET, 2009). Welchen Einfluss diese Faktoren auf den Charakter der Se(VI)-Komplexierung aber im Detail haben, ist weiterhin unklar. Tatsächlich lieferten Analysen zum Se(VI)-Adsorptionsmechanismus an einigen *Eisenoxiden* zum Teil sogar

widersprüchliche Ergebnisse, was eine korrekte Vorhersage der Komplexierung unter realen Bedingungen sehr anspruchsvoll macht. Die Art der Se-Komplexierung spielt jedoch gerade in Bezug auf die Stabilität der Se-Adsorption eine wesentliche Rolle (Kapitel 4.2.3). Grundsätzlich treten im Falle von Se(VI) sowohl monodentat-mononukleare (WIJNJA & SCHULTHESS, 2000; RIETRA et al., 2001; FUKUSHI & SVERJENSKY, 2007) als auch bidentate (MANCEAU & CHARLET, 1994; SU & SUAREZ, 2000; DAS et al., 2013; JORDAN et al., 2013) innersphärische Adsorptionskomplexe auf. Die außersphärische Se(VI)-Komplexierung konnte darüber hinaus von einigen Autoren als bidentate Bindung identifiziert werden (FUKUSHI & SVERJENSKY, 2007; JORDAN et al., 2013).

4.2.3 Stabilität der Se-Adsorption an *Eisenoxiden*

Die Stabilität einer Se-Adsorption an *Eisenoxiden* wird in erster Linie von der Art der sich bildenden Adsorptionskomplexe, innersphärischen oder außersphärischen, bestimmt (PEAK & SPARKS, 2002; FUKUSHI & SVERJENSKY, 2007; FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ & CHARLET, 2009). Während die auf elektrostatischen Kräften beruhenden außersphärischen Sorptionskomplexe von der Oberflächenladung der *Eisenoxid*-Minerale abhängen und daher im Allgemeinen nicht sehr widerstandsfähig sind, sind die kovalent oder ionisch gebundenen innersphärischen Sorptionskomplexe deutlich resistenter gegenüber möglichen Desorptionsprozessen (KRAUSKOPF & BIRD, 1995). Die Dauerhaftigkeit einer Se-Retention ist demnach direkt mit dem jeweiligen Adsorptionsmechanismus verknüpft, wobei eine spezifische innersphärische Komplexierung die langfristige Immobilisierung grundsätzlich begünstigt (DUC et al., 2003).

Beeinflusst werden die Bildung und die Stabilität der Se-Adsorptionskomplexe, insbesondere im Falle von Se(VI), durch die Ionenstärke und die chemische Zusammensetzung einer Lösung. Die Ionenstärke bestimmt einerseits die Größe der diffusen Doppelschicht, wodurch die Ladungsverteilung und die wirkenden Kräfte zwischen der Mineral/Wasser-Grenzfläche und den geladenen Spezies in der umgebenden Lösung verändert werden können (KRAUSKOPF & BIRD, 1995; NEAL, 1995). Andererseits steht die Ionenstärke in direktem Zusammenhang mit der Konzentration an konkurrierenden Anionen. Es ist daher notwendig, auch die chemische Zusammensetzung einer Lösung zu berücksichtigen. Während einfache Anionen wie beispielsweise Chlorid mit den Se-Oxyanionen kaum konkurrieren, können insbesondere andere Oxyanionen das Adsorptionsverhalten von Se(IV) und Se(VI) stark beeinflussen (NEAL, 1995). Entscheidend sind hierbei die strukturellen und elektrochemischen Ähnlichkeiten zwischen den Se-Oxyanionen und anderen gelösten Oxyanionen (PEAK & SPARKS, 2002; FUKUSHI & SVERJENSKY, 2007; FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ & CHARLET, 2009), da diese Faktoren darüber bestimmen, ob der Adsorptionsmechanismus verschiedener Oxyanionen grundsätzlich vergleichbar ist und diese um die gleichen Adsorptionsplätze an der *Eisenoxid*-Oberfläche konkurrieren. Anhand vergleichender Studien zur Adsorption von Anionen an Bodenmineralen konnte folgende Affinitätsreihe ermittelt werden (NEAL, 1995):

Phosphat > Arsenat ≥ Selenit ≥ Silicat >> Sulfat ≥ Selenat > Nitrat > Chlorid

Diese Beobachtungen stimmen generell mit Adsorptionsstudien an *Eisenoxid*-Mineralen überein. So konnte auch im Falle von *Eisenoxiden* nachgewiesen werden, dass das Adsorptionsverhalten von Selenit durch die Gegenwart von Phosphat (BALISTRERI & CHAO, 1990), Silicat (BALISTRERI & CHAO, 1990; JORDAN, MARMIER, et al., 2009; JORDAN, LOMENECH, et al., 2009; KIM et al., 2012) und auch Carbonat (KIM et al., 2012) negativ beeinflusst wird, wohingegen die Anwesenheit von Sulfat nahezu irrelevant ist (GOH & LIM, 2004). Demgegenüber wurde in Adsorptionsstudien mit Selenat bereits bei der Gegenwart von Sulfat ein konkurrierender Effekt festgestellt (WIJNJA & SCHULTHESS, 2002).

4.3 Se-Einbau

4.3.1 Elementeinbau in Minerale – Grundlagen

Der Mechanismus, der zum Einbau oder allgemein zur Aufnahme von Fremdatomen bzw. -Molekülen in die Kristallstruktur eines Wirtsminerals führt, kann auf sehr unterschiedliche Art und Weise erfolgen. Während einige Elemente direkt in die Struktur eines Wirtsminerals einbaut werden (*Inklusion*), sei es über Substitution oder durch die Besetzung von Leerstellen bzw. Zwischengitterpositionen (Lücken) im Kristallgitter, findet bei anderen Elementen nur ein passiver physikalischer Einschluss statt (PARAMESHWARA MURTHY, 2008). Dieser Einschluss wird als *Okklusion* bezeichnet und steht stellvertretend für alle Formen von Einlagerungsprozessen, die nicht auf einen strukturellen Einbau zurückzuführen sind, d.h. der Einschluss ohne eine direkte Interaktion zwischen den Gitteratomen und der eingeschlossenen Spezies erfolgt (PARAMESHWARA MURTHY, 2008; ZHANG et al., 2015). Beispiele für eine Okklusion wären der Einschluss eines Fremdelements als flüssige Phase in den Nano-Poren eines Minerals oder der Einschluss in Form einer separaten, eigenständigen Festphase. Einen Sonderfall stellen in dieser Hinsicht eingeschlossene adsorbierte Fremdelemente dar. Diese werden weder in die Kristallstruktur eingebaut, noch liegen sie okkludiert vor, da es im Falle einer Chemisorption zur Ausbildung von spezifischen Adsorptionskomplexen und damit zu einer direkten Interaktion zwischen den eingeschlossenen Fremdelementen und dem Wirtsmineral kommt. Eine Übersicht der verschiedenen Möglichkeiten eines Elementeinbaus wird in Abbildung 4-4 am Beispiel von Hämatit verdeutlicht.

Ob ein Element inkludiert oder okkludiert wird, hängt in erster Linie von der Größe und gegebenenfalls der Struktur des Fremdelements im Vergleich zum Aufbau und der chemischen Zusammensetzung des Atomgitters des Minerals ab (PARAMESHWARA MURTHY, 2008). So erfolgt beispielsweise bei *Eisenoxiden* eine kationische Substitution von Eisen hauptsächlich dann, wenn die Ladung und Größe (Ionenradius) des Fremdkations mit der von Fe²⁺ bzw. Fe³⁺ vergleichbar ist (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003). Dies trifft unter anderem auf die Kationen Al³⁺ oder Ni²⁺ zu.

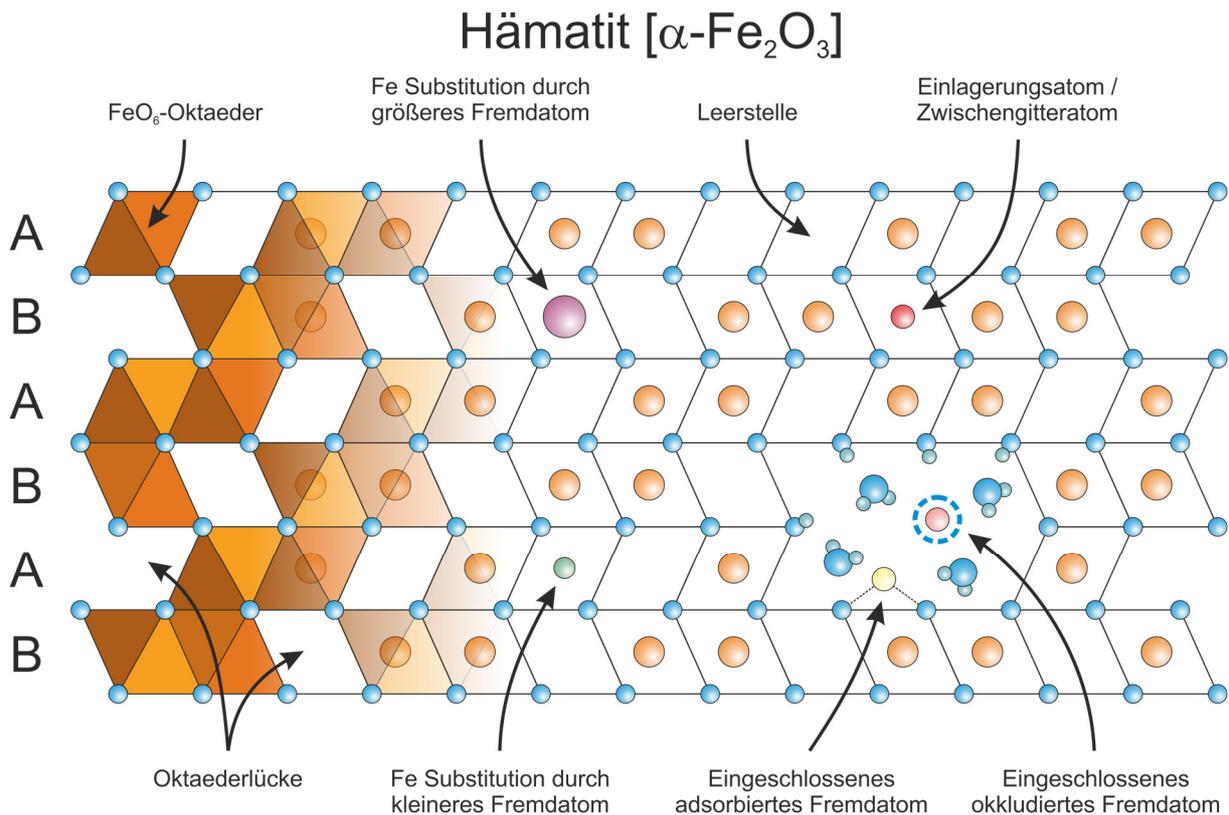


Abbildung 4-4: Überblick über die möglichen Einbaumechanismen eines Fremdelements in die Kristallstruktur von Hämatit.

4.3.2 Einbau von Selen in Wirtsmminerale

Der Einbau von Se in die Kristallstruktur spezieller Mineralphasen ist ein relevanter Retentionsmechanismus, der die Konzentration und Mobilität von gelösten Se-Spezies innerhalb natürlicher Systeme oder kontaminierter Gebiete maßgeblich beeinflussen kann (REEDER et al., 1994). Substitutionsprozesse treten sowohl bei den Oxyanionen Se(IV) und Se(VI) als auch bei Selenid-Ionen (Se^{2-}) auf und sind davon abhängig, inwieweit die Eigenschaften und Struktur der Se-Anionen dem strukturellen Aufbau der anionischen Bestandteile eines Wirtsmminerals entsprechen (FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ & CHARLET, 2009).

Aufgrund ihrer ähnlichen geochemischen Eigenschaften ist Se in der Oxidationsstufe Se(-II) in der Lage, Schwefel in Sulfidmineralen zu ersetzen. Ein Se-Einbau in Eisensulfide, der auf die Substitution von S^{2-} oder S^- durch Se^{2-} oder Se^- zurückzuführen ist, konnte mittels Laboruntersuchungen unter anderem bei den Mineralen Pyrit und Mackinawit nachgewiesen werden (DIENER & NEUMANN, 2011; DIENER et al., 2012; FINCK et al., 2012). Im Falle von Se(IV) und Se(VI) ist ein Einbau hingegen vor allem bei Mineralphasen möglich, die selbst Oxyanionen enthalten. So wurde ein signifikanter Se-Einbau bei den Mineralen Apatit, im Speziellen Hydroxylapatit (DUC et al., 2003), und Calcit (REEDER et al., 1994; HEBERLING et al., 2014) beobachtet, der auf einer Substitution von Phosphat beziehungsweise Carbonat durch Selenit oder Selenat beruht. Wie die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen,

können beide Se-Oxyanionen, das trigonal-pyramidale Se(IV) und das tetraedrische Se(VI), trotz ihrer unterschiedlichen Größe und teils unterschiedlichen molekularen Struktur sowohl das tetraedrische Phosphat-Anion in der Apatit-Struktur als auch das planare Carbonat-Anion in der Calcit-Struktur ersetzen. Zwar bringen derartige Substitutionsprozesse eine Verzerrung des jeweiligen Kristallgitters mit sich (REEDER et al., 1994; HEBERLING et al., 2014), sind aber dennoch grundsätzlich möglich.

4.3.3 Einbau von Fremdatomen in *Eisenoxide*

Im Gegensatz zur bereits vielfach untersuchten Retention von Se-Oxyanionen durch Adsorption an *Eisenoxid*-Mineralen wurde die Rolle eines möglichen Se-Einbaus bisher nicht erforscht. Dass Oxyanionen aber grundsätzlich in *Eisenoxide* eingebaut werden können, konnte in mehreren Studien gezeigt werden. Speziell im Falle des in dieser Arbeit untersuchten Hämatits konnte ein Einbau der Oxyanionen Si(IV) (LIU et al., 2012), P(V) (GÁLVEZ et al., 1999a; GÁLVEZ et al., 1999b) As(V) (BOLANZ et al., 2013; DAS et al., 2015), V(V) (SRACEK, 2015) und Tc(VII) (SKOMURSKI et al., 2010) nachgewiesen werden. Zurückzuführen sind diese Einbauprozesse entweder auf einen strukturellen Einbau in das Kristallgitter oder auf eine Okklusion. Es ist daher denkbar, dass ein Retentionsmechanismus auf der Grundlage eines Einbaus auch im Falle der beiden Se-Oxyanionen Se(IV) und Se(VI) existieren könnte.

4.3.4 Vorraussetzungen eines Se-Einbaus in *Eisenoxide*

Zweifellos kann ein Se-Einbau in *Eisenoxide* insbesondere dann einen relevanten Prozess darstellen, wenn *Eisenoxide* während ihrer Bildung oder Transformation mit Se-Oxyanionen interagieren. Transformationsvorgänge können im Zusammenhang mit *Eisenoxiden* sowohl durch Rekristallisationsprozesse als auch durch ein sorptionsinduziertes Kristallwachstum verursacht werden (SCHWERTMANN & Cornell, 2000). Da bei der Entstehung von kristallinen *Eisenoxiden* für gewöhnlich metastabile Zwischenprodukte, wie beispielsweise Ferrihydrit im Falle von Hämatit, beteiligt sind (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003), ist ein Zusammentreffen von Se-Oxyanionen mit sich bildenden bzw. umwandelnden *Eisenoxiden* sowohl innerhalb eines Endlagers als auch in vielen natürlichen Systemen nicht ungewöhnlich (vgl. Kapitel 3.4).

4.4 Se-Fällung

4.4.1 Präzipitation von Selen als eigenständige Mineralphase

Eine Präzipitation von Se als eigenständige Mineralphase ist aufgrund der vergleichsweise hohen Löslichkeit von Selenat-Verbindungen (ELRASHIDI et al., 1987) ausschließlich bei nicht vollständig oxidiertem Se relevant. Die maximal mögliche Konzentration an gelöstem Se(IV) wird in einem schwach oxidierenden, sauren oder neutralen Grundwassermilieu durch die Löslichkeit des Eisen(III)-selenits $\text{Fe}_2(\text{OH})_4\text{SeO}_3$ dominiert (CHEN et al., 1999). Unter alkalischen, Ca- oder Mg-reichen Bedingungen können zudem Calciumselenit $[\text{CaSeO}_3]$ oder Magnesiumselenit $[\text{MgSeO}_3]$ als

limitierende Phasen fungieren (CHEN et al., 1999). Stehen Se-haltige Wässer jedoch in Kontakt mit bereits existierenden Mineralphasen oder kommt es primär zur Fällung reiner *Eisenoxide*, ist eine Präzipitation von Eisen(III)-seleniten oder anderen Metallseleniten für das Verhalten von gelöstem Se(IV) nahezu bedeutungslos (vgl. Kapitel 3.2). Ungeachtet dessen konnte in einigen wenigen Adsorptionsstudien die Präzipitation von Eisen(III)-selenit als Folge einer Interaktion zwischen größeren Mengen an gelöstem Se(IV) und *Eisenoxiden* direkt nachgewiesen werden (DUC et al., 2006; MISSANA et al., 2009).

Im Falle reduzierter Se-Spezies wird die Konzentration an gelöstem Se hingegen durch die Fällung von schwerlöslichem elementarem Selen oder, in Gegenwart von gelöstem Eisen oder anderer Metallkationen, durch die Fällung von Selenid-Verbindungen gering gehalten (Elrashidi et al., 1987; SÉBY et al., 2001). Letzteres betrifft insbesondere alle Schwermetalle, die auch für die Bildung von schwerlöslichen Sulfid-Mineralen verantwortlich sind. Tritt in einem reduzierten System neben gelöstem Eisen und Selen zusätzlich Schwefel auf, kann es anstelle einer Fällung von Eisenselenid auch zur Bildung von Se-haltigen Eisensulfiden kommen. Wie bereits im Kapitel 4.3.2 erwähnt, ist dieser Retentionsmechanismus auf einen strukturellen Se-Einbau in Eisensulfid-Mineralen zurückzuführen (DIENER & NEUMANN, 2011; DIENER et al., 2012; FINCK et al., 2012).

4.4.2 Reduktive Se-Fällung

Eine Reduktion von Se(IV) bzw. Se(VI) und die damit einhergehende Ausfällung schwerlöslicher, reduzierter Se-Verbindungen stellt im Gegensatz zur direkten Präzipitation von Selenat- bzw. Selenit-Mineralen einen effizienten Retentionsmechanismus dar, um leicht lösliche Se-Oxyanionen zu immobilisieren. Relevant sind reduktive Se-Fällungen in anoxischen Milieus, innerhalb derer das Migrationsverhalten von Se von biotischen oder abiotischen Redoxprozessen kontrolliert wird (CHAKRABORTY et al., 2010). Hierzu zählen Sedimente oder Grundwässer, aber auch das reduzierende Umfeld eines Endlagers (SCHEINOST et al., 2008). Daneben beruhen auch einige technische Anwendungen zur Behandlung von Se-kontaminierten Wässern auf dem Ansatz der Manipulation der redoxabhängigen Se-Löslichkeit und der aktiven Präzipitation unlöslicher Se(0)- und Se(-II)-Verbindungen (OLEGARIO et al., 2010). Eine elementare Voraussetzung für die Reduktion von Se-Oxyanionen ist die Anwesenheit eines geeigneten Redoxpartners, mit dem die gelösten Se-Oxyanionen reagieren können. Diese Rolle wird im Falle einer abiotischen Se-Reduktion meist von Fe^{2+} in Fe(II)- oder Fe(II,III)-Mineralphasen übernommen. Laborversuche konnten zeigen, dass hierfür neben den Eisen(II)-sulfiden Pyrit und Mackinawit und dem Eisen(II)-carbonat Siderit (BRUGGEMAN et al., 2005; SCHEINOST et al., 2008) auch eine Reihe verschiedener *Eisenoxid*-Minerale in Frage kommen. So konnte eine durch Reduktionsprozesse induzierte Se-Fällung bereits bei Eisen(II)-hydroxid (MURPHY, 1988; ZINGARO et al., 1997), Green Rust (MYNENI et al., 1997; JOHNSON & BULLEN, 2003; SCHEIDEGGER et al., 2003) sowie bei Magnetit (SCHEINOST & CHARLET, 2008) festgestellt werden. Zudem

können auch elementares Eisen (OLEGARIO et al., 2010; YOON et al., 2011) oder an Tonminerale adsorbiertes Fe^{2+} (CHARLET et al., 2007) als Redoxpartner für gelöste Se-Oxyanionen dienen. In allen Fällen erfolgt die Se-Immobilisierung über die Reduktion von Se(IV) oder Se(VI) bei der gleichzeitigen Oxidation von reduziertem Eisen in Form von Fe(0) oder Fe(II) (Abbildung 4-5). Die Reduktion der Se-Oxyanionen erfordert dabei zwingend den direkten Kontakt mit einer Mineralphase bzw. mit deren reaktiver Oberfläche (CHEN et al., 2009), zum einen da das Mineral als Elektronendonator fungiert und zum anderen da erst die Interaktion an der Grenzfläche den für eine Se-Reduktion notwendigen Elektronentransfer möglich macht (CHEN et al., 2009; CHAKRABORTY et al., 2010; YOON et al., 2011). Eine Reduktion von Se(IV) zu Se(0) alleine durch die Gegenwart von gelöstem Fe^{2+} ist hingegen aufgrund des Standardpotentials beider entsprechender Halbreaktionen thermodynamisch nicht möglich (CHEN et al., 2009; CHAKRABORTY et al., 2010). Aus diesem Grund gehen einer Reduktion von Se-Oxyanionen möglicherweise auch Adsorptions- oder Einlagerungsprozesse voraus, wie sie im Falle einer Se-Adsorption an Pyrit (BRUGGEMAN et al., 2005) oder einer Se-Einlagerung in die Zwischenschichten von Green Rust (MYNENI ET AL., 1997; JOHNSON & BULLEN, 2003) bereits nachgewiesen werden konnten. Als Folge der Se-Reduktion durch Fe(II)- oder Fe(II,III)-Minerale werden die beteiligten Mineralphasen selbst oxidiert und in Fe(III)-reichere Phasen wie Magnetit [Fe_3O_4] oder in reine Fe(III)-Minerale wie Maghemit [$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$], Goethit [$\alpha\text{-FeOOH}$] oder Lepidokrokit [$\gamma\text{-FeOOH}$] umgewandelt (MURPHY, 1988; MYNENI et al., 1997; SCHEINOST & CHARLET, 2008; OLEGARIO et al., 2010; YOON et al., 2011).

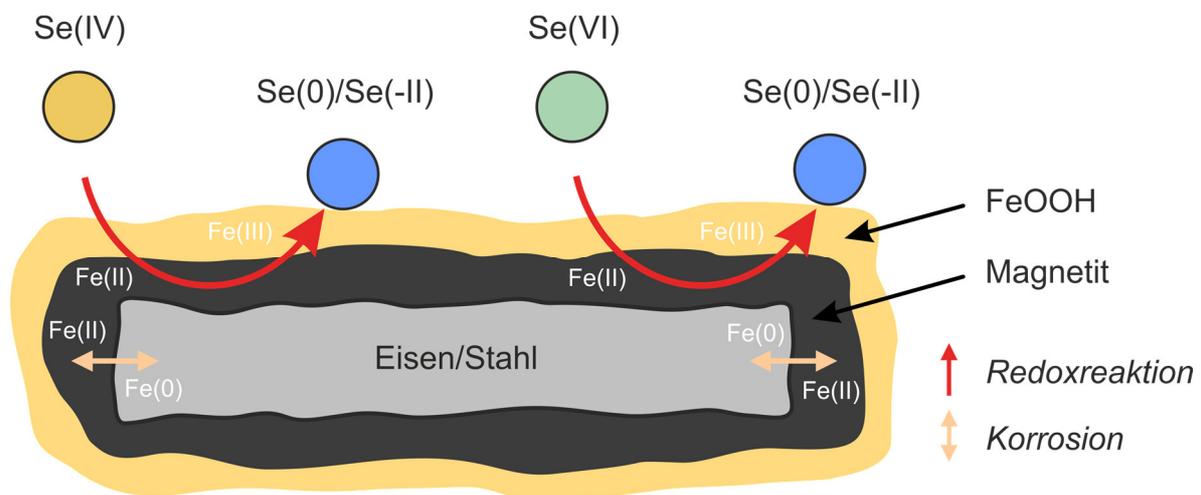


Abbildung 4-5: Schematische Darstellung der Reduktion von Se(IV) bzw. Se(VI) zu elementarem Se(0) oder Se(-II)-Verbindungen infolge einer Oxidation von Fe(0)- oder Fe(II)-Mineralphasen unter anoxischen Bedingungen.

Bei den schwerlöslichen Reaktionsprodukten einer reduktiven Se-Fällung handelt es sich je nach Mineral und vorherrschenden pH-Bedingungen entweder um elementares rotes oder graues Se(0) oder um nanokristalline Eisenselenide, die eine ähnliche Struktur wie FeSe oder Fe_7Se_8 aufweisen (SCHEINOST & CHARLET, 2008). Während in den meisten Laboruntersuchungen elementares Se(0) als Reaktionsprodukt identifiziert wurde (MURPHY, 1988; MYNENI et al., 1997; ZINGARO et al., 1997;

SCHEIDEGGER et al., 2003; BRUGGEMAN et al., 2005; CHARLET et al., 2007; CHEN et al., 2009), konnte eine Präzipitation von Eisenseleniden nur in einigen wenigen Studien beobachtet werden (SCHEINOST et al., 2008; SCHEINOST & CHARLET, 2008; OLEGARIO et al., 2010). Grundsätzlich steht diese in Laborexperimenten häufig beobachtete Bildung von elementarem Se(0) im Widerspruch zur Dominanz von Eisenseleniden in natürlichen anoxischen Systemen wie Böden, Sedimenten oder Erzlagerstätten, wo Se überwiegend in seiner unter diesen Bedingungen thermodynamisch stabilsten Form als FeSe₂ (Ferroselit oder Dzsharkenit) auftritt (ELRASHIDI et al., 1987; SCHEINOST et al., 2008; KANG et al., 2013). Als mögliche Ursache für diese Diskrepanz wird die Reaktionskinetik der Se(IV)- bzw. Se(VI)-Reduktion vermutet. Während eine schnelle Reduktionskinetik die Fällung von Eisenseleniden zu begünstigen scheint, führt eine Se-Präzipitation bei langsamer Reduktionskinetik bevorzugt zur Bildung von elementarem Se(0) (SCHEINOST et al., 2008). Viele Details hinsichtlich dieser bestimmenden Faktoren oder zum Ablauf der abiotischen Se-Reduktion wurden jedoch noch nicht geklärt, was insbesondere auch die Kopplung der Se-Reduktion mit der Bildung und Transformation der beteiligten Eisenmineralphasen betrifft.

5 Methodik

5.1 Versuchskonzept

5.1.1 Bedeutung von Kopräzipitationsversuchen

Als Kopräzipitation (*coprecipitation*) oder auch Mitfällung wird die Entfernung von Teilchen aus einer Lösung bezeichnet, die durch die Ausfällung einer Festphase verursacht wird (SHARMA, 2006). Ohne die Ausfällung der Festphase würde die kopräzipitierte Substanz ansonsten als gelöster Stoff in der Lösung verbleiben. Die Entfernung aus der Lösung kann auf unterschiedliche Art und Weise erfolgen, wobei man im Wesentlichen zwischen Adsorptions-, Einbau- und Fällungsprozessen unterscheiden kann (SHARMA, 2006; PARAMESHWARA MURTHY, 2008). Die Verwendung des Begriffs Kopräzipitation erlaubt es somit zwar einen allgemein stattfindenden Vorgang zu beschreiben, lässt aber ohne nähere Definition keine Aussage über den spezifischen zugrundeliegenden Mechanismus zu. Ob bei der Präzipitation eines Minerals eine ebenfalls anwesende Spezies mitgefällt wird und auf welchem Retentionsmechanismus eine solche Kopräzipitation beruht, hängt von der Kompatibilität beider Partner ab. Bei der Ausfällung eines bestimmten Minerals kopräzipitieren demnach einige Elemente sehr viel besser als andere, da aufgrund ihrer spezifischen Eigenschaften die Wahrscheinlichkeit einer Adsorption, eines Einbaus (Inklusion oder Okklusion) oder einer eigenen Ausfällung größer ist.

In Bezug auf natürliche Systeme stehen Kopräzipitationsprozesse stellvertretend für alle Vorgänge, bei denen es zu einer Neubildung, einer Umwandlung oder einem Wachstum von Mineralen kommt. Im Gegensatz zu reinen Adsorptionsexperimenten, die im Anschluss an eine bereits abgeschlossene Mineralbildung stattfinden, kann mit Hilfe von Kopräzipitationsstudien untersucht werden, welche Wechselwirkungen zwischen einer Mineralphase und einer gelösten Spezies grundsätzlich überhaupt möglich sind. Insbesondere bei einer Retention, die auf einem Einbau- oder Fällungsprozess beruht, bieten Kopräzipitationsversuche eine interessante Möglichkeit, das Auftreten dieser Mechanismen mittels Laborexperimenten aufzudecken und gezielt zu charakterisieren. Bei der Bewertung von Kopräzipitationsstudien muss allerdings beachtet werden, dass für die Immobilisierung einer Spezies häufig nicht nur ein einziger Retentionsmechanismus verantwortlich ist. In diesem Zusammenhang sind besonders Adsorptionsprozesse zu nennen, die anderen Retentionsmechanismen oftmals vorangehen oder auch begleitend zu diesen auftreten.

5.1.2 Kopräzipitation von Se-Oxyanionen mit Hämatit und Magnetit

Die Untersuchung der Kopräzipitation von Se-Oxyanionen mit *Eisenoxiden* stellt eine praktische Möglichkeit dar, den Bildungs- und Transformationsweg von *Eisenoxiden* in Laborversuchen zu

simulieren und mit deren Hilfe das Se-Retentionsverhalten zu analysieren. In dieser Arbeit wurden Kopräzipitationsstudien durchgeführt, um die Se-Immobilisierung während der Bildung der Eisenoxide Hämatit und Magnetit im Detail zu untersuchen. Die Untersuchungen erfolgten dabei sowohl im oxischen Fe-Se-H₂O-System (Hämatit) als auch im initial anoxischen Fe-Se-H₂O-System (Magnetit). Auf diese Weise ließ sich der Einfluss des Redoxpotentials auf den spezifischen Mechanismus und Charakter der Se-Retention bestimmen.

Im Falle des oxischen Fe-Se-H₂O-Systems wurde eine Untersuchung von Hämatit einer Untersuchung von Goethit vorgezogen, obwohl beide Minerale meist aus den gleichen instabilen Vorläuferphasen, insbesondere aus Ferrihydrit, gebildet werden und eine Entstehung von Goethit im Vergleich zu Hämatit oft sogar wahrscheinlicher ist (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003; KÄMPF et al., 2011; BLUME et al., 2016). Wie in Kapitel 3.3 erwähnt, erfolgt die Transformation von Ferrihydrit in Goethit jedoch über einen Lösungs-Fällungs-Prozess und nicht wie im Falle von Hämatit über einen Rekristallisationsprozess, der einer Festphasentransformation ähnelt. Eine Charakterisierung der Se-Interaktion während der Kristallisation von Hämatit ist aus diesem Grund interessanter als eine entsprechende Untersuchung der Wechselwirkungsprozesse innerhalb des Se-Goethit-Systems, da das Auftreten zusätzlich wirksamer Se-Retentionsmechanismen wie beispielsweise ein Se-Einbau im Falle der für Hämatit geltenden internen Dehydratisierungs- und Umordnungsprozesse viel wahrscheinlicher ist als bei einer zwischenzeitlichen Auflösung der Ferrihydrit-Phase.

Bevor aber die Kopräzipitation von Se-Oxyanionen während der Bildung von Hämatit bzw. Magnetit untersucht werden konnte, mussten im ersten Schritt geeignete Syntheseverfahren für beide Minerale entwickelt werden. Der Ablauf der Mineralsynthese spielt dabei in vielerlei Hinsicht eine entscheidende Rolle. Zum einen soll die Mineralsynthese den natürlichen Bildungsweg der Minerale widerspiegeln, was im Falle dieser Arbeit die Bildung von Hämatit über eine Rekristallisation von Ferrihydrit bzw. die Bildung von Magnetit über Oxidation eines anoxischen Fe²⁺-Systems beinhaltet (vgl. Kapitel 3.3). Zum anderen muss berücksichtigt werden, dass die Synthesebedingungen, die während der jeweiligen Mineralbildung herrschen, zwangsläufig die experimentellen Rahmenbedingungen der späteren Kopräzipitationsversuche festlegen. Die hydrochemischen Bedingungen der Kopräzipitationsstudien können nämlich meist nicht mehr verändert werden, ohne hierdurch auch den Mineralbildungsprozess zu beeinflussen. Darüber hinaus muss das Syntheseverfahren die Herstellung von phasenreinen Syntheseprodukten gewährleisten, damit eine detaillierte Charakterisierung der Retentionsmechanismen überhaupt möglich ist. Wie bereits zuvor erläutert, interagieren *Eisenoxide* und gelöste Se-Spezies zum Teil auf sehr unterschiedliche Weise, weshalb die Resultate von Kopräzipitationsstudien bei einem *Eisenoxid*-Phasengemisch das Retentionsverhalten des gesamten Gemenges widerspiegeln würden. Eine Analyse und Interpretation des Retentionsverhaltens einer einzelnen Mineralkomponente wäre in diesem Fall nahezu unmöglich oder zumindest sehr kompliziert.

5.1.3 Experimentelles und analytisches Programm

Das im Anschluss an die Mineralsynthese durchgeführte experimentelle und analytische Programm sah bei beiden Mineralphasen sehr ähnlich aus. In einem ersten Schritt wurden die synthetisierten Se-freien Produkte mit Hilfe einiger Analysemethoden untersucht, um deren allgemeine Eigenschaften zu bestimmen und die erforderliche Reinheit der Mineralphasen für die anschließenden Se-Experimente zu gewährleisten. Anschließend wurden Hämatit und Magnetit in Gegenwart von Se-Oxyanionen synthetisiert (Kopräzipitation), bevor eine Untersuchung der Se-Interaktionsprozesse erfolgte. Um die Wechselwirkung zwischen Se-Oxyanionen und den Mineralphasen Hämatit und Magnetit zu charakterisieren, wurden die in Laborversuchen hergestellten Proben mit einer Reihe unterschiedlicher Analysemethoden untersucht. Die eingesetzten analytischen Methoden fokussierten sich dabei entweder auf die Analyse der aquatischen Phase oder auf die Analyse der beteiligten Feststoffe. Hierdurch war es im Falle beider Minerale möglich, die Se-Aufnahme während des Mineralbildungsprozesses zu bestimmen und den Mechanismus der Se-Retention zu identifizieren. Ergänzende Adsorptions- und Desorptionsstudien ließen darüber hinaus einen Vergleich zwischen Se-Kopräzipitation und Se-Adsorption zu, wodurch beide Prozesse hinsichtlich ihrer Retentionskapazität und -Stabilität beurteilt werden konnten. Eine Übersicht der Untersuchungsziele der Feststoffanalytik ist in Tabelle 5-1 zusammengefasst.

Tabelle 5-1: Übersicht über die Methoden und Untersuchungsziele der Feststoffanalytik.

Charakterisierung der Syntheseprodukte hinsichtlich ihrer allg. Eigenschaften

Methode	Analyse
XRD	Reinheit der synthetisierten Eisenoxide
BET	Größe der spezifischen Oberfläche
CSA	Kohlenstoff-Gehalt
REM/EDX	Optische Charakterisierung (Morphologie, Partikelgröße)
XPS	Chemische Zusammensetzung der Mineraloberfläche

Charakterisierung der Syntheseprodukte hinsichtlich des Se-Retentionsmechanismus

Methode	Analyse
XRD	Mineralogische Zusammensetzung
ED-RFA	Selen-Gehalt
REM/EDX	Optische Charakterisierung (min. Zusammensetzung, Morphologie, Partikelgröße)
(S)TEM/EDX	Detaillierte optische Charakterisierung; Mapping der lokalen chem. Zusammensetzung
XPS	Se-Oxidationszustand - Mineraloberfläche
XAS-XANES	Se-Oxidationszustand - "bulk"-Analyse
XAS-EXAFS	Analyse der lokalen Se-Bindungsstruktur

Angesichts der grundverschiedenen Synthesebedingungen von Hämatit im Vergleich zu Magnetit, besonders im Hinblick auf die physikochemischen Bedingungen und das wirksame versuchsspezifische Feststoff/Lösungs-Verhältnis, ist es nicht sinnvoll, die Ergebnisse der Retentionsstudien von beiden Mineralen direkt miteinander zu vergleichen. Vielmehr ist es ratsam,

die an Hämatit und Magnetit durchgeführten Experimente als zwei getrennte Teilstudien zu betrachten, die unterschiedliche Redoxsysteme abdecken. Während sich die Experimente mit Hämatit mit dem Retentionsverhalten von Se im oxischen Fe-Se-H₂O-System beschäftigen (Kapitel 6), widmen sich die Versuche zur Magnetitbildung der Se-Immobilisierung innerhalb eines initial anoxischen Fe-Se-H₂O-Systems (Kapitel 7). Die experimentelle Vorgehensweise und die erzielten Resultate beider Teilstudien werden deshalb getrennt voneinander beschrieben, interpretiert und diskutiert, bevor im abschließenden Kapitel dieser Arbeit eine zusammenfassende allgemeine Beurteilung der Se-Retention in Gegenwart von *Eisenoxiden* erfolgt.

5.2 Experimentelle Vorgehensweise

5.2.1 Materialien

Alle verwendeten Lösungen wurden aus analysenreinen Chemikalien (p.a. Qualität) und deionisiertem Wasser (Milli-Q; 18.2 MΩcm⁻¹) hergestellt. Se-Stammlösungen, die in Kopräzipitations- oder Adsorptionsversuchen benutzt wurden, wurden mit Hilfe von Na₂SeO₃ (Alfa Aesar 12585) oder Na₂SeO₄ · 10 H₂O (VWR 302113L) hergestellt. Hierzu wurden definierte Mengen beider Salze in Milli-Q Wasser aufgelöst, um Se(IV)- bzw. Se(VI)-Lösungen mit Se-Konzentrationen von 0.1 mol/L oder 1.0 mol/L zu erhalten.

Das zur Bildung von Magnetit benötigte O₂-freie Wasser (frei von gelöstem Sauerstoff) wurde über Entgasung von Sauerstoff durch Stickstoff hergestellt. Dazu wurde über einen längeren Zeitraum (min. 30 min) Stickstoff in Milli-Q Wasser eingeleitet und gleichzeitig die mit dem Wasservolumen in Kontakt stehende Gasphase über eine Vakuumpumpe entfernt. Auf diese Weise konnte Milli-Q Wasser mit einem Sauerstoffgehalt von unter 1 % hergestellt werden.

5.2.2 Studien zur Se-Retention während der Ferrihydrit-Hämatit-Rekristallisation

5.2.2.1 Synthese von Hämatit und Ferrihydrit

Obwohl bereits viele Methoden zu Laborsynthese von Hämatit (Hm) veröffentlicht wurden, sind die meisten davon für Se-Kopräzipitationsstudien nicht geeignet, da sie in Bezug auf die wichtigsten Syntheseparameter unter keinen naturgetreuen Bedingungen ablaufen. Viele Syntheseverfahren benötigen unter anderem vergleichsweise hohe Temperaturen, extreme pH-Bedingungen oder Chemikalien, die nicht natürlich vorkommen. Für die Laborsynthese von Hämatit wurde daher ein Verfahren gesucht, welches die Bildung von Hämatit in einem natürlichen System bestmöglich widerspiegelt. Bei dem gewählten Syntheseverfahren handelt es sich um eine modifizierte Methode von SCHWERTMANN & CORNELL (2000), die auf einer Fällung von Ferrihydrit (Fh) und dessen anschließender Rekristallisation in Hämatit basiert. Vorteil dieser Methode ist, dass Hämatit auch in der Natur meist über die Transformation von Fe(III)-hydroxiden wie Ferrihydrit gebildet wird und die Reaktion im aquatischen Milieu bei einem natürlichen pH-Wert von 7.5 abläuft. Einzig die

Synthesetemperatur von ursprünglich 90°C wurde deutlich reduziert, damit der Mineralbildungsprozess in einem realistischeren Temperaturbereich stattfand. Gewählt wurden moderate aber dennoch leicht erhöhte Temperaturen von 50°C, mit dem Ziel, die Ferrihydrit-Transformation in Hämatit gegenüber Goethit zu begünstigen sowie den Mineralumwandlungsprozess insgesamt zu beschleunigen (SCHWERTMANN et al., 2004).

Zur Herstellung von Hämatit wurden 40 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (Merck 1.03883) in 500 mL Milli-Q Wasser aufgelöst. Nach Zugabe von 300 mL 1 M KOH (Merck 1.05033), was zur unmittelbaren Fällung von Ferrihydrit (rotbräunliche Verbindung) führte, wurde die Suspension mit 50 mL einer 1 M NaHCO_3 -Lösung (Merck 1.06329) gepuffert. Anschließend wurde der finale pH-Wert von 7.5 mit 1 M KOH eingestellt, wozu ein Volumen von ca. 25 mL benötigt wurde. Alle Lösungen wurden vor ihrer Verwendung auf eine Temperatur von 50°C vorgeheizt. Das Mischen der Lösungen fand auf einer Heizplatte bei 50°C und unter ständigem Rühren statt. Nach der Titration auf den finalen pH-Wert wurde der Synthesebehälter verschlossen und die hergestellten Suspensionen für eine Zeitdauer von 10 Tagen in einem Ofen bei 50°C aufbewahrt. Während dieser Zeit konnte eine charakteristische Farbveränderung der Suspension von einem dunklen Rotbraun hin zu einem kräftigen Rotton beobachtet werden, welche zudem von einer Dichtezunahme der Feststoffpartikel begleitet wurde (Absetzen der Feststoffpartikel und Bildung eines Bodensatzes). Die Prozedur zur Herstellung von Ferrihydrit erfolgte auf identische Weise, mit dem einzigen Unterschied, dass die Reaktion bereits nach einer Dauer von 1 Stunde beendet wurde. Mit einer Gesamtmenge von etwa 8 g präzipitiertem Eisenoxid betrug das Feststoff/Lösungs-Verhältnis (m/V) zwischen der Masse an Hämatit bzw. Ferrihydrit und dem Volumen der aquatischen Lösung etwa 9.0 g/L. Nach Ablauf der jeweiligen Reaktionszeit wurde der pH-Wert der Lösung gemessen und die Präzipitate abdekantiert und zentrifugiert. Während eine Probe der Lösung für die Analyse der residualen Fe-Konzentration entnommen und vorbereitet wurde (vgl. Kapitel 5.3.2), wurden die Feststoffe dreimal mit Milli-Q Wasser gewaschen, um Verunreinigungen durch Nitrat- oder Carbonat-Anteile zu entfernen. Nach jedem Waschschrift wurde die Suspension erneut zentrifugiert, wodurch Verluste an Feststoffmaterial vermieden werden konnten. Die synthetisierten Hämatitproben wurden anschließend bei moderaten Temperaturen von 40°C getrocknet, während die hergestellten Ferrihydritproben gefriergetrocknet wurden. Dies diente dazu, Rekristallisationsprozesse des Ferrihydrits zu verhindern (SCHWERTMANN & CORNELL, 2000). Nach der Trocknung wurden die aggregierten Feststoffpartikel mit Hilfe eines Achatmörser analysenfein aufgemahlen und bis zur Analyse oder bis zur Verwendung in nachfolgenden Experimenten gelagert. Eine Übersicht zum Ablauf der Hämatit- bzw. Ferrihydritsynthese ist in Abbildung 5-1 dargestellt.

5.2.2.2 Se-Kopräzipitationsstudien

Das Verhalten von Se in Kopräzipitationsstudien mit Hämatit wird in erster Linie von den hydrochemischen Bedingungen kontrolliert, die während der eigentlichen Hämatitsynthese vorherrschen. Aus diesem Grund war der Ablauf der Se-Kopräzipitationsexperimente im Vergleich zur oben beschriebenen Durchführung der Hämatitsynthese auch nahezu identisch. Um die Kopräzipitation von Se zu untersuchen, wurden der initialen Fe³⁺-haltigen Lösung vor Beginn der ersten Mineralausfällung lediglich unterschiedliche Volumina einer Se(IV)- bzw. Se(VI)-Stammlösung zugefügt (Abbildung 5-1). Nach Ablauf der 10-tägigen Reaktionszeit wurde die residuale Se-Konzentration der Syntheselösung dann zusammen mit den Fe-Gehalten analysiert. Außerdem wurde ein Teil des Feststoffmaterials ohne ein vorheriges Waschen mit Milli-Q Wasser getrocknet, um den Originalzustand der Feststoffoberfläche zu bewahren. Durch den Einsatz unterschiedlicher initialer Se-Konzentrationen konnte das Fe/Se-Verhältnis der Feststoffproben variiert werden. Das Volumen der zugefügten Se-Stammlösungen wurde im Vorfeld so berechnet, dass sich nach dem Vermischen aller Lösungen initiale Se-Konzentrationen zwischen 10^{-4} - 10^{-2} mol/L ergaben ($m/V = 9.0$ g/L). Hierbei wurde beobachtet, dass die Umwandlung von Ferrihydrit in Hämatit durch die Anwesenheit hoher initialer Se-Mengen teilweise gestört wurde. Eine 10-tägige Reaktionszeit war in diesen Fällen nicht ausreichend, um eine vollständige Transformation von Ferrihydrit zu gewährleisten. Zu erkennen war dies daran, dass die charakteristische Farbveränderung der Ferrihydrit-Suspension erst nach mehreren Wochen einsetzte und vor dieser Zeit auch keine Sedimentation der Feststoffpartikel stattfand. Hiervon betroffen waren jedoch ausschließlich Proben des Se(IV)-Systems mit initialen Se(IV)-Konzentrationen von mehr als $4 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Um eine Vergleichbarkeit aller Syntheseprodukte sicherzustellen, wurde die Reaktionszeit in diesen Fällen von 10 Tagen auf 60 Tage erhöht.

Zweifelsohne spiegeln Se-Gehalte von 10^{-4} - 10^{-2} mol/L verglichen mit natürlich auftretenden Se-Konzentrationen extreme Bedingungen wider, allerdings waren diese initialen Mengen notwendig, um den prozentualen Se-Anteil der *Eisenoxide* zu erhöhen und damit die Se-Detektion bei der Feststoffanalytik zu verbessern. Beispiele von detaillierten Versuchsprotokollen der Kopräzipitationsversuche sind im Anhang A.2 aufgeführt.

Mit Hilfe einer zeitaufgelösten Untersuchung der Ferrihydrit-Hämatit-Rekristallisation wurde der Einfluss der Vorläuferphase Ferrihydrit auf das Se-Retentionsverhalten bestimmt. Hierzu wurden aus einer Ferrihydrit-Suspension nach unterschiedlichen Zeitintervallen (10 min, 1 h, 6 h, 1 d, 2 d, 4 d, 6 d, 8 d, 10 d) Proben genommen und analysiert. Die Analyse der Lösungen erfolgte auf gleiche Weise wie bei den Syntheselösungen der 10-tägigen Versuchsreihen. Die mineralogische Charakterisierung der mit den Lösungen im Gleichgewicht stehenden Präzipitate mittels XRD-Analyse wurde im Vergleich zur allgemeinen Vorgehensweise nicht an Pulverproben, sondern direkt an kleinen Volumina der Suspensionen durchgeführt (vgl. Kapitel 5.3.3).

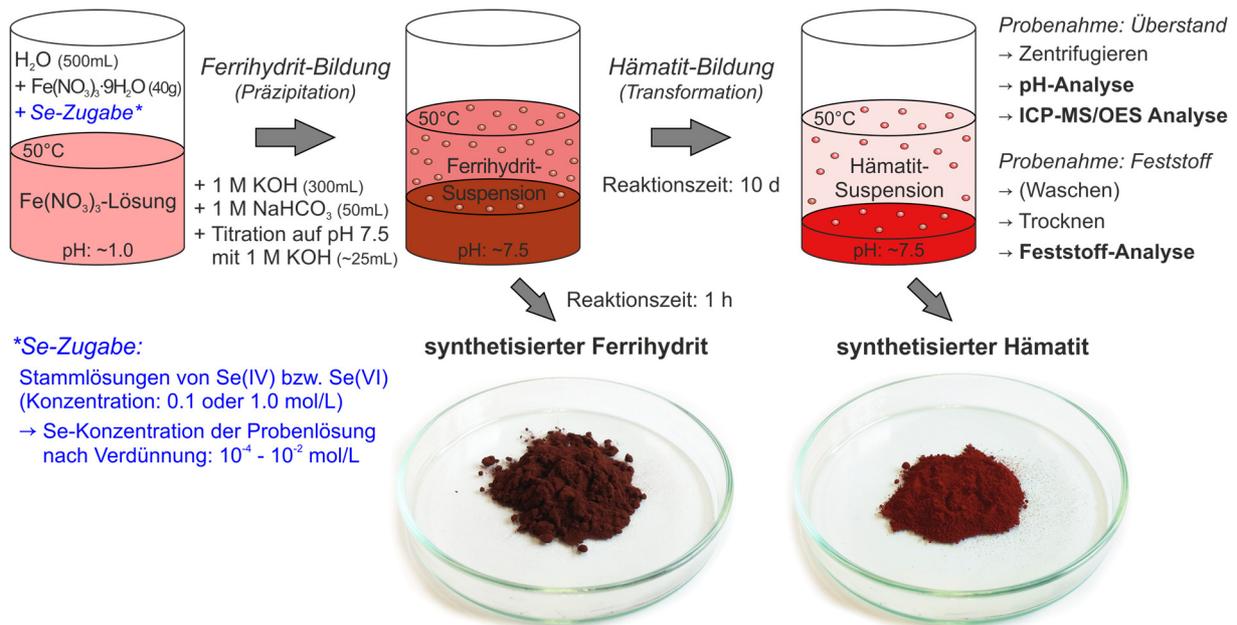


Abbildung 5-1: Schematische Darstellung des Ablaufs der Hämatit- und Ferrihydritsynthese bzw. der Se-Hämatit-Kopräzipitationsexperimente sowie der anschließenden Probenbehandlung.

5.2.2.3 Se-Adsorptionsstudien

Um die Ergebnisse der Kopräzipitationsstudien besser einordnen zu können, wurden vergleichende Studien zur Se-Adsorption an Hämatit durchgeführt. Die experimentellen Bedingungen dieser Adsorptionsstudien entsprachen weitgehend den hydrochemischen Bedingungen am Ende der Kopräzipitationsstudien, damit eine Vergleichbarkeit beider Experimenttypen gewährleistet war. Dies betrifft im Wesentlichen die Parameter pH, Ionenstärke und das m/V-Verhältnis. Die Ionenstärke der Kopräzipitationsstudien wurde unter der Annahme berechnet, dass die extrem geringe Löslichkeit von Hämatit bei einem pH-Wert von 7.5 zur Präzipitation der gesamten initial vorhandenen Fe-Menge führt, woraus eine Ionenstärke der residualen Lösung von 0.43 mol/L resultiert. Da die Hämatitsynthese hauptsächlich auf der Verwendung von $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ und KOH-Lösungen basiert, wird die Ionenstärke primär von KNO_3 bestimmt.

Untersucht wurde die Adsorption von Se(IV) bzw. Se(VI) an eigens hergestelltem Hämatit als Funktion der initialen Se-Konzentration im Bereich von 10^{-4} - 10^{-2} mol/L. Auf diese Weise konnten Hämatitproben mit variierenden Gehalten an adsorbiertem Se hergestellt werden. Hierzu wurden 50 ml einer 0.43 M KNO_3 -Lösung, die ein definiertes Volumen einer Se-Stammlösung enthielt, zusammen mit 452.3 mg reinem Hämatitpulver in ein Zentrifugenröhrchen gegeben ($\text{m/V} = 9.0$ g/L). Danach wurde der pH-Wert der Suspension auf einen Wert von 7.5 eingestellt, indem entweder 0.1 M HNO_3 - oder KOH-Lösung tropfenweise zugefügt wurde. Anschließend wurden die Röhrchen verschlossen und für eine Dauer von 48 Stunden geschüttelt, wodurch sichergestellt werden konnte, dass ein Adsorptionsgleichgewicht erreicht wurde. Aufgrund der starken Pufferwirkung von Hämatit wurde der pH-Wert nach 24 und 45 Stunden kontrolliert und, falls notwendig, erneut auf einen Wert

von pH 7.5 eingestellt. Der Versuch wurde zudem bei einer alternativen Ionenstärke der KNO_3 -Lösung von 0.01 mol/L wiederholt. Die Behandlung der Proben erfolgte auf die gleiche Art wie bei den Kopräzipitationsexperimenten. Dies betrifft sowohl die Vorbereitung der Lösungen für die Se- und Fe-Analyse als auch die Aufbereitung der Feststoffe hinsichtlich Waschen, Trocknung, und Aufmahlen.

Zusätzlich zu den Adsorptionsstudien mit unterschiedlichen initialen Se-Konzentrationen fanden ähnliche Experimente statt, um den Einfluss des pH-Werts auf das Adsorptionsverhalten von Se(IV) bzw. Se(VI) zu untersuchen. In diesen Fällen wurde bei einer konstanten initialen Se-Konzentration von 10^{-4} mol/L der pH-Wert variiert, indem die hergestellten Suspensionen aus Hämatitpulver und Se-haltiger KNO_3 -Lösung auf unterschiedliche pH-Werte im Bereich von pH 2-14 eingestellt wurden. Zur Einstellung des pH-Werts dienten HNO_3 - und KOH -Lösungen (0.1, 1.0 und 3.0 mol/L), die tropfenweise zutitriert wurden. Untersucht wurde die Se-Adsorption bei zwei verschiedenen Ionenstärken der KNO_3 -Lösung von 0.01 mol/L und 0.43 mol/L. Dieser Versuch lieferte nützliche Informationen für die spätere Interpretation der Interaktionsprozesse zwischen den gelösten Se-Oxyanionen und den *Eisenoxiden* während des Mineralbildungsprozesses.

5.2.2.4 Se-Desorptionsstudien

Es wurden zwei Arten von Desorptionsstudien durchgeführt, um das Desorptionsverhalten und dadurch die Stabilität der Se(IV)- und Se(VI)-Retention beurteilen und vergleichen zu können. Bei den Batchversuchen der ersten Methode wurde eine definierte Menge an getrocknetem Se-haltigem Hämatitpulver, das aus vorangegangenen Kopräzipitations- oder Adsorptionsstudien stammte, in einem Zentrifugenröhrchen mit einer Desorptionslösung im Verhältnis von m/V = 9.0 g/L gemischt. Die Desorptionslösung bestand aus einer 0.01 M KNO_3 -Lösung, die einen pH-Wert von 12 aufwies (eingestellt mit KOH). Mit Hilfe des alkalischen pH-Werts der Desorptionslösung wurde die geringe Adsorptionskapazität von Hämatit unter alkalischen Bedingungen ausgenutzt, was die bestmögliche Entfernung (Desorption) des an der Hämatitoberfläche adsorbierten Se ermöglichen sollte. Gleichzeitig war der pH-Wert niedrig genug, dass eine Auflösung der Hämatitphase nicht zu befürchtet war. Nach der Vermischung wurden die Suspensionen für 24 Stunden geschüttelt, bevor sie zentrifugiert und der Lösungsüberstand abdekantiert wurde. Anschließend wurde der pH-Wert des Überstands gemessen und eine Probe für die ICP-MS-Analyse vorbereitet. Das Verfahren wurde an jeder untersuchten Probe dreimal wiederholt, indem im Anschluss an das Zentrifugieren die gebrauchte Desorptionslösung durch eine neue ersetzt wurde. Die Gesamtmenge an desorbiertem Se wurde aus der Summe der drei Desorptionsschritte berechnet. Neben der Untersuchung des Se-Desorptionsverhaltens erlaubte dieses Verfahren auch die Herstellung von Hämatitproben mit einem sehr geringen Anteil an adsorbiertem Se(IV) oder Se(VI). Diese Feststoffproben wurden nach der dreimaligen Behandlung mit Desorptionslösung erneut getrocknet und aufgemahlen.

In einem zweiten Verfahren wurde das Desorptionsverhalten von Se(IV) an ausgewählten Hämatit- und Ferrihydritproben als Funktion der OH-Konzentration untersucht. Die verwendete Technik basiert auf einer Methode von DOORNBUSCH et al. (2015), mit deren Hilfe ursprünglich die Freisetzung von sorbierten kationischen Spurenelementen während der Auflösung von *Eisenoxiden* unter stark sauren Bedingungen untersucht wurde. Für diese Arbeit musste die Methode demnach für die Untersuchung von Anionen und damit für eine Anwendung im alkalischen Milieu angepasst werden. Dazu wurde eine definierte Menge eines Se(IV)-haltigen Hämatit- bzw. Ferrihydritpulvers mehrfach mit NaOH-Lösungen unterschiedlicher Konzentration behandelt ($m/V = 3.4 \text{ g/L}$). NaOH wurde in diesem Fall KOH vorgezogen, da bei der Benutzung von NaOH die Ionenstärke der Lösungen etwas minimiert werden konnte. Dadurch konnten die bei hohen Ionenstärken auftretenden analytischen Schwierigkeiten der ICP-MS-Analyse etwas reduziert werden, was die Verwendung von höher konzentrierten OH-Lösungen gestattete. Die Reaktionszeit jedes Desorptionsschritts betrug 30 Minuten. Anschließend wurde die Suspension zentrifugiert und eine Probe des Überstands für die ICP-MS-Analyse vorbereitet. Der restliche Überstand wurde verworfen und durch die NaOH-Lösung mit der nächst höheren OH-Konzentration ersetzt. Insgesamt wurden 8 Desorptionslösungen mit ansteigenden OH-Konzentrationen von 10^{-5} , 10^{-4} , 0.001, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1 und 0.5 mol/L benutzt. Nach dem letzten Desorptionsschritt wurde die Desorptionslösung durch 6 M HCl ersetzt, wodurch der verbleibende Feststoff innerhalb einer 48-stündigen Reaktionszeit vollständig aufgelöst werden konnte. Dies ermöglichte die Bestimmung der totalen Se- und Fe-Gehalte der Festphasen.

5.2.3 Studien zur Se-Retention während der Bildung von Magnetit

5.2.3.1 Synthese von Magnetit

In der Literatur sind verschiedene Methoden zur Laborsynthese von Magnetit (Mt) in einem aquatischen System beschrieben, die sich generell in zwei Gruppen unterteilen lassen. Magnetit kann zum einen direkt aus einer Lösung präzipitiert werden, indem eine Fe^{2+} -haltige und eine Fe^{3+} -haltige Lösung in einem spezifischen Verhältnis unter O_2 -freien Bedingungen gemischt werden. Zum anderen ist eine Synthese von Magnetit auch über gezielte Oxidation eines O_2 -freien Fe^{2+} -Systems möglich. Dabei werden in einem ersten Schritt Fe(II)-Phasen als Zwischenprodukte gefällt, die anschließend aufgrund des Kontakts mit Sauerstoff instabil werden und zu Magnetit oxidieren. Letzteres Verfahren hat den Vorteil, dass es mehr oder minder die natürliche Entstehung von Magnetit nachahmt. Sowohl in natürlichen Systemen wie z.B. in Böden als auch bei Korrosionsprozessen von elementarem Eisen verläuft die Bildung von Magnetit üblicherweise über instabile Zwischenprodukte wie etwa Eisen(II)-hydroxid $[\text{Fe}(\text{OH})_2]$ (vgl. Kapitel 3.3). Für die Experimente dieser Arbeit wurde daher ebenfalls ein Verfahren bevorzugt, das über die Oxidation einer initial O_2 -freien Fe^{2+} -Lösung unter für Endlager relevanten alkalischen Bedingungen abläuft. Das ausgewählte Verfahren basiert auf einer Methode von SCHWERTMANN & CORNELL (2000), welche eigentlich zur Synthese von Goethit benutzt werden

kann. Zur Herstellung von Magnetit wurde das Verfahren dahingehend modifiziert, dass der pH-Wert der Syntheselösung von einem neutralen pH-Wert auf alkalische Bedingungen von etwa pH 9.2 angehoben wurde.

Zur Laborsynthese von Magnetit wurden in einem Becherglas 5 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (Merck 1.03861) in 500 mL O_2 -freiem Milli-Q Wasser aufgelöst, was zur Entstehung einer sauren hellgrünen Fe^{2+} -Lösung führte. Nach Zugabe von 55 ml einer O_2 -freien 1 M KOH (Merck 1.05033), konnte die Präzipitation eines blaugrünen Niederschlags beobachtet werden. Der entstandenen Suspension wurden anschließend 25 mL einer Pufferlösung bestehend aus O_2 -freier 1 M NaHCO_3 (Merck 1.06329) zugeführt, wodurch der pH-Wert der Lösung auf ca. pH 8.5 erhöht wurde. Das Vermischen der Lösungen fand auf einem Magnetrührer bei Raumtemperatur statt. Die Verwendung eines Magnetrührers, der auf eine niedrige Drehgeschwindigkeit eingestellt war, ermöglichte eine langsame, kontinuierliche Oxidation der Syntheselösung durch Luftsauerstoff. Die Oxidation erfolgte über einen Zeitraum von 48 Stunden. Während dieser Zeit konnte eine Farbänderung der Lösung von blaugrün zu schwarz beobachtet werden. Zudem erhöhte sich in dieser Zeit der pH-Wert auf einen Wert von ca. pH 9.0 - 9.2. Die Oxidation endete in der Entstehung einer schwarzen Mineralphase mit stark magnetischen Eigenschaften. Zur Untersuchung des primären Präzipitats wurde der Versuch nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten bzw. 3 Stunden beendet. Mit einer Menge von etwa 1.95 g an präzipitiertem *Eisenoxid*, betrug das Feststoff/Lösungs-Verhältnis (m/V) bei den Versuchen etwa 3.4 g/L. Nach Ablauf der jeweiligen Reaktionszeit wurde der pH-Wert und die Sauerstoffkonzentration der Syntheselösung gemessen und eine Probe zur Analyse der gelösten Fe-Konzentration vorbereitet (vgl. Kapitel 5.3.2). Der synthetisierte Magnetit wurde im Falle des vollständig oxidierten Systems abdekantiert, zentrifugiert und dreimal mit Milli-Q Wasser gewaschen, um Chlorid- oder Carbonat-Verunreinigungen zu entfernen. Nach einer Trocknung bei einer Temperatur von 40°C wurden die aggregierten Feststoffpartikel mit Hilfe eines Achatmörser analysenfein aufgemahlen. Die Präzipitate der primären Festphasen wurden nach Ablauf der 30-minütigen bzw. 3-stündigen Reaktionszeit in ihren originalen Syntheselösungen und unter Sauerstoffabschluss aufbewahrt, um eine weitere Oxidation der Lösung und der darin enthaltenen Festphasen zu verhindern. Eine Übersicht zum Ablauf der Magnetitsynthese ist in Abbildung 5-2 dargestellt.

5.2.3.2 Se-Kopräzipitationsstudien

Wie bereits erläutert, werden die Versuchsparameter der Se-Kopräzipitationsexperimente in erster Linie durch die Bedingungen der Mineralsynthese festgelegt. Der einzige Unterschied zwischen der Versuchsdurchführung der reinen Magnetitsynthese und der Versuchsdurchführung der Se-Magnetit-Kopräzipitationsstudien bestand deshalb darin, dass den Fe^{2+} -haltigen Syntheselösungen vor Beginn der ersten Mineralpräzipitation definierte Volumina an hochkonzentrierten Se-Stammlösungen zugeführt wurden (Abbildung 5-2). Dies erfolgte in einer Weise, dass sich nach dem Vermischen aller

Lösungen initiale Se-Konzentrationen im Bereich von 10^{-4} - 10^{-2} mol/L bei einem m/V-Verhältnis von 3.4 g/L ergaben. Hierdurch war es möglich, Feststoffe mit variierenden Fe/Se-Verhältnissen herzustellen. Wie bereits bei den Versuchen mit Hämatit waren diese recht hohen Se-Konzentrationen notwendig, damit bei den nachfolgenden Feststoffanalysen eine Detektion von Se überhaupt möglich war bzw. verbessert werden konnte. Im Anschluss an die 48-stündige Reaktionszeit wurde zudem neben der gelösten Fe-Konzentration auch die residuale Konzentration an Se analysiert. Um den Originalzustand der hergestellten Präzipitate zu bewahren, wurde vor der Trocknung außerdem nur ein Teil des Feststoffmaterials mit Milli-Q Wasser gewaschen. Beispiele von detaillierten Versuchsprotokollen der Kopräzipitationsversuche sind im Anhang A.3 aufgeführt.

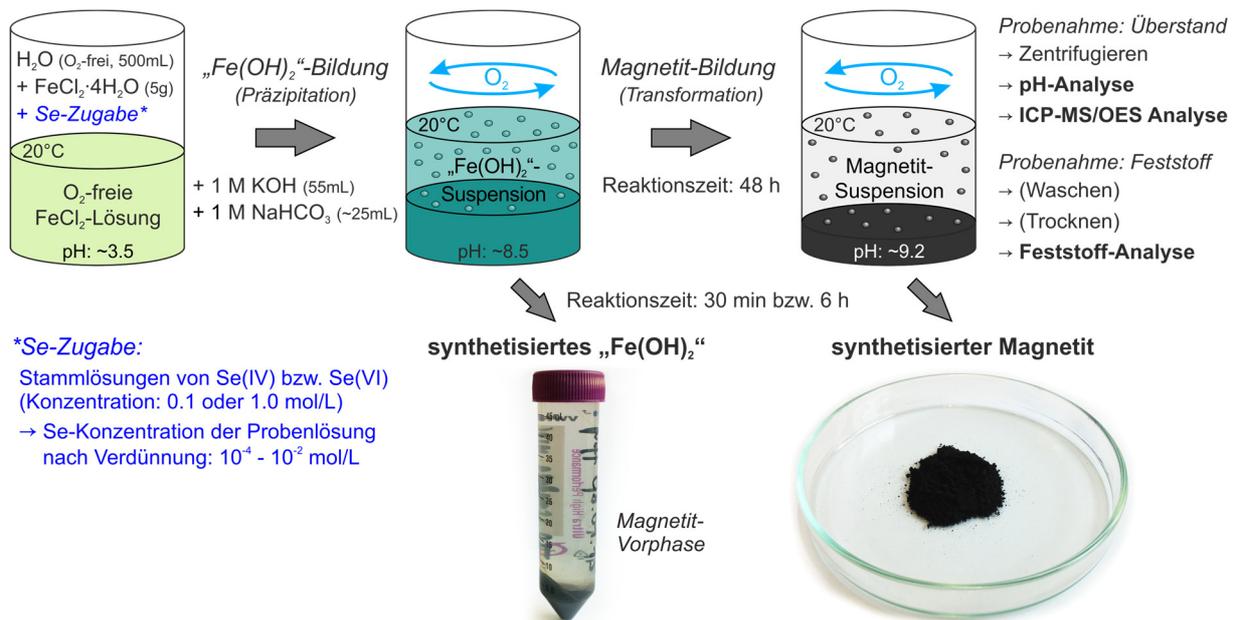


Abbildung 5-2: Schematische Darstellung des Ablaufs der Magnetitsynthese bzw. der Se-Magnetit-Kopräzipitationsexperimente sowie der anschließenden Probenbehandlung.

Die zeitliche Entwicklung des Se-Retentionsverhaltens wurde untersucht, indem Kopräzipitationsversuche mit Magnetit nach kürzeren Reaktionszeiten von 30 Minuten bzw. 3 Stunden beendet wurden. Wie bereits bei den entsprechenden Proben der reinen primären Fällungsprodukte, wurde das Probenmaterial in diesen Fällen in den originalen Syntheselösungen unter Sauerstoffabschluss aufbewahrt, um eine ungewollte Oxidation der Feststoffe zu verhindern. Analysen dieser Feststoffproben erfolgten aus diesem Grund im feuchten Zustand ohne eine vorherige Probentrocknung.

5.2.3.3 Se-Adsorptionsstudien

Se-Adsorptionsstudien an Magnetit wurden unter den größtenteils gleichen hydrochemischen Bedingungen durchgeführt, wie sie am Ende der Kopräzipitationsstudien vorlagen. Insbesondere bei den Parametern pH-Wert, Ionenstärke und m/V-Verhältnis, die einen großen Einfluss auf das Sorptionsverhalten von Se ausüben, wurde auf eine Vergleichbarkeit zwischen Kopräzipitations- und

Adsorptionsstudien geachtet. Die Ionenstärke der Kopräzipitationsstudien wurde unter der Annahme berechnet, dass aufgrund der geringen Löslichkeit von Magnetit die gesamte initial vorhandene Fe-Menge präzipitiert. Daraus ergibt sich eine Ionenstärke der residualen Lösung von 0.14 mol/L, die im Wesentlichen von KCl dominiert wird.

Die Adsorption von Se(IV) bzw. Se(VI) an eigens hergestelltem Magnetit wurde als Funktion der initialen Se-Konzentration im Bereich von 10^{-4} - 10^{-2} mol/L untersucht. Die Versuche fanden unter oxidierenden Bedingungen statt, da auch bei den Kopräzipitationsversuchen nach Ablauf der 48-stündigen Reaktionszeit vollständig oxidierte Bedingungen vorlagen. Bei den Adsorptionsversuchen wurden 50 ml einer Se-haltigen 0.14 M KCl-Lösung (Lösung enthielt ein definiertes Volumen einer Se-Stammlösung) zusammen mit 170.0 mg reinem Magnetitpulver in ein Zentrifugenröhrchen gegeben ($m/V = 3.4$ g/L). Der pH-Wert der Suspension wurde auf einen Wert von pH 9.2 eingestellt, indem 0.1 M bzw. 1.0 M KOH-Lösung tropfenweise zugefügt wurde. Die Röhrchen wurden anschließend verschlossen und für eine Dauer von 48 Stunden geschüttelt. Aufgrund der starken Pufferwirkung von Magnetit wurde der pH-Wert nach 24 und 45 Stunden kontrolliert und, falls notwendig, erneut auf einen Wert von pH 9.2 eingestellt. Das gleiche Experiment wurde weiterhin bei einer Ionenstärke der KCl-Lösung von 0.01 mol/L durchgeführt. Die Probenbehandlung im Anschluss an die Versuche erfolgte auf die gleiche Weise wie bei den Kopräzipitationsexperimenten. Auf diese Art konnten Magnetitproben mit variierenden Gehalten an adsorbiertem Se hergestellt werden.

Um den Einfluss des pH-Werts auf die Se-Adsorption an Magnetit zu untersuchen, wurden annähernd identische Experimente bei einer konstanten initialen Se-Konzentration von 10^{-4} mol/L durchgeführt. Der Einfluss des pH-Werts wurde charakterisiert, indem nach dem Vermischen des Magnetitpulvers mit der Se-haltigen KCl-Lösung ($m/V = 3.4$ g/L) verschiedene pH-Werte im Bereich zwischen pH 2-14 eingestellt wurden. Zur Titration der pH-Werte wurden HCl- bzw. KOH-Lösungen (0.1, 1.0 und 3.0 mol/L) verwendet. Die Versuche fanden bei einer Ionenstärke der KCl-Lösung von 0.01 mol/L und 0.14 mol/L statt.

5.2.3.4 Se-Desorptionsstudien

Desorptionsexperimente an Se-haltigen Magnetitproben aus vorangegangenen Kopräzipitations- und Adsorptionsstudien dienten dazu, die Stabilität der Se-Retentionsmechanismen beurteilen und vergleichen zu können. Hinsichtlich der detaillierten Versuchsbeschreibung sei auf die erste Methode der Hämatit-Desorptionsstudien verwiesen (Kapitel 5.2.2), die auf nahezu gleiche Weise ablief. Der Unterschied lag lediglich in der Verwendung von Se-kopräzipitiertem und Se-adsorbiertem Magnetitpulver anstelle von Hämatit. Außerdem bestand die Desorptionslösung aus einer 0.01 M KCl-Lösung (pH 12, eingestellt mit KOH) und das m/V -Verhältnis der Versuche lag bei 3.4 g/L. Die sonstige Vorgehensweise sowie die anschließende Probenaufbereitung waren hingegen identisch.

5.3 Analytisches Programm

5.3.1 Analyse der physikochemischen Wasserparameter

Die Messung wichtiger physikochemischer Wasserparameter wie Temperatur, pH-Wert und Sauerstoffgehalt erfolgte mit Hilfe eines transportablen Multiparameter-Messgeräts der Firma WTW (Multi 340i; pH-Elektrode: SenTix 41; O₂-Sensor: CellOx 325). Vor jeder Messung einer Probenreihe fand eine Kalibrierung des Messgeräts statt.

5.3.2 Spektroskopische Lösungsanalyse mittels ICP-OES und ICP-MS

5.3.2.1 Messmethodik

Die Konzentrationen an gelöstem Se und Fe in der aquatischen Phase wurden mittels ICP-OES (*inductively coupled plasma optical emission spectrometry*) und ICP-MS (*inductively coupled plasma mass spectrometry*) bestimmt. Beide Methoden erlauben die quantitative Analyse von in einer Lösung enthaltenen gelösten Elementen. Obwohl beide Verfahren angeregte Atome bzw. Ionen nutzen, die mit Hilfe eines induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasmas (ICP) erzeugt werden, beruhen sie dennoch auf verschiedenen Messprinzipien. Bei der ICP-OES-Analyse wird die Intensität einer elementspezifischen elektromagnetischen Strahlung gemessen, die von energetisch angeregten Atomen bei ihrem Rückfall in den Grundzustand emittiert wird. Demgegenüber werden bei der ICP-MS-Analyse die ionisierten Atome entsprechend ihres elementspezifischen Masse/Ladungs-Verhältnisses separiert, bevor die Intensität des erzeugten Ionenstroms in einer Detektoreinheit direkt registriert wird. Da beide Methoden unterschiedliche Vor- und Nachteile hinsichtlich der Nachweisgrenze oder des maximal tolerierbaren Salzgehalts der Probenmatrix aufweisen, wurden die Verfahren in Abhängigkeit von den auftretenden Se-Gehalten und der Ionenstärke der Messlösungen ausgewählt.

5.3.2.2 Messbedingungen – ICP-OES

Messlösungen, bei denen nach der Verdünnung Se-Konzentrationen von mehr als 1 mg/L zu erwarten waren, wurden mit Hilfe einer ICP-OES des Typs Varian 715ES analysiert. Messparameter können der Tabelle 5-2 entnommen werden. Zur Kalibrierung dienten Standardlösungen, die aus Einzelementstandards (Se, Roth 2461.1; Fe, Merck 1.70326) hergestellt wurden. Zur Identifizierung und gegebenenfalls zur Korrektur einer eventuell auftretenden Messdrift wurde während jeder Messreihe in regelmäßigen Abständen ein Standard als Probe gemessen. Die Bestimmungsgrenze für Se betrug 1.0 mg/L.

Tabelle 5-2: Messparameter der ICP-OES-Analyse.

Varian 715ES			
Analyt	Se ($\lambda = 196.026$ nm), Fe ($\lambda = 259.940$ nm)		
Generator-Leistung	1.2 kW	Ar-Kühlgas	16.5 L/min
Ar-Hilfsgas	1.5 L/min	Beobachtungshöhe	10 mm
Zerstäuber	V-Spalt	Wiederholungen	5
Zerstäuberkammer	Sturman-Masters	Messzeit	5 s
Zerstäuberdruk	200 kPa	Stabilisierungszeit	30 s

5.3.2.3 Messbedingungen – ICP-MS

Proben mit einer Analytkonzentration von weniger als 1 mg/L wurden an einem X-Series 2 Massenspektrometer von Thermo Fisher Scientific gemessen. Wichtige Messparameter sind in Tabelle 5-3 aufgeführt. Analysiert wurden Se- und Fe-Isotope, die nicht von spektroskopischen Interferenzen betroffen waren. Dazu gehören die Se-Isotope ^{76}Se , ^{77}Se und ^{78}Se , sowie das Fe-Isotop ^{56}Fe . Bei beiden Elementen wurde der Kollisionsmodus genutzt, um störende polyatomare Cluster ($^{16}\text{O}+^{40}\text{Ar}$, $^{36}\text{Ar}+^{40}\text{Ar}$, $^{38}\text{Ar}+^{40}\text{Ar}$) zu eliminieren. Allen Messlösungen wurde außerdem ein interner Standard (Sc, Merck 1.70349; Rh, Merck 1.70345; In, Merck 1.70324) beigelegt, der auf den Isotopen ^{45}Sc , ^{103}Rh und ^{115}In gemessen wurde und mit dessen Hilfe es möglich war, den Einfluss nicht-spektraler Interferenzen zu minimieren. Dies betrifft hauptsächlich die Korrektur von schwankenden Signalstärken, welche bei einigen Proben aufgrund der hohen Ionenstärke der Probenmatrix auftraten. Zur Kalibrierung wurden Einzelelementstandards (Se, Roth 2461.1; Fe, Merck 1.70326) verwendet. Zudem wurde ein zertifizierter Spurenelement-Trinkwasserstandard (CRM-TMDW-A) als Referenz mitgemessen, um die Messgenauigkeit der Analyse ($\pm 5.0\%$) zu kontrollieren. Zur Identifizierung und gegebenenfalls zur Korrektur einer eventuell auftretenden Messdrift, wurde während jeder Messserie in regelmäßigen Abständen ein Standard als Probe analysiert. Die Nachweisgrenze lag bei 0.3 $\mu\text{g/L}$, sowohl für Fe als auch für Se.

Tabelle 5-3: Messparameter der ICP-MS-Analyse.

Thermo Fisher Scientific X-Series 2			
Ar-Kühlgas	13 L/min	Ar-Zerstäubergas	0.87 L/min
Ar-Hilfsgas	0.68 L/min	Kollisionsgas	92 % He, 8 % H ₂
Messmodus 1:	Übersichtsscan	Runs, Sweeps/Run	1, 10
		Messzeit	13 s
Messmodus 2:	CCT-ED-Analyse	Runs, Sweeps/Run	3, 40
		Verweilzeit/Isotop	25 ms
Analyt	$^{82}\text{Se}, ^{77}\text{Se}, ^{78}\text{Se}, ^{56}\text{Fe}$	Interne Standards	$^{45}\text{Sc}, ^{103}\text{Rh}, ^{115}\text{In}$

5.3.2.4 Probenvorbereitung

Vor ihrer Analyse mittels ICP-OES bzw. ICP-MS wurden die filtrierten (0.2 μm CA-Filter) und mit hochreiner, konz. HNO₃ angesäuerten Probenlösungen in geeignetem Maße verdünnt. Der gewählte

Verdünnungsfaktor richtete sich dabei an der zu erwartenden Analytkonzentration sowie der Ionenstärke der Probenmatrix aus. Soweit möglich wurden alle Proben mittels ICP-MS analysiert. Da einige Probenserien jedoch sehr hohe Ionenstärken aufwiesen, wurde diese, falls die Se- und Fe-Gehalte es zuließen, mittels ICP-OES analysiert, um sehr hoher Verdünnungsfaktoren vermeiden zu können. Zur Verdünnung der Probenlösung wurde 1 % HNO₃ (suprapur) verwendet. Das Gesamtvolumen nach der Verdünnung betrug 5 oder 10 mL. Im Falle der ICP-MS-Analyse wurde diesem Volumen eine Menge von 50 bzw. 100 µL interne Standardlösung zugefügt.

5.3.2.5 Datenauswertung und Fehlerbetrachtung

Da die in den Experimenten verwendete initiale Se-Menge bekannt war, konnte aus den ermittelten Gehalten an residualem gelöstem Se die Se-Sorption der Feststoffe berechnet werden. Dies erfolgte einerseits über den relativen Anteil der Se-Aufnahme in Prozent und andererseits über die Berechnung der Beladung (q) und des Verteilungskoeffizienten (K_d). Letztere haben den Vorteil, das versuchsspezifische Feststoff/Lösungs-Verhältnis zu berücksichtigen und ermöglichen dadurch eine bessere Vergleichbarkeit zwischen den Ergebnissen verschiedener Studien. Berechnet werden q (mol/kg) und K_d (L/kg) nach:

$$q = (c(\text{Se})_0 - c(\text{Se})) \cdot \frac{V}{m} \quad (5-1)$$

$$K_d = \left(\frac{c(\text{Se})_0}{c(\text{Se})} - 1 \right) \cdot \frac{V}{m} \quad (5-2)$$

$c(\text{Se})_0$	(mol/L)	initiale Se-Konzentration
$c(\text{Se})$	(mol/L)	residuale Se-Konzentration
V	(L)	Gesamtvolumen der Lösung
m	(kg)	Feststoffmasse

Durch Verwendung der entsprechenden Se-Massenkonzentrationen $\rho(\text{Se})$ kann die Feststoffbeladung (q) auch in der Einheit g/kg angegeben werden.

Um die Qualität der durch die Lösungsanalyse gewonnen Daten beurteilen und den Fehlerbereich abschätzen zu können, wurden von allen durchgeführten Messserien einzelne Experimente zwei- oder dreimal bei ansonsten identischen Bedingungen wiederholt. Dies beinhaltete sowohl eine Wiederholung des eigentlichen Experiments als auch eine individuelle Probenpräparation und Probenanalyse. Alle Wiederholungsmessungen führten zu sehr ähnlichen Analyseergebnissen, was eine hohe Reproduzierbarkeit der Messdaten deutlich machte.

5.3.3 Röntgendiffraktometrie (XRD)

5.3.3.1 Messmethodik und Messbedingungen

Röntgendiffraktometrie (XRD, *X-ray diffraction*) wurde benutzt, um die mineralogische Zusammensetzung von Feststoffproben zu bestimmen. Bei einer XRD-Analyse wird die Beugung von

Röntgenstrahlung an geordneten kristallinen Strukturen ausgewertet. Da zwischen der Beugung von Röntgenstrahlung und den charakteristischen Netzebenenabständen eines Kristallgitters ein direkter Zusammenhang besteht, besitzt jede Mineralphase ein mineralspezifisches Beugungsmuster. Durch einen Vergleich des gemessenen Beugungsmusters mit Referenzdaten können die in einer Probe enthaltenen Mineralkomponenten identifiziert werden. Die XRD-Analyse wurde mit einem Diffraktometer des Typs D8 Advance der Firma Bruker durchgeführt. Das Gerät verfügt über eine Röntgenröhre mit Kupferanode und einen LynxEye-Detektor. Die verwendeten Geräte- und Messparameter sind in Tabelle 5-4 dargestellt. Bezüglich der Nachweisgrenze der XRD-Analyse kann davon ausgegangen werden, dass diese aufgrund der hauptsächlich untersuchten Einphasensysteme und dem im Vorfeld bekannten zu erwartenden Mineralbestand im Bereich von etwa 1-2 Gew.% einzuordnen ist.

Tabelle 5-4: Messparameter für die Röntgendiffraktometrie.

Bruker D8 Advance			
Röntgenröhre	Cu-K α	Wellenlänge	1.5406 Å
Anodenspannung	40 kV	Stromstärke	40 mA
Detektortyp	Bruker LynxEye	Goniometer	Bragg-Brentano
Messbereich	10 - 100°	Schrittweite	0.02°
Schrittzahl	4636	Geschwindigkeit	1.0 s / Schritt

5.3.3.2 Probenvorbereitung und Auswertung

In fast allen Fällen konnte das Probenmaterial, das im Anschluss an die allgemeine Probenaufbereitung in Pulverform vorlag, ohne weitere Aufbereitung in die gerätespezifischen Probeträger des Diffraktometers eingebracht und analysiert werden. Bei der Analyse bestimmter Probentypen wurde unterdessen auf eine Präparation zurückgegriffen, bei dem ein kleines Volumen einer feststoffreichen Suspension direkt auf einen XRD-Probenhalter aufgebracht wurde. Analysiert wurden diese Proben entweder nach einer vorherigen Trocknung oder im feuchten Zustand.

Die Auswertung der XRD-Daten wurde mit der Software EVA 8.0 (Bruker) durchgeführt. Die Identifizierung der kristallinen Probenbestandteile erfolgte durch den Vergleich der gemessenen Diffraktogramme mit Referenzdaten aus der Datenbank ICDD PDF-2 des „*International Centre for Diffraction Data*“. Zu beachten ist, dass amorphe oder schwach kristalline Mineralphasen keine eindeutigen Beugungsmuster aufweisen, wodurch ein Nachweis dieser Phasen mittels XRD generell schwierig ist. Im Gegensatz zu kristallinen Phasen, deren Beugungsmuster durch charakteristische Peak-Lagen gekennzeichnet sind, tritt bei amorphen Phasen lediglich eine diffuse Streuung der Röntgenstrahlung (Halo-Effekt) auf, die sich im Diffraktogramm in Form von sehr breiten Peaks („Hügeln“) widerspiegelt.

5.3.4 BET-Analyse

5.3.4.1 Messmethodik und Messbedingungen

Die BET-Messung bezeichnet ein spezielles Analyseverfahren (BRUNAUER et al., 1938) bei dem man sich die Adsorption von Gasmolekülen an einer Festkörperoberfläche zu Nutze macht, um aus dem ermittelten Adsorptionsverhalten des Gases bzw. aus dessen adsorbierter Menge die spezifische Oberflächengröße (SSA, *specific surface area*) des Feststoffes (in m^2/g) zu berechnen. Die BET-Analyse erfolgte an einem Quantachrome Autosorb 1-MP und wurde durch Herrn Dr. Peter Weidler (KIT-IFG) durchgeführt. Zur Bestimmung der SSA diente eine Mehrpunkt-Ar-BET Isotherme, die bei der Temperatur von flüssigem Argon (87.3 K) aufgezeichnet wurde.

5.3.4.2 Probenvorbereitung

Bevor die SSA von ausgewählten *Eisenoxid*-Proben mittels BET-Messung bestimmt wurde, mussten die Pulverproben entgast werden. Die Entgasung fand unter Vakuum bei 95°C über Nacht statt und diente dazu, vor der Messung Wasser und andere volatile Kontaminanten von der Feststoffoberfläche zu entfernen.

5.3.5 Kohlenstoff-Schwefel-Analyse (CSA)

5.3.5.1 Messmethodik und Messbedingungen

Die Kohlenstoffgehalte der Syntheseprodukte wurden an einem Kohlenstoff-Schwefel-Analysator CS-2000 der Firma ELTRA bestimmt. Bei einer CSA-Messung dieses Typs wird das zu untersuchende Probenmaterial in einem Induktionsofen bei einer Temperatur von etwa 2000 °C verbrannt. Dabei werden die in der Probe enthaltenen Kohlenstoffverbindungen in gasförmiges CO_2 überführt und können anschließend mittels IR-Absorption analysiert werden. Als Kalibrationsstandard diente der ELTRA Zement-Standard 90811-22 (CO_2 -Gehalt: 2.11 ± 0.04 %). Mehrfachmessungen dieses Standards lassen auf eine Messgenauigkeit der Kohlenstoffanalyse von etwa ± 0.9 % schließen.

5.3.5.2 Probenvorbereitung

Entsprechend der Anleitung des Geräteherstellers für die Messung von Bodenproben wurde eine Menge von 250 mg einer gemahlene Probe zusammen mit definierten Mengen an Eisen- und Wolframchips (700 mg bzw. 1800 mg) eingewogen. Der Zuschlag von Eisen und Wolfram ist hierbei notwendig, um eine vollständige und homogene Aufheizung der Probe zu gewährleisten.

5.3.6 Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (ED-RFA)

5.3.6.1 Messmethodik und Messbedingungen

Die absoluten Se-Konzentrationen der Feststoffproben wurden mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) bestimmt. Bei einer RFA werden die in einer Probe enthaltenen Atome durch Bestrahlung mit

Röntgenstrahlung angeregt, was zur Folge hat, dass die Atome selbst eine elementspezifische Röntgenfluoreszenzstrahlung emittieren. Eine Auswertung der Energie bzw. der Wellenlänge des erzeugten Fluoreszenzspektrums erlaubt die qualitative Bestimmung der Elementzusammensetzung einer Probe. Die Intensität elementspezifischer Emissionslinien kann zudem zur Quantifizierung der Elementkonzentrationen herangezogen werden. Diese erfordert allerdings eine vorherige Kalibrierung mit Hilfe bekannter Standards. Die Messung der Fluoreszenzspektren erfolgte energiedispersiv an einem Epsilon 5 (PANalytical) mit Wolfram-Röntgenröhre und Germanium-Detektor. Das Messgerät verwendet außerdem Sekundärtargets, die zur Erzeugung polarisierender Strahlung dienen. Als Targetmaterial für die Se-Analyse wurde Molybdän benutzt. Kalibriert wurde mittels eigens hergestellter Se-Standards mit Se-Konzentrationen von 100 ppm, 1000 ppm, 1 % und 10 %. Die Matrix der Standards bestand aus synthetisiertem reinen Hämatit, der mit definierten Mengen eines Se-Referenzmaterials aufgestockt wurde. Bei dem 100 ppm und 1000 ppm Standard wurde eine zertifizierte Se-Einzelementstandardlösung (Roth: 2543.1) als Referenzmaterial verwendet, von der ein definiertes Volumen auf einer entsprechenden Masse an Hämatit eingetrocknet wurde. Beim 1 % und 10 % Se-Standard wurde hingegen ein Gemisch aus Hämatit und elementarem Se(0) (Alfa Aesar A12592) hergestellt. Im Anschluss an die Se-Aufstockung wurde mit Hilfe einer langandauernden Homogenisierung sichergestellt, dass eine vollständige Durchmischung der Standards gewährleistet war. Die Nachweisgrenze für Se wurde mit 10 ppm und die analytische Reproduzierbarkeit mit $\pm 5\%$ bestimmt. Wichtige Messparameter der ED-RFA sind in Tabelle 5-5 aufgeführt.

Tabelle 5-5: Messparameter der ED-RFA.

PANalytical Epsilon 5			
Röntgenröhre	W	Detektor	Ge
Anodenspannung	80 kV	Messzeit	500 s
Targetmaterial	Mo		

5.3.6.2 Probenvorbereitung und Auswertung

Die gemahlten Proben konnten ohne weitere Vorbereitung in „SpectroCups“ eingebracht und analysiert werden. Zur Bestimmung der Se-Gehalte wurden die gemessenen RFA-Spektren mit einer geräteeigenen Software von PANalytical ausgewertet.

5.3.7 Rasterelektronenmikroskopie (REM/EDX)

5.3.7.1 Messmethodik und Messbedingungen

Elektronenmikroskopische Untersuchungen nutzen die Interaktion eines Elektronenstrahls mit einem Probenmaterial, um ein Bild von der Probe zu erzeugen. Im Falle eines Rasterelektronenmikroskops (REM) wird ein fein fokussierter Elektronenstrahl zeilenweise über eine Probenoberfläche geführt. Dabei kommt es im oberflächennahen Bereich der Probe unter anderem zur Entstehung von

Sekundärelektronen (SE) und Rückstreuelektronen (BSE). Die beim Abrastern der Oberfläche entstehenden SE werden detektiert und in ein optisches Abbild umgewandelt. Durch Messung der BSE ist es alternativ möglich, ein Materialkontrastbild der Probenoberfläche zu erzeugen. Da die Intensität der BSE proportional zur Ordnungszahl der Atome eines Materials ist, lassen sich mit ihrer Hilfe lokale Veränderungen der chemischen Zusammensetzung einer Probe ausfindig machen. Neben einer Bildung von SE und BSE führt der Beschuss eines Probenmaterials mit einem Elektronenstrahl auch zur Emission von charakteristischer Röntgenstrahlung, deren Energieverteilung kennzeichnend für die in der Probe enthaltenen Elemente ist. Mit Hilfe einer energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX, *energy dispersive X-ray analysis*) lässt sich die Intensität der Spektrallinien dieser Röntgenstrahlung messen, was eine orts aufgelöste quantitative Analyse der Elementzusammensetzung ermöglicht. Weil die Intensität der Strahlung aber nicht nur von der Elementkonzentration, sondern auch von der Ordnungszahl (Z) der Elemente sowie von Absorptions (A)- und Fluoreszenz (Z)-Effekten beeinflusst wird, müssen die Messergebnisse korrigiert werden (ZAF-Korrektur). Die Berechnung der hierbei benötigten Korrekturfaktoren erfolgt, da nicht anders möglich, iterativ ohne Verwendung von Standards, weshalb es sich bei einer EDX-Analyse um eine halbquantitative Messung handelt.

Rasterelektronenmikroskopie wurde in dieser Arbeit eingesetzt, um bei ausgewählten Feststoffproben eine optische Charakterisierung hinsichtlich der mineralogischen Zusammensetzung, der Mineralmorphologie und der Partikelgröße durchzuführen. Die Kombination mit einem EDX-Detektorsystem ermöglichte zudem eine orts aufgelöste Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung einzelner Partikel. Die Aufnahmen entstanden an einem LEO 1530 (Zeiss) REM mit NORAN System SIX (Thermo Electron Corp.) EDX-System. Die jeweiligen Messparameter können den Legenden der REM-Bilder entnommen werden.

5.3.7.2 Probenvorbereitung

Pulverproben der *Eisenoxide* wurden als Streupräparate untersucht und mittels doppelseitigem „carbon tape“ auf den REM-Probenhaltern angebracht. Anschließend wurden die Proben mit Platin bedampft, um eine leitfähige Schicht auf der Oberfläche zu erzeugen und dadurch die Qualität der REM-Aufnahmen zu verbessern.

5.3.8 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM/STEM)

5.3.8.1 Messmethodik und Messbedingungen

Ein Transmissionselektronenmikroskop (TEM) nutzt wie alle elektronenmikroskopische Untersuchungsmethoden die Wechselwirkung zwischen Materie und einem Elektronenstrahl. Im Gegensatz zur Rasterelektronenmikroskopie werden bei einem TEM allerdings nicht die SE oder die reflektierten BSE detektiert, sondern die durch die Probe transmittierten Primärelektronen. Diese werden bei der Durchstrahlung an den Atomen der Probe gestreut. Die Effekte der elastischen

Streuung werden bei TEM-Aufnahmen zur Bilderzeugung verwendet. Die Ablenkung der Elektronen ist dabei abhängig von der an einer spezifischen Stelle vorherrschenden Atomdichte (Probendicke), der Ordnungszahl der Atome und von Beugungseffekten. Damit ein Objekt überhaupt von Elektronen durchstrahlt werden kann, muss es ausreichend dünn sein und die Primärelektronen müssen eine hohe Beschleunigungsspannung aufweisen. Moderne Transmissionselektronenmikroskope (TEM/STEM-Geräte) erlauben häufig zwei verschiedene Betriebsmodi. Beim klassischen TEM-Modus wird das untersuchte Objekt von einem Parallelstrahl gleichförmig ausgeleuchtet. Demgegenüber wird im STEM-Modus (STEM, *scanning transmission electron microscope*), analog zum REM, ein feinfokussierter Elektronenstrahl benutzt, der die Probenoberfläche zeilenweise abrastert. Unterscheiden lassen sich weiterhin verschiedene Detektorsysteme. Während bei einer Hellfeld-Aufnahme (BF, *bright field*) die Intensität der nicht gestreuten Elektronen detektiert wird (*Objekt erscheint dunkel*), nutzt man bei Dunkelfeld-Aufnahmen (DF, *dark field*) die gestreuten Elektronen zur Kontrasterzeugung (*Objekt erscheint hell*). Im Falle eines STEM können darüber hinaus sogenannte HAADF-Detektoren (*high-angle annular dark field*) zum Einsatz kommen. Diese detektieren die stark abgelenkten Elektronen mit hohem Streuwinkel und gestatten auf diese Weise die Aufnahme eines Materialkontrastbilds (Z-Kontrast). Ebenso wie im Falle eines REM/EDX ermöglicht eine Koppelung mit EDX-Detektorsystemen ferner eine orts aufgelöste Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung (vgl. Kapitel 5.3.7).

Transmissionselektronenmikroskopie wurde bei einer speziellen Probenart (vgl. Kapitel 7.4.2) eingesetzt, die eine orts aufgelöste optische und chemische Charakterisierung in hoher Auflösung erforderte. Zum Einsatz kam ein Talos TX200 TEM/STEM mit einem ChemiSTEM EDX-Detektorsystem der Firma FEI. Messparameter können der Tabelle 5-6 entnommen werden.

Tabelle 5-6: Messparameter für die Transmissionselektronenmikroskopie.

FEI Talos TX200			
Beschleunigungsspannung	200 kV	Messmodus	STEM - HAADF
EDX-Detektorsystem	ChemiSTEM	EDX-Detektoranzahl	4
Screen current	2 nA	Condenser aperture C2	70 μm
Camera length	98 mm	Spot size	5
Pixel size	1 nm		

5.3.8.2 Probenvorbereitung

Bei der mittels TEM untersuchten Probe handelte es sich um die Vorläuferphase von Magnetit. Da das Material empfindlich auf Sauerstoff reagierte, wurde die Probe bis zum Vortag der TEM-Analyse in einem verschlossenen Behälter in Suspensionsform, bestehend aus einem feinen Pulver und der originalen Syntheselösung, aufbewahrt. Die Probenpräparation fand in einer N₂-Glovebox statt. Zuerst wurde ein kleines Volumen der Suspension (ca. 1 mL) mit Isopropanol (ca. 9 mL) verdünnt. Dieser Vorgang wurde anschließend mit der verdünnten Lösung wiederholt, um die vergleichsweise

dichte feststoffreiche Suspension ausreichend zu verdünnen und gleichzeitig zu waschen. Von der zweifach verdünnten Suspension, die nur noch sehr wenige sichtbare Partikel aufwies, wurde anschließend ein Tropfen auf ein TEM-Netzchen (200 mesh, holey carbon copper grid) pipettiert. Nach der Trocknung lagerten die präparierten Proben bis unmittelbar vor der Messung in der Glovebox.

5.3.9 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

5.3.9.1 Messmethodik und Messbedingungen

Mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, *X-ray photoelectron spectroscopy*) konnte bei ausgewählten *Eisenoxiden* die chemische Zusammensetzung der Oberfläche und der Oxidationszustand des sorbierten Selen bestimmt werden. Die XPS-Analyse beruht auf dem äußeren photoelektrischen Effekt, der bei Bestrahlung eines Probenmaterials mit energiereicher Röntgenstrahlung auftritt und zur Bildung von Photoelektronen führt. Eine Detektion der gebildeten Photoelektronen ermöglicht die Identifizierung der chemischen Zusammensetzung des bestrahlten Materials, da die kinetische Energie eines Photoelektrons von dessen ursprünglicher elementcharakteristischen Bindungsenergie abhängt. Die Auswertung der Intensität erlaubt darüber hinaus eine quantitative Analyse. Anhand von charakteristischen Verschiebungen spezieller Emissionslinien ist es außerdem möglich, auf den Oxidationszustand eines Elements zu schließen. Aufgrund der geringen Informationstiefe eignen sich XPS-Analysen insbesondere für Oberflächenuntersuchungen.

Die Analysen fanden an einem Spektrometer des Typs PHI 5000 VersaProbe II (ULVAC-PHI Inc.) statt, das mit einer monochromatisierten Al-Röntgenquelle (Al K α , 1486.7 eV) ausgestattet war. Der Winkel zwischen Analysator und Probenoberfläche betrug 45°. Übersichtscans fanden bei einer Passenergie von 187.85 eV statt. Detailscans der Spektrallinien wurden bei einer Passenergie von 23.5 eV bzw. 46.95 eV aufgenommen, was zu einer Halbwertsbreite (FWHM) der Ag 3d_{5/2} Spektrallinie von 0.69 eV bzw. 0.82 eV führte. Die Kalibrierung der Bindungsenergien erfolgte mit Hilfe bekannter und etablierter Bindungsenergien der Emissionslinien von reinen Metallen (Al K α : Cu 2p_{3/2} bei 932.62 eV, Au 4f_{7/2} bei 83.96 eV; SEAH et al., 1998). Die Messgenauigkeit der Bindungsenergien lag bei ± 0.2 eV.

5.3.9.2 Probenvorbereitung und Auswertung

Die Proben wurden, unabhängig von ihrer Redoxsensitivität, unter sauerstofffreien Bedingungen in einer Ar-Glovebox vorbereitet. Das Probenmaterial (Pulverproben oder der Niederschlag einer Suspension) wurde auf Indiumfolie präpariert und auf einem Probenhalter angebracht. Anschließend wurden die Proben mit Hilfe eines gasdichten Transferbehälters in die Probenkammer des Spektrometers überführt. Für die Datenauswertung der gemessenen Spektren wurde die geräteeigene Software „MultiPak v. 9.6“ (ULVAC-PHI) verwendet. Ausgewertet wurden die Messdaten von Herrn Dr. Dieter Schild (KIT-INE).

5.3.10 Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)

Aufgrund der Relevanz der Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) für diese Arbeit werden die physikalischen Grundlagen dieses Verfahren im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Analysemethoden etwas ausführlicher erläutert.

5.3.10.1 Grundlagen der XAS-Analyse

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS, *X-ray absorption spectroscopy*) bezeichnet verschiedene Methoden, bei denen die Absorption von monochromatischer Röntgenstrahlung durch Materie in Abhängigkeit der Röntgenstrahlungsenergie hochaufgelöst analysiert wird. Wird der Röntgenabsorptionskoeffizient $\mu(E)$ als Funktion der Photonenenergien gemessen, so ergibt sich das charakteristische Bild sogenannter Absorptionskanten. Eine Absorptionskante zeichnet sich dadurch aus, dass der Absorptionskoeffizient beim Erreichen einer spezifischen Energie sprunghaft ansteigt (Abbildung 5-3). Erklären lässt sich dieses Phänomen dadurch, dass monochromatische Röntgenstrahlung erst dann von Atomen absorbiert wird, sobald die Energie der Röntgenstrahlung ausreichend groß ist, damit Elektronen des absorbierenden Atoms auf ein höheres Energieniveau gehoben werden (Anregung) oder sobald sie die Atomhülle als Photoelektron verlassen können (Ionisierung). Damit eine Absorption möglich ist, muss die Energie der elektromagnetischen Strahlung daher im Bereich der Bindungsenergie eines Elektrons liegen, was im Falle von Röntgenstrahlung auf die kernnahen inneren Rumpfelektronen, insbesondere auf die der K- und L-Schale, zutrifft (NEWVILLE, 2004). Da jedes Element charakteristische Bindungsenergien aufweist, ist die Lage der Absorptionskanten in einem Spektrum elementspezifisch. Bei XAS-Analysen, die sich mit der Auswertung von Absorptionskanten beschäftigen, handelt es sich demnach um ein elementspezifisches Verfahren.

Die Messung des Absorptionskoeffizienten $\mu(E)$ kann generell auf unterschiedliche Weise erfolgen. Im Falle einer Transmissionsmessung kann der Absorptionskoeffizient bei bekannter Probendicke d mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes errechnet werden (Gleichung 5-3), wobei alleine das Verhältnis der initialen Strahlungsintensität I_0 und der transmittierten Strahlungsintensität I nach dem Probendurchgang gemessen werden muss (WILLMOTT, 2011).

$$\mu(E) \cdot d = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (5-3)$$

Neben einer Bestimmung über die Transmission lässt sich der Absorptionskoeffizient aber auch über die sekundären Effekte ermitteln, die infolge der eigentlichen Absorption beim Auffüllen der entstandenen Lücke (*core hole*) durch ein Elektron mit höherer Energie auftreten. Dazu gehört einerseits die Entstehung von Auger-Elektronen und andererseits die Bildung charakteristischer Röntgenfluoreszenzstrahlung. Vor allem eine Bestimmung des Absorptionskoeffizienten über die Fluoreszenzstrahlung, wie sie auch in dieser Arbeit stattfand, hat im Gegensatz zur

Transmissionsmessung den großen Vorteil, dass sie auch bei sehr geringen Elementkonzentrationen anwendbar ist und dass der Probenzustand, beispielsweise die Probendicke, variabler ausfallen kann. Die Intensität der Fluoreszenzstrahlung I_f verhält sich direkt proportional zur initialen Röntgenstrahlungsintensität I_0 und der damit einhergehenden Photonenabsorption (NEWVILLE, 2004):

$$\mu(E) \propto I_f / I_0 \quad (5-4)$$

Eine zentrale Voraussetzung für XAS-Analysen ist eine durchstimmbare Röntgenstrahlungsquelle, die sich durch ein breites kontinuierliches Wellenlängenspektrum von hoher Intensität und Brillanz auszeichnet. Verwendet wird hierzu in der Regel Synchrotronstrahlung, die mittels eines Synchrotrons (Elektronen-Speicherring) erzeugt und anschließend monochromatisiert wird. In Abhängigkeit vom untersuchten Absorptionskantenbereich unterscheidet man bei der XAS zwischen einer XANES- (*X-ray absorption near-edge structure*) und einer EXAFS- (*extended X-ray absorption fine structure*) Analyse (Abbildung 5-3).

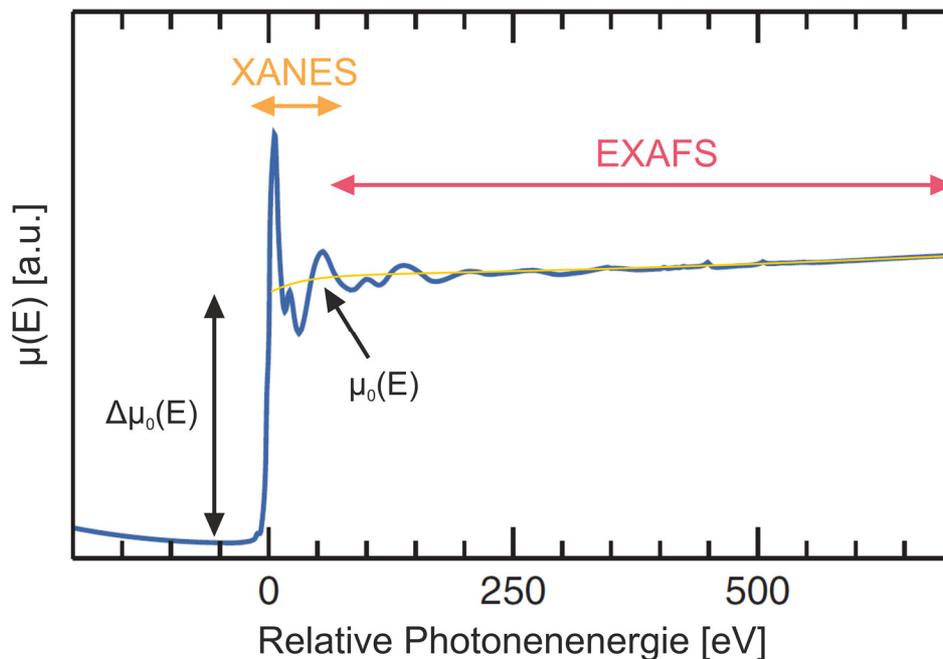


Abbildung 5-3: Erscheinungsbild eines typischen Röntgenabsorptionsspektrums im Bereich einer Absorptionskante („white line“) (verändert nach WILLMOTT, 2011).

a. XANES-Analyse

Die XANES-Analyse beschäftigt sich mit dem Nahkanten-Bereich einer Absorptionskante, der von der sogenannten „white line“ dominiert wird. Als *white line* wird der charakteristische Peak im Absorptionsspektrum bezeichnet, der sich aufgrund des sprunghaften starken Anstiegs der Absorptionsrate ausbildet (WILLMOTT, 2011). Innerhalb des Nahkanten-Bereichs ist die Röntgenabsorption hauptsächlich darauf zurückzuführen, dass absorbierende Atome einen angeregten Zustand erreichen, d.h. Elektronen auf ein höheres Energieniveau gehoben werden

(WILLMOTT, 2011). Bei einer XANES-Analyse wird die *white line* hinsichtlich ihrer Position und Form analysiert. Aus der Auswertung dieser Daten lassen sich Rückschlüsse auf den Oxidationszustand eines Elements und auf dessen Koordinationschemie ziehen (NEWVILLE, 2004). Da es bisher aber nicht möglich ist, die exakte Position und Form einer Absorptionskante durch physikalisch-mathematische Modelle eindeutig vorherzusagen, handelt es sich bei der XANES-Analyse um eine „Fingerprint-Methode“. Eine zuverlässige Bestimmung der Oxidationszahl oder Koordination ist daher nur über einen direkten Vergleich mit passenden Standards von bekannten chemischen Verbindungen möglich.

b. EXAFS-Analyse

Im Gegensatz dazu befasst sich die EXAFS-Analyse mit dem Bereich von etwa 40 - 1000 eV oberhalb der Absorptionskante (FALTA & MÖLLER, 2010), wo aufgrund der höheren Energie der Röntgenstrahlung ausschließlich die Bildung von Photoelektronen eine Rolle spielt. Obwohl die Absorption in diesem Bereich des Spektrums mit zunehmender Energie tendenziell sinkt, kann man darin häufig sinusförmige Oszillationen beobachten, die die eigentlichen EXAFS-Informationen darstellen (Abbildung 5-3). Erklären lässt sich die Entstehung dieser Oszillationen durch Streuprozesse der emittierten Photoelektronen. Betrachtet man ein emittiertes Photoelektron als sich ausbreitende Kugelwelle, so wird diese an den benachbarten Atomen rückgestreut (Abbildung 5-4). Die rückgestreute Welle interferiert mit der auslaufenden Welle konstruktiv oder destruktiv und beeinflusst hierdurch die Wahrscheinlichkeit des Absorberatoms, ein Röntgenphoton zu absorbieren (WILLMOTT, 2011). Bei einem definierten Abstand zwischen dem absorbierenden und streuenden Atom ist die Interferenz der primären und der gestreuten Welle eine Funktion der Energie der emittierten Photoelektronen bzw. der damit korrelierenden initialen Energie der Röntgenquanten. Dieser Prozess führt im XAS-Spektrum zur Oszillation der Absorptionsrate. Die Amplitude und Frequenz der EXAFS-Schwingungen ist abhängig von der Art, der Anzahl und dem Abstand der Nachbaratome und kann deshalb dazu genutzt werden, die Bindungseigenschaften und die lokale Struktur im Umfeld des Absorberatoms zu analysieren (NEWVILLE, 2004; FALTA & MÖLLER, 2010; WILLMOTT, 2011).

Damit EXAFS-Oszillationen $\chi(E)$ ausgewertet werden können, muss im ersten Schritt der oszillierende Teil des Absorptionsspektrums aus den Rohdaten separiert und normalisiert werden (Abbildung 5-5a). Dazu wird vom gemessenen Absorptionskoeffizienten $\mu(E)$ der Absorptionskoeffizient eines gedanklich freien isolierten Absorberatoms ohne Nachbaratome $\mu_0(E)$ abgezogen (Untergrundkorrektur) und über die Höhe des Kantensprungs $\Delta\mu_0(E)$ normalisiert (Abbildung 5-3; NEWVILLE, 2004; FALTA & MÖLLER, 2010):

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) \cdot \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E)} \quad (5-5)$$

Anschließend erfolgt eine Transformation der EXAFS-Funktion vom Energie-Raum $\chi(E)$ in den k -Raum $\chi(k)$ (Abbildung 5-5b; NEWVILLE, 2004; KEIL, 2005):

$$k = \sqrt{\frac{2m_e (E - E_0)}{\hbar^2}} \quad (5-6)$$

- k - Wellenzahl des Photoelektrons
- m_e - Ruhemasse des Elektrons
- E - Energie des Photons
- E_0 - Energie der Absorptionskante
- \hbar - reduziertes Plancksches Wirkungsquantum

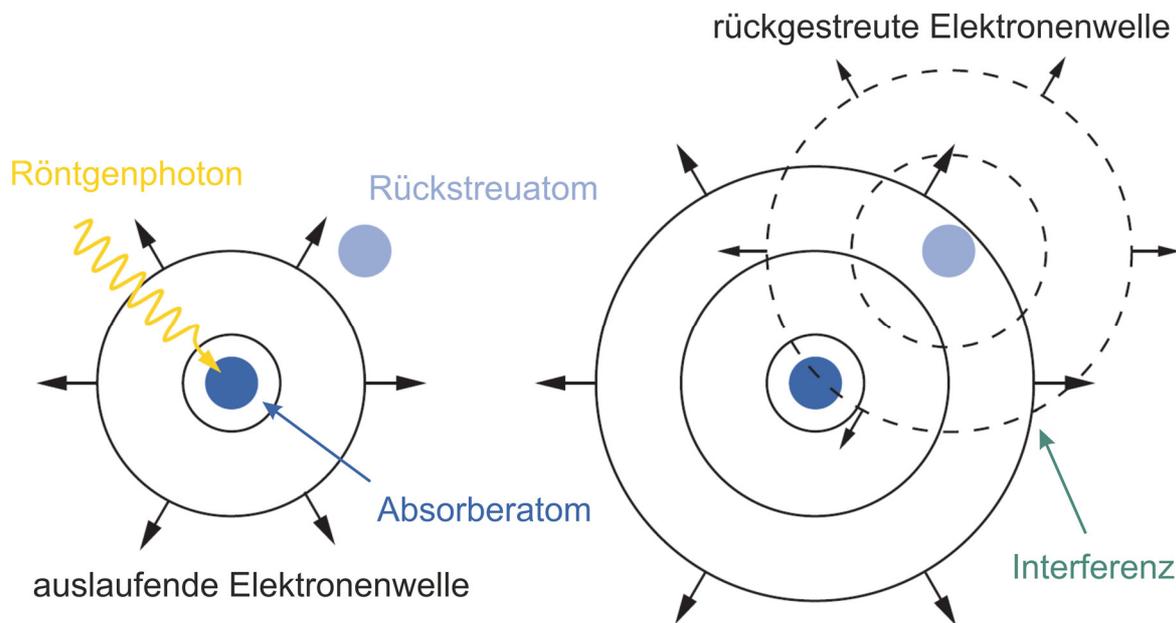


Abbildung 5-4: Schematisches Modell der Entstehung eines EXAFS-Signals (verändert nach WILLMOTT, 2011). Aufgrund der Interferenz zwischen der vom Absorberatom auslaufenden und der am Nachbaratom rückgestreuten Elektronenwelle wird die Absorptionswahrscheinlichkeit des Absorberatoms beeinflusst.

Um die EXAFS-Oszillationen zu verstärken, wird $\chi(k)$ meist gewichtet dargestellt (Abbildung 5-5c), vor allem als k^2 oder k^3 (WILLMOTT, 2011). Das auf diese Weise erhaltene EXAFS-Signal entspricht den Überlagerungen aller Interferenzen, die zwischen der auslaufenden Elektronenwelle und den an Nachbaratomen erzeugten rückgestreuten Wellen auftreten (NEWVILLE, 2004; WILLMOTT, 2011). Die im Signal enthaltenen Frequenzen spiegeln dabei unterschiedliche Koordinationsschalen (*coordination shells*) bzw. deren Rückstreupfade wider (NEWVILLE, 2004). Eine Koordinationsschale wird von allen Nachbaratomen des gleichen Elements gebildet, die einen identischen Abstand zum Absorberatom aufweisen. Deutlich wird dies, wenn man eine Fourier-Transformation (FT) vom k -Raum in den R -Raum durchführt, um die einzelnen Frequenzen des EXAFS-Signals zu extrahieren (Abbildung 5-5d). Die Magnitude der Fourier-Transformierten (Rückstreumplitude) entspricht dann näherungsweise einer radialen Verteilungsfunktion der Rückstreuatome, wobei die Abstände aber aufgrund einer Phasenverschiebung nicht die tatsächlichen atomaren Abstände wiedergeben (FALTA & MÖLLER, 2010).

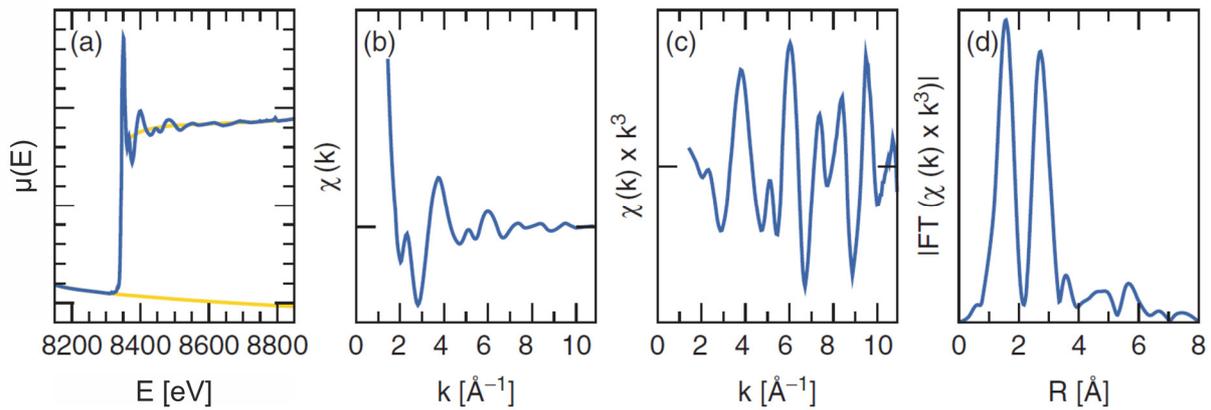


Abbildung 5-5: Arbeitsschritte bei der Auswertung des EXAFS-Signals (nach WILLMOTT, 2011)

- Untergrundkorrektur und Normalisierung der gemessenen Absorption $\mu(E)$
- Transformation der EXAFS-Funktion in den k -Raum
- Wichtung durch Multiplikation mit k^3
- Fourier-Transformation und Überführung in den R -Raum zum Erhalt der radialen Verteilungsfunktion.

Da die Streuung der auslaufenden Photoelektronenwelle an Nachbaratomen und die dadurch verursachten Interferenzen definierten mathematisch-physikalischen Gesetzmäßigkeiten folgen, ist es grundsätzlich möglich, die im EXAFS-Signal enthaltenen Informationen zur lokalen atomaren Struktur zu extrahieren. Dies erfolgt mit Hilfe der sogenannten EXAFS-Gleichung, die für Einfachstreuprozesse gültig ist und die Summe aller Beiträge der einzelnen Rückstreupfade zusammenfasst (NEWVILLE, 2004; KEIL, 2005; FALTA & MÖLLER, 2010):

$$\chi(k) = \sum_j \frac{S_0^2 N_j F_j(k)}{k R_j^2} \cdot e^{-2 k^2 \sigma_j^2} \cdot e^{-2 R_j / \lambda_j(k)} \cdot \sin\left(2 k R_j + \Phi_j(k)\right) \quad (5-7)$$

- j - Koordinationsschale
- S_0^2 - Amplitudenreduzierender Faktor; beschreibt u.a. Relaxationsprozesse und Mehrfachanregungen (KEIL, 2005)
- N_j - Koordinationszahl (Anzahl der Rückstreuer je Schale)
- $F_j(k)$ - Amplitudenfunktion des Rückstreuatoms
- R_j - Atomabstand: Distanz zwischen Absorber und Rückstreuer
- σ_j^2 - Debye-Waller-Faktor; beschreibt thermische Vibration und Strukturdefekte als mittlere quadratische Abweichung des Atomabstands (KEIL, 2005)
- $\lambda_j(k)$ - mittlere freie Weglänge des Photoelektrons
- ϕ_j - Phasenverschiebung des Photoelektrons bei der Streuung

Die EXAFS-Gleichung berücksichtigt, vereinfacht ausgedrückt, alle Faktoren, die die Oszillation ("Sinus-Term"), die Amplitude (N_j , S_0^2 , $F_j(k)$) sowie die Dämpfung des EXAFS-Signals bedingt durch thermische Vibration oder Strukturdefekte (σ_j^2) und durch die mittlere freie Weglänge der Elektronen ($\lambda_j(k)$) beeinflussen.

Im Falle der Rückstreuamplitude $F_j(k)$ und der Phasenverschiebung $\phi_j(k)$ handelt es sich um atomspezifische Streueigenschaften, die von der Ordnungszahl der Nachbaratome abhängig sind (NEWVILLE, 2004). Werden diese Parameter sowie die mittlere freie Weglänge $\lambda_j(k)$ ermittelt, beispielsweise über eine Berechnung mittels Kristallstrukturdaten, kann im Anschluss daran der amplitudenreduzierende Faktor S_0^2 , der Atomabstand R_j , die Koordinationszahl N_j und der Debye-Waller-Faktor σ_j^2 mit Hilfe einer Datenmodellierung bestimmt werden (NEWVILLE, 2004). Bei dieser Modellierung werden für die entsprechenden Parameter Ausgangswerte festgelegt und anschließend so lange angepasst, bis ein bestmöglicher Fit zwischen den gemessenen und modellierten EXAFS-Daten erreicht wurde.

Auf diese Weise lassen sich die strukturbestimmenden Parameter wie die Koordinationszahlen und die Atomabstände ermitteln, mit deren Hilfe ein Modell der lokalen strukturellen Umgebung um das Absorberatom erstellt werden kann. Für weiterführende Betrachtungen der XAS-Analyse sei auf die einschlägige Literatur verwiesen (z.B. NEWVILLE, 2004; FALTA & MÖLLER, 2010; WILLMOTT, 2011).

5.3.10.2 Anwendung der XAS in dieser Arbeit

XAS-Analysen wurden durchgeführt, um den Oxidationszustand von Se (XANES) sowie die lokale chemische Umgebung um die Se-Atome (EXAFS) zu identifizieren. Im Falle von beiden Teilstudien wurden hierzu ausgewählte Proben aus unterschiedlichen Sorptionsexperimenten untersucht, was eine detaillierte Analyse der Se-Retentionsmechanismen ermöglichte.

XANES- und EXAFS-Messungen fanden zum Teil an der SUL-X-Beamline der Synchrotronstrahlungsquelle ANKA (Angströmquelle Karlsruhe) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) statt. Der Großteil aller Absorptionsspektren wurde allerdings an der Rossendorf-Beamline (ROBL) am ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) in Grenoble aufgenommen.

5.3.10.3 Messbedingungen und Probenvorbereitung – ANKA

Se-K-Kanten XAS-Spektren wurden an der SUL-X Beamline mit Hilfe eines 7-Elemente Si(Li) Fluoreszenzdetektors (Gresham) gemessen. Die Beamline verfügt außerdem über drei Ionisationskammern für Absorptionmessungen (Oxford Instruments). Zur Kalibrierung der Monochromatorenergie wurde ein Pellet aus elementarem Se(0) (Se K-Kante: 12658 eV) verwendet. Als Referenzmaterialien dienten neben Se(0) (Alfa Aesar A12592) weiterhin Na_2SeO_3 (Alfa Aesar 12585) und $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (VWR 302113L). Für die Präparation der Proben und Referenzen wurde eine kleine Menge gemahlene Material mit Cellulose-Pulver (Sigma Aldrich C8002-1KG) in einem definierten Verhältnis vermischt und zu einer Tablette gepresst. Aufgenommen wurden die Absorptionsspektren bei Raumtemperatur und normalen atmosphärischen Bedingungen im Bereich von -150 eV vor der Se-K-Absorptionskante bis zu einem k von 16. Obwohl die Probenvorbereitung eine Messung des Absorptionskoeffizienten im Transmissionsmodus ermöglicht hätte, war eine

Auswertung des Transmissionssignals aufgrund der geringen Se-Konzentrationen der Proben nicht möglich. Auswertet wurde daher ausschließlich die Messdaten des Fluoreszenzmodus.

5.3.10.4 Messbedingungen und Probenvorbereitung – ESRF

Im Falle der Se-K-Kanten XAS-Analysen an der Rossendorf-Beamline des ESRF kam zur Messung der Fluoreszenzstrahlung ein 13-Elemente Ge Detektor (Canberra) mit XIA-Elektronik zum Einsatz. Die Monochromatorenergie wurde mit Hilfe einer Gold-Folie (Au K-Kante: 11919 eV) kalibriert, wobei Gold aufgrund seiner besseren Beständigkeit einer Kalibrierung mittels elementarem Se(0) vorgezogen wurde. Für die Probenpräparation wurden im Falle der nicht sauerstoffsensitiven Proben geringe Mengen der Se-haltigen *Eisenoxide* in Pulverform in Probenträger eingebracht, die anschließend mit Kapton-Band verschlossen wurden. Im Falle der sauerstoffempfindlichen Proben erfolgte die gleiche Prozedur an Proben von feststoffreichen Suspensionen, wobei diese in einer Ar-Glovebox präpariert wurden. Aufgrund der Versiegelung des Probenmaterials mit Kapton-Band konnten auch die sauerstoffempfindlichen Proben problemlos transportiert und in die Glovebox der ROBL-Beamline eingeschleust werden, in der die eigentlichen XAS-Messungen abliefen. Die Absorptionsspektren wurden in einem Bereich von -200 eV vor der Se-K-Absorptionskante (12658 eV) bis zu einem k von 16 aufgenommen. Die Messungen fanden bei 15 K statt, um das Auftreten von photoneninduzierten Redoxreaktionen zu vermeiden. Hierbei kam ein geschlossener He-Kryostat (CryoVac) zum Einsatz. Als Se-Referenzen dienten bereits unter den gleichen Bedingungen gemessene Spektren von Achavalit [FeSe], Ferroselit [FeSe₂], grauem Se(0), kristallinem Na₂SeO₄ und einer Se(IV)-Lösung (SCHEINOST & CHARLET, 2008).

5.3.10.5 Datenauswertung

Die Totzeit-Korrektur des Fluoreszenzsignals, die Energiekalibrierung und die Mittelung der aufgenommenen Einzelscans wurde mit dem Modul „SamView“ des Softwarepakets „SixPACK“ durchgeführt. Die Untergrundkorrektur mittels „Spline“-Funktion, die Normalisierung und die Transformation der XAS-Rohdaten vom Energie-Raum in den k -Raum sowie die Fourier-Transformation der $\chi(k)$ -Spektren erfolgte mit Hilfe der Software „WinXAS v.3.1“, wobei Routineverfahren zum Einsatz kamen (RESSLER, 1998). Die Oxidationszahl von Se in den untersuchten Proben wurde über eine XANES-Auswertung bestimmt, indem die Position der Absorptionskante (E_0 ; Definition über den 1. Wendepunkt) und gegebenenfalls die Form der *white line* mit Spektren von Se-Referenzen verglichen wurden. Die k^3 -gewichteten EXAFS-Daten wurden mit der Software „WinXAS“ gefittet, wobei die theoretischen Rückstreuamplituden und Phasenverschiebungen mit der Software „FEFF 8.2“ unter Zuhilfenahme bekannter Kristallstrukturdaten berechnet wurden (ANKUDINOV & REHR, 1997). Des Weiteren wurde eine statistische Analyse der EXAFS-Spektren mit Hilfe des ITFA Softwarepakets (ROSSBERG et al., 2003) durchgeführt.

6 Aufnahmemechanismen von Se-Oxyanionen während der Ferrihydrit-Hämatit-Rekristallisation

6.1 Charakterisierung der Syntheseprodukte

Bevor Versuche zur Se-Interaktion mit Hämatit und Ferrihydrit durchgeführt werden konnten, war es in einem ersten Schritt notwendig, die Eigenschaften der synthetisierten Mineralphasen zu charakterisieren. Um die mineralogische Zusammensetzung und Reinheit der Syntheseprodukte zu bestimmen, wurden XRD-Aufnahmen der synthetisierten Proben mit Referenzdaten (ICDD PDF-2 Datenbank) verglichen. Im Falle des synthetisierten Ferrihydrits, der Vorläuferphase von Hämatit, konnte mittels XRD-Analyse die Bildung von sogenanntem „2-Linien-Ferrihydrit“ nachgewiesen werden. Dabei handelt es sich um eine schwach kristalline Form von Ferrihydrit, die sich im Diffraktogramm anhand von zwei sehr breiten Peaks bei 2θ -Werten von $\sim 35^\circ$ bzw. $\sim 62^\circ$ (Cu $K\alpha$) identifizieren lässt (Abbildung 6-1; CORNELL & SCHWERTMANN, 2003; SOLTIS et al., 2016). Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden die Bezeichnungen Ferrihydrit und 2-Linien-Ferrihydrit synonym verwendet. Die Auswertung der Hämatitsynthese ergab, dass es sich bei der produzierten Mineralphase ausschließlich um Hämatit handelte (Abbildung 6-1). Mit Hilfe des verwendeten Syntheseverfahrens ist es demnach auch bei geringeren Temperaturen von 50°C möglich, phasenreinen Hämatit herzustellen, ohne dass es zu Beimengungen bzw. Kontaminationen von Goethit kommt. Weiterhin wurden in den Proben keine Anzeichen für verbleibende Anteile von Ferrihydrit gefunden, die auf eine unvollständige Transformation von Ferrihydrit hindeuten würden. Demzufolge kann auch innerhalb verhältnismäßig kurzer Reaktionszeiten von 10 Tagen eine vollständige Umwandlung von schwach kristallinem Ferrihydrit in kristallinen Hämatit erzielt werden. Bestätigt wurden diese Erkenntnisse durch die optische Charakterisierung der Syntheseprodukte via REM/EDX. Auch diese Analyse lieferte keine Hinweise auf die Gegenwart weiterer Mineralphasen zusätzlich zu Hämatit. Darüber hinaus konnte mit Hilfe der REM-Aufnahmen nachgewiesen werden, dass die Hämatitphase aus aggregierten massigen Partikeln mit einer Größe von 50 - 100 nm aufgebaut wird (vgl. Anhang A.2.2.1).

BET-Messungen zur Bestimmung der spezifischen Oberflächengröße (SSA) ergaben Werte im Bereich von $65\text{ m}^2/\text{g}$ für Hämatit und $243\text{ m}^2/\text{g}$ für Ferrihydrit (gewaschene Proben). Im Falle des synthetisierten Ferrihydrits stimmen diese Werte sehr gut mit der von SCHWERTMANN & CORNELL (2000) und DAS et al. (2011) beschriebenen SSA von reinem Ferrihydrit überein, die mit $200 - 400\text{ m}^2/\text{g}$ angegeben wird. Demgegenüber sind die Werte des synthetisierten Hämatits signifikant höher als eine SSA von $20-25\text{ m}^2/\text{g}$, die SCHWERTMANN & CORNELL (2000) für einen Hämatit

angegeben, der nach ihrem ursprünglichen Syntheseverfahren hergestellt wird. Generell können Hämatite, die in aquatischen System gebildet werden, jedoch in Abhängigkeit von deren Partikelgröße und -Form eine SSA von bis zu $90 \text{ m}^2/\text{g}$ erreichen (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003). Der beobachtete Unterschied kann deshalb durch den Einfluss der verringerten Synthesetemperatur von 50°C im Vergleich zu den empfohlenen 90°C erklärt werden, was eine kleinere Partikelgröße und eine höhere Porosität der Hämatitkristalle zur Folge hat. Des Weiteren muss bei einer geringeren Synthesetemperatur mit einem höheren Wasseranteil innerhalb des Hämatits gerechnet werden (SCHWERTMANN & CORNELL, 2000), was ebenfalls zu einer größeren SSA führen kann.

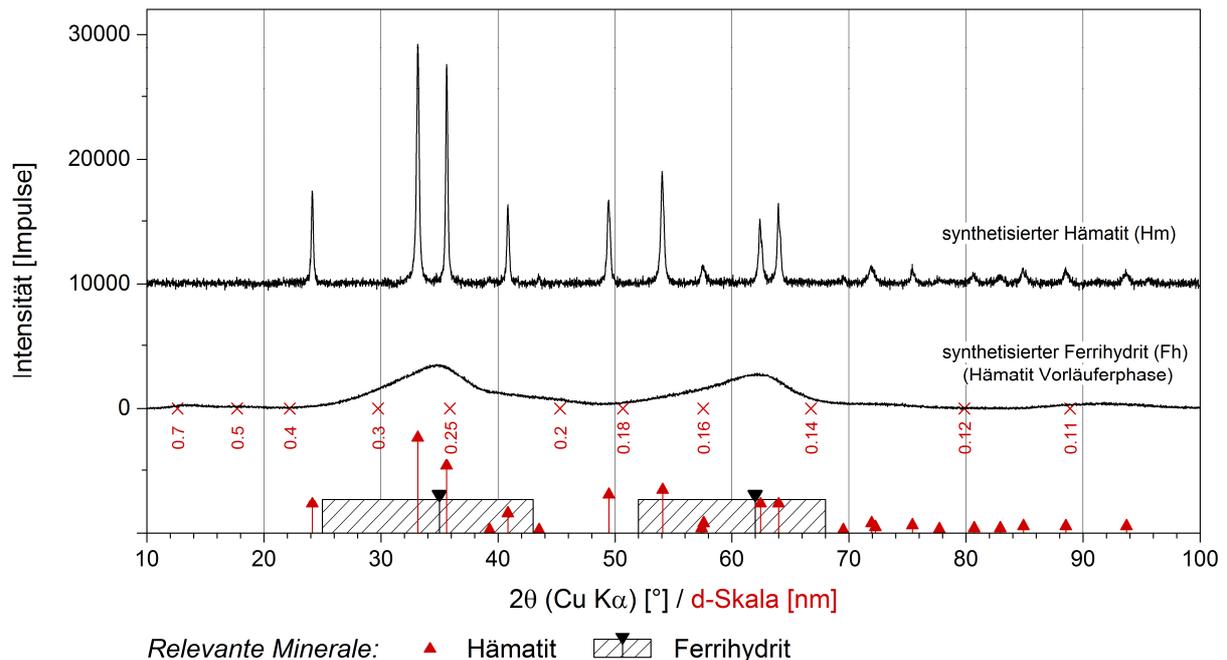


Abbildung 6-1: XRD-Ergebnisse der reinen Syntheseprodukte - Hämatit und Ferrihydrit.

Mit Hilfe der XPS-Analyse konnten zudem die an der Mineraloberfläche eines ungewaschenen Hämatits vorkommenden adsorbierten Spezies charakterisiert werden (vgl. Kapitel 6.5.1). Wie im Vorfeld bereits vermutet, treten im oberflächennahen Bereich des Hämatits neben Fe und O auch höhere Gehalte an C und geringere Gehalte an N, K, und Na auf (Tabelle 6-2). Zurückführen lassen sich diese Analyseergebnisse auf eine Adsorption von Hydrogencarbonat (HCO_3^-), welches bei pH 7.5 wahrscheinlicher ist als Carbonat (CO_3^{2-}), sowie auf eine Adsorption von Nitrat (NO_3^-). Da der pH_{pzc} von Hämatit gewöhnlich im Bereich von pH 8.5 liegt (GOLDBERG et al., 2011), können darüber hinaus auch kleinere Mengen an K^+ und Na^+ adsorbiert worden sein. Nicht vollständig auszuschließen sind zudem kleinere Anteile an präzipitierten K- und Na-Salzen, die womöglich bei der Probentrocknung im Falle der ungewaschenen Proben entstehen. Dass eine Adsorption von Hydrogencarbonat allerdings wahrscheinlicher ist als eine Fällung von (Hydrogen)carbonat-Mineralen, lässt sich anhand der CSA-Ergebnisse nachweisen. Im Falle der ungewaschenen Hämatitproben ergaben sich C-Gehalte

von etwa 0.3 - 0.45 %. Diese Werte sind kaum höher als die Werte von gewaschenen Proben (0.25 - 0.35 %), bei denen eine Präzipitation von (Hydrogen)carbonaten ausgeschlossen werden kann.

6.2 Interaktion zwischen gelöstem Se und Hämatit

6.2.1 Adsorption von Se(IV) und Se(VI) an Hämatit

6.2.1.1 Einfluss des pH-Werts, der Ionenstärke und der Se-Konzentration

Die Adsorptionskapazität des synthetisierten Hämatits für Se(IV) und Se(VI) ist in Abbildung 6-2a als Funktion des pH-Werts dargestellt. Kenntnisse über die Beeinflussung der Se-Adsorption durch den pH-Wert sind eine wichtige Voraussetzung, um die Daten der Se-Kopräzipitationsstudien bewerten und interpretieren zu können. Die Ergebnisse zeigen, dass die Adsorptionskapazität von Hämatit in Abhängigkeit vom pH-Wert und von der Ionenstärke stark von der Se-Speziation beeinflusst wird. Se(IV) adsorbiert über einen weiten pH-Bereich (pH 2-9) sehr gut an Hämatit und selbst unter alkalischen Bedingungen (> pH 10) werden signifikante Se(IV)-Mengen durch Adsorption zurückgehalten. Eine Änderung des Se(IV)-Adsorptionsverhaltens aufgrund einer veränderten Ionenstärke des Hintergrundelektrolyten ist nicht zu erkennen, was besonders im Bereich der Adsorptionskante (pH 10-13) auffällig ist. Demgegenüber findet eine Se(VI)-Adsorption an Hämatit nur unter sauren pH-Bedingungen statt. Beim Überschreiten eines pH-Werts von ca. pH 5 nimmt die Adsorptionskapazität von Hämatit gegenüber Se(VI) stark ab und erreicht bereits im schwach alkalischen Milieu einen Wert von annähernd Null. Die Se(VI)-Adsorption wird zudem durch die Gegenwart von konkurrierenden Nitrat-Anionen negativ beeinflusst, was zu einer Verschiebung der Adsorptionskante (etwa 1 pH-Einheit) in Richtung kleinerer pH-Werte führt.

Ein ähnliches Bild ergab sich ebenfalls bei den Studien zur Abhängigkeit der Adsorption von der Se-Konzentration bei einem konstanten pH-Wert von pH 7.5. In Abbildung 6-2b ist die Se-Adsorption an Hämatit als Verteilungskoeffizient (K_d) in Abhängigkeit der Se-Gleichgewichtskonzentration in logarithmischer Form dargestellt. Wie zuvor bei den Studien zur pH-Abhängigkeit zeigen auch diese Ergebnisse, dass die Adsorption von Se(IV) nicht von der Ionenstärke beeinträchtigt wird. In logarithmischer Darstellung folgen die K_d -Werte beider Se(IV)-Versuchsreihen mit zunehmender Gleichgewichtskonzentration in der Lösung einem abnehmenden linearen Trend. Allerdings sind die absoluten K_d -Werte selbst bei extremen Se-Konzentrationen immer noch signifikant. Im Gegensatz dazu ist die Adsorption von Se(VI) unter diesen Bedingungen nur schwach ausgeprägt und im Falle einer hohen Ionenstärke nahezu nicht existent. Zwar scheint Se(VI) grundsätzlich etwas besser an Hämatit zu adsorbieren solange keine konkurrierenden Anionen anwesend sind, was sich durch die Verschiebung der Adsorptionskante in Abhängigkeit von der Ionenstärke erklären lässt, das allgemeine Niveau der K_d -Werte ist jedoch selbst bei minimalen Se-Gleichgewichtskonzentrationen extrem gering.

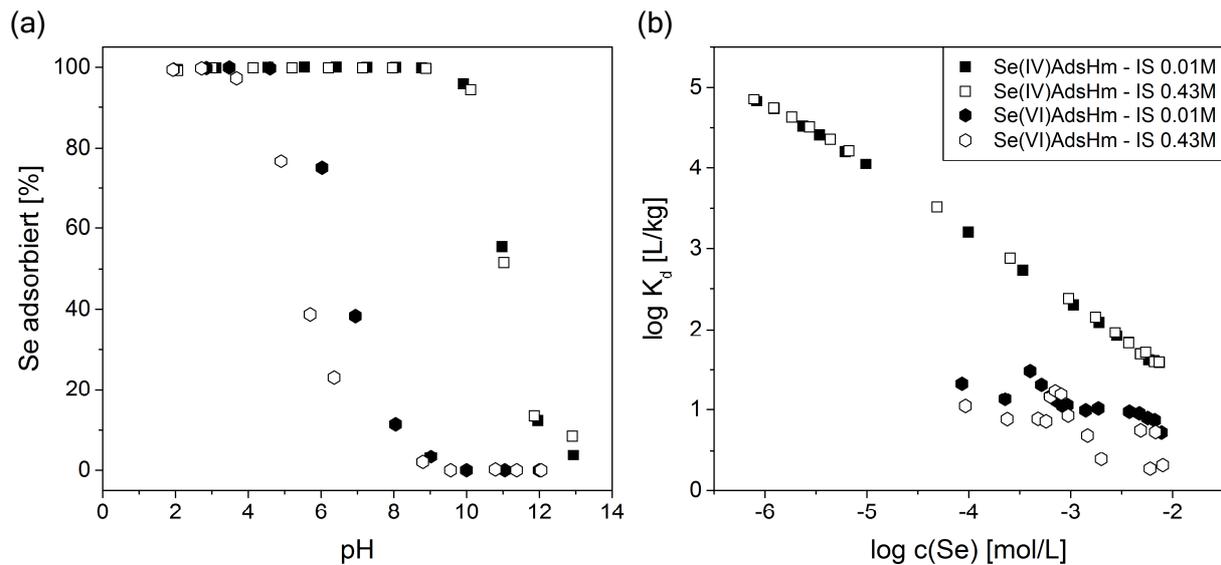


Abbildung 6-2: Adsorption (Ads) von Se(IV) und Se(VI) an Hämatit (Hm).
 (a) Se-Adsorption in Abhängigkeit des pH-Werts und der Ionenstärke (IS); $c(\text{Se})_0 = 10^{-4}$ mol/L.
 (b) Se-Aufnahme ($\log K_a$) als Funktion der Se-Gleichgewichtskonzentration bei pH 7.5.

Dieses Verhalten stimmt mit den Resultaten früherer Adsorptionsstudien von DUC et al. (2006) und ROVIRA et al. (2008) überein und legt nahe, dass die Adsorption von Se(IV) an Hämatit auf eine spezifische Adsorption und die Bildung innersphärischer Adsorptionskomplexe zurückgeführt werden kann. Eine innersphärische Adsorption von Se(IV) würde erklären, warum die Ionenstärke keinen Einfluss auf die Gesamtmenge an adsorbiertem Se(IV) hat. Zudem würde die Bildung spezifischer Oberflächenkomplexe eine Antwort darauf liefern, warum selbst im alkalischen Milieu und damit unter Bedingungen, wo der Ladungsnullpunkt von Hämatit ($\text{pH}_{\text{pZnc}} 8.5$; GOLDBERG et al., 2011) bereits überschritten und die Mineraloberfläche primär negativ geladen ist, signifikante Mengen einer anionischen Se-Spezies adsorbiert werden können. Darüber hinaus stehen die allgemein geringe Adsorptionskapazität von Hämatit für Se(VI) und der negative Einfluss eines höheren pH-Werts und einer höheren Ionenstärke im Einklang mit den Ergebnissen anderer Se(VI)-Adsorptionsstudien an Fe(III)-oxid-Mineralen (SU & SUAREZ, 2000; RIETRA et al., 2001; WIJNJA & SCHULTHESS, 2002; DUC et al., 2003; DAS et al., 2013). Entgegen mancher Interpretationen des Se(VI)-Adsorptionsverhaltens in früheren Studien kann die Abhängigkeit von der Ionenstärke allerdings nicht als alleiniges Merkmal herangezogen werden, um auf eine Bildung von außersphärischen Adsorptionskomplexen zu schließen (MANCEAU & CHARLET, 1994; SU & SUAREZ, 2000).

6.2.1.2 Adsorptionsisothermen

Da die Adsorption von Se(IV) an Hämatit bei einem konstanten pH-Wert von 7.5 einem klaren Trend folgt (Abbildung 6-2b), wurden Isothermen des Langmuir-, Freundlich- und Temkin-Typs berechnet (vgl. Kapitel 4.2.1), um zu testen, mit welchem Isothermen-Modell sich die Se(IV)-Adsorption mathematisch am besten beschreiben lässt. Der Vergleich der unterschiedlichen Isothermen-Modelle machte deutlich, dass eine Anpassung der Adsorptionsdaten mit einer Temkin-Isotherme die besten

Ergebnisse lieferte (Abbildung 6-3). Mit Hilfe der bekannten SSA des Hämatits von $65 \text{ m}^2/\text{g}$ und der molaren Masse von Se ($M(\text{Se}) = 78.96 \text{ g/mol}$) war es möglich, die Se-Oberflächenbeladung q von der Massenkonzentration $\rho(\text{Se})$ in die Einheit $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ umzurechnen. Die ermittelten Werte der beiden Temkin-Konstanten K_T und B sind für beide untersuchten Ionenstärken in Abbildung 6-3 aufgeführt.

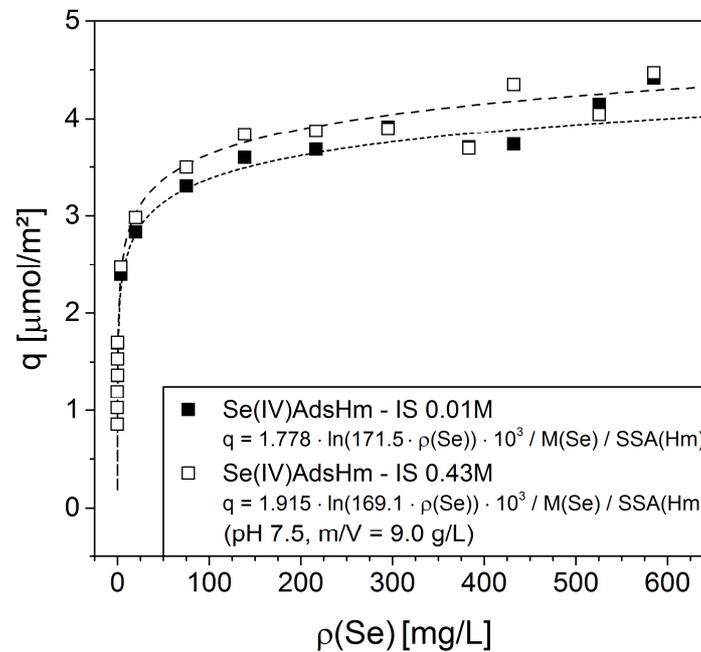


Abbildung 6-3: Isothermen des Temkin-Typs zur Beschreibung der Adsorption von Se(IV) an Hämatit (Hm) bei einer Ionenstärke (IS) von 0.01 M bzw. 0.43 M KNO_3 .

Auch DUC et al. (2006) beobachteten in ihren Adsorptionsstudien an Hämatit, dass sich die Adsorption von Se(IV) unter sauren Bedingungen gut mit Isothermen des Temkin-Typs beschreiben lässt. Im Gegensatz dazu erzielten ROVIRA et al. (2008) bei ihren Untersuchungen zur Se(VI)-Adsorption an Hämatit unter neutralen pH-Bedingungen die besten Ergebnisse bei Verwendung einer Isotherme des Langmuir-Typs, was bedeutet, dass eine maximale Beladungsgrenze erreicht wurde. Grundsätzlich muss bei der Beurteilung von Adsorptionsdaten jedoch beachtet werden, dass ein Vergleich nur dann möglich ist, wenn alle vorherrschenden geochemischen Bedingungen berücksichtigt werden. Dies betrifft nicht nur die Parameter pH-Wert und Ionenstärke, sondern auch den untersuchten Konzentrationsbereich des Adsorptivs, das jeweilige Verhältnis zwischen Feststoffmasse und Lösungsvolumen (m/V-Verhältnis) sowie die Eigenschaften der analysierten Festphase. Bei letzterem spielt speziell die SSA des Adsorbens eine entscheidende Rolle, die sich im Falle der hier erwähnten Studien deutlich unterscheidet. Während der synthetisierte Hämatit dieser Studie mit $65 \text{ m}^2/\text{g}$ eine vergleichsweise große SSA aufweist, besaßen die Hämatite von DUC et al. (2006) und ROVIRA et al. (2008) mit $8.4 \text{ m}^2/\text{g}$ bzw. $0.4 \text{ m}^2/\text{g}$ eine deutlich geringere SSA. Es ist daher nicht erstaunlich, dass insbesondere bei den Se-Adsorptionsstudien von ROVIRA et al. (2008) ein Beladungslimit erreicht wurde.

Im Falle von Se(VI) war es aufgrund der geringen Adsorptionskapazität von Hämatit unter neutralen pH-Bedingungen nicht möglich Adsorptionsisothermen zu berechnen.

6.2.2 Kopräzitation von Se(IV) und Se(VI) mit Hämatit

Über die Bestimmung der residualen Konzentrationen an gelöstem Se war es möglich, die bei der Bildung von Hämatit durch Kopräzitation aufgenommene Menge an Se(IV) bzw. Se(VI) zu quantifizieren. Abbildung 6-4 zeigt einen Vergleich der Se-Aufnahme von Kopräzipitation- und Adsorptionsstudien. Dargestellt ist der Anteil an sorbiertem Se als Funktion der initial verwendeten Se-Konzentration (Abbildung 6-4a) sowie die Se-Beladung der Feststoffe in Abhängigkeit von der Se-Gleichgewichtskonzentration (Abbildung 6-4b). Ähnlich wie bei den vorherigen Adsorptionsdaten wird auch das Se-Sorptionsverhalten während einer Kopräzipitation sehr stark von der Se-Speziation beeinflusst. Während die Se-Aufnahme im Falle von kopräzipitiertem Se(IV) extrem hoch ist und eine Feststoffbeladung von mehr als 0.8 mol/kg erreicht wird, ist die Kopräzitation von Se(VI) über den gesamten Konzentrationsbereich stark limitiert und die Se-Beladung liegt durchweg unterhalb von 0.05 mol/kg (siehe auch Tabelle 6-1).

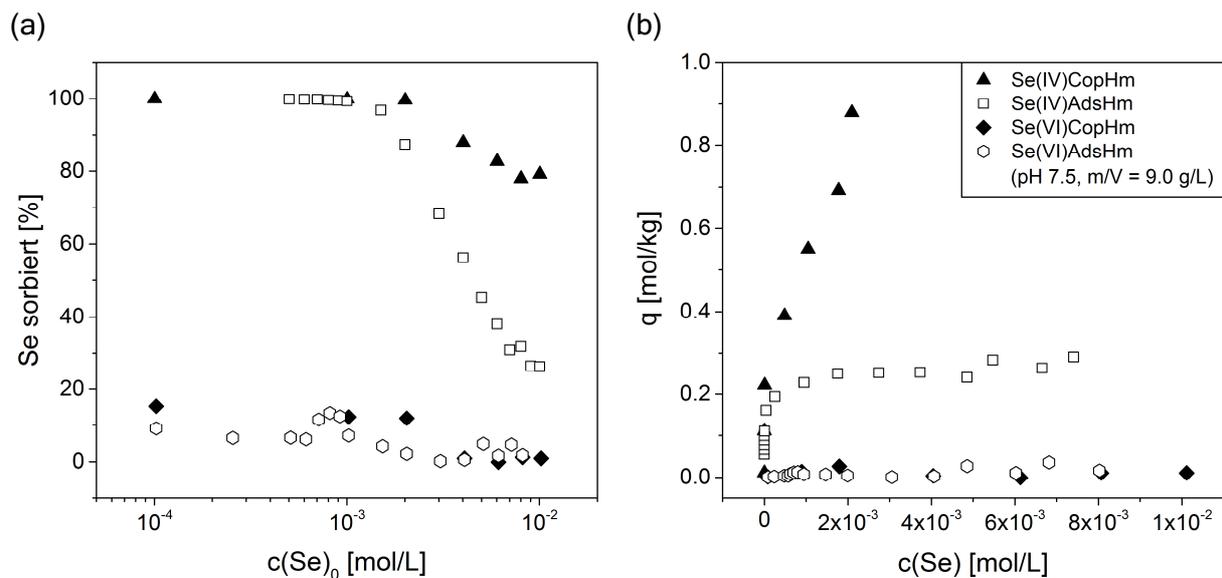


Abbildung 6-4: Se-Aufnahme durch Hämatit (Hm) bei einer Adsorption (Ads) bzw. einer Kopräzipitation (Cop).
 (a) Sorbierter Anteil an Se(IV) oder Se(VI) als Funktion der initialen Se-Konzentration.
 (b) Se-Beladung von Hämatit als Funktion der Se-Gleichgewichtskonzentration.

Bezüglich einer Unterscheidung zwischen Se-Kopräzipitation und Se-Adsorption ist es im Falle von Se(VI) nicht möglich, Unterschiede im Sorptionsverhalten zu erkennen. Aufgrund der vorherrschenden neutralen pH-Bedingungen ist die Sorptionskapazität von Hämatit gegenüber Se(VI) zu gering, um charakteristische Veränderungen in der Feststoffbeladung oder im sorbierten Se-Anteil herbeizuführen. Im Se(IV)-System sind dagegen deutliche Unterschiede zwischen der Se-Kopräzipitation und der Se-Adsorption sichtbar, die sich darin äußern, dass die Se-Aufnahme bei der Kopräzipitation signifikant höher ausfällt als bei der Adsorption. Zwar nimmt der sorbierte Se-Anteil

bei beiden Retentionsprozessen ab, sobald die initiale Se-Konzentration Werte von mehr als etwa 10^{-3} mol/L übersteigt, allerdings ist diese Abnahme bei der Se(IV)-Adsorption sehr viel stärker ausgeprägt als bei der Se(IV)-Kopräzipitation. In gleicher Weise lassen auch die Werte der theoretischen Se-Beladung von Hämatit auf eine unterschiedliche Sorptionskapazität von adsorbiertem und kopräzipitiertem Se(IV) schließen. Die Se(IV)-Adsorption an Hämatit nimmt bei höheren Gleichgewichtskonzentrationen deutlich ab und nähert sich im untersuchten Konzentrationsbereich einem Grenzwert bei einer Beladung von etwa 0.3 mol/kg. Die Se(IV)-Aufnahme durch eine Kopräzipitation steigt demgegenüber mit zunehmender Se-Konzentration in der Lösung stetig an, ohne dass Anzeichen eines Sorptionslimits auftreten. Dieses unterschiedliche Verhalten liefert einen ersten Hinweis darauf, dass die Se-Aufnahmemechanismen einer Kopräzipitation und einer Adsorption nicht vollkommen identisch sind.

6.2.3 Desorption von Se(IV) und Se(VI) – Stabilität der Se-Retention

Mit Hilfe von Desorptionsstudien konnten die Unterschiede zwischen der Se-Adsorption und der Se-Kopräzipitation näher charakterisiert werden. In einem ersten Ansatz wurde die Reversibilität des jeweiligen Se-Retentionsprozesses überprüft, indem die geringe Adsorptionskapazität von Hämatit im alkalischen Milieu (pH 12) ausgenutzt wurde (Abbildung 6-2a). Hierzu wurden Hämatitproben aus vorherigen Adsorptions- und Kopräzipitationsexperimenten, die bei initialen Se-Konzentrationen von 10^{-4} mol/L und 10^{-3} mol/L stattfanden, mit einer pH-12-Desorptionslösung behandelt und der Anteil an desorbiertem Se über die Analyse des freigesetzten Se bestimmt (Abbildung 6-5). Die Ergebnisse lassen einerseits die deutlichen Unterschiede in der sorbierten Menge an Se(IV) und Se(VI) erkennen (Balkenhöhe). Zum anderen zeigen die Ergebnisse aber auch, dass die Menge an desorbierbarem Se, unabhängig von der Se-Spezies und der initialen Se-Konzentration, bei Proben einer vorherigen Se-Adsorption ausnahmslos höher ausfällt als bei Proben, die aus vorherigen Se-Kopräzipitationsexperimenten stammen. Bei allen Adsorptionsproben führt die Reaktion mit der Desorptionslösung zur Freisetzung eines Großteils des zuvor adsorbierten Se(IV) oder Se(VI). Im Falle von Se(IV) verhält sich die desorbierte Menge äquivalent zur Hämatit-Adsorptionskapazität bei pH 12 (Abbildung 6-2a), was sich darin äußert, dass etwa 80 - 90 % des zuvor bei einem pH-Wert von 7.5 adsorbierten Se wieder freigesetzt werden. Im Vergleich dazu, werden bei den kopräzipitierten Hämatitproben weniger als 30 % des zuvor aufgenommenen Se(IV) oder Se(VI) desorbiert.

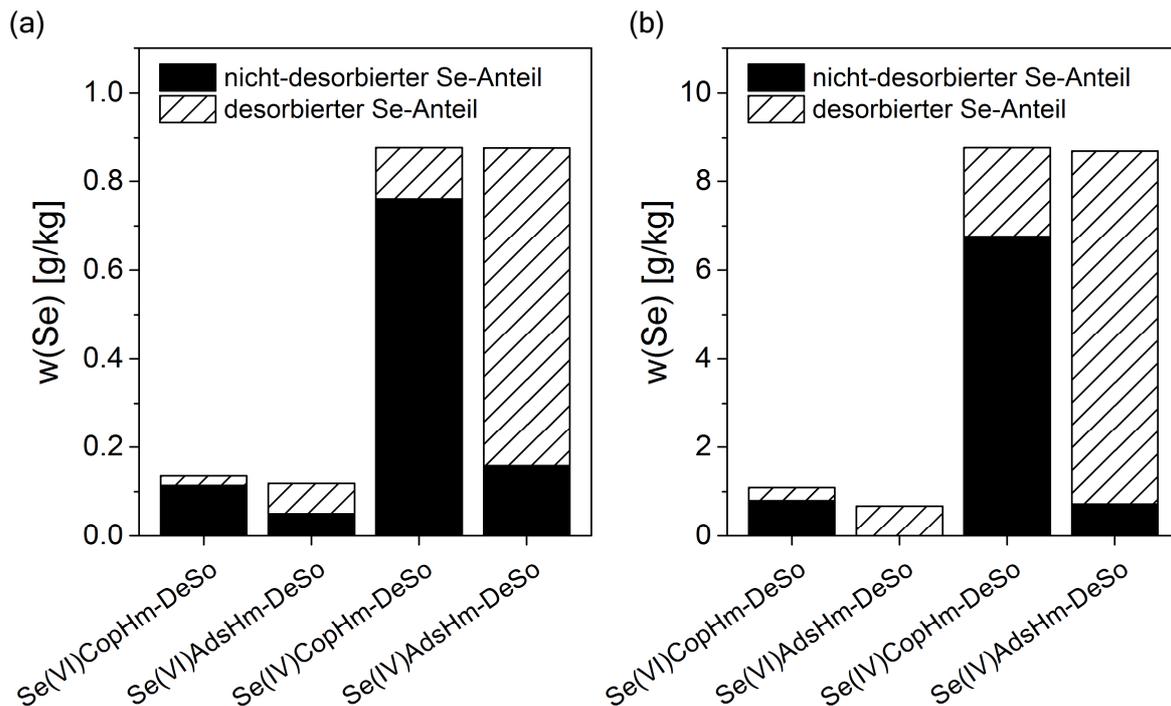


Abbildung 6-5: Kumulierte Menge an freigesetztem Se nach der dreimaligen Behandlung von Hämatitproben mit einer alkalischen Desorptionslösung (pH 12; 0,01 M KNO₃). Untersucht wurden Hämatitproben aus vorherigen Se-Adsorptions- (Ads) und Se-Kopräzipitationsversuchen (Cop). (a) $c(\text{Se})_0 = 10^{-4}$ mol/L; (b) $c(\text{Se})_0 = 10^{-3}$ mol/L.

Um den Einfluss der OH-Konzentration bzw. des pH-Werts auf die Stabilität der Se-Retention im Detail zu analysieren, wurde ein zweites Desorptionsverfahren mit variierenden OH-Konzentrationen der Desorptionslösung angewandt. Untersucht wurden ausgewählte Kopräzipitation- und Adsorptionsproben des Se(IV)-Systems. Vorteil dieser Proben ist, dass sie nach dem Sorptionsschritt (Adsorption oder Kopräzipitation) nicht nur über einen vergleichsweise hohen Se-Massenanteil verfügen, sondern gemäß den ersten Desorptionsstudien auch die deutlichsten Unterschiede im Desorptionsverhalten aufweisen. Die Resultate dieser Studie sind in Abbildung 6-6 dargestellt. Neben unterschiedlichen Se(IV)-haltigen Hämatitproben wurde zusätzlich auch eine Probe einer Se(IV)-Kopräzipitation mit Ferrihydrit, der Vorläuferphase von Hämatit, getestet. Grundsätzlich bestätigen die Resultate die vorherigen Beobachtungen, wonach die Hämatitproben aus Kopräzipitation- und Adsorptionsversuchen über ein grundverschiedenes Desorptionsverhalten verfügen. Bei beiden Sorptionsprozessen setzt die erste Se-Freisetzung zwar bei ähnlichen OH-Konzentrationen von etwa 10^{-4} mol/L (\sim pH 10) ein, im weiteren Verlauf unterscheiden sich die beiden Probentypen allerdings deutlich. Während der Anteil an desorbiertem Se(IV) im Falle der Adsorptionsproben mit steigenden OH-Konzentrationen sehr stark zunimmt und bei 0,5 M NaOH (\sim pH 13,7) einen Wert von bis zu 80 % erreicht, zeigen die Hämatitproben der Se-Kopräzipitation einen deutlich geringen Anstieg der desorbierten Se-Fraktion. Bei diesen Proben erreicht der desorbierte Anteil selbst im letzten Desorptionschritt nur Werte von etwa 20 - 25 %. Diese Resultate stimmen gut mit den Ergebnissen der vorherigen Se-Extraktionsstudien bei pH 12 überein, insbesondere dann,

wenn die dreifache Wiederholung des Desorptionsvorgangs beim ersten Verfahren berücksichtigt wird. Ferner offenbart der Vergleich zwischen Ferrihydrit und Hämatit, dass das Se-Desorptionsverhalten der Ferrihydrit-Kopräzipitationsprobe demjenigen der Hämatit-Adsorptionsproben entspricht. Die Interaktion zwischen Se(IV) und Ferrihydrit im frühen Stadium des Kopräzipitationsprozesses scheint demnach auf eine reine Se-Adsorption zurückzuführen zu sein.

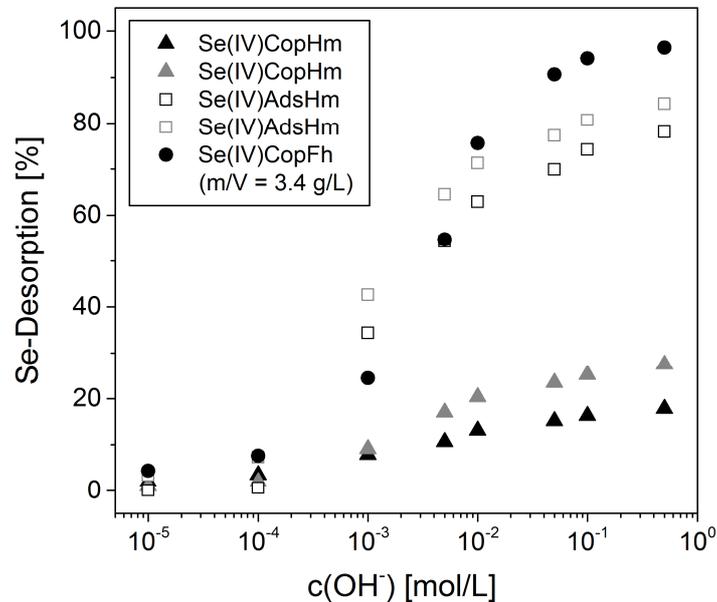


Abbildung 6-6: Anteil an desorbiertem Se als Funktion der OH⁻-Konzentration einer Desorptionslösung. Untersucht wurden Se(IV)-haltige Hämatit- und Ferrihydritproben aus Adsorptionsversuchen (Ads) und Kopräzipitationsversuchen (Cop); $c(\text{Se})_0 = 10^{-3}$ mol/L.

Wie der Abbildung 6-7 zur entsprechenden Korrelation zwischen der Freisetzung von Se und Fe entnommen werden kann, sind die in den Experimenten benutzten NaOH-Gehalte von maximal 0.5 mol/L leider zu gering, um signifikante Mengen der Hämatitphase aufzulösen ($[\text{Fe}]/[\text{Fe}]_{\text{total}} = \text{max. } 2 \cdot 10^{-3}$). Unter diesen Bedingungen ist es daher auf diesem Weg nicht möglich, die Freisetzung einer potentiell eingebauten Se(IV)-Fraktion eindeutig zu identifizieren, weshalb es im Falle der Hämatit-Kopräzipitationsproben auch nicht möglich ist, den Se-Retentionsmechanismus diesbezüglich zu beurteilen.

Basierend auf den Resultaten der Desorptionsstudien lässt sich schlussfolgern, dass die Retention einer Se-Kopräzipitation mit Hämatit nicht nur den dominierenden, sondern auch den deutlich stabileren Immobilisierungsprozess im Vergleich zur Se-Adsorption darstellt. Des Weiteren deuten die Ergebnisse darauf hin, dass der Bildungsweg von Hämatit einen entscheidenden Einfluss auf die Interaktion zwischen den gelösten Se-Oxyanionen und der sich bildenden Hämatitphase hat, was sich direkt auf das Retentionsverhalten und den Retentionsmechanismus von Se auszuwirken scheint.

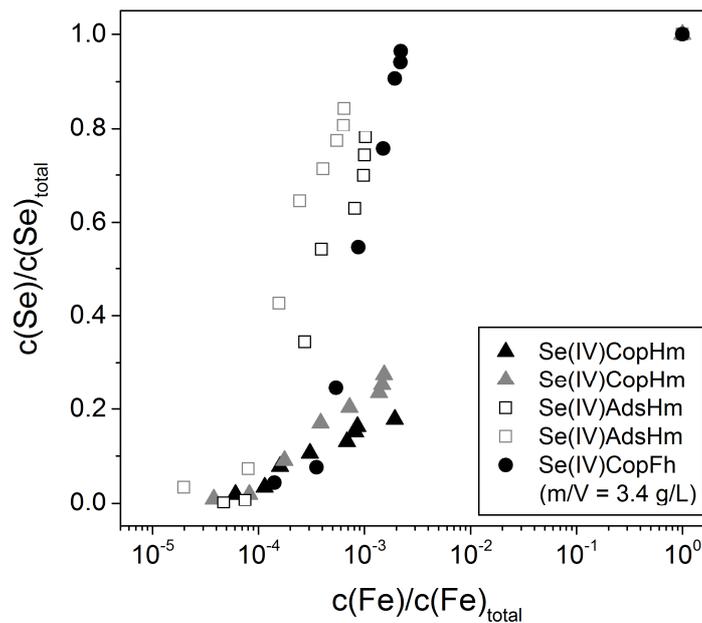


Abbildung 6-7: Beziehung zwischen den Mengen an gelöstem Se und Fe, die bei der Reaktion von Hämatit- bzw. Ferrihydritproben mit Desorptionslösungen ($c(\text{OH}^-)_0 = 10^{-5} - 0.5 \text{ mol/L}$) freigesetzt wurden. Die untersuchten Proben stammen aus Sorptionsversuchen - Cop bzw. Ads; $c(\text{Se})_0 = 10^{-3} \text{ mol/L}$. Im finalen Schritt erfolgte die vollständige Auflösung der Festphasen mit 6 M HCl.

6.3 Interaktion zwischen Se und der Vorläuferphase Ferrihydrit

6.3.1 Ablauf der Ferrihydrit-Hämatit-Rekristallisation

Bei der Synthese von Hämatit tritt als primäres Bildungsprodukt schwach kristalliner 2-Linien-Ferrihydrit auf, der die metastabile Vorläuferphase von Hämatit darstellt. Die Präzipitation von Ferrihydrit erfolgt unmittelbar nachdem der pH-Wert der sauren Fe^{3+} -Lösung durch Zugabe von KOH erhöht wird. Innerhalb der anschließenden 10-tägigen Reaktionszeit findet ein Rekristallisationsprozess statt, infolgedessen sich die Ferrihydritphase in kristallinen Hämatit umwandelt. Die Entwicklung der Ferrihydrit-Transformation kann anhand einer zeitaufgelösten XRD-Analyse nachvollzogen werden, bei der mit zunehmender Reaktionszeit eine Intensitätsabnahme und schließlich das Verschwinden der beiden charakteristischen Ferrihydrit-Peaks beobachtet werden kann. Abbildung 6-8 zeigt exemplarisch einen Vergleich verschiedener Diffraktogramme von Kopräzipitationsproben des Se(IV)-Systems, die drei unterschiedlichen Zeitpunkten der Hämatitbildung entsprechen. Wie die Diffraktogramme erkennen lassen, treten im frühen Stadium der Reaktion, hier durch eine Probe mit einer Reaktionszeit von 6 Stunden repräsentiert, zwei sehr breite Peaks bei 2θ -Werten von $\sim 35^\circ$ und $\sim 62^\circ$ auf, die mit der Gegenwart von 2-Linien-Ferrihydrit assoziiert sind (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003; SOLTIS et al., 2016). Im mittleren Stadium der Experimente, nach einer Reaktionszeit von 4 Tagen, ist die Intensität dieser beiden Ferrihydritpeaks merklich gesunken und es zeigen sich erste Anzeichen für eine Gegenwart von Hämatit. Nach Ablauf der 10-tägigen Reaktionszeit sind die Ferrihydritpeaks praktisch vollständig verschwunden und

Hämatit erscheint als einzige identifizierbare Fe-Mineralphase. Zu beachten ist, dass bei allen Proben der zeitaufgelösten XRD-Analyse zusätzlich Kaliumnitrat [KNO₃] auftritt. Dieses kristallisiert während der Probentrocknung aus der verbleibenden Syntheselösung, da aufgrund der Versuchsdurchführung ein vorheriges Waschen der analysierten Suspensionen in diesen Fällen nur schwer umzusetzen war.

Die zeitaufgelöste XRD-Analyse zur Rekristallisation von Ferrihydrit macht deutlich, dass die Transformation von Ferrihydrit in Hämatit mehrere Tage dauert und erst mit Ablauf der 10-tägigen Reaktionszeit abgeschlossen ist. Größere Mengen an neu gebildetem Hämatit treten zudem erst einige Tage nach der primären Ferrihydrit-Präzipitation auf. Für das Retentionsverhalten von Se-Oxyanionen hat dies zur Folge, dass gelöste Se-Oxyanionen zu Beginn des Kopräzipitationsprozesses ausschließlich mit Ferrihydrit in Kontakt stehen und dass erst nach mehreren Tagen eine Interaktion zwischen Se und der kristallisierenden Hämatitphase überhaupt möglich ist.

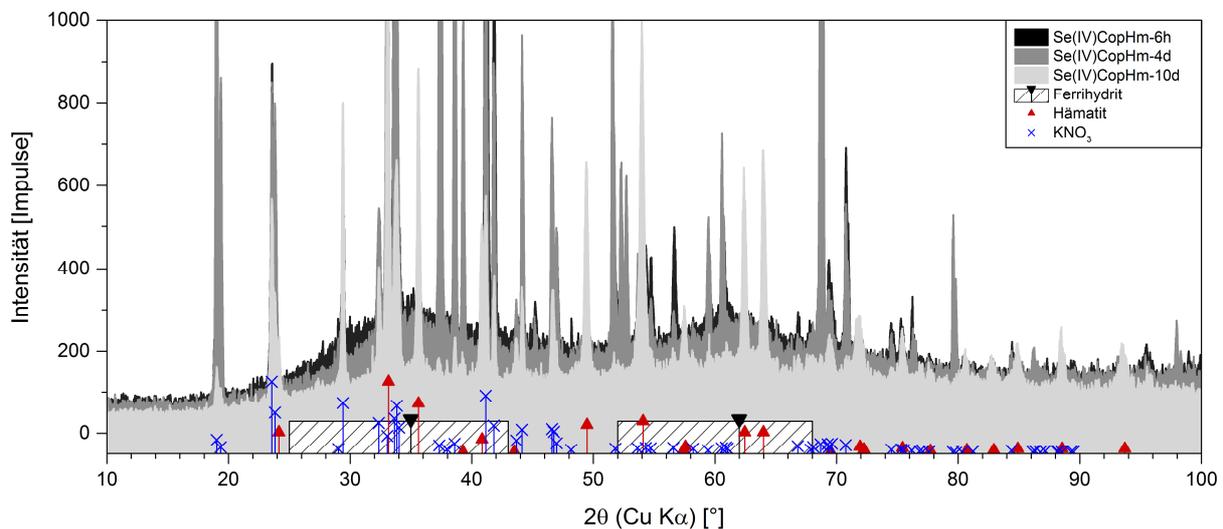


Abbildung 6-8: Zeitaufgelöste XRD-Analyse der Transformation von 2-Linien-Ferrihydrit (Fh) in Hämatit (Hm). Gezeigt sind Proben einer Se(IV)-Kopräzipitation mit Hämatit, die zu drei unterschiedlichen Zeitpunkten des Synthesevorgangs analysiert wurden; $c(\text{Se})_0 = 10^{-3}$ mol/L.

6.3.2 Se-Retention im Zuge der Ferrihydrit-Transformation

Analog zur zeitlichen Entwicklung der präzipitierten Festphase zeigt Abbildung 6-9 die damit einhergehende zeitliche Entwicklung der Konzentration an gelöstem Se(IV) bzw. Se(VI) während der Bildung und Umwandlung von Ferrihydrit. Im Falle von Se(IV) führt die schnelle Fällung von Ferrihydrit (Fh-Bildungsschritt 2) zur unmittelbaren Kopräzipitation von Se, wodurch der größte Teil (~90 %) des gelösten Se(IV) aus der Lösung entfernt wird. Nach Titration der Syntheselösung auf einen pH-Wert von 7.5 (Fh-Bildungsschritt 4) wurde nahezu die gesamte initial vorhandene Menge an gelöstem Se(IV) entfernt, was sich im Zuge der anschließenden 10-tägigen Reaktionszeit, innerhalb derer die Umwandlung von Ferrihydrit in Hämatit stattfindet, auch nicht ändert.

Das Verhalten von Se(VI) unterscheidet sich im Gegensatz dazu insofern, als dass nach der ersten Fällung von Ferrihydrit (Fh-Bildungsschritt 2) zwar ebenfalls nur wenig Se(VI) in der Lösung verbleibt (< 20 %), die gelöste Konzentration anschließend jedoch erneut ansteigt, sobald der pH-Wert der Lösung erhöht wird. Nachdem die Syntheselösung auf pH 7.5 titriert wurde, erreicht die gelöst vorliegende Se(VI)-Menge wieder einen Anteil von mehr als 90 % der Se-Gesamtmenge. Dieser Wert bleibt während der Zeitdauer des eigentlichen Rekrystallisationsprozesses unverändert. In dieser Hinsicht verhalten sich Se(IV) und Se(VI) tendenziell gleich, obwohl sich das absolute Niveau der gelösten Gehalte deutlich unterscheidet.

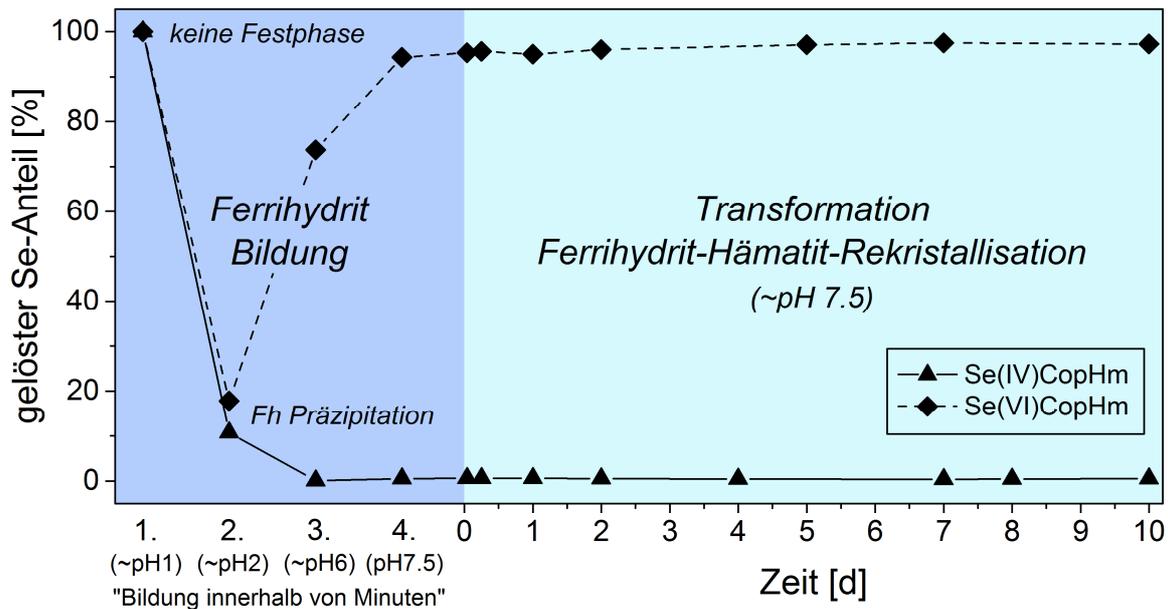


Abbildung 6-9: Entwicklung des Anteils an gelöstem Se während der Bildung von Hämatit; $c(\text{Se})_0 = 10^{-3} \text{ mol/L}$. Die Bildung von Hämatit beinhaltet die Fällung der Vorläuferphase Ferrihydrit (Fh) und deren anschließende Transformation in Hämatit.

Die Entwicklung der Se-Konzentration während der anfänglichen Ferrihydritbildung kann im Falle beider Se-Speziationen durch Adsorptionsprozesse erklärt werden. Wie im Laufe eigener Vorstudien ermittelt werden konnte und auch von mehreren Autoren bereits nachgewiesen wurde, weist die Adsorption von Se-Oxyanionen an *Eisenoxiden* eine sehr schnelle Kinetik auf (ZHANG & SPARKS, 1990; SU & SUAREZ, 2000; ROVIRA et al., 2008; MITCHELL et al., 2013). Gemeinsam mit der starken pH-Abhängigkeit der Se(VI)-Adsorption, wie sie in Kapitel 6.2.1 dokumentiert wurde, liefert die schnelle Adsorptionskinetik eine Erklärung für das Se(VI)-Interaktionsverhalten mit Ferrihydrit zu Beginn der Versuche. Bei der ersten Fällung von Ferrihydrit (Fh-Bildungsschritt 2) ist der pH-Wert des Systems nach wie vor sehr sauer (~pH 2), was die Adsorption von Se(VI) stark begünstigt (Abbildung 6-2a) und dazu führt, dass der Großteil des vorhandenen Se(VI) an Ferrihydrit adsorbiert und dadurch aus der Lösung entfernt wird. Da die Se(VI)-Adsorptionskapazität aller *Eisenoxide* mit steigendem pH-Wert jedoch sinkt, wird das adsorbierte Se(VI) im Zuge der Titration auf einen höheren pH-Wert von der Ferrihydritoberfläche desorbiert. Infolgedessen steigt die Se(VI)-Konzentration in der Lösung

erneut an. Im Falle von Se(IV) ist dieses Verhalten nicht zu beobachten, da sich die Adsorptionskapazität von Ferrihydrit bzw. Hämatit für Se(IV) im sauren und neutralen pH-Milieu kaum unterscheidet (Abbildung 6-2a). Dadurch bleibt die gelöste Se(IV)-Konzentration auch während der Titration von sauren auf neutrale pH-Werte auf einem niedrigen Niveau.

Interessant ist die Tatsache, dass sich die Se-Konzentration innerhalb der Lösung im Falle beider Speziationen während der Transformation von Ferrihydrit in Hämatit nicht ändern. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass die Wechselwirkung zwischen gelösten Se-Oxyanionen und der Hämatit-Vorläuferphase Ferrihydrit eine Schlüsselrolle spielt, welche das Se-Retentionsverhalten während des Kopräzipitationsprozesses maßgeblich beeinflusst. Werden zusätzlich die Resultate der vorangegangenen Se-Desorptionsstudien berücksichtigt, die die positive Wirkung der Ferrihydrit Transformation auf die Stabilität der Se-Retention belegen, so verdeutlicht dies, dass mit hoher Wahrscheinlichkeit der Ferrihydrit-Hämatit-Rekristallisationsprozess für die beobachteten Unterschiede zwischen der Se-Kopräzipitation mit Ferrihydrit/Hämatit und der Se-Adsorption an reinem Hämatit verantwortlich ist.

6.4 Auswirkungen der Se-Interaktion auf die Art der Präzipitate

Tabelle 6-1 zeigt eine Übersicht der wichtigsten Eigenschaften einer Reihe ausgewählter Hämatit- und Ferrihydritproben, die bei unterschiedlichen initialen Se-Konzentrationen in Kopräzipitationsversuchen hergestellt wurden. Ein Vergleich der Daten offenbart, dass der Anteil an sorbiertem Se bei allen Proben des Se(VI)-Systems gering ist ($\leq 15\%$), zur gleichen Zeit aber selbst die Gegenwart sehr hoher Se(VI)-Konzentrationen von bis zu 10^{-2} mol/L keinen Einfluss auf die Entstehung von reinem Hämatit (Abbildung 6-10) und den finalen pH-Wert des Systems haben. Die Proben der Se(VI)-Ferrihydrit-Kopräzipitation verhalten sich ähnlich wie die entsprechenden Hämatitproben des Se(VI)-Systems. Bei neutralen pH-Bedingungen ist die Sorptionskapazität von Ferrihydrit für Se(VI), wie auch bei Hämatit, stark limitiert. Darüber hinaus hat die Interaktion mit Se keinen Einfluss auf den Mineralbestand der Präzipitate oder den finalen pH-Wert der Syntheselösung.

Demgegenüber führt ein Kopräzipitationsprozess im Se(IV)-System zwar zu einer sehr hohen Se-Retention ($\geq 78\%$), zur gleichen Zeit verursachen hohe initiale Gehalte an gelöstem Se(IV) aber auch eine stark verzögerte sowie unvollständige Hämatit-Bildung. Wie bereits in Kapitel 5.2.2 erwähnt, musste bei initialen Se(IV)-Konzentrationen von mehr als $4 \cdot 10^{-3}$ mol/L die Reaktionszeit von 10 auf 60 Tage erhöht werden, um den Transformationsprozess von Ferrihydrit in Hämatit zu beenden. Eine reine Hämatitphase entstand bei dieser Umwandlung jedoch auch trotz längerer Reaktionszeit nicht. Wie auch bei der Probe Se(IV)CopHm² kam es stattdessen zur Bildung eines Phasengemischs, welches sowohl aus Hämatit als auch aus Goethit bestand (Abbildung 6-10).

Tabelle 6-1: Residuale Se- und Fe-Konzentrationen, Se-Aufnahme (in % und log K_d) sowie die mineralogische Zusammensetzung (Hm: Hämatit, Gt: Goethit, Fh: Ferrihydrit) ausgewählter Kopräzipitationsproben bei unterschiedlichen initialen Se-Gehalten; ^x $c(\text{Se})_0 = "X" \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$; * Reaktionszeit: 60 d.

Nr.	Se-Speziation	Probe	Mineral(e) ^a	Se ^b [ppm]	pH ^c	c(Fe) [mol/L]	c(Se) ₀ [mol/L]	c(Se) [mol/L]	Se sorbiert [%]	log K_d [L/kg]
1	---	Hm (rein)	Hm	n.n.	7.3	1.44E-07	0.00	n.n.	---	---
2	Se(VI)	Se(VI)CopHm ^{0.1}	Hm	34	7.6	1.33E-07	1.02E-04	8.66E-05	15.3	1.30
3	"	Se(VI)CopHm ¹	Hm	280	7.3	8.74E-08	1.02E-03	8.97E-04	12.3	1.19
4	"	Se(VI)CopHm ²	Hm	190	7.7	2.09E-07	2.04E-03	1.80E-03	11.9	1.17
5	"	Se(VI)CopHm ⁴	Hm	480	7.4	1.78E-05	4.09E-03	4.05E-03	0.9	0.02
6	"	Se(VI)CopHm ⁶	Hm	760	7.3	3.32E-05	6.13E-03	6.13E-03	0.0	---
7	"	Se(VI)CopHm ⁸	Hm	1100	7.3	3.38E-06	8.18E-03	8.07E-03	1.2	0.14
8	"	Se(VI)CopHm ¹⁰	Hm	1600	7.7	1.25E-05	1.02E-02	1.01E-02	1.0	0.04
9	Se(IV)	Se(IV)CopHm ^{0.1}	Hm	770	7.7	6.16E-08	1.00E-04	1.07E-07	99.9	5.01
10	"	Se(IV)CopHm ¹	Hm	6900	7.6	5.70E-07	1.00E-03	1.19E-06	99.9	4.97
11	"	Se(IV)CopHm ²	Hm + Gt	13000	7.9	7.99E-08	2.01E-03	8.41E-06	99.6	4.42
12	"	Se(IV)CopHm ⁴	Gt + Hm*	21000	8.5	2.59E-06	4.02E-03	4.88E-04	87.9	2.90
13	"	Se(IV)CopHm ⁶	Gt + Hm*	35000	8.5	9.33E-06	6.02E-03	1.05E-03	82.5	2.72
14	"	Se(IV)CopHm ⁸	Gt + Hm*	39000	8.6	6.00E-06	8.03E-03	1.78E-03	77.9	2.59
15	"	Se(IV)CopHm ¹⁰	Gt + Hm*	50000	8.3	1.45E-05	1.00E-02	2.10E-03	79.1	2.62
16	---	Fh (rein)	Fh	n.n.	7.9	2.74E-06	0.00	n.n.	---	---
17	Se(VI)	Se(VI)CopFh ¹	Fh	1500	7.6	1.19E-05	1.02E-03	9.31E-04	8.9	4.34
18	"	Se(VI)CopFh ⁴	Fh	6200	7.9	7.21E-06	4.09E-03	3.86E-03	5.5	1.04
19	Se(IV)	Se(IV)CopFh ¹	Fh	6200	8.1	7.42E-06	1.00E-03	5.07E-06	99.5	4.23
20	"	Se(IV)CopFh ⁴	Fh	23000	8.1	3.72E-06	4.02E-03	2.57E-05	99.4	0.81

^a Mineralogische Zusammensetzung (XRD-Analyse). ^b Se-Gehalte der Festphase (EDRFA-Analyse). ^c pH nach der Synthese

Darüber hinaus führen hohe initiale Se(IV)-Konzentrationen zu einem Anstieg des finalen pH-Werts (Tabelle 6-1). Mit Werten größer als pH 8.0 weichen die pH-Werte signifikant von den pH-Werten ab, die im Anschluss an eine Hämatitsynthese ohne Se-Anwesenheit auftreten (pH-Werte im Bereich von ~7.5). Diese Effekte, die Entstehung von Hämatit-Goethit-Mischphasen und eine Erhöhung des pH-Werts, werden ab einer initialen Se(IV)-Konzentration von 10^{-3} mol/L sichtbar. Folglich treten beide Effekte nur dann auf, wenn ein bestimmtes Se/Fe-Verhältnis bzw. ein bestimmter Se-Gehalt der Eisenoxid-Phase überschritten wird. Für die Art von Hämatit, der in dieser Studie synthetisiert wurde, liegt dieser spezifische Se-Gehalt bei etwa 0.7 - 1.3 Gew.%. Auf Seiten der residualen Se-Konzentration entspricht dieser Wert dem charakteristischen Punkt, bei welchem die Sorptionskapazität von Hämatit zu sinken beginnt und nicht mehr die gesamte initial vorhandene Se(IV)-Menge sorbiert wird (vgl. Abbildung 6-4a). Im Gegensatz dazu liefern die vergleichenden Untersuchungen an Proben von Ferrihydrit, bei denen aufgrund der kurzen Reaktionszeit kein Transformationsprozess stattfand, keine Hinweise darauf, dass die Gegenwart hoher Se(IV)-Gehalte einen Einfluss auf die Reinheit oder die mineralogische Zusammensetzung des entstandenen Ferrihydrits ausübt. Während der Ferrihydrit-Hämatit-Rekristallisation hat der Kontakt zwischen gelöstem Se und der Fe-Mineralphase

demzufolge nicht nur einen Einfluss auf die Retention von Se, sondern in gleicher Weise auch auf den Ablauf des Transformationsprozesses von Ferrihydrit. Letzteres ist allerdings nur dann festzustellen, sobald die initiale Se-Konzentration einen gewissen Schwellenwert überschreitet und gleichzeitig die Wechselwirkung zwischen dem gelöstem Se und der Ferrihydrit- bzw. Hämatit-Phase sehr stark ist, was ausschließlich bei Se(IV), nicht aber bei Se(VI), der Fall ist.

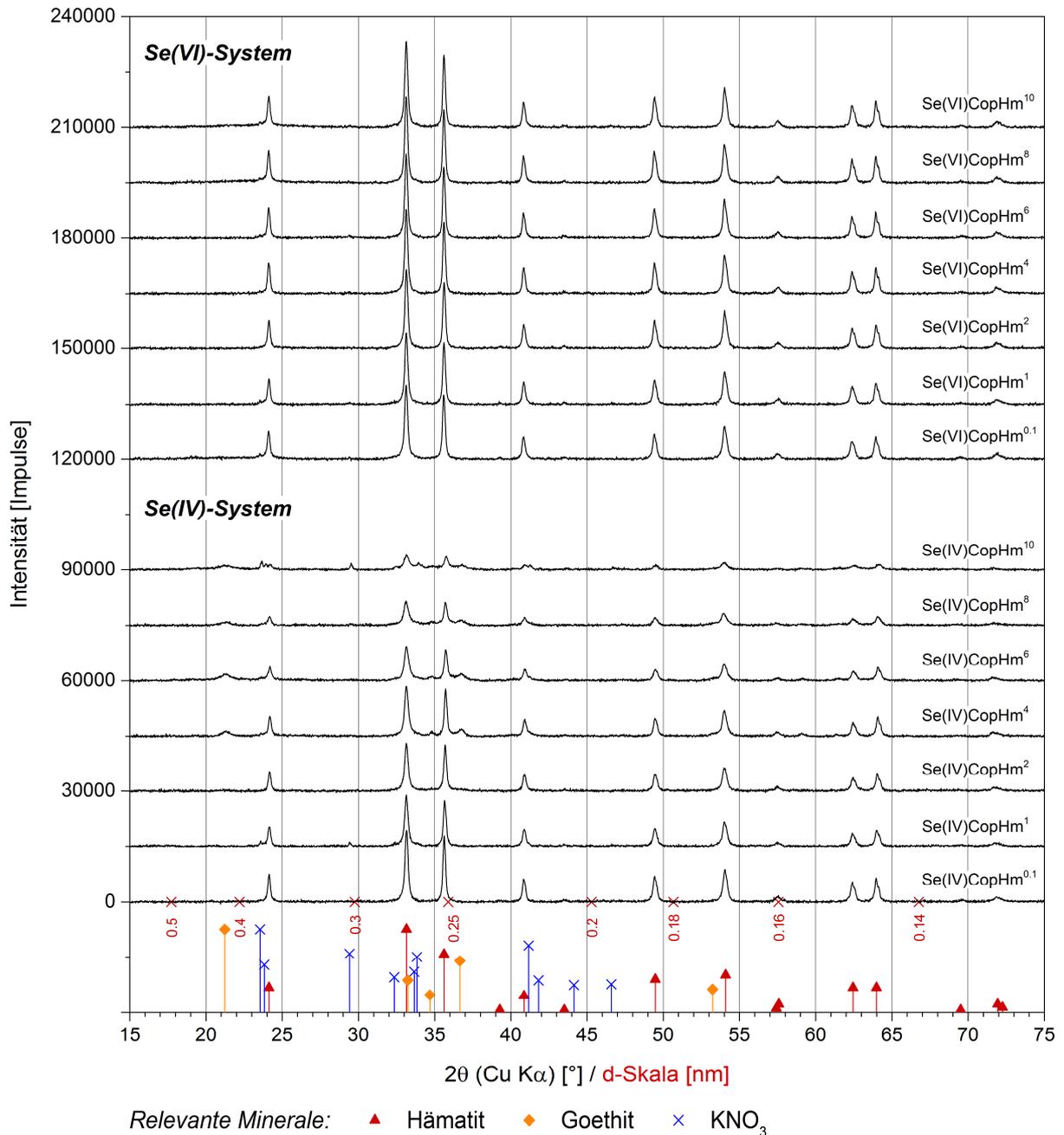


Abbildung 6-10: XRD-Ergebnisse ausgewählter Hämatitproben aus Kopräzipitationsexperimenten (Cop) mit Se(IV) und Se(VI); $c(\text{Se})_0 = "X" \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.

Davon dass der Ferrihydrit-Hämatit-Rekristallisationsprozess durch die Anwesenheit gelöster Oxyanionen gehemmt werden kann, berichten unter anderem auch GÁLVEZ et al. (1999a). Die Autoren fanden in ihren Studien zur Interaktion zwischen Phosphat und Ferrihydrit heraus, dass kleine

Mengen an P(V) die Transformation von Ferrihydrit in Hämatit begünstigen, wohingegen höhere P(V)-Konzentrationen eine verstärkte Bildung von Goethit zur Folge hat. Zurückgeführt wurde dieses Verhalten auf die Bildung von innersphärischen P(V)-Adsorptionskomplexen, welche die Umwandlung von Ferrihydrit in Hämatit stören. Als Ursache hierfür wurde vermutet, dass im Falle hoher P(V)-Konzentrationen die Oberflächenladung von Ferrihydrit aufgrund der innersphärischen Adsorption von P(V) zunehmend negativ wird, was die Transformation von Ferrihydrit in Hämatit stört bzw. verhindert. Diese Ergebnisse stimmen mit den Beobachtungen dieser Studie überein, wonach Se(IV) wie auch P(V) eine spezifische Sorption mit Ferrihydrit bzw. Hämatit eingeht und in Form innersphärischer Komplexe gebunden wird.

Anhand der mineralogischen Zusammensetzung der Proben (Abbildung 6-10) wird ferner ersichtlich, dass der Retentionsmechanismus, der zur Entfernung der Se-Oxyanionen aus der Lösung führt, nicht mit der Bildung separater Se-Mineralphasen einhergeht. Anderenfalls wäre dies in den Kopräzipitationsproben des Se(IV)-Systems zu beobachten, die Se-Gehalte von bis zu 5 Gew.% aufweisen (vgl. Tabelle 6-1). Eine Fällung von Se in Form einer eigenständigen Mineralphase kann als Retentionsmechanismus innerhalb des oxischen Fe-Se-H₂O-Systems daher definitiv ausgeschlossen werden. Neben einer Se-Adsorption, die aufgrund der bisherigen Ergebnisse jedoch nicht als alleiniger Retentionsmechanismus in Frage kommt, muss bei der Se-Kopräzipitation mit Hämatit demnach ein anderer Mechanismus beteiligt sein.

Inwieweit der Mineralbildungsprozess durch die Interaktion mit Se(IV) bzw. Se(VI) beeinflusst wird, lässt sich auch anhand der Ergebnisse der REM-Analyse beurteilen (Abbildung 6-11). So können REM-Aufnahmen von Kopräzipitationsproben, die bei initialen Se-Gehalten von $4 \cdot 10^{-3}$ mol/L hergestellt wurden, bestätigen, dass eine Gegenwart von Se(VI) keine Auswirkungen auf die Bildung von reinen Hämatit hat (Abbildung 6-11a). Im Falle von Se(IV) führt der Kopräzipitationsprozess hingegen zur Entstehung eines Hämatit-Goethit-Phasengemischs (Abbildung 6-11c). Mittels EDX-Analyse konnte zudem nachgewiesen werden, dass die Hämatitpartikel zu kleineren Anteilen aus Se bestehen (Anhang A.2.2.3). Dadurch konnte die Hämatitphase als der eigentliche Träger des sorbierten Se identifiziert werden. Hinweise auf die Gegenwart zusätzlicher Mineralphasen treten nicht auf, was die vorherige These bekräftigt, wonach Se-Fällungsprozesse innerhalb des Ferrihydrit-Hämatit-Systems keine Rolle spielen. Des Weiteren konnte eine REM-Analyse an entsprechenden Hämatitproben aus Adsorptionsversuchen zeigen, dass weder die Adsorption von Se(IV) noch die Adsorption von Se(VI) die Morphologie und Zusammensetzung der Hämatitphase verändert (Abbildung 6-11c,d). Verifiziert werden konnte dies ferner durch Ergebnisse von XRD-Analysen, die an aus Adsorptionsstudien stammenden Hämatitproben durchgeführt wurden und die außer Hämatit keine weiteren Mineralphasen erkennen lassen (Anhang A.2.3.1).

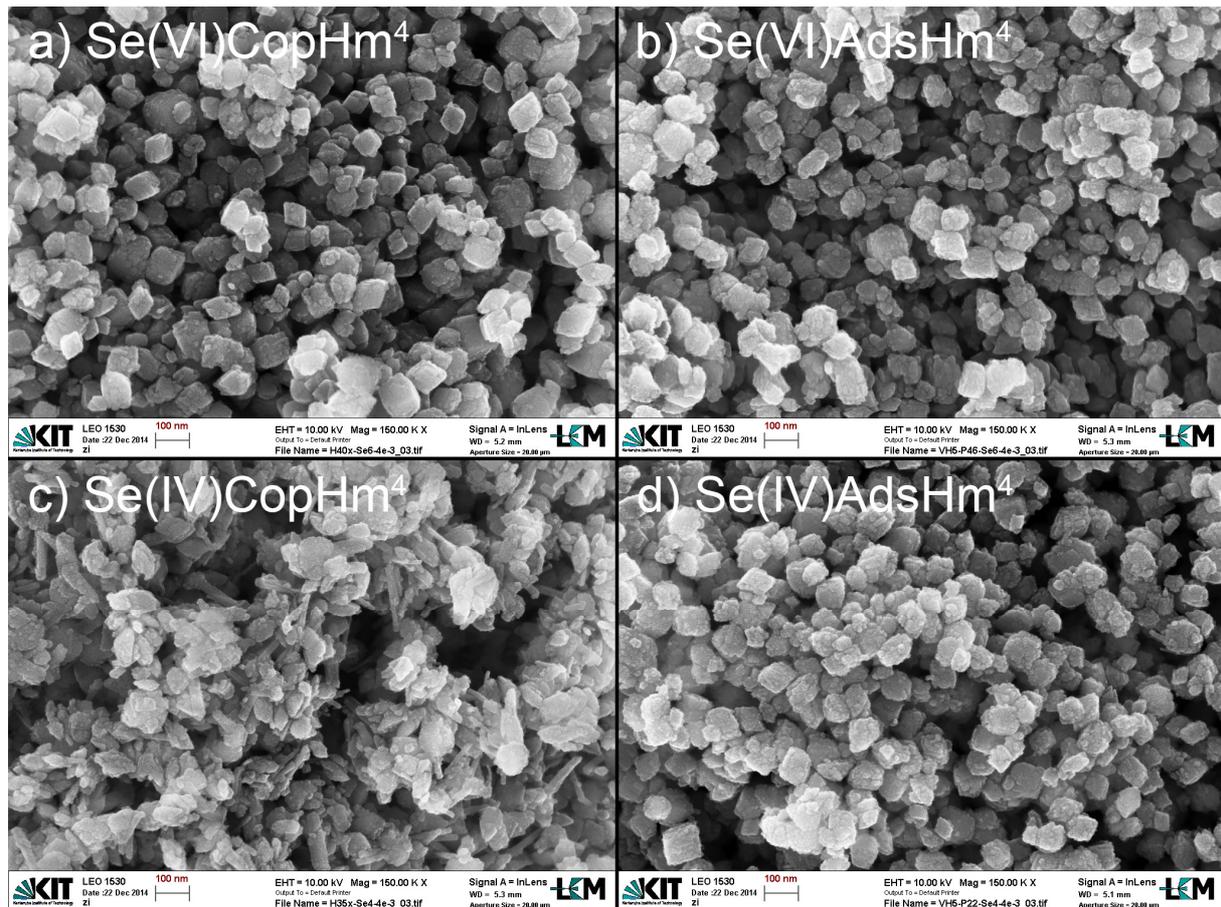


Abbildung 6-11: REM-Aufnahmen von Hämatitproben aus Se-Adsorptionsversuchen und Se-Kopräzipitationsversuchen; $c(\text{Se})_0 = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L.
 (a) Se(VI)-Kopräzipitation mit Hämatit; (b) Se(VI)-Adsorption an Hämatit;
 (c) Se(IV)-Kopräzipitation mit Hämatit; (d) Se(IV)-Adsorption an Hämatit.

6.5 Charakterisierung der Retentionsmechanismen

6.5.1 Analyse der Mineraloberfläche

Mittels XPS konnten von einigen ausgewählten Hämatitproben die chemische Zusammensetzung des oberflächennahen Bereichs und die Bindungsenergien charakteristischer Se-Spektrallinien bestimmt werden. Die XPS-Ergebnisse bestätigen die Vermutung, dass ein Teil der im Hintergrundelektrolyten enthaltenen ionaren Spezies während des Sorptionsvorgangs an der Hämatitoberfläche adsorbiert wurden. Die erhöhten Konzentrationen an Kohlenstoff und teilweise Stickstoff deuten auf eine Adsorption der Oxyanionen Hydrogencarbonat (HCO_3^-) (bei pH 7 - 8 dominiert HCO_3^- gegenüber CO_3^{2-}) und Nitrat (NO_3^-) hin, wobei die Menge an adsorbiertem HCO_3^- deutlich höher ausfällt als die Menge an NO_3^- . Obwohl die absolute Nitrat-Konzentration sehr viel höher ist als die Konzentration an Hydrogencarbonat, adsorbiert NO_3^- offenbar deutlich schlechter an Hämatit als HCO_3^- . Dieses Verhalten stimmt mit der von NEAL (1995) publizierten Affinitätsreihe typischer Bodenminerale für anionische Spezies überein, wonach NO_3^- neben Cl^- die geringste Adsorptionsaffinität aufweist (vgl. Kapitel 4.2.3). Im Falle von HCO_3^- kann man hingegen von einer deutlich höheren

Adsorptionsaffinität ausgehen (KIM et al., 2012). Wie bereits bei der Charakterisierung der Hämatitphase ohne Se-Interaktion gilt auch für die Hämatitproben aus Kopräzipitations- und Adsorptionsversuchen, dass eine Adsorption von HCO_3^- wahrscheinlicher ist als eine Ausfällung von (Hydrogen)carbonat-Salzen, da sowohl die vor der Trocknung gewaschenen als auch ungewaschenen Proben erhöhte C-Gehalte aufweisen (vgl. Kapitel 6.1).

Tabelle 6-2: XPS-Ergebnisse von Hämatitproben (ungewaschen) aus Adsorptions- (Ads) oder Kopräzipitationsstudien (Cop) mit Se(VI) bzw. Se(IV). Elementkonzentrationen in At.%; Bindungsenergien in eV; $\times c(\text{Se})_0 = \times \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.

Probe	C	N	O	Na	K	Fe	Se
Hm (rein)	14.3	1.2	54.8	0.3	1.9	27.5	---
Se(VI)CopHm ⁸	13.8	0.6	54.4	1.0	0.8	29.3	Spuren
Se(VI)AdsHm ⁸	14.8	0.8	55.3	---	0.7	28.4	Spuren
Se(IV)CopHm ¹	4.3	1.4	60.3	0.9	2.5	30.4	0.3
Se(IV)AdsHm ¹	12.9	1.3	56.0	---	0.9	28.1	0.8

At. %: Relativer Fehler $\pm 10\text{-}20\%$

Probe	Se 3s	Se L ₃ M ₄₅ M ₄₅	Se 3p _{3/2}	Se L ₂ M ₄₅ M ₄₅	O 1s (Ladungs-Ref.)	Se-Valenz
Se(IV)CopHm ¹	233.6	185.1	164.7	143.7	529.6	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Se(IV)
Se(IV)AdsHm ¹	233.5	185.2	164.8	143.8	529.6	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Se(IV)

Bindungsenergien: Fehler $\pm 0.2 \text{ eV}$

Hämatitproben, die in Kontakt mit Se-Oxyanionen standen, enthalten im Oberflächenbereich zusätzliche Anteile an Se. Charakteristische Se-Mengen treten jedoch nur bei den Proben des Se(IV)-Systems (Verwendung von initialem Se(IV)) auf, während sich bei Proben des Se(VI)-Systems nur Spuren an Se nachweisen lassen. Bei den beiden Proben des Se(IV)-Systems fällt auf, dass trotz einer identischen initialen Se-Konzentrationen von 10^{-3} mol/L und einem sorbierten Se-Anteil von beinahe 100 % (Abbildung 6-4a) der Se-Gehalt bei der Adsorptionsprobe (0.8 At.%) höher ausfällt als bei der kopräzipitierten Probe (0.3 At.%). Hieraus kann man ableiten, dass im Falle der Kopräzipitationsprobe ein Großteil des enthaltenen Se offenbar im Inneren der Hämatitpartikel vorkommt.

Anhand der Bindungsenergien der Se-Spektrallinien kann zudem der Se-Oxidationszustand bestimmt werden. Die Daten belegen, dass das sorbierte Se im oberflächennahen Bereich der Hämatitpartikel bei beiden analysierten Proben des Se(IV)-Systems in der Oxidationsstufe Se(IV) verbleibt. Die Wechselwirkung zwischen gelöstem Se(IV) und der Hämatitphase führt daher weder im Falle einer Kopräzipitation noch im Falle einer Adsorption zu einer Änderung des Se-Oxidationszustands. Das Ergebnis zeigt auch, dass Se(IV) in einem aquatischen System selbst unter oxidierenden Bedingungen sehr stabil ist und nicht alleine durch die Gegenwart von gelöstem Sauerstoff zu Se(VI) oxidiert wird. Demzufolge scheint nicht nur die Reduktion von Se(VI) zu Se(IV) kinetisch stark gehemmt zu sein (SÉBY et al., 1998; GRAMBOW, 2008), sondern auch eine entsprechende Oxidation von Se(IV) zu Se(VI). Im Vergleich zu den Se(IV)-Hämatit-Proben sind die Se-Gehalte bei den Proben des Se(VI)-Hämatit-Systems leider zu gering, um den Oxidationszustand von Se eindeutig bestimmen zu können. Dies gilt

sowohl für die Adsorptions- als auch für die Kopräzipitationsproben und trifft selbst auf Proben zu, bei denen sehr hohe initiale Se(VI)-Konzentrationen von $8 \cdot 10^{-3}$ mol/L verwendet wurden.

6.5.2 Identifizierung des Se-Sorptionsmechanismus

6.5.2.1 Analyse des Oxidationszustands und der Bindungsstruktur von Se mittels XAS

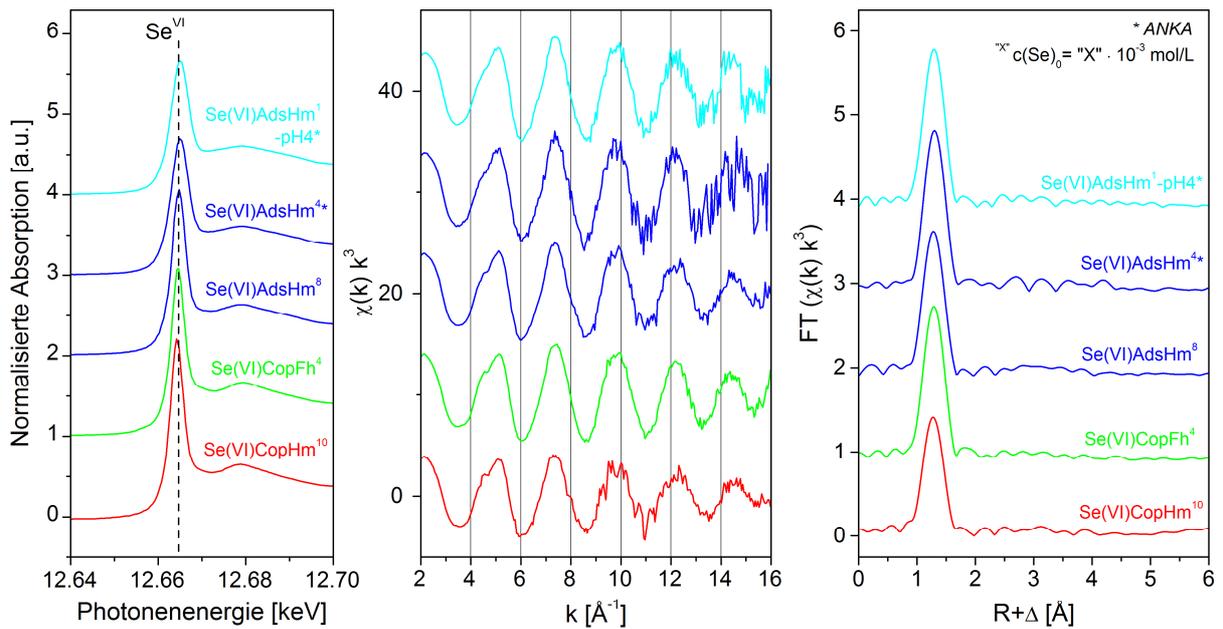
Basierend auf den Auswertungen der XAS-Analysen konnten Informationen hinsichtlich des Oxidationszustands und der Eigenschaften des sorbierten Se gewonnen werden. Ergänzend zu den Resultaten der XPS-Analyse, anhand derer der Oxidationszustand von Se im Oberflächenbereich bestimmt werden konnte, kann mit Hilfe der Daten von XANES-Analysen auch der allgemeine Se-Oxidationszustand innerhalb der gesamten Hämatitmasse (*bulk*-Analyse) ermittelt werden.

Die Se-K-Kanten XANES-Spektren aller untersuchten Se-haltigen Hämatit- und Ferrihydritproben zeigen eine klare Absorptionskante (*white line*), die bei allen Proben des gleichen Systems bei einer identischen Position auftritt. Bei den Proben des Se(VI)-Systems liegt die Absorptionskante (Definition über 1. Wendepunkt) bei 12.663 keV und bei den Proben des Se(IV)-Systems bei 12.660 keV (Abbildung 6-12). Beide Werte stimmen mit der jeweiligen Position der Absorptionskante der Se-Referenzspektren überein (Na₂SeO₄: 12.663 keV, Se(IV)-Referenzlösung: 12.660 keV), was beweist, dass sich der initiale Se-Oxidationszustand nicht verändert. Ergänzend zu den XPS-Ergebnissen kann die XANES-Analyse somit zeigen, dass bei der Reaktion zwischen gelöstem Se und Hämatit bzw. Ferrihydrit nicht nur innerhalb des Se(IV)-Systems, sondern auch innerhalb des Se(VI)-Systems keine Se-Redoxreaktionen beteiligt sind. Darüber hinaus machen die Ergebnisse deutlich, dass hinsichtlich des Oxidationszustands des sorbierten Se keine Unterschiede zwischen der Gesamtprobe (*bulk*) und dem oberflächennahen Bereich auftreten.

Um den Se-Retentionsmechanismus im Detail zu charakterisieren, wurden Proben jedes Systems mittels Se-K-Kanten EXAFS-Spektroskopie analysiert. Dabei lag der Fokus auf der Unterscheidung der beiden Sorptionsprozesse (Se-Kopräzipitation oder Se-Adsorption). Aus diesem Grund wurden zum Teil auch mehrere Proben desselben Typs untersucht, damit potentiell auftretende Unterschiede eindeutiger identifiziert werden konnten. Nachdem das EXAFS-Signal aus den Rohdaten separiert wurde (Abbildung 6-12), wurden die k^3 -gewichteten $\chi(k)$ -Spektren, bzw. deren Fourier-Transformationen, gefittet. Das hierfür notwendige „FEFF input file“ wurde unter Zuhilfenahme der Kristallstruktur von Mandarinoit (Fe₂(SeO₃)₃ · 6 H₂O, CIF 201805, HAWTHORNE, 1984) und der Software „FEFF 8.2“ erzeugt. Die graphische Darstellung der Fit-Ergebnisse ist im Anhang A2.4 zu finden.

Ein Vergleich der EXAFS-Daten des Se(VI)-Systems zeigt, dass die Fourier-transformierten EXAFS-Spektren (FT ($\chi(k) \cdot k^3$)) aller Proben von einem charakteristischen Peak bei 1.3 Å (unkorrigierte Phasenverschiebung) dominiert wird, der auf die Sauerstoffatome innerhalb der ersten Koordinationsschale zurückzuführen ist. Ein Fit dieses Peaks mit einem Se-O-Einfach-Streupfad ergab

Interaktion von Se(VI) mit Hämatit



Interaktion von Se(IV) mit Hämatit

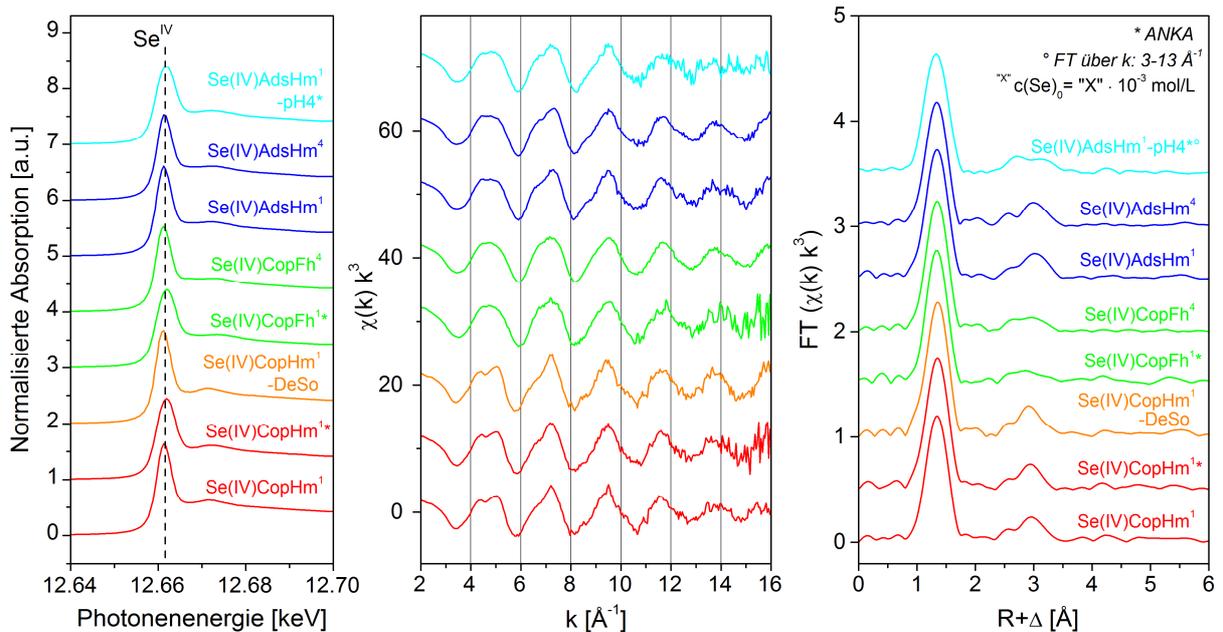


Abbildung 6-12: Se-K-Kanten XANES- und EXAFS-Spektren von Hämatit- (Hm) und Ferrihydritproben (Fh) aus Adsorptions- (Ads) oder Kopräzipitationsstudien (Cop) mit Se(VI) bzw. Se(IV). Wenn nicht anders angegeben, wurden die EXAFS Fourier-Transformationen (FT) über den k-Bereich von 3.0 - 14.5 Å⁻¹ berechnet.

eine Koordinationszahl (N) der Sauerstoffatome von 3.3 - 3.8 und einen interatomaren Abstand (R) von 1.65 Å (Tabelle 6-3). Durch die Kombination dieser koordinativen Wertigkeit mit der durch die XANES-Analyse bekannten hexavalenten elektrochemischen Wertigkeit lässt sich eindeutig nachweisen, dass das sorbierte Se(VI) wie zu Beginn der Versuche als tetraedrisches Selenat-Anion [SeO₄²⁻] vorliegt. Auch der ermittelte interatomare Abstand von 1.65 Å stimmt mit dem mittleren

Se-O-Abstand eines Selenat-Anions (1.61 - 1.65 Å) überein (Abbildung 2-2; CHEN et al., 1999; FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ & CHARLET, 2009).

Abgesehen von diesem großen Peak sind bei keiner Probe des Se(VI)-Systems weitere Peaks und somit Anzeichen für die Existenz zusätzlicher Koordinationsschalen jenseits der Sauerstoff-Nachbarn erkennbar. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass die sorbierten Se(VI)-Oxyanionen von einer Hydrathülle umgeben werden, was wiederum für die Bildung eines außersphärischen Se(VI)-Sorptionkomplexes spricht. Hinweise auf eine innersphärische Bindung oder einen unterschiedlichen Bindungscharakter von Adsorptions- und Kopräzipitationsproben treten nicht auf. Laut einer Reihe früherer Studien zur Se(VI)-Adsorption an Goethit sind Se(VI)-Oxyanionen grundsätzlich in der Lage, in Abhängigkeit der jeweiligen Bedingungen sowohl inner- als auch außersphärische Adsorptionskomplexe zu bilden. Während einige Autoren ausschließlich innersphärische Se(VI)-Komplexe bei Goethit nachweisen konnten (SU & SUAREZ, 2000; DAS et al., 2013), wurde in anderen Veröffentlichungen ein Mix aus inner- und außersphärischen Adsorptionskomplexen identifiziert, wobei die Verteilung beider Typen stark von Parametern wie dem pH-Wert, der Ionenstärke und dem Bedeckungsgrad der Oberfläche beeinflusst wurde (PEAK & SPARKS, 2002; FUKUSHI & SVERJENSKY, 2007). Insbesondere der pH-Wert spielt in diesem Zusammenhang eine Schlüsselrolle, da er, zumindest im Falle von Goethit, bei Werten unterhalb von pH 6 vorwiegend zur Bildung von innersphärischen Komplexen führt, wohingegen bei höheren pH-Werten außersphärische Komplexe dominieren (WIJNJA & SCHULTHESS, 2000; RIETRA et al., 2001). Die Interaktion zwischen Se(VI) und Hämatit bzw. Ferrihydrit ist im Gegensatz dazu bisher weniger detailliert untersucht und ist in Bezug auf die Art der sich bildenden Se(VI)-Adsorptionskomplexe zum Teil auch widersprüchlich. Gemäß PEAK & SPARKS (2002) sollten Ferrihydrit und Goethit ein vergleichbares Se-Adsorptionsverhalten aufweisen. Hinsichtlich der beobachteten Bildung von außersphärischen Se(VI)-Komplexen stimmt diese Aussage mit den Ergebnissen dieser Studie überein. Dies gilt insbesondere dann, wenn man die pH-Abhängigkeit der Se(VI)-Adsorption an Goethit und die überwiegend außersphärische Se(VI)-Komplexierung bei pH-Werten oberhalb von pH 6 im Zusammenhang mit den neutralen pH-Bedingungen (~pH 7.5) betrachtet, bei denen die Versuche dieser Arbeit stattfanden. Demgegenüber müsste die relativ hohe Ionenstärke von ca. 0.43 mol/L und die damit einhergehenden konkurrierenden Effekte der verschiedenen Anionen eigentlich eine innersphärische Se(VI)-Sorption bevorzugen, was jedoch nicht beobachtet werden kann. In dieser Hinsicht stehen die Resultate dieser Studie im Widerspruch zu denjenigen von DAS et al. (2013), die bei vergleichbaren neutralen pH-Werten und sogar bei niedrigeren Ionenstärken an der Oberfläche von Ferrihydrit eindeutig die Bildung von innersphärischen Se(VI)-Adsorptionskomplexen nachweisen konnten. Ferner wurde auch in Studien zur Se(VI)-Adsorption an Hämatit die Bildung von innersphärischen Komplexen festgestellt, die unabhängig vom jeweiligen pH-Wert auftrat (PEAK & SPARKS, 2002). Eine mögliche Ursache für diese Unterschiede könnte in der Art des dominierenden Anions innerhalb des

verwendeten Hintergrundelektrolyten liegen, was in dieser Studie Nitrat und nicht wie bei den zuvor erwähnten Veröffentlichungen Chlorid ist. Während Chlorid dafür bekannt ist, eine sehr geringe Adsorptionsaffinität für *Eisenoxide* zu haben, ist die Affinität des Oxyanions Nitrat höher und eher mit der von Se(VI) vergleichbar (NEAL, 1995). Es ist daher durchaus vorstellbar, dass die hohen Mengen an Nitrat sowie die zusätzlichen kleineren Gehalte an Hydrogencarbonat die geringeren Se(VI)-Anteile bei der Belegung der innersphärischen Sorptionsplätze ausstechen.

Bei den Proben des Se(IV)-Systems zeigen die Fourier-Transformationen der EXAFS-Spektren, dass der Peak der Sauerstoff-Koordinationsschale im Vergleich zu den Se(VI)-Proben bei einem größeren Abstand von etwa 1.4 Å (unkorrigierte Phasenverschiebung) auftritt und dass die FT-Magnitude tendenziell etwas geringer ausfällt (Abbildung 6-12). Der Fit dieser Peaks ergab Koordinationszahlen von 2.7 - 3.0 und einen interatomaren Se-O-Abstand von 1.70 - 1.71 Å (Tabelle 6-3). Initial verwendetes Se(IV) behält somit auch nach dem Sorptionsprozess seine tetravalente elektrochemische (XANES-Analyse) und trivalente koordinative Wertigkeit. Auch die ermittelten Abstände der 3 Sauerstoffatome stimmen mit den mittleren Se-O-Abständen eines Selenit-Anions (1.69 - 1.72 Å) überein, was bedeutet, dass seine trigonal-pyramidale Struktur erhalten bleibt (Abbildung 2-2; CHEN et al., 1999; FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ & CHARLET, 2009).

Tabelle 6-3: Se-K-Kantenenergien (XANES) und Ergebnisse der EXAFS-Anpassungen von Hämatit- und Ferrihydritproben ($S_o^2 = 0.9$).

Probe	E_0 [keV]	Sauerstoff-Schale				Eisen-Schalen				ΔE_0 [eV]	χ^2_{res} [%]
		N^a	R [Å] ^b	σ^2 [Å ²] ^c		N	R [Å]	σ^2 [Å ²]			
Se(VI)COPHm ¹⁰	12.6629	3.3	O	1.65	0.0020					14.5	8.1
Se(VI)COPFh ⁴	12.6632	3.6	O	1.65	0.0009					14.8	8.2
Se(VI)AdSHm ⁸	12.6633	3.6	O	1.65	0.0013					14.4	9.3
Se(VI)AdSHm ⁴	12.6632	3.6	O	1.66	0.0004					15.5	9.5
Se(VI)AdSHm ¹ -pH4	12.6632	3.8	O	1.65	0.0010					14.8	8.0
Se(IV)COPHm ¹	12.6597	2.9	O	1.71	0.0015	0.7 Fe	2.94	0.0097	#	15.2	13.8
						2.5 Fe	3.43	0.0097	#		
Se(IV)COPHm ¹	12.6596	3.0	O	1.71	0.0015	0.5 Fe	2.95	0.0100	#,§	15.8	14.1
						2.4 Fe	3.41	0.0100	#,§		
Se(IV)COPHm ¹ -DeSo	12.6595	3.0	O	1.71	0.0014	0.9 Fe	2.98	0.0100	#,§	15.5	13.9
						2.8 Fe	3.43	0.0100	#,§		
Se(IV)COPFh ¹	12.6595	2.9	O	1.70	0.0014	0.3 Fe	2.89	0.0100	#,§	15.3	14.4
						1.4 Fe	3.34	0.0100	#,§		
Se(IV)COPFh ⁴	12.6595	2.8	O	1.71	0.0013	0.3 Fe	2.88	0.0072	#	15.6	12.8
						1.1 Fe	3.34	0.0072	#		
Se(IV)AdSHm ¹	12.6596	2.9	O	1.71	0.0016	0.3 Fe	2.90	0.0056	#	15.5	13.1
						1.6 Fe	3.38	0.0056	#		
Se(IV)AdSHm ⁴	12.6598	2.9	O	1.70	0.0018	0.3 Fe	2.89	0.0049	#	15.1	12.1
						1.3 Fe	3.37	0.0049	#		
Se(IV)AdSHm ¹ -pH4	12.6594	2.7	O	1.70	0.0011	0.4 Fe	2.91	0.0030	#	15.5	12.8
						0.8 Fe	3.38	0.0030	#		

^a N: Koordinationszahl, Fehler $\pm 25\%$. ^b R: Atomabstand, Fehler ± 0.01 Å. ^c σ^2 : Debye-Waller-Faktor, Fehler ± 0.0005 Å².

korreliertes σ^2 . § Oberes σ^2 -Limit erreicht. ^x $c(\text{Se})_0 = "x" \cdot 10^{-3}$ mol/L. "DeSo": Probe aus Desorptionsversuch.

Darüber hinaus zeigen die Fourier-transformierten EXAFS-Spektren der Se(IV)-Proben im Gegensatz zu den Proben des Se(VI)-Systems zusätzliche strukturelle Merkmale jenseits der Sauerstoff-Koordinationsschale. Diese äußern sich in Form zweier eng beieinanderliegender Peaks, die im Bereich zwischen 2.5 - 3.0 Å (unkorrigierte Phasenverschiebung) deutlich über das allgemeine Untergrundniveau hervortreten. Zu beobachten ist auch, dass die Signalintensität, die Peakform und der Abstand der Peaks in Abhängigkeit von der Probenart und des damit assoziierten Se-Sorptionstyps variiert.

Eine gute Anpassung dieser beiden Peaks konnte durch die Verwendung zweier individueller Se-Fe-Einfach-Streupfade erreicht werden (Abbildung 6-13 und Anhang A.2.4). Demgegenüber führte sowohl die Nutzung eines einzelnen Se-Fe-Streupfads als auch eine Kombination aus Se-Fe- und Se-O-Streupfaden zu unbefriedigenden Ergebnissen. Zu beachten ist, dass die Debye-Waller-Faktoren der beiden Se-Fe-Pfade korreliert wurden, um stabile Resultate der Kurvenanpassung zu erhalten. Die Gegenwart von Fe-Atomen in der zweiten Koordinationsschale lässt auf die Abwesenheit einer Hydrathülle und somit auf eine direkte Verbindung zwischen den Se(IV)-Oxyanionen und der Eisenoxid-Festphase schießen, was generell für die Bildung innersphärischer Sorptionskomplexe spricht.

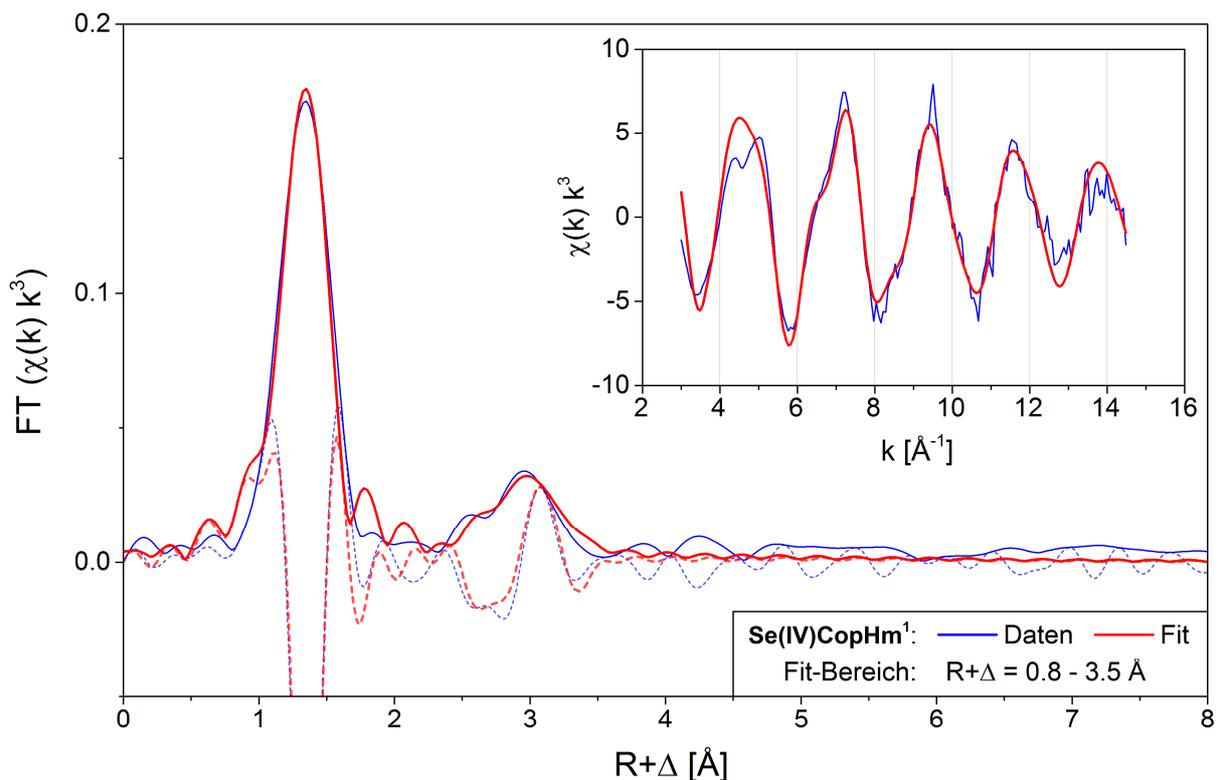


Abbildung 6-13: Graphische Darstellung eines Se-K-Kanten EXAFS-Fits am Beispiel der Se(IV)-Hämatit-Kopräzipitationsprobe Se(IV)CopHm¹.

6.5.2.2 Bildung von Oberflächenadsorptionskomplexen

Zwar existieren bisher keine EXAFS-Daten zur Se(IV)-Sorption an Hämatit, allerdings zeigen die Ergebnisse der EXAFS-Anpassungen dieser Studie eine gute Übereinstimmung mit den veröffentlichten Daten zum Adsorptionsverhalten von Se(IV) an anderen *Eisenoxid*-Mineralen. Dies betrifft insbesondere die interatomaren Fe-Abstände von 2.88 - 2.98 Å im Falle der nahen Fe-Atome und 3.34 - 3.43 Å im Falle der weiter entfernten Fe-Atome. Im Falle der nahen Fe-Atome weisen diese Abstände auf die Bildung eines bidentat-mononuklearen kantengebundenen 2E (*edge-sharing*) Sorptionskomplexes hin, wohingegen die Abstände der weiter entfernten Fe-Atome durch eine bidentat-binukleare eckengebundene 2C (*corner-sharing*) Anordnung erklärt werden können (HAYES et al., 1987; MANCEAU & CHARLET, 1994; HIEMSTRA et al., 2007; MISSANA et al., 2009; JORDAN et al., 2014). Bei einem bidentat-mononuklearen kantengebundenen 2E Sorptionskomplex bilden zwei Sauerstoffatome eines trigonal-pyramidalen Se(IV)-Moleküls gleichzeitig die Kante eines $Fe(O,OH)_6$ -Oktaeders (Abbildung 6-14a), während bei einem bidentat-binuklearen eckengebundenen 2C Sorptionskomplex zwei Sauerstoffatome eines Se(IV)-Moleküls über die Ecken mit zwei $Fe(O,OH)_6$ -Oktaedern verknüpft sind (Abbildung 6-14b).

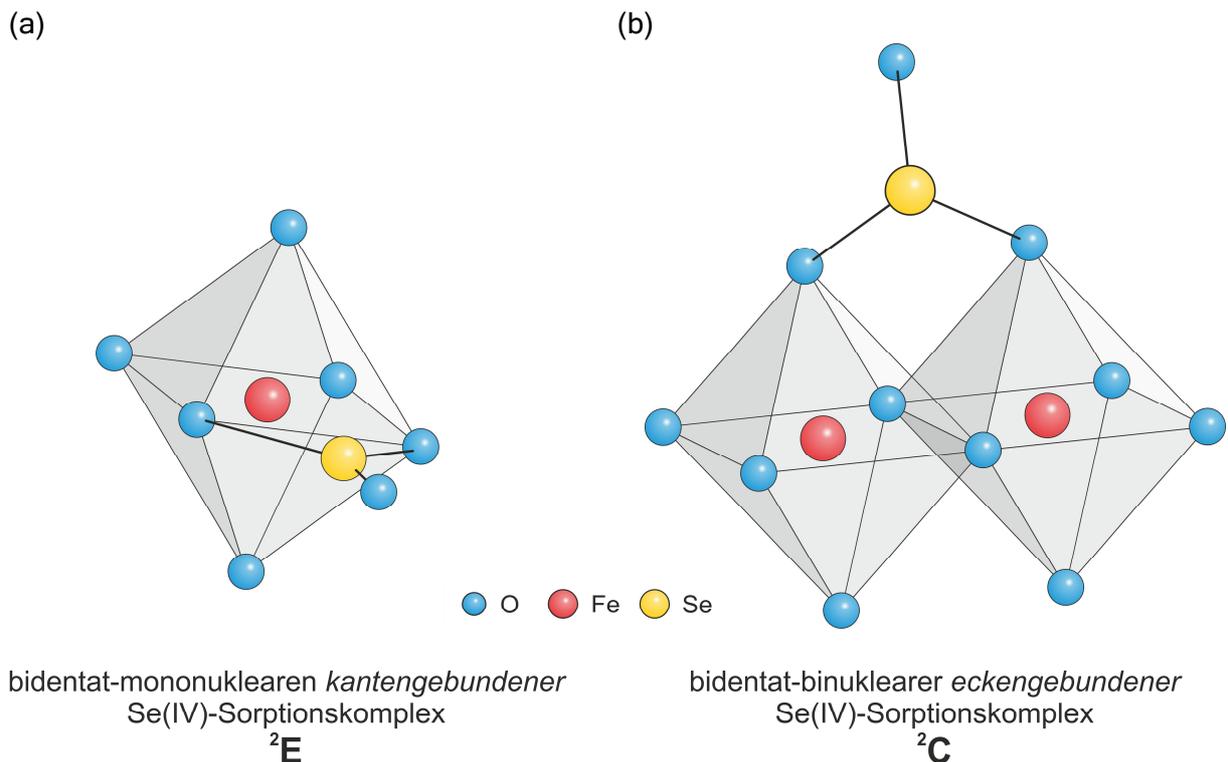


Abbildung 6-14: Modell zum Aufbau von 2E - und 2C -Sorptionskomplexen zwischen einem Se(IV)-Molekül und FeO_6 -Oktaedern (verändert nach JORDAN et al., 2014).

Beide Typen von Sorptionskomplexen treten bei allen untersuchten Hämatit- und Ferrihydritproben des Se(IV)-System parallel auf, was in anderen Studien auch bei den Mineralen Ferrihydrit (MANCEAU & CHARLET, 1994), Magnetit (MISSANA et al., 2009) und Maghemit (JORDAN et al., 2014) beobachtet

werden konnte. Einzige Ausnahme bildet das Mineral Goethit, bei welchem mittels EXAFS- und IR-Spektroskopie sowie anhand von SCM ausschließlich eckengebundene ^{235}U Sorptionskomplexe identifiziert werden konnten (HAYES et al., 1987; MANCEAU & CHARLET, 1994; SU & SUAREZ, 2000). Es ist jedoch bekannt, dass die Ausbildung verschiedener Arten von Oberflächenkomplexen und deren jeweilige Anteile durch Faktoren wie den pH-Wert, die Kristallmorphologie bzw. die damit in Verbindung stehende kristallographische Struktur der Grenzflächen und den Bedeckungsgrad der Oberfläche beeinflusst wird (MANCEAU & CHARLET, 1994; HIEMSTRA et al., 2007; MISSANA et al., 2009; JORDAN et al., 2014). Ein hoher Belegungsgrad kann dazu führen, dass eine Sorption auch an funktionellen Gruppen stattfindet, die generell eine geringere Sorptionsaffinität aufweisen, wodurch die gleichzeitige Ausbildung von ^{235}U - und ^{235}U -Oberflächenkomplexen begünstigt wird (HIEMSTRA et al., 2007; MISSANA et al., 2009). Dies kann mit ein Grund sein, warum bei allen analysierten Se(IV)-haltigen Hämatit- und Ferrihydritproben beide Arten von Sorptionskomplexen auftreten. Zum einen waren die in den Versuchen verwendeten Mengen an Se(IV) vergleichsweise hoch und zum anderen waren mit HCO_3^- und zum Teil auch mit NO_3^- noch andere Oxyanionen in der Lösung vorhanden, die an den funktionellen Gruppen von *Eisenoxiden* sorbieren können (WIJNJA & SCHULTHESS, 2002; KIM et al., 2012). Des Weiteren kommt hinzu, dass die Kristallstruktur von Hämatit und Ferrihydrit sowohl die Möglichkeit für kanten- als auch für eckengebundene Se(IV)-Sorptionskomplexe bieten (MANCEAU & CHARLET, 1994; CATALANO et al., 2006) und dass im Falle des eher massigen Hämatits zudem keine spezifische Kristallfläche auftritt, deren Größe im Vergleich zu anderen deutlich überrepräsentiert ist. Zu den Kristallflächen, denen bei Adsorptionsprozessen an Hämatit und Ferrihydrit eine entscheidende Rolle zukommt, gehören insbesondere die Flächen $\{110\}$ und $\{0001\}$ bei Hämatit und die Fläche $\{100\}$ bei Ferrihydrit (HIEMSTRA et al., 1996; TRAINOR et al., 2004; ONA-NGUEMA et al., 2005). Die Hämatit-Kristallfläche $\{110\}$ und die Ferrihydrit-Kristallfläche $\{100\}$ zeichnen sich speziell dadurch aus, dass deren kristallographischer Aufbau sowohl eine ^{235}U - als auch eine ^{235}U -Komplexierung gestattet (ONA-NGUEMA et al., 2005). Im hydratisierten Zustand bietet die $\{0001\}$ -Fläche von Hämatit darüber hinaus die Möglichkeit zur Ausbildung zusätzlicher ^{235}U -Adsorptionskomplexe (TRAINOR et al., 2004; ONA-NGUEMA et al., 2005).

Im Falle von Goethit stellt ebenfalls die Fläche $\{110\}$ die dominante Kristallfläche dar (HIEMSTRA et al., 1996), allerdings lässt diese im Gegensatz zur $\{110\}$ -Fläche von Hämatit ausschließlich eckengebundene ^{235}U -Komplexe zu (MANCEAU & CHARLET, 1994; ONA-NGUEMA et al., 2005). Die $\{001\}$ -Fläche von Goethit, deren strukturelle Anordnung generell auch eine ^{235}U -Komplexierung ermöglichen würde, ist aufgrund des meist nadeligen Goethit-Kristallhabitus hingegen deutlich unterrepräsentiert (MANCEAU & CHARLET, 1994). Nachgewiesen wurde dieses Verhalten unter anderem in einer Studie von ONA-NGUEMA et al. (2005) zum Adsorptionsverhalten des Oxyanions As(III), welches wie Se(IV) eine trigonal-pyramidale Molekülstruktur aufweist. Abbildung 6-15 zeigt eine angepasste Darstellung dieser Autoren, die anhand von Strukturmodellen die mögliche Gestalt von ^{235}U - bzw. ^{235}U -

Adsorptionskomplexen eines trigonal-pyramidalen Se(IV)-Oxyanions an den morphologisch dominierenden Kristallflächen der *Eisenoxid*-Minerale Goethit (Gt), Hämatit (Hm) und Ferrihydrit (Fh) verdeutlicht.

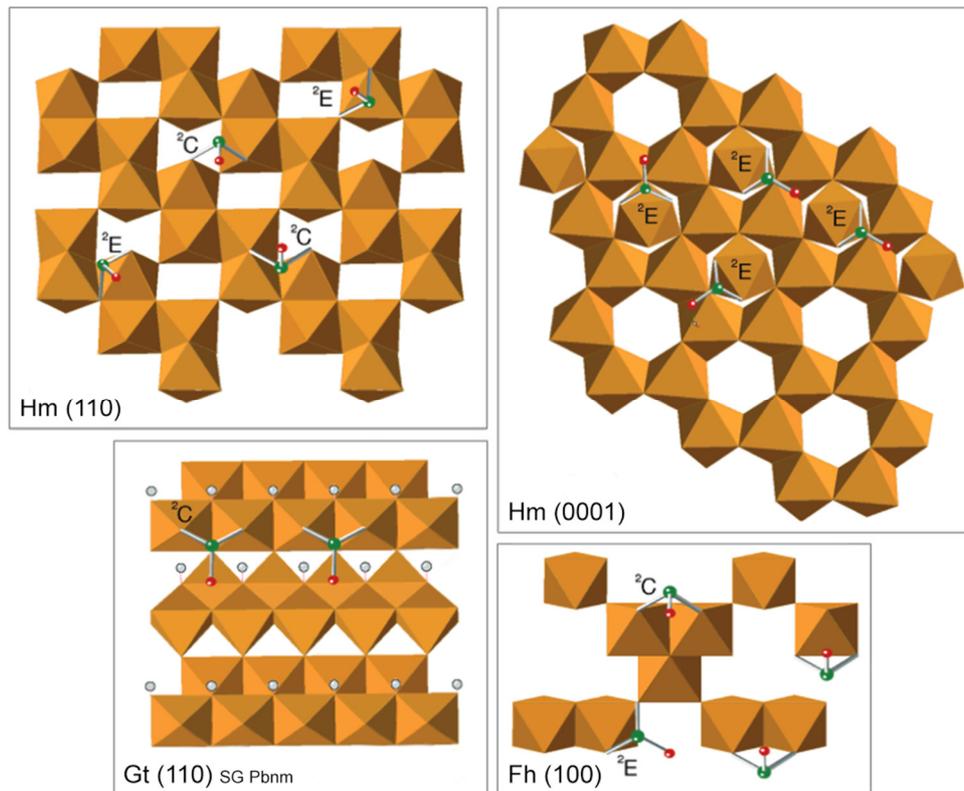


Abbildung 6-15: Strukturmodell möglicher Adsorptionskomplexe von einem trigonal-pyramidalen Se(IV)-Molekül an den dominierenden Kristallflächen verschiedener *Eisenoxide* (nach ONA-NGUEMA et al., 2005).

6.5.2.3 Einbau von Se-Oxyanionen in Hämatit

Die wichtigste Erkenntnis der EXAFS-Anpassung ist jedoch, dass diejenigen Hämatitproben, bei denen neben einer Se-Adsorption noch anderer Retentionsmechanismen möglich sind, signifikant höhere Fe-Koordinationszahlen und auch leicht andere Se-Fe-Abstände aufweisen als die Hämatite und Ferrihydrite, bei denen das Auftreten mehrerer Retentionsmechanismen sehr unwahrscheinlich ist bzw. ausgeschlossen werden kann (Tabelle 6-3). Letztere Gruppe beinhaltet alle Hämatit- und Ferrihydritproben mit einer rein adsorbierten Se-Fraktion [Se(IV)AdsHm und Se(IV)CopFh]. Charakterisiert werden diese Probe durch kleinere Koordinationszahlen und kürzere interatomare Se-Fe-Abstände von 0.3 - 0.4 bei 2.88 - 2.91 Å für die nahen Fe-Atome und 0.8 - 1.6 bei 3.34 - 3.38 Å für die weiter entfernte Fe-Schale. Insbesondere die ermittelten Werte der Koordinationszahlen passen sehr gut zu dem bereits prognostizierten Adsorptionsmodell, wonach sich an der Oberfläche von Hämatit bzw. Ferrihydrit eine Mischung aus mononuklearen kantengebundenen und binuklearen eckengebundenen innersphärischen Adsorptionskomplexen ausbildet. Im Gegensatz dazu zeigen die

Hämatitproben aus Se-Kopräzipitationsexperimenten [Se(IV)CopHm] größere Koordinationszahlen und interatomare Abstände von 0.5 - 0.9 bei 2.94 - 2.98 Å für die näheren Fe-Atome und 2.4 - 2.8 bei 3.41 - 3.43 Å für die weiter entfernten Fe-Atome. Mit Werten größer als 2.0 im Falle der weiter entfernten Fe-Atome sind die Koordinationszahlen dieser Proben eindeutig zu hoch, um durch die Bildung typischer Se(IV)-Oberflächenadsorptionskomplexen erklärt werden zu können. Besonders auffällig ist dies bei der Probe Se(IV)CopHm-DeSo, die im Anschluss an den Kopräzipitationsversuch mit einer Desorptionslösung behandelt wurde, wodurch die Mineraloberfläche weitgehend frei von adsorbierten Se(IV)-Anteilen sein sollte.

Um die unterschiedlichen Charakteristiken der Se-Kopräzipitation und Se-Adsorption zu verifizieren, wurden die EXAFS-Spektren des Se(IV)-Systems statistisch analysiert. Mit dem statistischen Programmpaket IFTA (*iterative transformation factor analysis*; ROSSBERG et al., 2003; SCHEINOST & CHARLET, 2008) wurde eine Hauptkomponentenanalyse (PCA, *principal component analysis*) durchgeführt, mit deren Hilfe es möglich war, die Anzahl und die jeweiligen Faktorladungen der spektralen Hauptkomponenten zu bestimmen. Zu beachten ist, dass die PCA aufgrund der zum Teil variierenden Datenqualität der gemessenen Spektren im hohen k-Bereich auf einen Bereich von $k = 2.0 - 10.5 \text{ \AA}^{-1}$ beschränkt wurde. Anhand der Eigenwerte sowie der graphischen Darstellung der Eigenvektoren (Anhang A.2.4.4) konnten zwei spektrale Hauptkomponenten identifiziert werden, die einen signifikanten Beitrag zur Entstehung des extrahierten EXAFS-Signals liefern. Demgegenüber lässt bereits der Eigenvektor einer möglichen dritten Komponente keine eindeutigen EXAFS-Oszillationen erkennen und ist stark von statistischem Rauschen geprägt. Es ist daher nicht sinnvoll, mehr als zwei Komponenten für eine spektrale Rekonstruktion der EXAFS-Daten heranzuziehen.

Abbildung 6-16a zeigt die gemessenen EXAFS-Spektren bzw. die Fourier-Transformationen (schwarze Linien) und deren auf zwei Hauptkomponenten (PC) basierenden Rekonstruktionen (rote Linien). Die sehr gute Übereinstimmung verdeutlicht, dass zwei individuelle spektrale Komponenten benötigt werden, um das EXAFS-Signal aller untersuchten Proben des Se(IV)-Systems zu charakterisieren. Interessant ist vor allem aber das Verhalten der Faktorladungen nach der Varimax-Rotation (Abbildung 6-16b). Die erste Hauptkomponente (PC 1) beschreibt demzufolge in erster Linie die Probengruppe der Se(IV)-Hämatit-Kopräzipitation [Se(IV)CopHm]. In Erscheinung tritt die Komponente PC 1 insbesondere bei der Probe Se(IV)CopHm-DeSo, bei der davon ausgegangen werden kann, dass sie wegen der zusätzlichen Behandlung mit Desorptionslösung nur einen sehr geringen Anteil an adsorbiertem Se(IV) enthält. Die zweite spektrale Komponente (PC 2) dominiert demgegenüber bei der Probengruppe, bei welcher aufgrund der Versuchsdurchführung ausschließlich mit einer adsorbierten Se-Fraktion zu rechnen ist. Hierzu zählen neben den Proben der Se(IV)-Hämatit-Adsorption [Se(IV)AdsHm] auch die Proben der Se(IV)-Ferrihydrit-Kopräzipitation [Se(IV)CopFh]. Beide spektrale Komponenten sind wahrscheinlich auf unterschiedliche Arten von sorbierten Se(IV)-Spezies zurückzuführen, deren Auftreten und Verteilung sich in beiden

Probengruppen unterscheidet. Die spektrale Komponente PC 2 spiegelt offenbar das Auftreten von Oberflächen-Adsorptionskomplexen wieder, während die Komponente PC 1 im Zusammenhang mit einem anderen Sorptionsprozess stehen muss. Die Hauptkomponentenanalyse bestätigt somit die Resultate der EXAFS-Anpassungen, wonach der Retentionsmechanismus einer Se-Kopräzipitation mit Hämatit und einer Se-Adsorption an Hämatit unterschiedlich ausfällt.

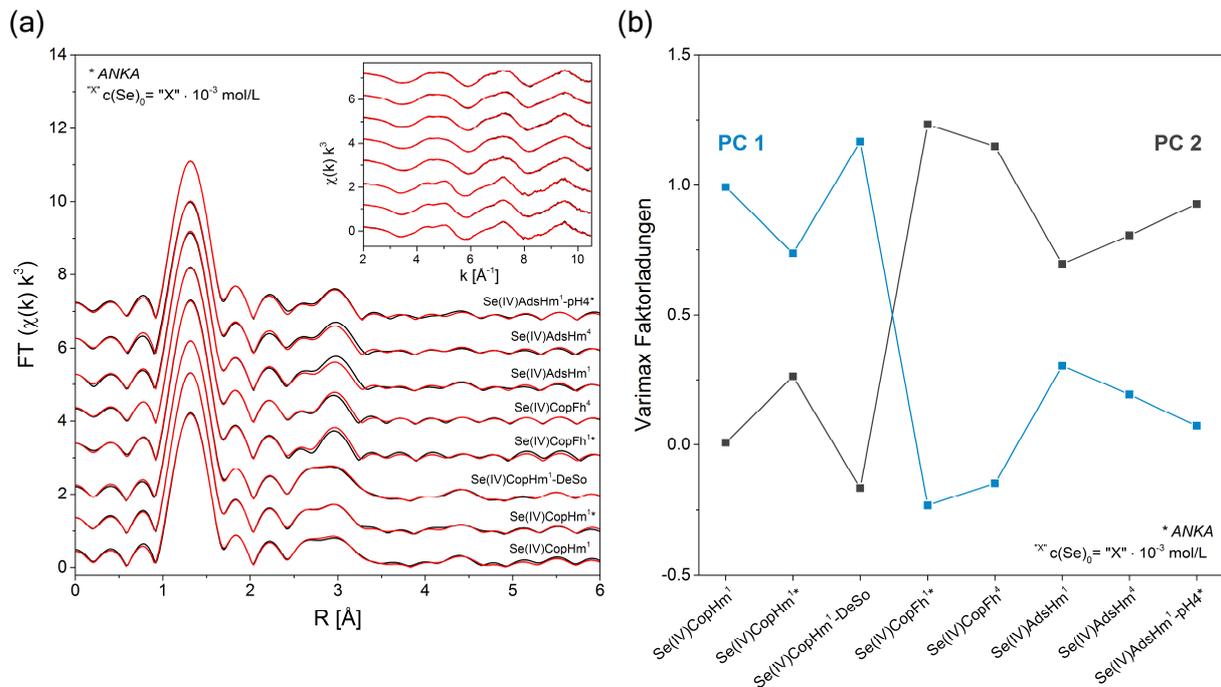


Abbildung 6-16: Hauptkomponentenanalyse der EXAFS-Spektren von Proben des Se(IV)-Hämatit-Systems. (a) Se-K-Kanten EXAFS-Spektren verschiedener Se(IV)-haltiger Hämatit- (Hm) und Ferrihydritproben (Fh) aus Kopräzipitation- (Cop) und Adsorptions- (Ads) Studien (schwarze Linien) und deren Rekonstruktionen (rote Linien) mittels zweier Hauptkomponenten (PC); EXAFS FT berechnet über k : 2.0 - 10.5 \AA^{-1} . (b) Varimax-Ladung der spektralen Komponenten.

Eine mögliche Erklärung für die EXAFS-Ergebnisse der kopräzipitierten Hämatitproben wäre die Bildung einer eigenständigen Mineralphase, die sowohl aus Selenit als auch aus Eisen besteht. MISSANA et al. (2009) berichten, dass die Sorption von Se(IV) an Magnetit unter bestimmten Umständen, insbesondere bei niedrigen pH-Werten, eine Präzipitation des Eisen(III)-selenits $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ verursachen kann. In gleicher Weise konnten BOLANZ et al. (2013) im Falle von As(V) nachweisen, dass die Anwesenheit von As(V) während des Ferrihydrit-Hämatit-Rekristallisationsprozesses zur Entstehung von Angelellit-ähnlichen Clustern $[\text{Fe}_4\text{As}_2\text{O}_{11}]$ führte, die in Form eines eigenständigen strukturellen Verbunds in die sich bildenden Hämatitkristalle eingebaut wurden. Bezeichnend für eine Bildung von Se-Fe-Mineralphasen wäre jedoch das Auftreten einer strukturellen Fernordnung, die mit der Gegenwart von charakteristischen strukturellen Merkmalen in der EXAFS FT-Region jenseits von 3.5 \AA einhergehen würde. Da derartige Merkmale in den untersuchten Proben nicht auftreten und auch die Resultate der XRD-Analyse keinerlei Hinweise auf

die Anwesenheit zusätzlicher Mineralphasen liefern konnten, kann die Anwesenheit von separaten Se-Fe-Mineralphasen im Falle dieser Studie ausgeschlossen werden.

Eine alternative Erklärung für die höheren Koordinationszahlen der Se(IV)-Hämatit-Kopräzipitation, als sie bei reinen Adsorptionskomplexen zu erwarten wären (in diesem Fall höher als 0.5 bzw. 1.0 für eine spektrale Mischung aus 2E - und 2C -Adsorptionskomplexen), ist ein struktureller Einbau von Se(IV). Die relativ geringen Signalintensitäten und Koordinationszahlen der Fe-Atome sowie das Fehlen zusätzlicher struktureller Merkmale in den EXAFS FT-Daten sind allerdings eher untypisch für einen strukturellen Elementeinbau (Inklusion), der auf einer Substitution oder einer Belegung von Leerstellen oder Zwischengitterpositionen beruht. Darüber hinaus konnte eine Inklusion von Oxyanionen in das Kristallgitter von Hämatit bisher experimentell nur im Falle von P(V) (GÁLVEZ et al., 1999b) und Si(IV) (LIU et al., 2012) sowie theoretisch im Falle von Tc(VII) (SKOMURSKI et al., 2010) nachgewiesen werden. Diese Oxyanionen besitzen jedoch alle eine tetraedrische Molekülstruktur und werden von 4 Sauerstoffatomen koordiniert, weshalb es für sie prinzipiell möglich ist, innerhalb der Hämatit-Kristallstruktur Tetraederlücken zu besetzen. Im Falle des trigonal-pyramidalen Se(IV)-Oxyanions, das nur von 3 Sauerstoffatomen koordiniert wird, ist hingegen eine Belegung sowohl der Tetraederlücken als auch der Oktaederlücken sehr unrealistisch. Auf einen strukturellen Einbau scheint der Einbaumechanismus von Se(IV) daher nicht zurückzuführen zu sein.

Ein mögliches Beispiel eines analogen Sorptionsmechanismus wird jedoch von SCHEINOST et al. (2006) für das Element Antimon in der Oxidationsstufe Sb(V) beschrieben. Deren Ergebnisse lieferten Hinweise darauf, dass oktaedrische Sb(V)-Oxyanionen auf ähnliche Weise in die Struktur eines *Eisenoxid*-Minerals eingebaut wurden wie Se(IV) in Hämatit in dieser Studie. Auch in diesem Fall konnten die Autoren mittels EXAFS-Analysen die Bildung eines Sb(V)-Sorptionskomplexes nachweisen, dessen jeweilige Fe-Koordinationszahlen größer waren als es im Falle reiner Oberflächenadsorptionskomplexe zu erwarten wäre. Gleichzeitig waren die Koordinationszahlen aber auch zu klein, um durch die Bildung einer separaten Sb-Fe-Mineralphase oder durch eine Sb(V)-Inklusion in Form einer Substitution oder einer Belegung von Gitterlücken erklärt werden zu können.

Wie auch Sb(V) in der Studie von SCHEINOST et al. (2006) zeichnet sich der Sorptionsmechanismus von Se(IV) allerdings durch eine direkte Bindung bzw. eine spezifische Komplexierung zwischen den sorbierten Oxyanionen und der Hämatitphase aus, was bei einer Okklusion, also einem rein physikalischen Einschluss, auch nicht der Fall wäre. Am wahrscheinlichsten ist deshalb, dass der Einbaumechanismus in beiden Fällen dem in Kapitel 4.3.1 erwähnten Sonderfall eines eingeschlossenen ehemals adsorbierten Fremdelements entspricht, welches weder in die Kristallstruktur des Wirtsminerals eingebaut (Inklusion) noch rein physikalisch eingeschlossen (Okklusion) wurde. Vielmehr beruht der Mechanismus auf einem okklusionsähnlichen Vorgang, der im Zuge der Bildung bzw. dem Wachstum eines Minerals auftritt und dazu führt, dass ein Teil der

ursprünglich an der Mineraloberfläche spezifisch adsorbierten Spezies in das jeweilige Wirtsm Mineral eingeschlossen wird. Im Falle des Einbaus von Se(IV) in Hämatit folgt dieser Prozess der innersphärischen Se(IV)-Adsorption an Ferrihydrit und findet während der Rekristallisation von Ferrihydrit in Hämatit statt. Aus diesem Grund ist das eingebaute Se(IV) auch auf ähnliche Weise an die Hämatitphase gebunden wie innersphärisch gebundene Se(IV)-Adsorptionskomplexe an Ferrihydrit oder Hämatit. Da eingebaute Se(IV)-Moleküle vollständig von Hämatit umschlossen werden und sich nicht nur in unmittelbarer Nähe zu einer einzigen Kristalloberfläche aufhalten, würde dies erklären, warum deren Fe-Koordinationszahlen tendenziell größer ausfallen als bei reinen Oberflächenadsorptionskomplexen.

Die Herleitung eines spezifischen Strukturmodells für in Hämatit eingebautes Se(IV) erweist sich allerdings aus mehreren Gründen als schwierig. Zum einen muss selbst bei Proben, die im Anschluss an die Kopräzipitation mit einer Desorptionslösung behandelt wurden, davon ausgegangen werden, dass diese nicht nur eingebautes, sondern weiterhin zu einem gewissen Teil auch adsorbiertes Se(IV) enthalten. Die Ergebnisse der EXAFS-Anpassung repräsentieren aus diesem Grund eine spektrale Mischung mehrerer unterschiedlicher Sorptionskomplexe, wodurch sich die Werte der Koordinationszahlen und die interatomaren Abstände nicht exakt ermitteln lassen. Ein weiterer Punkt ist, dass der strukturelle Aufbau einer Mineraloberfläche hinsichtlich der genauen Lage und der geometrischen Anordnung der funktionellen Hydroxygruppen in vielen Fällen nicht bekannt ist. Dies führt dazu, dass selbst eine Bestimmung der dreidimensionalen Struktur von Adsorptionskomplexen an einer einzelnen Kristallfläche mit Problemen verbunden sein kann, worauf CATALANO et al. (2006) bei ihren Untersuchungen zur Se(IV)-Adsorption an Hämatit ausdrücklich hinweisen. Im Falle einer eingeschlossenen Se(IV)-Spezies, die nicht nur in Kontakt zu einer einzigen Kristallfläche, sondern zu einem dreidimensionalen Grenzflächengebilde bzw. zu einer inneren Oberfläche (Hohlraum oder geschlossener Porenraum) steht, würde sich die Erstellung eines Strukturmodells sogar noch schwieriger gestalten und wäre alleine auf der Basis von EXAFS-Daten kaum möglich. Dies liegt einerseits daran, dass Se(IV) in der Lage ist, zusammen mit Hämatit unterschiedliche Arten innersphärischer Sorptionskomplexe auszubilden. Andererseits lässt sich aber auch die Struktur solcher inneren Oberflächen nicht genau definieren, was unter anderen auch damit zusammenhängt, dass die Form dieser Hohlräume vermutlich sehr variabel ist.

Die Hypothese eines Einbaumechanismus von Se in Hämatit wird grundsätzlich auch durch das Sorptionsverhalten von Se(VI) unterstützt. Obwohl es im Falle von Se(VI) leider nicht möglich war, einen potentiellen Se-Einbau anhand der EXAFS-Resultate direkt nachzuweisen, lässt sich aufgrund der hydrochemischen Sorptionsdaten dennoch ableiten, dass auch Se(VI) während der Ferrihydrit-Transformation zum Teil in Hämatit eingelagert wird. Insbesondere die Ergebnisse der Desorptionsstudien, die im Falle einer Se(VI)-Kopräzipitation eine höhere Stabilität der Se-Retention als bei einer Se(VI)-Adsorption erkennen lassen, können als Hinweis für die Gegenwart einer

eingelagerten Se(VI)-Fraktion gewertet werden. Da laut EXAFS-Daten eine solche in Hämatit eingebaute Se(VI)-Fraktion jedoch nach wie vor außersphärisch gebunden ist, geht der Einbauprozess nicht mit einer Veränderung der Komplexierungsart einher. Diese Beobachtung unterstützt die Rückschlüsse, die aus der Datenauswertung des Se(IV)-Systems gezogen wurden. Der Einbau von Se-Oxyanionen in Hämatit basiert demnach nicht auf Inklusionsprozessen, sondern ist eine indirekte Folge des Ferrihydrit-Hämatit-Rekristallisationsprozesses. Bei dieser Mineralumwandlung wird ein Teil der ursprünglich an der Mineraloberfläche vorliegenden Adsorptionskomplexe im Inneren der neu gebildeten Hämatitphase eingeschlossen.

6.6 Modell der Se-Retention während der Ferrihydrit-Hämatit-Rekristallisation

Die Kombination aus hydrochemischen und spektroskopischen Daten führt zu dem Ergebnis, dass die Kopräzipitation von Se-Oxyanionen während der Bildung von Hämatit aus Ferrihydrit aus drei individuellen Interaktionsprozessen besteht. Der erste Prozess ist die unmittelbare Kopräzipitation gelöster Se-Oxyanionen mit Ferrihydrit, der das erste Fällungsprodukt von gelöstem Fe innerhalb eines oxischen Systems darstellt. Aufgrund der sehr großen spezifischen Oberfläche von Ferrihydrit, können große Se-Mengen an der Ferrihydritoberfläche adsorbiert werden. Die unterschiedliche Oberflächengröße von schwach kristallinem Ferrihydrit und gut kristallinem Hämatit ist der Grund, warum die Se-Aufnahme einer Kopräzipitation potentiell höher ausfallen kann als die Aufnahme einer Se-Adsorption an Hämatit, die erst im Anschluss an eine abgeschlossene Mineralbildung erfolgt. Diese erste Se-Adsorption an Ferrihydrit hat daher einen signifikanten Einfluss auf die Gesamtmenge an Se, die während des Kopräzipitationsprozesses zurückgehalten wird. Da die Adsorptionskapazität von Ferrihydrit für Se wie bei allen *Eisenoxid*-Mineralen stark von der Se-Speziation und Parametern wie dem pH-Wert und der Ionenstärke beeinflusst wird, ist dieser Interaktionsprozess verantwortlich für die deutlich höhere Aufnahme von innersphärisch gebundenem Se(IV) als von außersphärisch gebundenem Se(VI). Dies gilt zumindest für die in dieser Studie vorherrschenden Bedingungen, die von einem neutralen pH-Wert und einer vergleichsweise hohen Ionenstärke charakterisiert sind.

Der zweite Interaktionsprozess repräsentiert den Einbau von Se während der Transformation des instabilen Ferrihydrits in Hämatit. Im Gegensatz zur vorherigen Se-Adsorption an Ferrihydrit ist dieser Prozess weniger ausschlaggebend für die Menge an sorbiertem Se, er ist jedoch entscheidend für die Stabilität der Se-Retention, da ein Großteil der zuvor adsorbierten Se-Oxyanionen während der Kristallisation von Hämatit in dessen Kristallstruktur eingeschlossen werden. Aus diesem Grund ist mit Hämatit kopräzipitiertes Se, das einen hohen Anteil an eingebautem Se aufweist, sehr viel stabiler gegenüber einer nachfolgenden Desorption als adsorbierte Se-Oxyanionen, die ausschließlich an der Mineraloberfläche vorkommen. Im Falle sehr hoher Se-Konzentrationen und einem sehr großen Adsorptionspotential, was unter neutralen bis schwach alkalischen pH-Bedingungen nur auf Se(IV)

zutritt, kann der Bedeckungsgrad der Ferrihydritoberfläche außerdem einen so hohen Wert erreichen, dass die adsorbierten Se-Komplexe eine vollständige Transformation von Ferrihydrit in Hämatit verhindern. Eine Ferrihydrit-Hämatit-Rekristallisation, die über interne Dehydratisierungs-, Umordnungs- und Wachstumsprozesse abläuft (ADEGOKE et al., 2013; SOLTIS et al., 2016), scheint in diesen Fällen nicht länger möglicher zu sein. Stattdessen erfolgt die Ferrihydrit-Umwandlung über einen Lösungs-Fällungs-Prozess, der zur Bildung von Goethit führt.

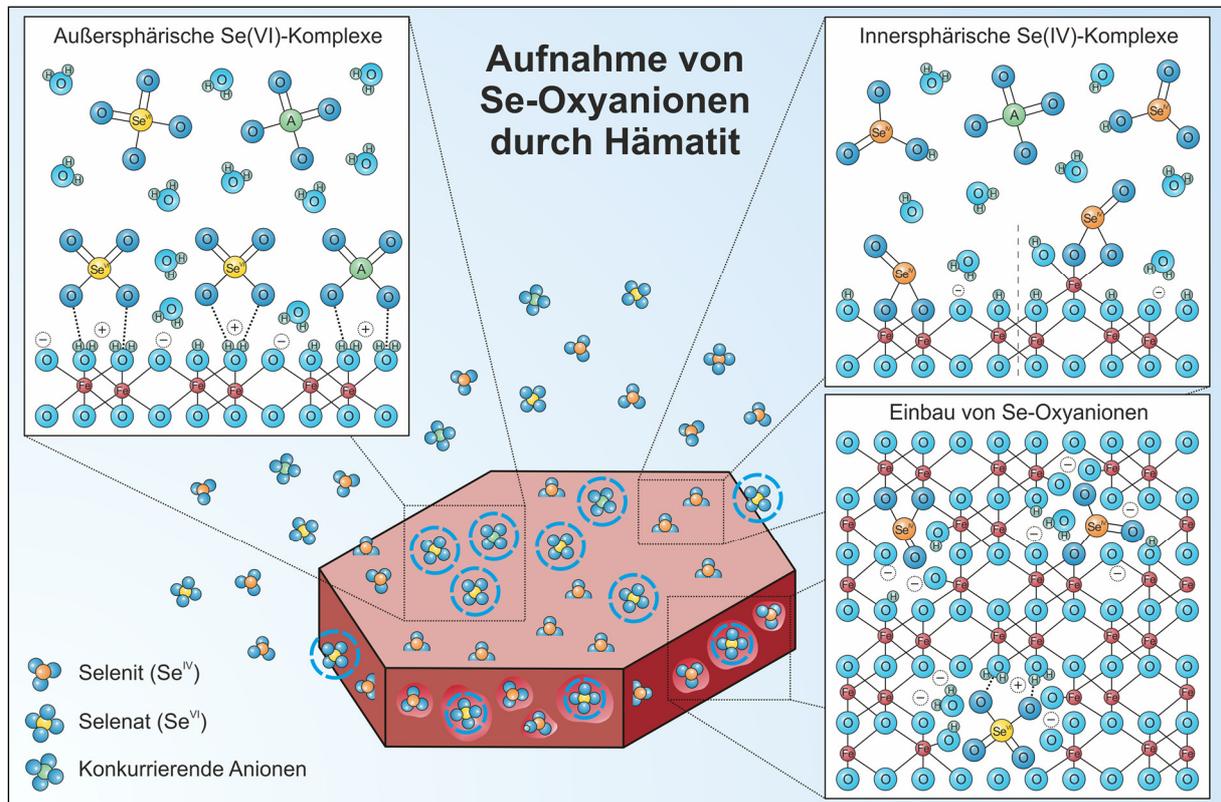


Abbildung 6-17: Schematische Darstellung der Se-Sorptionsmechanismen, die im Anschluss an eine Kopräzipitation von Se(IV) bzw. Se(VI) mit Hämatit auftreten.

Der letzte Interaktionsprozess stellt die Einstellung eines Adsorptionsgleichgewichts zwischen dem entstandenen Hämatit und allen gelösten Komponenten innerhalb der aquatischen Phase dar. Das Gleichgewicht zwischen den gelösten und den adsorbierten Se-Oxyanionen hängt dabei von den hydrochemischen Bedingungen, der Gegenwart konkurrierender Anionen und den Eigenschaften der Hämatitphase ab, da diese Parameter die Art der potentiell möglichen Se-Adsorptionskomplexe bestimmen. Aufgrund des vorangegangenen Hämatit-Kristallisationsprozesses und des damit assoziierten Se-Einbaus, steht ein Großteil des vorhandenen Se zu diesem Zeitpunkt jedoch nicht mehr in direktem Kontakt zur aquatischen Phase. Daher wird von diesen Adsorptions-Desorptions-Prozessen ausschließlich das Retentionsverhalten des kleineren an Hämatit adsorbierten Se-Anteils beeinflusst, nicht aber die Fraktion an eingebautem Se.

7 Retention von Se-Oxyanionen durch Magnetit während der Oxidation eines Fe²⁺-Systems

7.1 Charakterisierung der Syntheseprodukte

Die Charakterisierung der reinen Syntheseprodukte stellt eine wichtige Voraussetzung dar, um die in nachfolgenden Experimenten untersuchten Interaktionsprozesse innerhalb eines initial anoxischen Fe-Se-H₂O-Systems interpretieren zu können. Die mineralogische Zusammensetzung und Reinheit der hergestellten Proben wurde mittels XRD-Analyse bestimmt. Hierzu wurden die gemessenen Diffraktogramme mit Referenzdaten der ICDD PDF-2 Datenbank verglichen (Abbildung 7-1). Die Auswertung der XRD-Daten zeigte, dass die synthetisierten Produkte im Anschluss an eine 2-tägige Reaktionszeit ausschließlich aus Magnetit bestehen. Auf diese Weise konnte nachgewiesen werden, dass es mit Hilfe des angewandten Syntheseverfahrens möglich ist, reinen Magnetit ohne Beimengungen anderer *Eisenoxide* herzustellen. Die Untersuchung der Magnetit-Vorläuferphase, bei der die Synthese nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten bzw. 3 Stunden beendet wurde, verdeutlichte, dass sich die blaugrün gefärbten primären Fällungsprodukte aus unterschiedlichen Mineralphasen zusammensetzen. Am auffälligsten ist dabei das Auftreten eines sehr breiten Peaks mit vergleichsweise hoher Intensität bei einem 2 θ -Wert von ~22° (Cu K α). Ob das Auftreten dieses breiten Peaks auf die Gegenwart einer amorphen Mineralphase oder gegebenenfalls auf die Art der Probenmessung in Form einer im noch feuchten Zustand gemessenen feststoffreichen Suspension zurückzuführen ist, kann nicht eindeutig geklärt werden. Allerdings wäre die Anwesenheit amorpher bzw. schwach kristalliner Eisen(II)-hydroxide durchaus realistisch, da diese Mineralphasen als die ersten Fällungsprodukte einer anoxischen Fe²⁺-haltigen Lösung gelten und darüber hinaus durch eine grünliche Farbe gekennzeichnet sind (SCHWERTMANN & CORNELL, 2000; CORNELL & SCHWERTMANN, 2003; GÉNIN et al., 2006; ROONASI & HOLMGREN, 2009).

Des Weiteren können mehrere Peaks beobachtet werden, die durch die Gegenwart von kristallinen Mineralphasen verursacht werden. Hierzu gehört unter anderem Magnetit, von dem bereits nach einer 30-minütigen Reaktionszeit kleinere Anteile vorhanden sind und dessen Peakintensität mit zunehmender Reaktionszeit ansteigt. Ferner zeigt die Probe mit 30-minütiger Reaktionszeit Anzeichen eines Peaks bei einem 2 θ -Wert von ca. 12°, der auf die Gegenwart von Green Rust (GR) hindeutet. Green Rust bezeichnet eine Gruppe geschichteter Eisen(II,III)-hydroxid-Mineralen, die ausschließlich unter reduzierenden Bedingungen stabil sind und häufig die Vorläuferphasen verschiedenster *Eisenoxide* bilden (u.a. REFAIT et al., 1998; SCHWERTMANN & CORNELL, 2000; GÉNIN et al., 2006). Deutlich wird die Gegenwart von GR vor allem dann, wenn zum Vergleich die XRD-Ergebnisse der Se-

Magnetit-Kopräzipitationsstudien herangezogen werden, bei denen die GR-Peaks zum Teil sehr stark ausgeprägt sind (vgl. Abbildung 7-12). Die Eigenschaften und der Bildungsprozess von GR werden aus diesem Grund in Kapitel 7.4.1 näher erläutert. Neben den Peaks der Fe-Mineralphasen treten in den Diffraktogrammen der Magnetit-Vorläuferphase zusätzliche Peaks auf, die auf eine Gegenwart von Salzausfällungen (Carbonate) hindeuten. Hierbei handelt es sich am wahrscheinlichsten um Natriumcarbonat [Na_2CO_3], dessen Präzipitation möglicherweise eine Folge der Verwendung der NaHCO_3 -Pufferlösung ist. Angesichts der geringen Peakintensitäten kann dies jedoch nicht eindeutig nachgewiesen werden. Geschuldet sind diese Salzausfällungen unter anderem der Probenpräparation, da die sauerstoffempfindlichen Präzipitate in Form einer feststoffreichen Suspension und somit ohne ein vorheriges Waschen der Proben analysiert werden mussten.

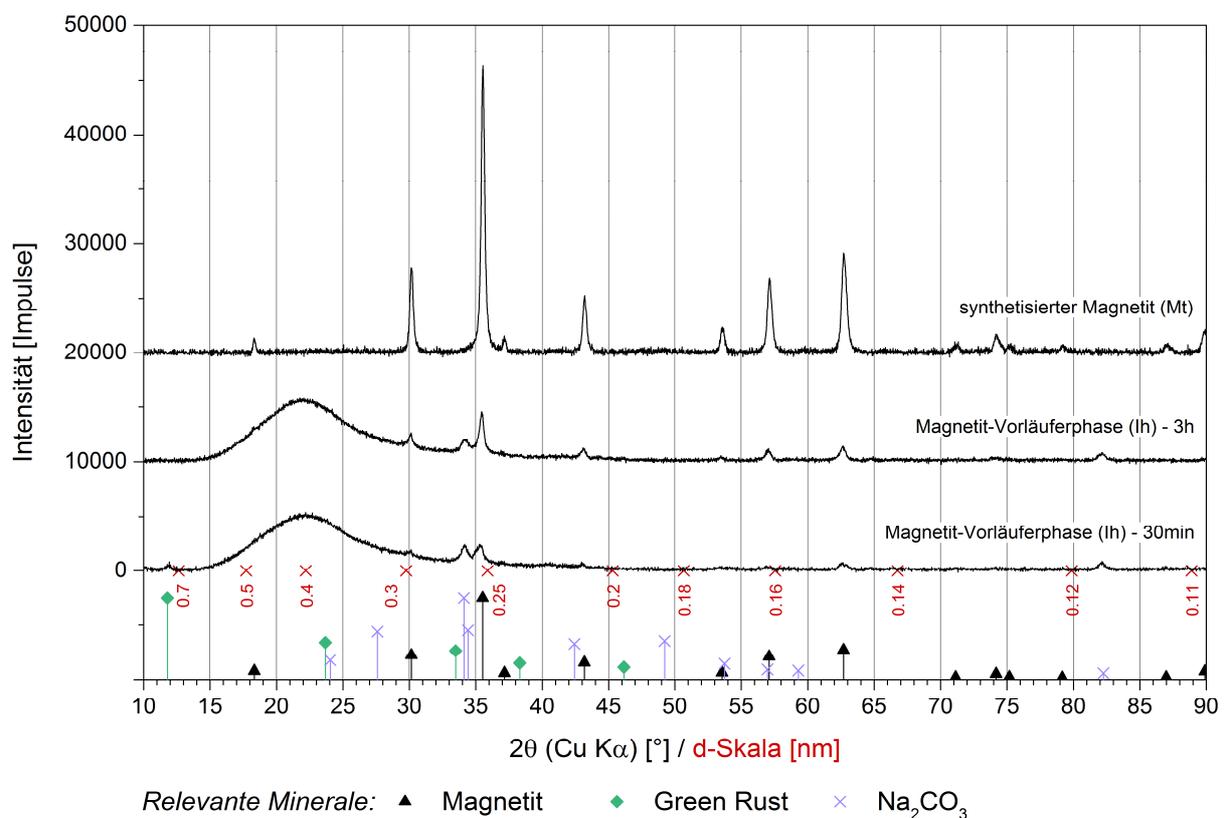
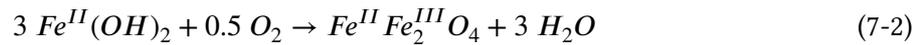


Abbildung 7-1: XRD-Ergebnisse der reinen Syntheseprodukte - Magnetit und Eisen(II)-hydroxid.

Grundsätzlich kann die XRD-Analyse belegen, dass bei der Synthese von Magnetit, die auf der progressiven Oxidation eines initial anoxischen aquatischen Fe^{2+} -Systems beruht, verschiedene Fe-Mineralphasen beteiligt sind und die Magnetitbildung nicht durch eine direkte Präzipitation aus der Lösung erfolgt. Vielmehr kommt es erst im Laufe der fortschreitenden Oxidation dazu, dass der überwiegende Anteil der initial gebildeten Fe-Mineralphasen instabil wird und sich vollständig in Magnetit umwandelt. Allgemein lässt sich eine solche Magnetitbildung, die in Gegenwart von Sauerstoff und durch Beteiligung einer Vorläuferphase abläuft, durch die zwei folgenden Teilreaktionen beschreiben:



Reaktionsgleichung 7-1 legt dar, weshalb eine Erhöhung des pH-Werts zur unmittelbaren Fällung einer Fe(II)-Mineralphase führt, die in einfachster Form als Eisen(II)-hydroxid $[\text{Fe}(\text{OH})_2]$ aufgefasst werden kann. Weiterhin wird deutlich, dass die Bildung von Magnetit erst stattfindet, nachdem Eisen(II)-hydroxid mit Sauerstoff reagiert (Gleichung 7-2). Folglich handelt es sich bei dem Mineral $\text{Fe}(\text{OH})_2$ um die Vorläuferphase von Magnetit. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird die Vorläuferphase von Magnetit einfachheitshalber zum Teil auch allgemein als Eisen(II)-hydroxid (Ih, *iron(II)-hydroxide*) bezeichnet, obwohl die XRD-Analyse gezeigt hat, dass sich das Präzipitat in Wahrheit aus verschiedenen Fe-Mineralphasen zusammensetzt.

Bei der optischen Charakterisierung des finalen Syntheseprodukts mittels REM/EDX wurden neben Magnetit keine zusätzlichen Mineralphasen gefunden, wodurch die hohe Reinheit der Magnetitphase bestätigt werden konnte (Abbildung 7-2 sowie Anhang A.3.2.1). Der Magnetit selbst besteht aus aggregierten Partikeln, die eine Größe von ca. 50 nm aufweisen. Die optische Charakterisierung des Eisen(II)-hydroxids erfolgte indirekt im Zuge der Analyse einer Se-haltigen Kopräzipitationsprobe mittels TEM/STEM. Ergebnisse hierzu sind in Kapitel 7.4.2 aufgeführt.

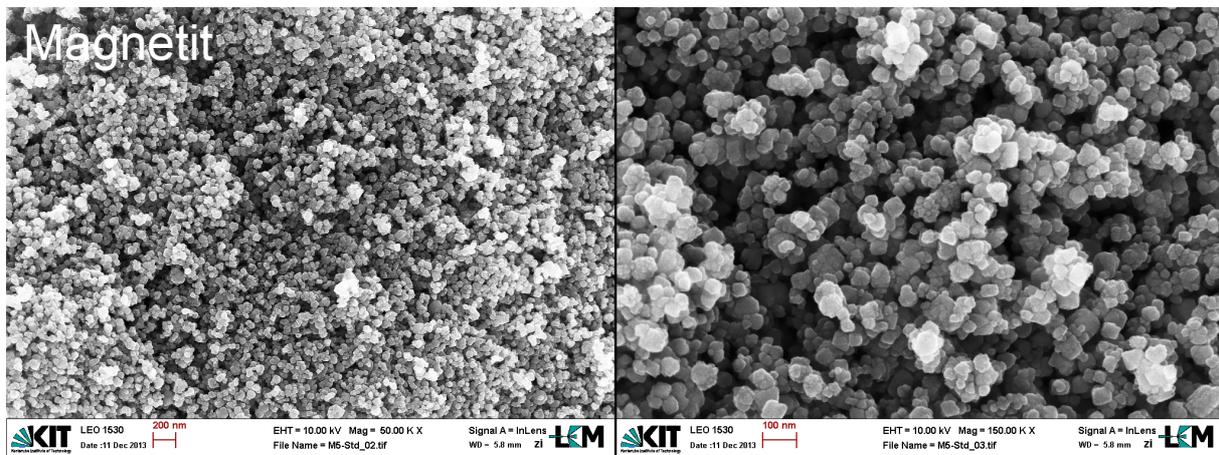


Abbildung 7-2: REM-Aufnahmen eines synthetisierten Magnetits.

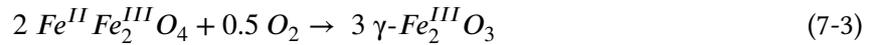
Die Analyse der spezifischen Oberflächengröße mittels BET ergab für Magnetit einen mittleren Wert von $32 \text{ m}^2/\text{g}$, wohingegen das Eisen(II)-hydroxid-Präzipitat nach 30-minütiger Reaktionszeit eine SSA von $264 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist. Im Falle von Magnetit ist bekannt, dass die SSA in Abhängigkeit des jeweiligen Bildungswegs sehr stark variiert und bei aus einer Lösung präzipitierten Partikeln Werte von bis zu $100 \text{ m}^2/\text{g}$ erreichen kann (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003). Eine Interpretation der SSA des Eisen(II)-hydroxid-Präzipitats gestaltet sich hingegen aus mehreren Gründen schwierig. Einerseits besteht das Präzipitat aus verschiedenen Mineralphasen, deren Zusammensetzung und Anteile sich nicht genau bestimmen lassen und andererseits erforderte die Probenpräparation der BET-Analyse eine

Trocknung und Entgasung des Probenmaterials bei einer Temperatur von 95°C. Hierdurch wurde die Mineralzusammensetzung der sauerstoffempfindlichen Proben sehr wahrscheinlich verändert, sodass diese nicht mehr dem originalen Probenzustand entsprach. Dennoch bleibt festzuhalten, dass die SSA der Magnetit-Vorläuferphasen, die im frühen Stadium des Synthesevorgangs auftreten, wohl deutlich größer ist als die SSA des später gebildeten Magnetits.

Die Resultate der XPS-Analyse erlauben es, die Mineraloberfläche eines synthetisierten Magnetits im Detail zu charakterisieren. Aufgeführt sind die XPS-Ergebnisse in Tabelle 7-4 in Kapitel 7.4.1. Über eine Auswertung des Fe 2p-Spektrums konnte unter anderem der Stoffmengenanteil von Fe(II) am Gesamteisenanteil ($x_{\text{Fe(II)}} = [\text{Fe(II)}]/\text{Fe}_{\text{total}}$) bestimmt werden. Im Falle von Fe(II)-haltigen *Eisenoxiden* wie Magnetit zeigt der Fe 2p_{3/2}-Peak auf der Seite niedriger Bindungsenergie eine charakteristische Schulter (vgl. Anhang A.3.4). Diese ist auf die Gegenwart von Fe(II) zurückzuführen, welches je nach Menge eine Veränderung der Fe 2p_{3/2}-Emissionslinie hinsichtlich ihrer Position, Form und Intensität verursacht und deshalb zur Bestimmung des Fe(II)-Anteils herangezogen werden kann (MCINTYRE & ZETARUK, 1977; GROSVENOR et al., 2004; ARONNIEMI et al., 2005). Um den Anteil an Fe(II) zu quantifizieren, wird im Idealfall eine Kurvenanpassung der Fe 2p_{3/2}-Linie durchgeführt (MCINTYRE & ZETARUK, 1977). Da das Ergebnis einer solchen Kurvenanpassung jedoch von verschiedenen, zum Teil unbekanntem Faktoren beeinflusst wird (GROSVENOR et al., 2004; ARONNIEMI et al., 2005), ist es in manchen Fällen von Vorteil, den Fe(II)-Anteil auf andere Weise zu bestimmen. Dies kann unter anderem über eine Auswertung der Intensität der „Fe(II)-Schulter“ erfolgen, wobei man das Fe 2p_{3/2}-Spektrum einer unbekanntem Probe mit Referenzmessungen bekannter Eisenoxide vergleicht. Dieses Verfahren, welches auch in dieser Arbeit angewandt wurde, wurde von HUBER et al. (2012) ausführlich beschrieben. Als Referenzen dienen gemessene Spektren von Hämatit bzw. Maghemit und das eines reinen, frisch hergestellten Magnetits. Anzumerken ist, dass dieses Verfahren aufgrund der verwendeten Referenzen nur bei der Analyse speziell dieser Eisenoxid-Mineralen und daher in Bezug auf diese Arbeit ausschließlich im Falle des synthetisierten Magnetits anwendbar ist. Andere *Eisenoxid*-Mineralen wie Eisenhydroxide, Eisenoxidhydroxide oder das Eisen(II)-oxid FeO lassen sich auf diesem Wege hingegen nicht analysieren.

Der Fe(II)-Anteil einer Se-freien Magnetitprobe wurde mit einem Wert von 0.14 bzw. 14 % quantifiziert. Im Falle eines absolut reinen Magnetits, der der chemischen Formel Fe^{II}(Fe^{III})₂O₄ entspricht, würde der Wert von $x_{\text{Fe(II)}}$ jedoch 0.33 bzw. 33 % betragen. Demnach muss während des Syntheseprozesses zusätzliches Fe²⁺ zu Fe³⁺ oxidiert worden sein. Daraus wird ersichtlich, dass der oberflächennahe Bereich der analysierten Magnetitphase nicht aus reinem Magnetit [Fe₃O₄], sondern zu einem gewissen Teil aus Maghemit [γ-Fe₂O₃] besteht. Das Eisenoxid Maghemit besitzt wie Magnetit eine kubische Kristallstruktur, enthält jedoch ausschließlich Fe(III). Maghemit bildet sich unter anderem bei der Oxidation von Magnetit in Gegenwart von Sauerstoff bei moderaten

Umgebungstemperaturen und kann als ein vollständig oxidiertes Magnetit interpretiert werden (SCHWERTMANN & CORNELL, 2000; TANG et al., 2003; GÉNIN et al., 2006; REBODOS & VIKESLAND, 2010):



Beide Mineralphasen bilden eine lückenlose Mischreihe, d.h. zwischen den beiden Endgliedern Magnetit ($x_{\text{Fe(II)}} = 0.33$) und Maghemit ($x_{\text{Fe(II)}} = 0.0$) sind alle Übergangsformen mit Fe(II)-Anteilen zwischen $x_{\text{Fe(II)}} = 0 - 0.33$ möglich. Um die bei einer Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} entstehende überschüssige positive Ladung auszugleichen, sind bei Maghemit nur 5/6 der im Vergleich zu Magnetit besetzten Fe-Positionen mit Fe^{3+} belegt, während 1/6 der ursprünglich belegten Oktaederlücken unbesetzt (\square) bleiben. Im Vergleich zu Magnetit ergibt sich daraus für Maghemit eine hypothetische chemische Formel von $\text{Fe}_{2.67(\square)0.33}^{\text{III}} \text{O}_4$ (SCHWERTMANN & CORNELL, 2000).

Aufgrund dieser Oxidation von Magnetit in Maghemit wird ein stöchiometrisch reiner Magnetit in einem oxischen System niemals anzutreffen sein. Allerdings kann eine Oxidation des Oberflächenbereichs bei größeren Magnetitkristallen die Kinetik des Oxidationsprozesses hemmen, wodurch die Umwandlung von Magnetit in Maghemit verzögert wird (REBODOS & VIKESLAND, 2010). Obwohl die XPS-Resultate eine partielle Oxidation von Magnetit in Maghemit eindeutig belegen, gestaltet sich die Unterscheidung beider Mineralphasen angesichts ihrer sehr ähnlichen physikalischen, strukturellen und magnetischen Eigenschaften bei vielen Analysemethoden (Ausnahme: Mößbauer-Spektroskopie) schwierig. Aufgrund verschiedener Beobachtungen kann allerdings davon ausgegangen werden, dass die Gesamtmenge des synthetisierten Produkts überwiegend aus Magnetit besteht. Ein Hinweis dafür liefert unter anderem die schwarze Farbe der aufgemahlene Magnetitphase, die keine Anzeichen einer für Maghemit typischen bräunlichen Verfärbung aufweist (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003). Hinzu kommt, dass auch in den Ergebnissen der XRD-Analyse keine zusätzlichen Peaks gefunden wurden, die im Vergleich mit Maghemit-Referenzdaten auf die Anwesenheit größerer Maghemit-Mengen hindeuten würden. Dies legt nahe, dass hauptsächlich die Oberfläche der Magnetitkristalle von einer Umwandlung in Maghemit betroffen ist, während der innere Teil der Partikel vermutlich nicht oxidiert wurde. Aus diesem Grund wird zur Beschreibung der synthetisierten Mineralphase im weiteren Verlauf dieser Arbeit weiterhin die Bezeichnung Magnetit und nicht etwa der Ausdruck Magnetit-Maghemit-Mischphase verwendet.

Des Weiteren konnte mittels XPS die chemische Zusammensetzung im oberflächennahen Bereich der Magnetitkristalle bestimmt werden. Demnach treten dort neben Fe und O auch höhere Gehalte an C und geringere Gehalte an Cl, N, K, und Na auf (Tabelle 7-4). Zurückzuführen sind diese Elementanreicherungen auf die Adsorption von HCO_3^- (Hydrogencarbonat ist bei pH 9.2 wahrscheinlicher als Carbonat), Cl^- und NO_3^- sowie auf die Adsorption der Kationen K^+ und Na^+ . Da der pH_{pzc} von Magnetit gewöhnlich im Bereich von pH 6.9 liegt (GOLDBERG et al., 2011) und Magnetit somit bei einem pH-Wert von 9.2 eine negative Oberflächenladung aufweist, sollten neben Kationen

in erster Linie chemisorbierte Anionen mit hoher Affinität für *Eisenoxide* adsorbiert werden. Obwohl die in der Lösung enthaltene Menge an Cl^- die verfügbare Menge an HCO_3^- deutlich übersteigt, würde dies die signifikant höheren C-Gehalte im Vergleich zu den Cl-Gehalten erklären. Adsorbiert werden würde demnach hauptsächlich Hydrogencarbonat, dessen Affinität für *Eisenoxide* höher ist als die von Chlorid (NEAL, 1995; KIM et al., 2012). Nicht vollständig auszuschließen sind zudem kleinere Anteile an präzipitierten Kalium- bzw. Natrium-(Hydrogen)carbonaten, die bei der Analyse von ungewaschenen Proben als Folge des Trocknungsprozesses entstanden sein könnten. Dass eine Adsorption von Hydrogencarbonat allerdings wahrscheinlicher ist als eine Fällung von (Hydrogen)carbonat-Mineralen, lässt sich anhand der CSA-Ergebnisse nachweisen. Diese zeigen auch im Falle von zuvor gewaschenen Proben, bei denen eine Bildung von (Hydrogen)carbonat praktisch ausgeschlossen werden kann, erhöhte C-Gehalte zwischen 0.34 - 0.39 %.

7.2 Interaktion zwischen gelöstem Se und Magnetit

7.2.1 Adsorption von Se(IV) und Se(VI) an Magnetit

7.2.1.1 Einfluss des pH-Werts, der Ionenstärke und der Se-Konzentration

Kenntnisse zum Adsorptionsverhalten von Se(IV) und Se(VI) an Magnetit in Abhängigkeit des pH-Werts, der Ionenstärke und der initialen Se-Konzentration bilden eine wichtige Grundlage, um die Ergebnisse der Se-Magnetit-Kopräzipitationsstudien interpretieren zu können. Um eine Vergleichbarkeit beider Versuchstypen zu gewährleisten, wurden die Versuchsbedingungen der Adsorptionsstudien so gewählt, dass sie den hydrochemischen Bedingungen am Ende der Kopräzipitationsexperimente entsprachen. Dies betrifft insbesondere ein identisches Feststoff/Lösungs-Verhältnis ($m/V = 3.4 \text{ g/L}$), eine identische Ionenstärke (0.14 M KCl) sowie vergleichbare Redoxbedingungen. Da nach Beendigung der Magnetitsynthese oxidierende Bedingungen vorherrschten, wurden auch die Versuche zur Charakterisierung des Adsorptionspotentials von Magnetit unter oxidierenden Bedingungen durchgeführt. Des Weiteren wurden die Untersuchungen zum Einfluss der initialen Se-Konzentration bei einem pH-Wert von 9.2 durchgeführt, wie er auch bei der Syntheselösung am Ende der Kopräzipitationsversuche auftrat.

Abbildung 7-3a zeigt die Adsorptionskapazität der synthetisierten Magnetitphase für Se(IV) und Se(VI) in Abhängigkeit des pH-Werts und der Ionenstärke. Die Ergebnisse verdeutlichen, dass das Adsorptionsverhalten in erster Linie von der Se-Speziation beeinflusst wird und Se(IV) deutlich besser an Magnetit adsorbiert als Se(VI). Se(IV) wird unter sauren pH-Bedingungen ($< \text{pH } 5$) sehr gut an Magnetit adsorbiert, was sich in der Entfernung der gesamten initial vorhandenen Se(IV)-Menge äußert. Die Adsorptionskante von Se(IV) erstreckt sich über einen weiten pH-Bereich und reicht vom schwach sauren (pH 6) bis in das alkalische pH-Milieu (pH 11). Oberhalb von pH 11 kommt die Adsorptionskapazität von Magnetit für Se(IV) zum Erliegen. Zu beobachten ist außerdem, dass die

Se(IV)-Adsorption an Magnetit nicht von der Ionenstärke beeinflusst wird. Die geringen Abweichungen beider Versuchsreihen im Bereich der Adsorptionskante sind sehr wahrscheinlich auf Ungenauigkeiten bei den Messungen der finalen pH-Werte der stark puffernden Magnetitsuspensionen zurückzuführen (Einfluss des Messfehlers) und weniger auf eine charakteristische Beeinflussung der Se(IV)-Adsorption durch die Ionenstärke. Konkurrierende Effekte zwischen Se(IV)-Oxyanionen und Chlorid-Anionen treten folglich nicht auf. Demgegenüber wird Se(VI) nur unter extrem sauren pH-Bedingungen an Magnetit adsorbiert, was zur Folge hat, dass bereits die Messpunkte bei pH 2 im Bereich der Adsorptionskante liegen. Mit steigendem pH-Wert der Adsorptionslösung nimmt die Adsorptionskapazität von Magnetit gegenüber Se(VI) stark ab und erreicht schon im schwach sauren Milieu (\sim pH 6) einen Wert von annähernd Null. Im Gegensatz zur Adsorption von Se(IV) wird die Adsorption von Se(VI) an Magnetit zudem von der Ionenstärke negativ beeinflusst. Die Anwesenheit höherer Konzentrationen an konkurrierenden Chlorid-Anionen verschlechtert die Adsorption von Se(VI), was in einer Verschiebung der Adsorptionskante um etwa 1.5 pH-Einheiten hin zu kleineren pH-Werten resultiert.

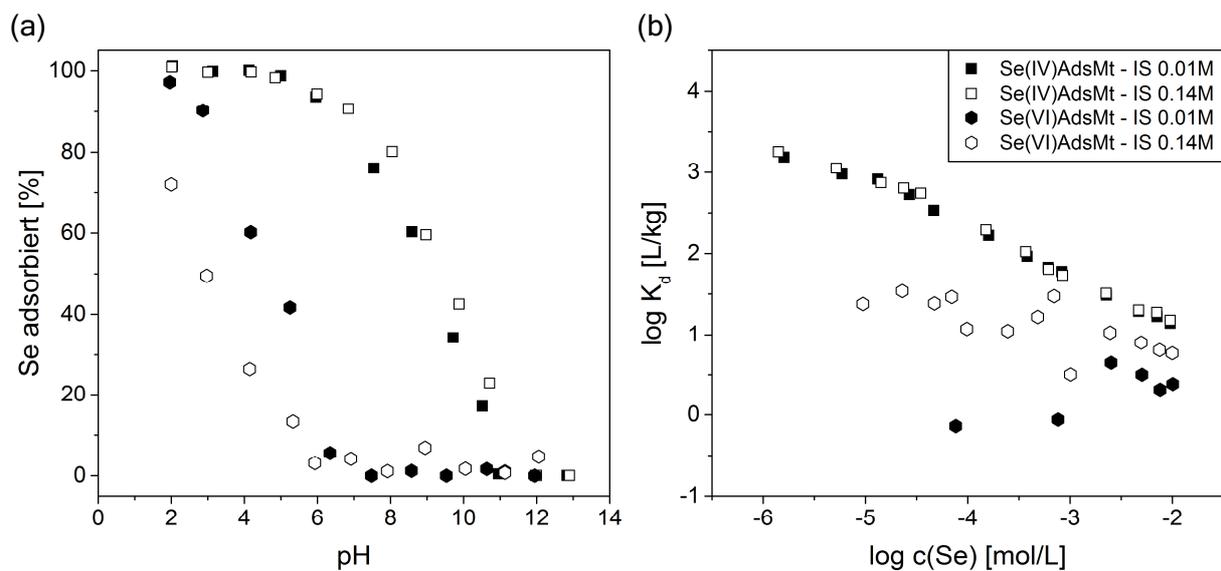


Abbildung 7-3: Adsorption (Ads) von Se(IV) und Se(VI) an Magnetit (Mt).
 (a) Se-Adsorption in Abhängigkeit des pH-Werts und der Ionenstärke (IS); $c(\text{Se})_0 = 10^{-4}$ mol/L.
 (b) Se-Aufnahme ($\log K_d$) als Funktion der Se-Gleichgewichtskonzentration bei pH 9.2.

Deutliche Unterschiede im Verhalten von Se(IV) und Se(VI) lassen auch die Resultate der Studien zur Abhängigkeit der Adsorption von der Se-Konzentration erkennen. Abbildung 7-3b zeigt die Se-Adsorption an Magnetit bei pH 9.2 in Form des Verteilungskoeffizienten K_d als Funktion der Se-Gleichgewichtskonzentration (logarithmische Darstellung). Die Ergebnisse können bestätigen, dass die Adsorption von Se(IV) an Magnetit nicht von der Ionenstärke der Lösung beeinträchtigt wird. Im Falle beider Se(IV)-Versuchsreihen zeigen die K_d -Werte einen annähernd identischen Verlauf, der mit zunehmender Konzentration an Se in der Lösung stetig abnimmt. Innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereichs, der anfänglichen Se-Gehalten zwischen 10^{-5} - 10^{-2} mol/L entspricht, fallen die

Werte von $\log K_d$ von etwa 3.2 L/kg auf ca. 1.2 L/kg. Die Ergebnisse zeigen auch, dass die Se(VI)-Adsorption an Magnetit unter diesen Bedingungen im Gegensatz zur Adsorption von Se(IV) stark eingeschränkt ist und zudem von der Ionenstärke der Adsorptionslösung beeinflusst wird. Die absoluten Werte des Verteilungskoeffizienten ($\log K_d$) sind folglich deutlich geringer als bei den entsprechenden Proben der Se(IV)-Adsorptionsreihen. Abbildung 7-3b macht zudem deutlich, dass die Werte von $\log K_d$ bei den Se(VI)-Versuchsreihen sehr viel stärkeren Schwankungen unterliegen sind als es bei den Versuchen mit Se(IV) der Fall ist. Zurückzuführen ist dieses Verhalten auf die sehr geringe Se(VI)-Adsorptionskapazität von Magnetit bei pH 9.2. Diese führt zwangsläufig dazu, dass die Unterschiede zwischen der anfänglichen Se-Konzentration und der Konzentration im Adsorptionsgleichgewicht extrem gering sind, wodurch selbst geringe Schwankungen die Resultate der Lösungsanalyse stark beeinflussen können. Während trotz der größeren Schwankungen der einzelnen Messpunkte bei der Se(VI)-Versuchsreihe mit hoher Ionenstärke ein abnehmender Trend von $\log K_d$ mit zunehmender Se-Gleichgewichtskonzentration eindeutig zu erkennen ist (Abnahme von 1.4 auf 0.8 L/kg im untersuchten Konzentrationsintervall), zeigen im Falle der Versuchsreihe mit geringer Ionenstärke ausschließlich die Messpunkte mit hohen Se-Gleichgewichtskonzentrationen Anzeichen für eine abnehmende Tendenz.

Die Ergebnisse dieser Se-Magnetit-Adsorptionsstudien stimmen gut mit den Beobachtungen anderer Forschergruppen überein. Wie bei allen *Eisenoxiden* sinkt die Adsorptionskapazität für Se-Oxyanionen auch bei Magnetit in Abhängigkeit des pH-Werts (MARTÍNEZ et al., 2006; LOYO et al., 2008; JORDAN, LOMENECH, et al., 2009; MISSANA et al., 2009; KIM et al., 2012), da mit zunehmendem pH-Wert die Anzahl an protonierten positiv geladenen Oberflächengruppen sinkt. In direktem Zusammenhang hiermit steht der Ladungsnulldpunkt, der im Falle von Magnetit typischerweise im Bereich von pH 6.9 liegt (GOLDBERG et al., 2011). Zu erkennen ist aber, dass signifikante Mengen an Se(IV) auch dann noch adsorbiert werden, wenn der pH_{pzc} schon deutlich überschritten ist und die Magnetitoberfläche bereits eine negative Nettoladung aufweist (Adsorption von Se(IV) bis etwa pH 10). Verantwortlich hierfür ist die spezifische Adsorption von Se(IV) an den funktionellen Hydroxygruppen von Magnetit, die zur Bildung innersphärischer Adsorptionskomplexe führt (MARTÍNEZ et al., 2006; LOYO et al., 2008; JORDAN, LOMENECH, et al., 2009; MISSANA et al., 2009; KIM et al., 2012). Da in erster Linie das einfach protonierte Hydrogenselenit (HSeO_3^-) mit den Magnetit-Hydroxygruppen reagiert, korreliert die Position der Se(IV)-Adsorptionskante grundsätzlich mit dem Auftreten von HSeO_3^- innerhalb einer Se(IV)-Lösung (MARTÍNEZ et al., 2006; LOYO et al., 2008; KIM et al., 2012), deren Anteil vor allem im pH-Intervall zwischen pH 7 und pH 10 sehr stark abnimmt (vgl. Abbildung 2-1; Kapitel 2.1). In gleicher Weise sind auch die hohen Verteilungskoeffizienten, die selbst im alkalischen Milieu bei pH 9.2 vergleichsweise hohe Werte erreichten ($\log K_d > 3.0$ L/kg), auf die innersphärische Adsorption von Se(IV) zurückzuführen. Ähnliche Verteilungskoeffizienten wurden auch von KIM et al. (2012) gemessen, deren Studien zur Se(IV)-Adsorption an Magnetit bei vergleichbaren pH-Bedingungen

stattfanden. Die Entstehung innersphärischer Se(IV)-Komplexe liefert darüber hinaus auch eine Erklärung dafür, weshalb die Ionenstärke weder bei den Versuchen zur pH-Abhängigkeit noch bei den Versuchen mit variierenden initialen Se-Konzentrationen einen Einfluss auf die adsorbierte Se(IV)-Gesamtmenge ausübt. Auch dies konnte in anderen Studien bestätigt werden (MARTÍNEZ et al., 2006; JORDAN, LOMENECH, et al., 2009; MISSANA et al., 2009; KIM et al., 2012).

Im Falle des Se(VI)-Oxyanions ist hingegen bekannt, dass dieses in Kontakt mit Magnetit außersphärische Adsorptionskomplexe bildet (MARTÍNEZ et al., 2006; KIM et al., 2012). Eine außersphärische Adsorption wird im Allgemeinen durch steigende pH-Werte und Ionenstärken negativ beeinflusst, da beide Parameter unvorteilhafte Bedingungen für die Wechselwirkung zwischen positiv geladener Oberflächengruppen und negativ geladener Se-Oxyanionen schaffen (vgl. Kapitel 4.2.2). Das in dieser Studie beobachtete Adsorptionsverhalten von Se(VI), einschließlich der Verschiebung der Adsorptionskante hin zu kleineren pH-Werten im Falle einer höheren Ionenstärke sowie das limitierte Adsorptionspotential bei pH 9.2, steht somit im Einklang mit den Ergebnissen anderer Autoren. Generell muss jedoch beachtet werden, dass eine Abhängigkeit von der Ionenstärke nicht als alleiniges Indiz für eine außersphärische Adsorption herangezogen werden kann (MANCEAU & CHARLET, 1994; SU & SUAREZ, 2000). Neben der allgemein stärker positiv geladenen Oberfläche von Magnetit im stark sauren Milieu ist das hohe Adsorptionspotential von Se(VI) in diesem pH-Bereich außerdem mit dem Auftreten des einfach protonierten Hydrogenselenat-Anions (HSeO_4^-) assoziiert. Dieses ist im Gegensatz zum vollständig deprotonierten Selenat-Anion (SeO_4^{2-}) für die Bildung außersphärischer Se(VI)-Adsorptionskomplexe verantwortlich (MARTÍNEZ et al., 2006; KIM et al., 2012) und kommt ausschließlich im stark sauren Milieu (pK_s -Wert: $1,8 \pm 0,1$; SÉBY et al. 2001) vor (vgl. Abbildung 2-1; Kapitel 2.1).

Bei der Interpretation der Adsorptionsdaten müssen jedoch auch die oben erläuterten Ergebnisse der XPS-Analyse berücksichtigt werden, wonach es sich bei der in den Adsorptionsstudien verwendeten Mineralphase nicht um absolut reinen Magnetit handelt. Tatsächlich handelt es sich um Magnetit, der zusätzliche Anteile an Maghemit enthält. Da die Entstehung von Maghemit durch die Oxidation von Magnetit verursacht wird, ist hiervon hauptsächlich der oberflächennahe Bereich der Magnetitkristalle und somit insbesondere die für Adsorptionsvorgänge relevante Grenzfläche zwischen dem Feststoff und der Lösung betroffen. Ein Vergleich von Se-Adsorptionsstudien an Magnetit und Maghemit macht allerdings deutlich, dass beide Minerale über sehr ähnliche Adsorptionseigenschaften verfügen. So zeigten Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten von Se(IV) bzw. Se(VI) an Maghemit die gleichen Abhängigkeiten des Sorptionspotentials von der Se-Speziation, dem pH-Wert und der Ionenstärke (JORDAN et al., 2013; JORDAN et al., 2014).

Interessant ist zudem, dass die von verschiedenen Autoren durchgeführten Se-Magnetit-Adsorptionsstudien ähnliche Ergebnissen lieferten, unabhängig davon, ob die Studien unter

anoxischen (u.a. LOYO et al., 2008; JORDAN, LOMENECH, et al., 2009; KIM et al., 2012) oder oxischen (MARTÍNEZ et al., 2006) Bedingungen durchgeführt wurden. MISSANA et al. (2009) konnten in vergleichenden Untersuchungen sogar nachweisen, dass innerhalb oxidierender und reduzierender Fe-Se-H₂O-Systeme keine Unterschiede bezüglich der Se-Sorption auftreten. Da in all diesen Arbeiten sowohl eigens synthetisierter Magnetit (LOYO et al., 2008; MISSANA et al., 2009) als auch natürlicher (MARTÍNEZ et al., 2006) oder kommerziell erhältlicher Magnetit (JORDAN, LOMENECH, et al., 2009; KIM et al., 2012) zum Einsatz kam, kann außerdem davon ausgegangen werden, dass der verwendete Magnetit auch im Falle dieser Studien teilweise von einer Umwandlung in Maghemit betroffen war. Obwohl die Mehrzahl der in der Literatur beschriebenen Se-Magnetit-Adsorptionsstudien unter anoxischen Bedingungen stattfanden, wodurch prinzipiell auch Se-Redoxprozesse möglich wären, lieferten die Analysen der Festphasen keine Hinweise auf eine Beteiligung von Se-Reduktionprozessen (MARTÍNEZ et al., 2006; LOYO et al., 2008; JORDAN, LOMENECH, et al., 2009; MISSANA et al., 2009) Diese Erkenntnisse sind für die Experimente dieser Arbeit von großer Relevanz, da sie verdeutlichen, dass sich die Se-Adsorption an Magnetit unter oxischen Bedingungen nicht sehr stark von der unter anoxischen Bedingungen unterscheidet. Für die Immobilisierung von Se-Oxyanionen bedeutet dies, dass eine nachträgliche Oxidation eines initial anoxischen Se-Magnetit-Systems und die damit assoziierte fortschreitende Oxidation der Magnetitphase (Bildung von Maghemit) kaum Einfluss auf das Adsorptionsverhalten der gelösten Se-Spezies ausübt.

7.2.1.2 Adsorptionsisothermen

Mit Hilfe der Messwerte zur Se-Adsorption an Magnetit als Funktion der initialen Se-Konzentration (Abbildung 7-3b) konnte neben dem Verteilungskoeffizienten K_d auch die Feststoffbeladung q berechnet werden (Gleichung 5-1). Die hierdurch gewonnenen Daten wurden anschließend mit Adsorptionsisothermen des Langmuir-, Freundlich- und Temkin-Typs ausgewertet (vgl. Kapitel 4.2.1). Ein Vergleich der unterschiedlichen Isothermen-Modelle machte deutlich, dass eine Anpassung der Adsorptionsdaten mit einer Isotherme des Freundlich-Typs die besten Ergebnisse lieferte. Dies gilt sowohl für die Adsorption von Se(IV) (Abbildung 7-4a) als auch für die Adsorption von Se(VI) (Abbildung 7-4b). Mit Hilfe der bekannten SSA des synthetisierten Magnetits von 32 m²/g und der molaren Masse von Se ($M(\text{Se}) = 78.96 \text{ g/mol}$) war es möglich, die Se-Oberflächenbeladung q von der Massenkonzentration $p(\text{Se})$ in die Einheit $\mu\text{mol/m}^2$ umzurechnen. Die ermittelten Werte der Freundlich-Konstanten K_F (L/kg) und des Freundlich-Exponenten n können den jeweiligen Diagrammen entnommen werden.

Hierbei ist zu beachten, dass die Isotherme der Se(VI)-Adsorption bei niedriger Ionenstärke [Se(VI)AdsMt - IS 0.01M] in erster Linie durch die 4 letzten Messpunkte definiert wird, die sich durch sehr hohe Se-Gleichgewichtskonzentrationen auszeichnen. Alle anderen Messwerte dieser Versuchsreihe lassen hingegen keinen Trend erkennen, was bereits anhand des

Verteilungskoeffizienten in Abbildung 7-3b deutlich wurde. Speziell im Falle dieser Isotherme müssen die ermittelten Parameter daher kritisch betrachtet werden.

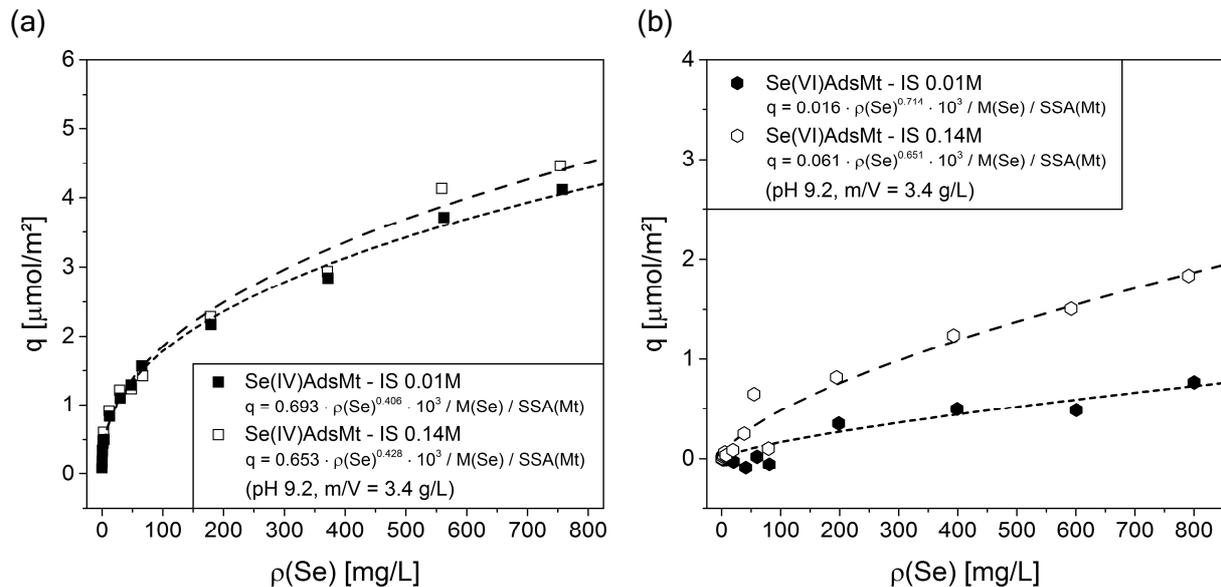


Abbildung 7-4: Isothermen des Freundlich-Typs zur Beschreibung der Se-Adsorption an Magnetit (Mt) bei einer Ionenstärke (IS) von 0.01 M bzw. 0.14 M KCl. (a) Adsorption von Se(IV) an Magnetit. (b) Adsorption von Se(VI) an Magnetit.

Im Gegensatz zu den Resultaten dieser Arbeit erzielten MARTÍNEZ et al. (2006) bei der Auswertung ihrer Daten zur Se(IV)- bzw. Se(VI)-Adsorption an Magnetit die besten Ergebnisse bei Verwendung einer Adsorptionsisotherme des Langmuir-Typs. Demzufolge wurde eine maximale Beladungsgrenze der verwendeten Magnetitphase erreicht. Jedoch muss berücksichtigt werden, dass sich beide Studien hinsichtlich ihrer Ausgangsparameter deutlich unterscheiden. Neben den allgemeinen Versuchsbedingungen (u.a. m/V, pH) betrifft dies insbesondere die Eigenschaften des eingesetzten Magnetits, für dessen SSA ein Wert von ca. $0.9 \text{ m}^2/\text{g}$ ermittelt wurde. Die spezifische Oberflächengröße des von MARTÍNEZ et al. (2006) verwendeten Magnetits war somit um mehr als den Faktor 35 kleiner als beim synthetisierten Magnetit dieser Studie. Unter diesen Voraussetzungen ist es daher nicht erstaunlich, dass bei den Studien von MARTÍNEZ et al. (2006) ein Se-Beladungslimit für Magnetit erreicht wurde, während dies bei den Experimenten dieser Arbeit nicht der Fall war.

7.2.2 Kopräzipitation von Se(VI) und Se(VI) mit Magnetit

Ebenso wie bei den Adsorptionsversuchen konnte auch bei den Se-Magnetit-Kopräzipitationsstudien der aufgenommene Se-Anteil anhand der residualen Se-Konzentration bestimmt werden. Auf diese Weise ließ sich sowohl die relative Menge an sorbiertem Se als auch die theoretische Se-Beladung der beteiligten Festphase quantifizieren. In Abbildung 7-5 ist zu sehen, inwieweit diese beiden Parameter bei einer Se-Kopräzipitation (Eh: reduzierend \rightarrow oxidierend) und einer Se-Adsorption (Eh: konstant oxidierend) variieren. Dabei wird deutlich, dass sich das Sorptionspotential bei beiden Retentionsprozessen grundlegend unterscheidet und die Se-Kopräzipitation im Gegensatz zur Se-

Adsorption einen sehr effizienten Retentionsprozess darstellt. Beispielsweise hat die Kopräzipitation von Se-Oxyanionen mit Magnetit im Falle beider Se-Speziationen zur Folge, dass selbst bei alkalischen pH-Werten und hohen initialen Se-Konzentrationen ein Großteil des verfügbaren Se aus der Lösung entfernt wird.

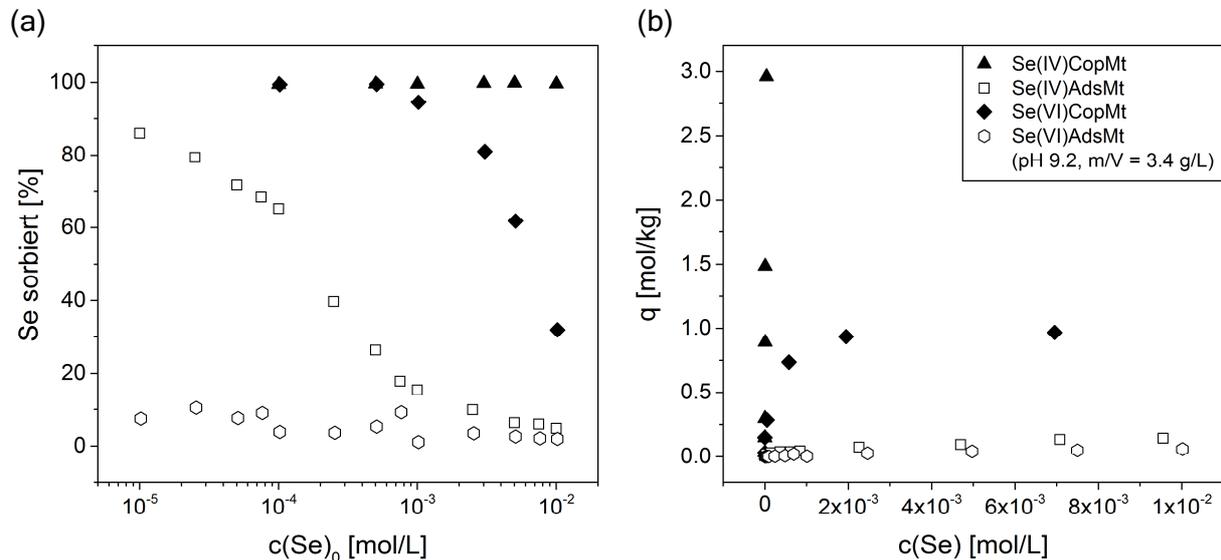


Abbildung 7-5: Se-Aufnahme durch Magnetit (Mt) bei einer Adsorption (Ads) bzw. einer Kopräzipitation (Cop).
 (a) Sorbierter Anteil an Se(IV) oder Se(VI) als Funktion der initialen Se-Konzentration.
 (b) Se-Beladung von Magnetit als Funktion der Se-Gleichgewichtskonzentration.

Ein direkter Vergleich der Sorptionsdaten der Kopräzipitationsstudien macht jedoch auch deutlich, dass sich Se(IV) und Se(VI) nicht identisch verhalten. So wird bei der Kopräzipitation von Se(IV) mit Magnetit [Se(IV)CopMt] nahezu 100 % der verfügbaren Se-Gesamtmenge zurückgehalten, selbst wenn die initiale Se-Konzentration Werte von bis zu 10^{-2} mol/L erreicht (Abbildung 7-5a). Zur gleichen Zeit zeigen die entsprechenden Messwerte der Feststoffbeladung, dass innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereichs keine Beladungsgrenze existiert. Die berechneten Feststoffbeladungen nehmen kontinuierlich zu (0 - 3,0 mol/kg), während die residuale Se-Konzentration keinen Anstieg verzeichnet (Abbildung 7-5b). Im Gegensatz dazu werden bei der Se(VI)-Kopräzipitation mit Magnetit zwar ebenfalls große Mengen an Se zurückgehalten, allerdings lassen die Messwerte erkennen, dass eine Entfernung der gesamten Se-Menge nicht mehr möglich ist, sobald eine initiale Se(VI)-Konzentration von etwa $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L überschritten wird. Übersteigt der initiale Se-Gehalt diesen Wert, nimmt die sorbierte Se-Menge kontinuierlich ab und sinkt bei einer Se(VI)-Anfangskonzentration von 10^{-2} mol/L auf einen Anteil von ca. 30 %. Betrachtet man die mit dieser Entwicklung assoziierte Feststoffbeladung, so zeigt sich dieser Trend im Erreichen einer Beladungsgrenze, die bei ca. 1,0 mol/kg liegt.

Wie bereits erwähnt, ist das Sorptionspotential der Se-Adsorption im Gegensatz zur Se-Kopräzipitation stark eingeschränkt. Im Falle der Se(IV)-Adsorptionsproben können bei niedrigeren Se-Anfangskonzentrationen zwar noch größere Se-Mengen sorbiert werden, jedoch nimmt dieser

Anteil mit steigendem Se-Gehalt stark ab und fällt im untersuchten Intervall ($c(\text{Se})_0 = 10^{-5} - 10^{-3} \text{ mol/L}$) von ca. 85 % auf ca. 15 % (Abbildung 7-4a). Bei den Se(VI)-Adsorptionsproben ist die Sorptionskapazität von Magnetit hingegen über den gesamten Konzentrationsbereich stark limitiert (Anteil an sorbiertem Se: < 10.5 %). Noch klarer wird dieses Verhalten bei Betrachtung der entsprechenden Se-Feststoffbeladungen als Funktion der residualen Se-Konzentration (Abbildung 7-4b). Wie bereits im vorherigen Kapitel erläutert, kann die Se-Adsorption an Magnetit zwar mit Hilfe einer Freundlich-Isotherme beschrieben werden, allerdings ist das daraus resultierende absolute Beladungsniveau ($q_{max} = 0.14 \text{ mol/kg}$ für die Se(IV)-Versuchsreihe) im Vergleich zu den ermittelten theoretischen Beladungen der Kopräzipitationsproben extrem gering.

Wie dieser Vergleich zwischen Kopräzipitations- und Adsorptionsdaten deutlich macht, kann die Immobilisierung von Se-Oxyanionen während der Magnetitbildung demnach keinesfalls auf dem gleichen Retentionsmechanismus basieren, der für die Se-Aufnahme bei der Adsorption an Magnetit verantwortlich ist.

7.3 Charakterisierung des Adsorptionsprozesses

Wie die Ergebnisse aus Kapitel 7.2 zeigen, ist das Verhalten von Se-Oxyanionen in Adsorptions- und Kopräzipitationsstudien zu unterschiedlich, um auf identischen Retentionsmechanismen zu beruhen. Adsorption und Kopräzipitation müssen daher als eigenständige Sorptionsprozesse betrachtet werden, deren Charakterisierung eine jeweils unabhängige Analyse und Auswertung erfordert.

7.3.1 Auswirkungen der Se-Adsorption auf die Eigenschaften der Magnetitphase

Neben der Adsorptionskapazität von Magnetit gegenüber Se-Oxyanionen wurde auch untersucht, welche Auswirkung die Se-Adsorption auf die mineralogisch-chemischen Eigenschaften von Magnetit hat (Tabelle 7-1). In Abbildung 7-6 sind Diffraktogramme verschiedener Magnetitproben aus Se-Adsorptionsversuchen dargestellt, die sich in der verwendeten Se-Speziation und der verfügbaren Menge an Se(IV) oder Se(VI) unterscheiden. Wie zu erkennen ist, sehen die Diffraktogramme aller Proben identisch aus und weisen auch keine Unterschiede zu dem in Abbildung 7-1 gezeigten Diffraktogramm eines synthetisierten reinen Magnetits auf. Weder führt die Adsorption von Se zu einem Auftreten neuer Peaks, noch ist ein Verschwinden bzw. eine Veränderung der Magnetitpeaks erkennbar. Hieraus wird ersichtlich, dass die mineralogische Zusammensetzung der Magnetitphase durch die Adsorption von Se(IV) bzw. Se(VI) nicht verändert wird. Es muss allerdings beachtet werden, dass, obwohl bei den hier gezeigten Adsorptionsproben hohe initiale Se-Konzentrationen von 10^{-3} mol/L bzw. $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ verwendet wurden, die absoluten Se-Gehalte der Festphasen dennoch sehr gering sind. Der Grund hierfür ist zum einem das versuchsspezifische m/V-Verhältnis und zum anderen die geringe Adsorptionskapazität von Magnetit bei pH 9.2, was sich vor allem bei den Proben des Se(VI)-Systems bemerkbar macht.

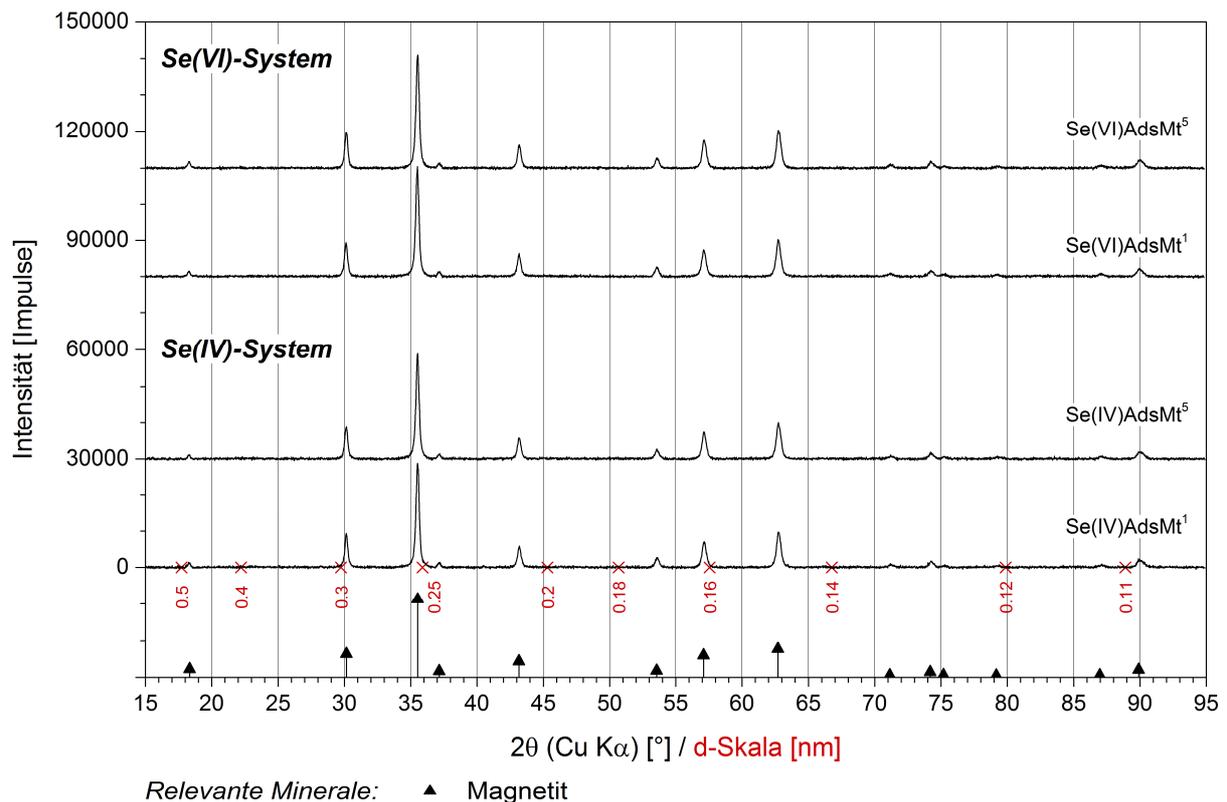


Abbildung 7-6: XRD-Ergebnisse ausgewählter Magnetitproben (Mt) aus Adsorptionsexperimenten (Ads) mit Se(IV) und Se(VI); "X" $c(\text{Se})_0 = "X" \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.

Gemäß RFA-Analyse tritt der höchste Se-Gehalt bei der Probe Se(IV)AdsMt⁵ auf, beträgt aber selbst in diesem Fall nur ca. 0.42 Gew.%. Alle anderen Proben weisen deutlich geringere Se-Gehalte auf (Tabelle 7-1). Hieraus lässt sich ableiten, dass, selbst falls in den untersuchten Proben neu gebildete Se-Mineralen auftreten würden, in diesen Konzentrationsbereichen eine Identifizierung mittels XRD-Analyse nicht möglich wäre.

Tabelle 7-1: Residuale Se- und Fe-Konzentrationen, Se-Aufnahme (in % und $\log K_d$), Se-Beladung sowie die mineralogische Zusammensetzung (Mt: Magnetit) ausgewählter Adsorptionsproben bei unterschiedlichen initialen Se-Gehalten; "X" $c(\text{Se})_0 = "X" \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.

Nr.	Se-Speziation	Probe	Mineral ^a	Se ^b [ppm]	pH ^c	c(Fe) [mol/L]	c(Se) ₀ [mol/L]	c(Se) [mol/L]	Se sorbiert [%]	q [mol/kg]	log K _d [L/kg]
1	---	Mt (rein)	Mt	n.n.	8.9	7.96E-07	0.00E+00	n.n.	-	-	-
2	Se(VI)	Se(VI)AdsMt ¹	Mt	730	9.1	n.n.	1.02E-03	1.01E-03	1.1	3.23E-03	0.50
3	"	Se(VI)AdsMt ⁵	Mt	120	9.1	n.n.	5.11E-03	4.98E-03	2.6	3.97E-02	0.90
4	Se(IV)	Se(IV)AdsMt ¹	Mt	2900	9.2	4.63E-06	1.00E-03	8.49E-04	15.4	4.55E-02	1.73
5	"	Se(IV)AdsMt ⁵	Mt	4200	9.2	n.n.	5.02E-03	4.70E-03	6.4	9.39E-02	1.30

^aMineralogische Zusammensetzung (XRD-Analyse). ^bSe-Gehalt der Festphase (EDRFA-Analyse). ^cpH nach der Synthese

Um mögliche Veränderungen der Magnetit-Festphase im Anschluss an eine Se-Adsorption aufzudecken, wurden daher Ergebnisse weiterer Untersuchungsmethoden herangezogen. Dies beinhaltet unter anderem die optische Charakterisierung einiger Adsorptionsproben mittels REM/EDX. Abbildung 7-7 zeigt REM-Aufnahmen zweier Magnetitproben aus Adsorptionsversuchen

mit Se(IV) bzw. Se(VI), die bei initialen Konzentrationen von $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L durchgeführt wurden und auf deren mineralogische Zusammensetzung bereits im vorherigen Absatz näher eingegangen worden ist. Weitere REM-Aufnahmen sowie die dazugehörigen EDX-Spektren sind außerdem im Anhang A.3.2.2 zu finden. Ein Vergleich dieser Adsorptionsproben mit den REM-Aufnahmen eines reinen Magnetits (Abbildung 7-2) verdeutlicht, dass zwischen diesen Probenotypen keine morphologischen Unterschiede existieren und dass eine Adsorption von Se nicht zur Bildung zusätzlicher Mineralphasen führt. Die Festphasen bestehen weiterhin aus aggregierten Magnetit-Partikeln, die eine Größe von ca. 50 nm aufweisen. Bei der Se(IV)-Adsorptionsprobe konnte mit Hilfe der EDX-Analyse zugleich der Nachweis erbracht werden, dass die Magnetitpartikel zu kleinen Anteilen aus Se bestehen (Anhang A.3.2.2). Dieses Ergebnis bestätigt die vorherigen Resultate der XRD-Analyse, wonach Mineralneubildungen für die Se-Retention in Adsorptionsversuchen keine Rolle spielen. Im Falle der Se(VI)-Adsorptionsprobe sind die Se-Gehalte dagegen zu gering, um die Gegenwart von Se mittels EDX nachzuweisen zu können.

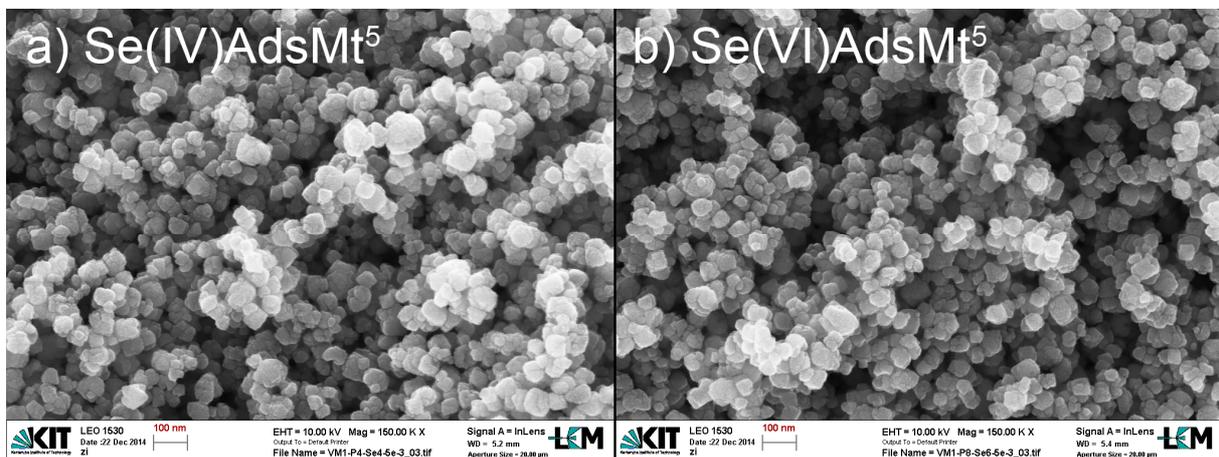


Abbildung 7-7: REM-Aufnahmen von Magnetitproben aus Se-Adsorptionsversuchen; $c(\text{Se})_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/L. (a) Se(IV)-Adsorption an Magnetit; (b) Se(VI)-Adsorption an Magnetit. Mit Ausnahme von Magnetit lassen die Proben keine weiteren Mineralphasen erkennen.

Die gleichen Magnetitproben wurden darüber hinaus einer XPS-Analyse unterzogen. Die Resultate der XPS-Analyse sind in Tabelle 7-4 zusammengefasst, die einen direkten Vergleich verschiedener Typen an Magnetitproben ermöglicht. Bezüglich der chemischen Zusammensetzung des oberflächennahen Bereichs bleibt festzuhalten, dass sich die Se-Adsorptionsproben kaum von dem reinen Se-freien Magnetit unterscheiden. Auch bei diesen Proben treten neben Fe und O charakteristische Anteile an C, Cl, N, K sowie zum Teil Na auf, die auf eine Adsorption von ionaren Spezies wie beispielsweise HCO_3^- oder Cl^- hindeuten (vgl. Kapitel 7.1). Der einzige Unterschied zwischen den unterschiedlichen Probenotypen besteht darin, dass zumindest bei der Se(IV)-Adsorptionsprobe $[\text{Se(IV)AdsMt}^5]$ zusätzliche Anteile an Se nachgewiesen werden können. Diese belegen, dass es im Zuge des Adsorptionsvorgangs im Oberflächenbereich von Magnetit zu einer Anlagerung von Se kommt. Über die Analyse der Bindungsenergien der Se-Spektrallinien konnte

zudem verifiziert werden, dass sich der Se-Oxidationszustand durch die Interaktion mit Magnetit nicht verändert und das eingesetzte Se(IV) auch nach dem Adsorptionsprozess als Se(IV) vorliegt. Diese Beobachtung deckt sich mit den Resultaten der XRD- und REM/EDX-Analyse, wonach bei der Retention von Se-Oxyanionen durch Adsorption an Magnetit keine Reduktionsprozesse beteiligt sind, die zur Entstehung schwerlöslicher Se(-II)- oder Se(0)-Mineralphasen führen könnten. Im Falle der Se(VI)-Probe [Se(VI)AdsMt⁵] ist der absolute Se-Gehalt aufgrund der limitierten Adsorptionskapazität von Magnetit bei pH 9.2 hingegen zu gering, um Se mittels XPS-Analyse nachzuweisen.

Wie bereits zuvor bei der Se-freien Magnetitprobe konnte auch bei den Se-Magnetit-Adsorptionsproben der relative Fe(II)-Stoffmengenanteil ($x_{\text{Fe(II)}}$) über die Auswertung der Fe 2p_{3/2}-Emissionslinie bestimmt werden (vgl. Tabelle 7-4 und Kapitel 7.1). Mit Werten von $x_{\text{Fe(II)}} = 0.11$ im Falle der Se(IV)-Probe und $x_{\text{Fe(II)}} = 0.10$ im Falle der Se(VI)-Probe ist der Fe(II)-Anteil nur unwesentlich geringer als bei der Probe des reinen Magnetits ($x_{\text{Fe(II)}} = 0.14$). Ruft man sich den relativen Fe(II)-Stoffmengenanteil von Magnetit ($x_{\text{Fe(II)}} = 0.33$) und Maghemit ($x_{\text{Fe(II)}} = 0.0$) in Erinnerung, so verdeutlicht dieses Ergebnis, dass die Oxidation von Magnetit in Maghemit trotz der konstant oxidischen Bedingungen während den Adsorptionsversuchen nur minimal fortschreitet. Die bereits nach der ursprünglichen Mineralsynthese auftretende Oxidation der Mineraloberfläche scheint demnach eine weitere Umwandlung von Magnetit in Maghemit zu verhindern, was auch von REBODOS & VIKESLAND (2010) prognostiziert wurde.

Die Analyse der Festphasen beweist, dass die Adsorption von Se-Oxyanionen weder einen Einfluss auf die mineralogische Zusammensetzung der Magnetit-Mineralphase noch auf den Oxidationszustand des adsorbierten Se ausübt. Der Retentionsmechanismus, der für die Entfernung von Se-Oxyanionen aus der Lösung verantwortlich ist, sollte demnach unter den getesteten alkalischen Bedingungen ausschließlich auf Adsorptionsprozessen beruhen. Der Charakter des Se-Adsorptionsmechanismus konnte anhand von XAS-Analysen bestimmt werden, auf die im folgenden Kapitel im Detail eingegangen wird.

7.3.2 Mechanismus der Se-Adsorption

7.3.2.1 Se-Immobilisierung durch die Bildung von Oberflächenadsorptionskomplexen

Ergänzend zu den Resultaten der XPS-Analyse konnten mit Hilfe von XAS-Analysen zusätzliche Informationen bezüglich des Oxidationszustands und der Eigenschaften der adsorbierten Se-Oxyanionen gewonnen werden. Analysiert wurden Se(IV)- und Se(VI)-haltige Magnetitproben aus Adsorptionsexperimenten, die bei unterschiedlichen pH-Werten stattfanden. Aufgrund der zuvor ausgewerteten Sorptionsdaten war bereits bekannt, dass die Adsorptionskapazität von Magnetit gegenüber Se-Oxyanionen unter alkalischen Bedingungen von pH 9.2 generell stark limitiert ist (Abbildung 7-3). Durch eine Veränderung des pH-Werts sollte sichergestellt werden, dass nicht nur Proben einer XAS-Messung unterzogen werden, deren Se-Gehalte womöglich zu gering für eine

erfolgreiche Analyse ausfallen. Im Falle beider Se-Systeme wurden deshalb neben dem für die Kopräzipitationsversuche relevanten pH 9.2 vorsorglich weitere Proben bei pH 4 und pH 7 hergestellt. Hierdurch konnte zum einen die Se-Beladung der Magnetite erhöht und gleichzeitig ein möglichst breiter pH-Bereich abgedeckt werden.

Wie sich zeigte, waren die Se-Gehalte der Magnetitproben des Se(VI)-Systems jedoch selbst bei pH 4 zu gering, um verwertbare XAS-Daten zu liefern. Aufgrund der unzureichenden Qualität der XAS-Spektren musste im Falle des Se(VI)-Systems sowohl auf eine Auswertung des XANES- als auch des EXAFS-Bereichs verzichtet werden. Es konnte daher leider nicht eindeutig bestimmt werden, um welche Art von Adsorptionskomplexen es sich im Falle der Se(VI)-Adsorption an Magnetit handelt. Das allgemein geringe Adsorptionspotential sowie die makroskopischen Merkmale, wonach steigende pH-Werte und Ionenstärken die Adsorption von Se(VI) sehr stark negativ beeinflussen, lassen allerdings eher die Entstehung von außersphärischen anstelle von innersphärischen Adsorptionskomplexen vermuten (vgl. Kapitel 4.2.2). Unterstützt wird diese Annahme durch die Resultate anderer Autoren, die eine außersphärische Komplexierung von Se(VI) in Kontakt mit Magnetit unter anderem durch Verwendung von SCM nachweisen konnten (MARTÍNEZ et al., 2006; KIM et al., 2012). Darüber hinaus konnten JORDAN et al. (2013) mittels EXAFS- und IR-Spektroskopie die Bildung außersphärischer Se(VI)-Komplexe auch im Falle des im Vergleich zu Magnetit sehr ähnlichen Minerals Maghemit aufzeigen.

Im Gegensatz zu den Proben des Se(VI)-Systems zeichnen sich die Se-K-Kanten XAS-Spektren der Magnetitproben des Se(IV)-Systems durch eine gute Datenqualität aus. Unabhängig vom jeweiligen pH-Wert sind die XANES-Spektren der Se(IV)-Proben durch eine ausgeprägte Absorptionskante bzw. *white line* gekennzeichnet (Abbildung 7-8), die im Falle aller drei Proben bei 12.660 keV (Definition über 1. Wendepunkt) auftritt (Tabelle 7-2). Diese Position stimmt mit der Absorptionskante eines Se(IV)-Referenzspektrums überein, was deutlich macht, dass die Interaktion mit Magnetit keinen Einfluss auf den initialen Se-Oxidationszustand hat. Redoxprozesse im Allgemeinen und insbesondere eine Reduktion von Se(IV) können daher als relevante Retentionsmechanismen unter den in dieser Arbeit vorherrschenden oxidischen Versuchsbedingungen nicht nur im alkalischen Milieu, sondern über einen weiten pH-Bereich ausgeschlossen werden.

Diese Beobachtung liefert einen Beitrag zum noch nicht im Detail verstandenen Redoxverhalten von Se(IV) in Kontakt mit Magnetit. Es ist bekannt, dass der pH-Wert das Redoxpotential von Se(IV)-Oxyanionen beeinflussen kann. Während unter sauren pH-Bedingungen eine Se(IV)-Reduktion potentiell möglich ist, ist diese unter alkalischen Bedingungen nahezu ausgeschlossen (LOYO et al., 2008). Bekannt ist allerdings auch, dass eine im sauren Milieu ablaufende Reduktion von Se(IV) durch Magnetit einen sehr langsamen Prozess darstellt (LOYO et al., 2008). Dies gilt als möglicher Grund dafür, warum beim Großteil der unter reduzierenden Bedingungen durchgeführten Se-

Magnetit-Adsorptionsstudien (LOYO et al., 2008; JORDAN, LOMENECH, et al., 2009; MISSANA et al., 2009) keine Reduktion von Se-Oxyanionen beobachtet wurde. Da von anderen Autoren jedoch eine Se(IV)-Reduktion als Folge einer Interaktion mit Magnetit bereits nachweisen werden konnte (SCHEINOST et al., 2008; SCHEINOST & CHARLET, 2008), werden noch andere Erklärungen diskutiert, weshalb Se-Reduktionsprozesse nur in manchen Fällen auftreten. MISSANA et al. (2009) brachten den Bedeckungsgrad der Magnetitoberfläche als mögliche Ursache ins Spiel. Eine Reduktion von Se-Oxyanionen sei demnach nur dann möglich, falls der Bedeckungsgrad der Oberfläche sehr gering ist. Experimentell verifiziert werden konnte diese Theorie bislang allerdings nicht.

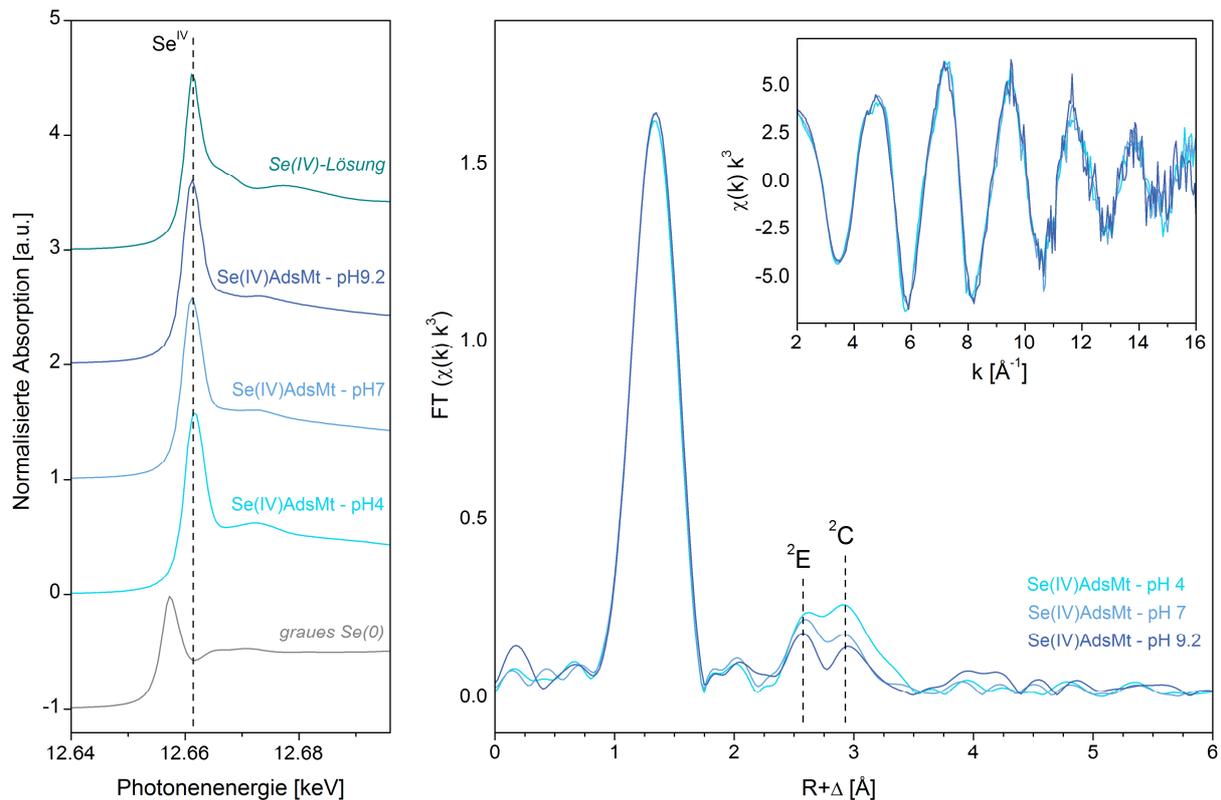


Abbildung 7-8: Se-K-Kanten XANES- und EXAFS-Spektren von Magnetitproben (Mt) aus Se(IV)-Adsorptionsstudien (Ads), die bei variablen pH-Werten durchgeführt wurden. EXAFS Fourier-Transformationen (FT) wurden über den k-Bereich von 3.0 - 14.5 Å⁻¹ berechnet.

Um den exakten Typus der sich ausbildenden Se-Adsorptionskomplexe zu charakterisieren, wurden die Proben des Se(IV)-Systems zusätzlich mittels Se-K-Kanten EXAFS-Spektroskopie analysiert. Nachdem das EXAFS-Signal aus den Rohdaten separiert wurde (Abbildung 7-8), wurden die k^3 -gewichteten $\chi(k)$ -Spektren, bzw. die Fourier-transformierten Spektren $FT(\chi(k) \cdot k^3)$, gefittet. Das hierfür notwendige „FEFF input file“ wurde unter Zuhilfenahme der Kristallstruktur von Mandarinotit ($Fe_2(SeO_3)_3 \cdot 6 H_2O$, CIF 201805, HAWTHORNE, 1984) und der Software „FEFF 8.2“ erzeugt.

Ein Vergleich dieser Daten zeigt, dass die Fourier-transformierten EXAFS-Spektren aller Se(IV)-Adsorptionsproben von einem charakteristischen Peak bei 1.35 Å (unkorrigierte Phasenverschiebung) dominiert werden. Hierfür verantwortlich sind Sauerstoffrückstreuer innerhalb der ersten

Koordinationschale. Der Fit dieses Peaks mit einem Se-O-Einfach-Streupfad ergab eine Koordinationszahl (N) von 2.8 und einen interatomaren Abstand (R) von 1.70 - 1.71 Å (Tabelle 7-2). Adsorbiertes Se(IV) behält somit auch nach der Adsorption an Magnetit seine trivalente koordinative Wertigkeit. Weiterhin stimmen die ermittelten Atomabstände der Sauerstoffatome mit den mittleren Se-O-Abständen des Selenit-Anions (1.69 - 1.72 Å) überein (CHEN et al., 1999; FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ & CHARLET, 2009). Die trigonal-pyramidale Struktur des Selenit-Anions bleibt demnach ebenfalls erhalten (Abbildung 2-2).

Jenseits der Sauerstoff-Koordinationschale sind die allgemeinen Signalintensitäten der FT Magnitude sehr gering. Deutlich zu erkennen sind allerdings zwei eng beieinanderliegende Peaks, die im Abstand von 2.3 - 3.5 Å (unkorrigierte Phasenverschiebung) über dem allgemeinen Untergrundniveau hervortreten. Es ist außerdem zu sehen, dass die Signalintensitäten und das relative Verhältnis beider Peaks eine Abhängigkeit vom pH-Wert aufweisen, der während den Adsorptionsstudien vorherrschte. Während bei den Versuchen, die unter sauren Bedingungen stattfanden [Se(IV)AdsMt-pH4], die Intensitäten allgemein höher sind und der zweite Peak bei 2.9 Å dominiert, ist die Peakintensität unter alkalischen Bedingungen [Se(IV)AdsMt-pH9.2] insgesamt geringer und es tritt vor allem der erste Peak bei 2.6 Å in Erscheinung. Eine gute Anpassung beider Peaks konnte durch Verwendung zweier individueller Se-Fe-Einfach-Streupfade erreicht werden. Für den ersten Peak ergab der Fit 0.3 - 0.9 Fe-Atome in einem Abstand von 2.90 - 2.93 Å. Für den zweiten Peak wurden dagegen Koordinationszahlen von 0.4 - 1.7 Å und ein interatomarer Abstand zwischen 3.37 - 3.40 Å bestimmt (Tabelle 7-2). Zwar sind solche teils sehr geringen Koordinationszahlen zwangsläufig mit einem großen Fehler behaftet und erweisen sich infolgedessen statistisch gesehen häufig als unbedeutend (JORDAN et al., 2014), in diesen Fall war die Berücksichtigung dieser Se-Fe-Streupfade jedoch, wie auch schon bei vergleichbaren Studien anderer Autoren (MISSANA et al., 2009; JORDAN et al., 2014), notwendig, um eine zufriedenstellende Anpassung der EXAFS-Spektren zu erreichen. Wie später noch gezeigt wird, konnte die Notwendigkeit beider Streupfade zudem durch eine Hauptkomponentenanalyse bestätigt werden. Demgegenüber führte sowohl die Verwendung eines einzelnen Se-Fe-Streupfades als auch eine Kombination aus Se-Fe- und Se-O-Streupfaden zu unbefriedigenden Ergebnissen. Zu beachten ist, dass die Debye-Waller-Faktoren der beiden Se-Fe-Pfade korreliert wurden, um stabile Fit-Resultate zu erhalten. Die graphische Darstellung der Fit-Ergebnisse ist im Anhang A.3.3.3 zu finden.

Die Gegenwart von Fe-Atomen in der zweiten Koordinationschale lässt auf die Abwesenheit einer Hydrathülle und eine direkte Bindung zwischen den Se(IV)-Oxyanionen und der Magnetitoberfläche schließen, was grundsätzlich für eine Ausbildung innersphärischer Adsorptionskomplexe spricht. Die kürzere erste Fe-Schale mit einem Abstand von 2.90 - 2.93 Å weist auf die Bildung eines bidentatmononuklearen kantengebundenen ²E (*edge-sharing*) Sorptionskomplexes hin. Wie in Abbildung 6-14 dargestellt ist, zeichnen sich diese Sorptionskomplexe dadurch aus, dass zwei Sauerstoffatome eines Se(IV)-Moleküls gleichzeitig die Kante eines FeO₆-Oktaeders bilden. Der längere Se-Fe-Abstand der

zweiten Fe-Schale von 3.37 - 3.40 Å repräsentiert hingegen eine bidentat-binukleare eckengebundene ${}^2\text{C}$ (*corner-sharing*) Anordnung, die sich zwischen einem Se(IV)-Molekül und zwei FeO_6 -Oktaedern ausbilden kann (Abbildung 6-14). Dass diese Arten von innersphärischen Adsorptionskomplexen bei einer Interaktion von Se(IV)-Oxyanionen mit *Eisenoxiden* entstehen können, wurde in einer Reihe anderer Studien bereits beobachtet (HAYES et al., 1987; MANCEAU & CHARLET, 1994; HIEMSTRA et al., 2007; MISSANA et al., 2009; JORDAN et al., 2014).

Tabelle 7-2: Se-K-Kantenenergien (XANES) und Ergebnisse der EXAFS-Anpassungen von Se(IV)-Magnetit-Adsorptionsproben ($\text{S}_0^2 = 0.9$).

Probe	E_0 [keV]	Sauerstoff-Schale			Eisen-Schalen			ΔE_0 [eV]	χ^2_{res} [%]		
		N^a	R [Å] ^b	σ^2 [Å ²] ^c	N	R [Å]	σ^2 [Å ²]				
Se(IV)AdsMt ¹ -pH4	12.6600	0.9	O	2.8	1.70	0.9 Fe	2.93	0.0093	#	14.8	12.5
						1.7 Fe	3.40	0.0093			
Se(IV)AdsMt ¹ -pH7	12.6595	0.9	O	2.8	1.70	0.5 Fe	2.93	0.0048	#	15.4	13.4
						0.6 Fe	3.39	0.0048			
Se(IV)AdsMt ¹ -pH9.2	12.6596	0.9	O	2.8	1.71	0.3 Fe	2.90	0.0030	#	15.7	14.6
						0.4 Fe	3.37	0.0030			

^a N: Koordinationszahl, Fehler $\pm 25\%$. ^b R: Atomabstand, Fehler ± 0.01 Å. ^c σ^2 : Debye-Waller-Faktor, Fehler ± 0.0005 Å².
korreliertes σ^2 . ^x $c(\text{Se})_0 = "x" \cdot 10^{-3}$ mol/L.

Andere Typen von Sorptions- bzw. Retentionsmechanismen können hingegen für die hier untersuchte Se(IV)-Adsorption an Magnetit ausgeschlossen werden. Dies beinhaltet auch die Präzipitation eines eigenständigen Se(IV)-Minerals, wie sie beispielsweise von MISSANA et al. (2009) bei Untersuchungen zur Se(IV)-Magnetit-Adsorption unter sauren Bedingungen (\sim pH 4) in Form einer Fällung des Eisenselenit-Minerals $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ nachgewiesen werden konnte. In den entsprechenden EXAFS-Daten äußerte sich das Auftreten dieser Mineralphase durch erhöhte Fe-Koordinationszahlen und -Abstände sowie durch die Anwesenheit zusätzlicher Se-Rückstreuatome. Da keines dieser Merkmale auf die hier analysierten Magnetitproben zutrifft, ist eine Fällung von Eisenselenit im Falle dieser Studie sehr unwahrscheinlich.

Ebenso kann die Ausbildung anderer Arten von Adsorptionskomplexen ausgeschlossen werden. Dies betrifft unter anderem den Typus der monodentat-mononuklearen eckengebundenen Sorptionskomplexe (${}^1\text{V}$), die beispielsweise bei der Adsorption der As-Oxyanionen As(III) und As(V) an Magnetit bzw. Maghemit entstehen können (MORIN et al., 2008; ZHANG et al., 2011). Aufgrund des Fehlens einer Fe-Schale mit einem interatomaren Abstand von ≥ 3.5 Å (JORDAN et al., 2014) kann diese Art von Adsorptionskomplexen bei den hier untersuchten Se(IV)-Adsorptionsproben jedoch keine Rolle spielen. In gleicher Weise kann auch die Entstehung hochsymmetrischer Sorptionskomplexe ausgeschlossen werden. Diese wurden im Falle von Magnetit unter anderem bei einer Adsorption der ebenfalls trigonal-pyramidalen Oxyanionen As(III) (WANG et al., 2008; LIU et al., 2015) und Sb(III) (KIRSCH et al., 2008) nachgewiesen. In all diesen Fällen konnten die Autoren die Bildung eines tridentat-hexanuklearen eckengebundenen ${}^3\text{C}$ Komplexes dokumentieren, der an der {111}-Fläche von Magnetit auftrat und dort die Position eines FeO_4 -Tetraeders einnahm. Aufgrund der geringen

Koordinationszahlen der nächstgelegenen Fe-Nachbaratome und dem Fehlen zusätzlicher Fe-Rückstreuer mit Abständen $> 3.5 \text{ \AA}$ kann die Existenz solcher hochsymmetrischer Adsorptionskomplexe jedoch ausgeschlossen werden. Bestätigt wird diese Annahme durch Veröffentlichungen von MISSANA et al. (2009) und JORDAN et al. (2014), die bei ihren Untersuchungen zur Interaktion zwischen Magnetit bzw. Maghemit und Se(IV)-Oxyanionen ebenfalls keine Hinweise auf die Bildung von ^3C -Komplexen fanden.

7.3.2.2 Stabilität und Eigenschaften der Oberflächenadsorptionskomplexe

Das anhand der EXAFS-Daten abgeleitete Modell, wonach eine Se(IV)-Adsorption im Falle von Magnetit zur Ausbildung von sowohl ^2E - als auch ^2C -Adsorptionskomplexen führen kann, konnte auch bei anderen *Eisenoxid*-Mineralen festgestellt werden. So wurde ein gleichzeitiges Auftreten beider Arten von Sorptionskomplexen bei den Mineralen Ferrihydrit (MANCEAU & CHARLET, 1994), Magnetit (MISSANA et al., 2009), Maghemit (JORDAN et al., 2014) und Hämatit (Resultate aus Kapitel 6) aufgezeigt. Eine Ausnahme bildet das Mineral Goethit, bei welchem mittels EXAFS- und IR-Spektroskopie sowie anhand von SCM ausschließlich Belege für eckengebundene ^2C Sorptionskomplexe gefunden wurden (HAYES et al., 1987; SU & SUAREZ, 2000; HIEMSTRA et al., 2007). Als verantwortlich hierfür gelten die spezifischen strukturellen und morphologischen Eigenschaften der unterschiedlichen *Eisenoxid*-Minerale, die insbesondere im Falle von Goethit die Entstehung von ^2E -Komplexen hemmen bzw. verhindern (MANCEAU & CHARLET, 1994; vgl. auch Kapitel 6.5.2).

Es ist zudem bekannt, dass die Art der sich ausbildenden Adsorptionskomplexe vom pH-Wert bzw. dem damit im Zusammenhang stehenden Bedeckungsgrad einer Feststoffoberfläche beeinflusst werden kann. Zurückzuführen ist dieses Verhalten auf den spezifischen Charakter verschiedener Kristallflächen. Kristallflächen unterscheiden sich in ihrem strukturellen Aufbau (Anordnung der funktionellen Oberflächengruppen bzw. Adsorptionsplätze), was zur Folge hat, dass manche Arten von Adsorptionskomplexen nur an bestimmten Kristallflächen auftreten können (ONA-NGUEMA et al., 2005). Da die Affinität eines Adsorptivs für bestimmte Adsorptionsplätze unter anderem vom allgemeinen Bedeckungsgrad der Oberfläche abhängig ist, welche wiederum durch den pH-Wert beeinflusst wird, weisen Kristallflächen in Abhängigkeit des jeweiligen Bedeckungsgrads unterschiedliche Reaktivitäten auf. Im Falle von Magnetit wird die Ausbildung von ^2C -Adsorptionskomplexen mit einer Adsorption an der $\{100\}$ -Fläche assoziiert, wohingegen ^2E -Komplexe unter anderem mit der $\{110\}$ -Fläche von Magnetit in Verbindung gebracht werden (WANG et al., 2008; WANG et al., 2011; JORDAN et al., 2014).

Eine Veränderung der Se(IV)-Komplexierung in Abhängigkeit des pH-Werts konnte mit Hilfe von EXAFS-Untersuchungen sowohl bei Magnetit (MISSANA et al., 2009) als auch bei Maghemit (JORDAN et al., 2014) beobachtet werden. Die Ergebnisse dieser Studien deuten darauf hin, dass unter sauren pH-Bedingungen bzw. einem hohen Bedeckungsgrad der Eisenoxidoberfläche Se(IV)-

Adsorptionskomplexe des ${}^2\text{E}$ - und ${}^2\text{C}$ -Typs gleichzeitig vorkommen, wobei die eckengebundenen ${}^2\text{C}$ -Komplexe überwiegen. Mit steigenden pH-Werten bzw. einem sinkenden Se(IV)-Bedeckungsgrad scheint der Anteil an ${}^2\text{C}$ -Komplexen abzunehmen, sodass unter alkalischen Bedingungen (bei etwa pH 8 - 9) ausschließlich kantengebundene ${}^2\text{E}$ -Komplexe auftreten (MISSANA et al., 2009; JORDAN et al., 2014). Die Autoren beider Studien weisen jedoch explizit auf die Problematik hin, dass die teils niedrigen Koordinationszahlen der Fe-Schalen, die insbesondere bei neutralen und alkalischen pH-Werten auftreten und zwangsläufig mit einer großen Unsicherheit verbunden sind, eine Auswertung der EXAFS-Daten hinsichtlich der Identifizierung und der Bestimmung der relativen Anteile der Adsorptionskomplexe erschwert. Dieses Problem tritt auch bei den EXAFS-Daten der in dieser Arbeit analysierten Probe zutage. Speziell bei den Adsorptionsproben Se(IV)AdsMt-pH7 und Se(IV)AdsMt-pH9.2 sind die Fe-Koordinationszahlen zu gering, um anhand dieser die relativen Anteile der auftretenden Adsorptionskomplexe abschätzen zu können.

Im Unterschied zu den Resultaten von MISSANA et al. (2009) und JORDAN et al. (2014), die im Falle alkalischer pH-Werte ausschließlich ${}^2\text{E}$ -Komplexe, aber keine ${}^2\text{C}$ -Komplexe nachweisen konnten, werden bei allen Proben dieser Studie, auch bei einer Adsorption bei pH 9.2, beide Arten von Sorptionskomplexen benötigt, um einen zufriedenstellenden Fit der EXAFS-Daten zu erhalten. Eindeutig erkennbar ist jedoch die von den Autoren angeführte Abhängigkeit der sich bildenden Adsorptionskomplexe vom vorherrschenden pH-Wert. Unterschiede sind dabei sowohl bei den absoluten Werten der Fe-Koordinationszahlen als auch bei den jeweiligen Intensitäten der beiden FT-Peaks zu sehen. Der sich hieraus ergebende Trend scheint in der Tat darauf hinzudeuten, dass die ${}^2\text{C}$ -Komplexe im sauren Milieu dominieren, während die ${}^2\text{E}$ -Komplexe vorwiegend bei alkalischen pH-Werten auftreten.

Bekräftigt wird diese Annahme durch die Ergebnisse einer Hauptkomponentenanalyse (PCA, *principal component analysis*), die mit dem Programmpaket IFTA (*iterative transformation factor analysis*; ROSSBERG et al., 2003; SCHEINOST & CHARLET, 2008) durchgeführt wurde (vgl. Kapitel 6.5.2). Hierbei wurden die gemessenen EXAFS-Spektren statistisch analysiert, um die Anzahl der darin enthaltenen Hauptkomponenten (PC) sowie deren jeweilige Faktorladungen zu bestimmen. Anhand der Eigenwerte sowie der graphischen Darstellung der Eigenvektoren (siehe Anhang A.3.3.1) konnten zwei Hauptkomponenten identifiziert werden, die einen signifikanten Beitrag zur Entstehung des extrahierten EXAFS-Signals liefern. Die aus Adsorptionsversuchen stammenden Se(IV)-haltigen Magnetitproben werden demnach tatsächlich von zwei unabhängigen spektralen Komponenten bestimmt und nicht nur von einer einzigen, deren Intensität sich in Abhängigkeit des pH-Werts verändert. Verdeutlicht wird dies durch Abbildung 7-9a, welche die gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen EXAFS-Spektren bzw. den Fourier-Transformationen (schwarze Linien) und deren auf zwei Hauptkomponenten basierenden Rekonstruktionen (rote Linien) zeigt.

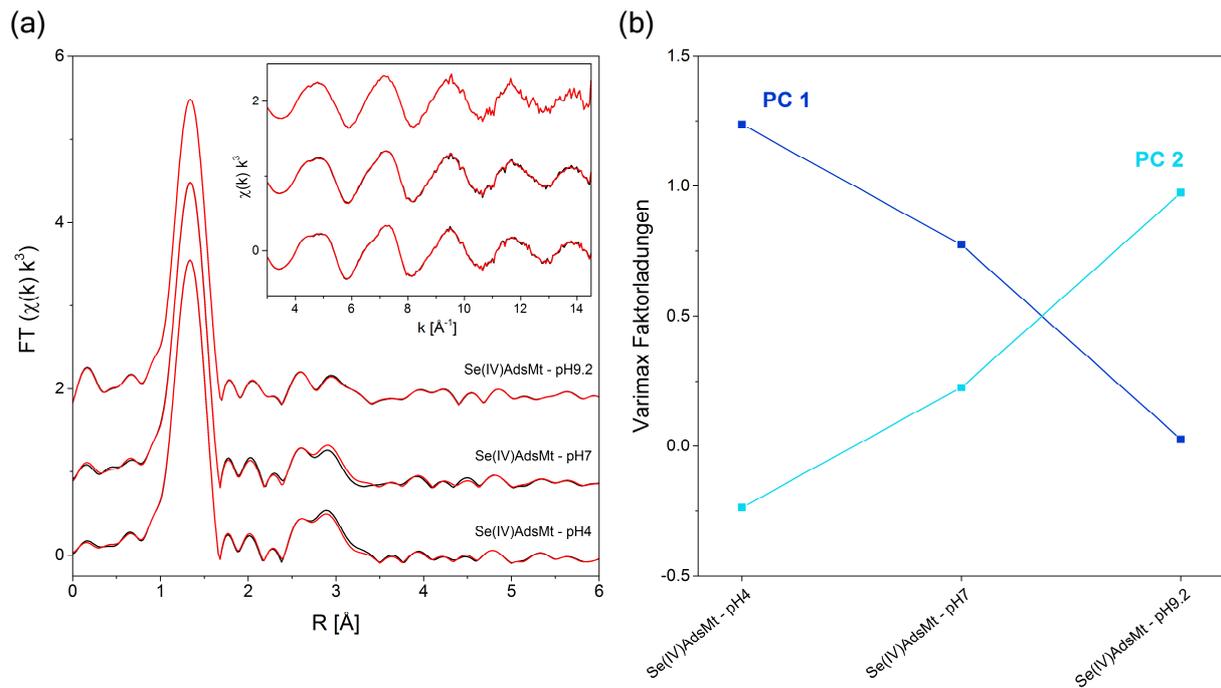


Abbildung 7-9: Hauptkomponentenanalyse der EXAFS-Spektren von Se(IV)-Magnetit-Adsorptionsproben. (a) Se-K-Kanten EXAFS-Spektren verschiedener Magnetitproben (Mt) aus Se(IV)-Adsorptionsstudien (Ads) (schwarze Linien) und deren Rekonstruktionen (rote Linien) mittels zweier Hauptkomponenten (PC); EXAFS FT berechnet über k : 3.0 - 14.5 Å^{-1} . (b) Varimax-Ladung der spektralen Komponenten.

Ebenfalls sehr aufschlussreich sind die Ergebnisse der Faktorladungen im Anschluss an die Varimax-Rotation (Abbildung 7-9b). Anhand derer wird deutlich, dass die erste Hauptkomponente (PC 1) in erster Linie die Se(IV)-Adsorption bei sauren pH-Werten beschreibt, wohingegen die zweite Hauptkomponente (PC 2) hauptsächlich bei einer Se(IV)-Adsorption unter alkalischen Bedingungen in Erscheinung tritt. Auf Grundlage der vorherigen Beobachtungen sowie den Beschreibungen von MISSANA et al. (2009) und JORDAN et al. (2014) kann dieses Ergebnis dahingehend interpretiert werden, dass die veränderten Faktorladungen der beiden spektralen Komponenten im Zusammenhang mit unterschiedlichen Verteilungen von ${}^2\text{E}$ - und ${}^2\text{C}$ -Adsorptionskomplexen stehen. Demnach repräsentiert PC 1 eine Mischung aus ${}^2\text{E}$ - und ${}^2\text{C}$ -Adsorptionskomplexen mit einem höheren Anteil an eckengebundenen ${}^2\text{C}$ -Komplexen, während PC 2 ${}^2\text{E}$ - und ${}^2\text{C}$ -Komplexe mit einem größeren Anteil an kantengebundenen ${}^2\text{E}$ -Komplexen widerspiegelt. Unter neutralen Bedingungen würden beide Komplexierungstypen folglich zu annähernd gleichen Anteilen vorkommen, was in Einklang mit den Faktorladungen der Probe Se(IV)AdsMt-pH7 steht.

Die Abhängigkeit der Adsorptionskomplexe vom pH-Wert kann grundsätzlich dahingehend interpretiert werden, dass mit steigendem pH-Wert diejenigen Se(IV)-Komplexe stabil sind, die stärker gebunden sind bzw. stärker komplexiert an der Oberfläche vorliegen. Bei dem hier behandelten Fall betrifft dies die kantengebundenen ${}^2\text{E}$ -Komplexe, die im alkalischen Milieu und damit unter Bedingungen, die generell schlecht für eine Adsorption von Se(IV) sind, gegenüber eckengebundenen

²C-Komplexen dominieren. Obwohl die Affinität von Se(IV)-Oxyanionen für ²C-Adsorptionsplätze über einen weiten pH-Bereich signifikant höher ist als für ²E-Adsorptionsplätze, scheinen letztere dennoch stabiler zu sein als die quantitativ überwiegenden ²C-Komplexe. Dieser Effekt führt dazu, dass, wenngleich die absolute Menge an adsorbiertem Se(IV) mit steigendem pH-Wert abnimmt, der Anteil an ²E- gegenüber ²C-Oberflächenkomplexen signifikant ansteigt.

Die spektroskopische Charakterisierung der Adsorption von Se-Oxyanionen an Magnetit konnte somit belegen, dass sowohl die Retention von Se(IV) als auch von Se(VI) auf reinen Adsorptionsprozessen beruhen. Der zugrundeliegende Mechanismus unterscheidet sich bei beiden Se-Speziationen allerdings erheblich. Während Se(IV) über zwei unterschiedliche Arten innersphärischer Adsorptionskomplexe gebunden werden kann, deren relative Anteile stark vom pH-Wert bzw. vom Bedeckungsgrad der Oberfläche beeinflusst werden, weisen die erzielten Resultate im Falle von Se(VI) auf eine außersphärische Komplexierung hin. Dieses Verhalten steht in direktem Zusammenhang mit dem zuvor erläuterten unterschiedlichen Retentionspotential von Se(IV) und Se(VI).

7.4 Charakterisierung des Kopräzipitationsprozesses

7.4.1 Identifizierung der wirksamen Retentionsmechanismen

7.4.1.1 Auswirkungen der Se-Kopräzipitation auf die Eigenschaften der Magnetitphase

Um den Retentionsmechanismus der Se-Magnetit-Kopräzipitation zu identifizieren, wurden die synthetisierten Feststoffe mit Hilfe unterschiedlicher Analysemethoden untersucht. Unter anderem wurde geprüft, welchen Einfluss die Menge an initialem Se auf die Art der sich bildenden Präzipitate und das Retentionsverhalten von Se ausübt. Charakteristische Parameter einer Reihe ausgewählter Magnetit-Kopräzipitationsversuche sind in Tabelle 7-3 aufgeführt. Hierzu gehören sowohl Ergebnisse der Feststoffanalytik mittels XRD und RFA als auch wichtige hydrochemische Daten.

Die hydrochemischen Daten verdeutlichen die Unterschiede im Verhalten von Se(IV) und Se(VI), welche bereits in Abbildung 7-5 zu beobachten waren. Demnach werden bei einer Kopräzipitation mit Magnetit zwar beide Se-Speziationen immobilisiert, die Retention von Se(VI) nimmt im Gegensatz zur Retention von Se(IV) aber mit steigenden initialen Se-Konzentrationen signifikant ab. Relevant wird dieser Effekt ab einer initialen Konzentration von etwa $5 \cdot 10^{-4} - 10^{-3}$ mol/L, bei welcher es zu einem beginnenden Rückgang der sorbierten Se(VI)-Menge und einer Abnahme des Verteilungskoeffizienten ($\log K_d$) kommt. Im Fall der Se(IV)-Versuchsreihe verbleiben die Werte des sorbierten Se-Anteils und die Werte von $\log K_d$ hingegen auf einem konstant hohen Niveau.

Darüber hinaus zeigt sich, dass die absoluten Se-Gehalte der Syntheseprodukte mit der initialen Se-Lösungskonzentration korrelieren. Mit zunehmender Se-Konzentration der Lösung steigen die Se-Gehalte der Festphasen kontinuierlich an, wobei im Falle des besser zu immobilisierenden Se(IV) tendenziell höhere Se-Feststoffgehalte erreicht werden als im Falle von Se(VI).

Tabelle 7-3: Residuale Se- und Fe-Konzentrationen, Se-Aufnahme (in % und log K_d) sowie die mineralogische Zusammensetzung (Mt: Magnetit, Gt: Goethit, Se(0): elementares Se) ausgewählter Kopräzipitationsproben bei unterschiedlichen initialen Se-Gehalten; ^x $c(\text{Se})_0 = "X" \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.

Nr.	Se-Speziation	Probe	Mineral(e) ^a	Se ^b [ppm]	pH ^c	c(Fe) [mol/L]	c(Se) ₀ [mol/L]	c(Se) [mol/L]	Se sorbiert [%]	log K_d [L/kg]
1	---	Mt (rein)	Mt	n.n.	8.9	7.96E-07	0.00E+00	n.n.	-	-
2	Se(VI)	Se(VI)CopMt ^{0.1}	Mt	1700	9.2	6.45E-08	1.02E-04	5.71E-07	99.4	4.72
3	"	Se(VI)CopMt ^{0.5}	Mt + Se(0)	9900	9.1	4.16E-07	5.11E-04	2.73E-06	99.5	4.74
4	"	Se(VI)CopMt ¹	Mt + Se(0)	16000	9.2	4.51E-07	1.02E-03	5.66E-05	94.5	3.70
5	"	Se(VI)CopMt ³	Mt + Se(0)	40000	9.0	1.69E-06	3.07E-03	5.84E-04	81.0	3.10
6	"	Se(VI)CopMt ⁵	Mt + Se(0)	58000	9.3	3.47E-07	5.11E-03	1.95E-03	61.9	2.68
7	"	Se(VI)CopMt ¹⁰	Mt + Gt + Se(0)	120000	9.1	3.28E-06	1.02E-02	6.95E-03	32.0	2.14
8	Se(IV)	Se(IV)CopMt ^{0.1}	Mt	1700	9.2	5.23E-08	1.00E-04	5.84E-07	99.4	4.70
9	"	Se(IV)CopMt ^{0.5}	Mt + Se(0)	8600	9.2	6.41E-08	5.02E-04	2.25E-06	99.6	4.82
10	"	Se(IV)CopMt ¹	Mt + Se(0)	17000	9.1	2.53E-07	1.00E-03	5.10E-06	99.5	4.76
11	"	Se(IV)CopMt ³	Mt + Se(0)	48000	9.0	2.80E-07	3.01E-03	8.61E-06	99.7	5.01
12	"	Se(IV)CopMt ⁵	Mt + Se(0)	74000	9.3	6.56E-06	5.02E-03	1.02E-05	99.8	5.16
13	"	Se(IV)CopMt ¹⁰	Mt + Gt + Se(0)	140000	9.5	1.04E-06	1.00E-02	4.30E-05	99.6	4.84

^a Mineralogische Zusammensetzung (XRD-Analyse). ^b Se-Gehalt der Festphase (EDRFA-Analyse). ^c pH nach der Synthese

Einen entscheidenden Hinweis zur Identifizierung des zugrundeliegenden Retentionsmechanismus liefert die Analyse der mineralogischen Zusammensetzung der Syntheseprodukte. Die Ergebnisse der XRD-Analyse können belegen, dass im Anschluss an den Kopräzipitationsprozess in beinahe allen untersuchten Feststoffproben elementares Selen [Se(0)] vorkommt.

Identifiziert werden kann Se(0) anhand zweier charakteristischer Peaks bei 2θ -Werten von $\sim 23.5^\circ$ und $\sim 29.7^\circ$ (Cu $K\alpha$), die in den entsprechenden Diffraktogrammen neben Peaks von Magnetit auftreten. Zur Veranschaulichung sind die Diffraktogramme einiger in Tabelle 7-3 aufgeführten Kopräzipitationsproben in Abbildung 7-10 dargestellt. Wie dieser Abbildung zu entnehmen ist, scheinen lediglich diejenigen Proben kein elementares Se(0) zu enthalten, bei denen ein Nachweis mittels XRD-Analyse aufgrund der geringen Se-Gehalte auch gar nicht möglich wäre. Hierzu gehören die beiden Kopräzipitationsproben mit sehr geringen Se-Anfangskonzentrationen von 10^{-4} mol/L , deren absoluter Se-Gehalt nur etwa 0.17 Gew.% beträgt.

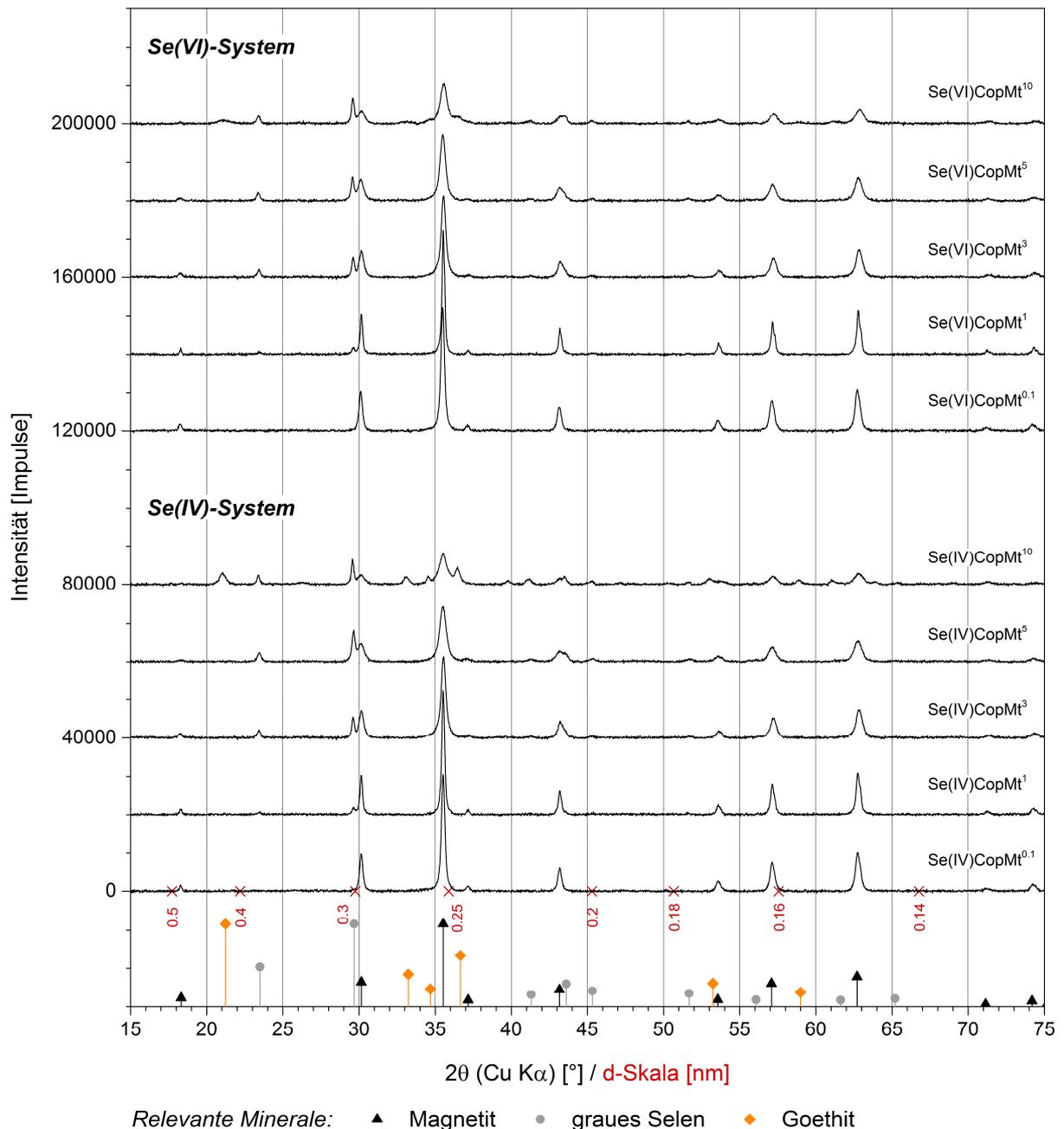


Abbildung 7-10: XRD-Ergebnisse ausgewählter Magnetitproben (Mt) aus Kopräzitationsstudien (Cop) mit Se(IV) und Se(VI); * $c(\text{Se})_0 = "X" \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.

Die Kopräzitation von Se-Oxyanionen mit Magnetit bewirkt somit eine Se-Reduktion, die zur Fällung von schwerlöslichem Se(0) führt. Dieser Reduktionsprozess ist verantwortlich dafür, dass in allen Kopräzitationsproben elementares Se(0) als eigenständige Mineralphase zusätzlich zu den gebildeten Eisenoxiden (hauptsächlich Magnetit) vorkommt. Auf den Bildungsprozess des Magnetits bzw. die Bildung der Eisenoxide im Allgemeinen scheint die Se-Kopräzitation wenig Einfluss zu haben. So führt auch die Anwesenheit hoher Se-Mengen weder zu einer nennenswerten Veränderung der finalen pH-Werte noch zu einem charakteristischen Anstieg der gelösten Fe-Konzentrationen (Tabelle 7-3). Einzig die Entstehung einer reinen Magnetitphase scheint bei extremen Se-Mengen

(hier $\geq 10^{-2}$ mol/L) nicht mehr möglich zu sein. Stattdessen kommt es in diesen Fällen zur Bildung einer *Eisenoxid*-Mischphase, die sich aus Magnetit und Goethit zusammensetzt.

Verifiziert werden konnte die Entstehung von elementarem Se(0) außerdem durch eine Untersuchung der Syntheseprodukte mittels REM/EDX. Abbildung 7-11 zeigt beispielhaft die REM-Aufnahmen zweier Festphasen aus Se-Magnetit-Kopräzitationsexperimenten. Weitere REM-Aufnahmen sowie EDX-Spektren dieser Proben sind im Anhang A.3.2.3 und A.3.2.4 zu finden. Diese beiden Proben wurden speziell deshalb ausgewählt, da deren Se-Gehalte aufgrund der anfänglich verwendeten Se(IV)- bzw. Se(VI)-Konzentrationen von $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L einige Gew.% betragen (Tabelle 7-3). Im Falle beider Proben kann die Bildung länglicher, idiomorpher Se(0)-Kristalle mit einer Größe von bis zu 1 - 2 μm beobachtet werden (Identifizierung mittels EDX), die in einer Matrix aus Magnetit vorliegen. Obwohl die Größe der Se(0)-Kristalle zum Teil variiert, sind sie durchweg deutlich größer als die Magnetitkristalle, die eine durchschnittliche Größe von etwa 25 - 50 nm besitzen. Im Vergleich zu dem synthetisierten reinen Magnetit oder dem Magnetit aus Adsorptionsexperimenten (Abbildung 7-2 bzw. 7-7) weist der durch eine Kopräzitation mit Se-Oxyanionen entstandene Magnetit somit eine etwas kleinere Kristallgröße auf.

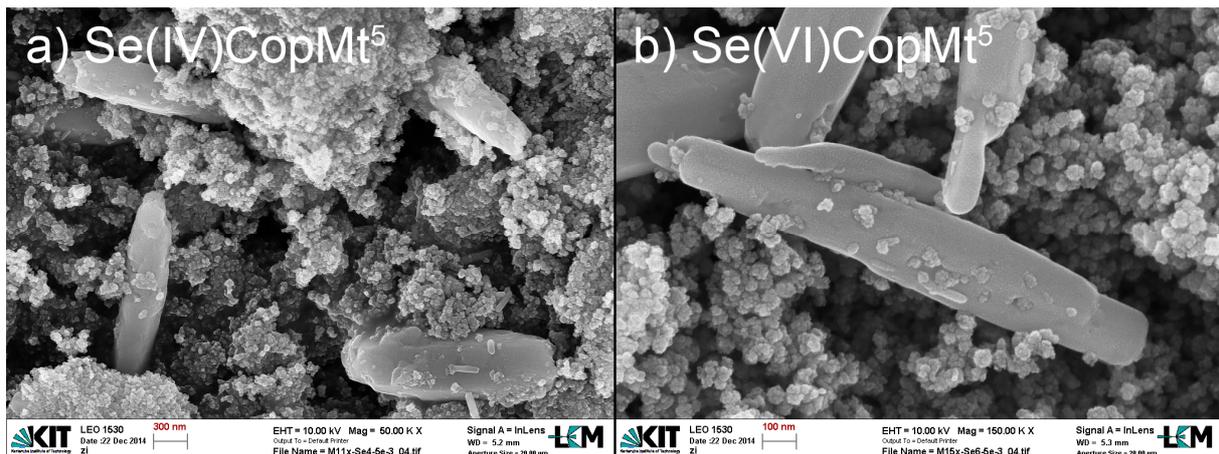


Abbildung 7-11: REM-Aufnahmen von Magnetitproben aus Kopräzitationsversuchen; $c(\text{Se})_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/L.
(a) Se(IV)-Kopräzitation mit Magnetit; (b) Se(VI)-Kopräzitation mit Magnetit.
Beide Proben zeigen das Auftreten großer länglicher Se(0)-Kristalle in einer Matrix aus Magnetit.

Die Retention von gelösten Se-Oxyanionen während der Kopräzitation mit Magnetit beruht folglich auf einem reduktiven Fällungsprozess, der unter den in dieser Arbeit vorherrschenden Bedingungen einen sehr effizienten Immobilisierungsprozess darstellt. Dass Magnetit grundsätzlich in der Lage ist, Se-Oxyanionen auf diese Weise zu immobilisieren, konnte bereits in Studien von SCHEINOST & CHARLET (2008) und SCHEINOST et al. (2008) festgestellt werden. Die Fällungsprodukte bestanden dabei allerdings nicht aus elementarem Se(0), sondern aus Se(-II)-Verbindungen, deren Struktur den Eisenseleniden FeSe oder Fe_7Se_8 ähnelte (SCHEINOST & CHARLET, 2008).

Eine Präzipitation von elementarem Se(0) konnte jedoch bei der Reduktion von Se-Oxyanionen durch andere Fe(II)- bzw. Fe(II,III)-Mineralphasen beobachtet werden (vgl. Kapitel 4.4.2), wozu unter

anderem die Minerale Eisen(II)-hydroxid (MURPHY, 1988; ZINGARO et al., 1997; CHEN et al., 2009) oder Green Rust (MYNENI et al., 1997; JOHNSON & BULLEN, 2003; SCHEIDEGGER et al., 2003) zählen. Wie bereits in Kapitel 7.2.1 diskutiert wurde, verursacht die Interaktion von gelösten Se-Oxyanionen mit Magnetit unter anoxischen Bedingungen allerdings nicht immer eine Reduktion und Fällung von Se (LOYO et al., 2008; JORDAN, LOMENECH, et al., 2009; MISSANA et al., 2009).

Dies legt die Vermutung nahe, dass der spezifische Bildungsweg der Magnetitphase eine wichtige Rolle für den Se-Reduktionsprozess spielt. Aus diesem Grund erfolgt in den beiden nachfolgenden Kapiteln eine detaillierte Charakterisierung der reduktiven Se-Fällung und der damit im Zusammenhang stehenden *Eisenoxid*-Bildungsprozesse hinsichtlich ihres zeitlichen Ablaufs und der zugrundeliegenden Mechanismen.

7.4.1.2 Zeitliche Entwicklung der am Kopräzitationsprozess beteiligten Fe-Minerale

a. Identifizierung der Fe-Mineralphasen

Bereits während der Synthese von reinem Magnetit war zu sehen, dass eine pH-Wert-Erhöhung der O₂-freien FeCl₂-Lösung die unmittelbare Ausfällung eines blaugrünen Niederschlags zur Folge hatte, aus dem sich innerhalb der 48-stündigen Reaktionszeit Magnetit als alleiniges Syntheseprodukt entwickelte. Identifiziert wurde dieser primäre Niederschlag als ein aus verschiedenen *Eisenoxiden* bestehendes Mineralphasengemisch, das sich in erster Linie aus kleineren Anteilen an Magnetit sowie vermutlich amorphem bis schwach kristallinem Eisen(II)-hydroxid zusammensetzt (vgl. Kapitel 7.1). Ein ähnliches Verhalten konnte auch bei den Experimenten zur Kopräzitation von Se(IV) bzw. Se(VI) mit Magnetit beobachtet werden. Auch in diesen Fällen bildete sich zu Beginn des Kopräzitationsprozesses ein blaugrüner Niederschlag, der sich im Laufe der progressiven Oxidation des Systems in ein schwarzes Präzipitat umwandelte.

Verfolgen ließ sich die Entwicklung der an der Kopräzitation beteiligten Festphasen mit Hilfe einer zeitaufgelösten XRD-Analyse. In Abbildung 7-12 sind Diffraktogramme von Kopräzitationsproben des Se(IV)- und Se(VI)-Systems dargestellt, die zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Reaktion (30 min, 3 h, 48 h) aufgenommen wurden. Ein Vergleich der Proben macht deutlich, dass die mineralogische Zusammensetzung der Präzipitate zwar bei beiden Se-Systemen sehr ähnlich ist, diese sich aber in Abhängigkeit der Reaktionszeit stark unterscheidet. Während die Proben nach Beendigung des Versuchs ausschließlich aus Magnetit und elementarem Se(0) bestehen, tritt im früheren Stadium der Reaktion ein komplexeres Phasengemisch auf. Wie auch schon das primäre Fällungsprodukt der Versuche ohne Se-Beteiligung (Abbildung 7-1) besteht dieses Mineralphasengemisch im Wesentlichen aus unterschiedlichen *Eisenoxiden* sowie aus Salzausfällungen des Hintergrundelektrolyten.

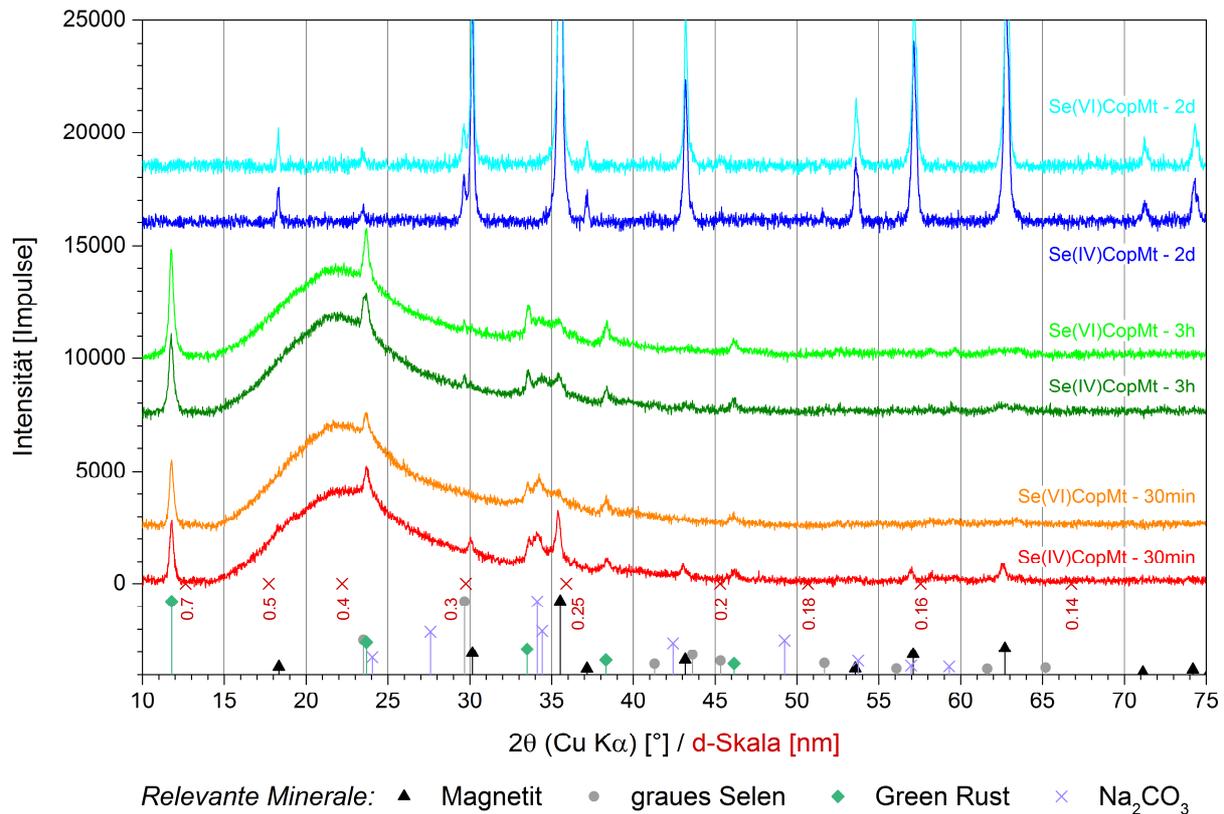


Abbildung 7-12: Zeitaufgelöste XRD-Analyse des Bildungsprozesses von Magnetit (Mt) bei gleichzeitiger Kopräzipitation (Cop) von Se(IV) oder Se(VI).
 Im frühen Stadium treten Green Rust und möglicherweise amorphes Eisen(II)-hydroxid neben kleineren Anteilen an Magnetit auf. Im Zuge der progressiven Oxidation werden Green Rust und alle eventuell vorhandenen amorphen *Eisenoxide* vollständig in Magnetit umgewandelt. Zudem tritt elementares Se(0) als eigenständige Mineralphase in Erscheinung.

Die entsprechenden Diffraktogramme zeigen einen sehr breiten Peak bei einem 2θ -Wert von $\sim 22^\circ$ (Cu $K\alpha$), der möglicherweise im Zusammenhang mit amorphen bzw. schwach kristallinen Eisen(II)-hydroxid-Phasen steht. Begleitet werden diese amorphen Phasen von mehreren kristallinen Probenbestandteilen. Hierzu gehören unter anderem Natriumcarbonat [Na₂CO₃], was vermutlich eine Folge der verwendeten NaHCO₃-Pufferlösung und der speziellen Art der Probenmessung ist, sowie Anteile an Magnetit. Von letzterem sind bereits zu einem sehr frühen Zeitpunkt, nach nur 30-minütiger Reaktionszeit, kleinere Mengen vorhanden. Auffällig ist aber, dass die Intensität der Magnetitpeaks und somit der Anteil an Magnetit innerhalb der ersten Stunden der Reaktion nicht weiter zunimmt. Mit Ausnahme des unmittelbar bei der ersten Mineralfällung gebildeten Magnetits scheint die vollständige Magnetitkristallisation demzufolge einige Zeit in Anspruch zu nehmen, worauf auch die makroskopische Beobachtung des Farbumschlags der Syntheselösung hindeutete.

In den Proben der Magnetit-Vorläuferphase kann darüber hinaus das Auftreten von Green Rust (GR) dokumentiert werden, der sich anhand seiner charakteristischen Peaks im niedrigen Winkelbereich (u. a. bei 2θ -Werten von $\sim 12^\circ$; Cu $K\alpha$) identifizieren lässt (TAYLOR, 1980; DRISSI et al., 1994; REFAIT et al., 1998; LEGRAND et al., 2004). Zurückzuführen sind diese Peaks auf die geschichtete Struktur der GR-

Minerale, deren positiv geladene Eisen(II,III)-hydroxid-Schichten über Zwischenschichten aus hydratisierten Anionen verbunden sind, was zu vergleichsweise großen Abständen (hohe d -Werte) der entsprechenden Netzebenen führt (TAYLOR, 1980; DRISSI et al., 1994). Da in der Syntheselösung hauptsächlich Chlorid und (Hydrogen)carbonat vorhanden sind, ist davon auszugehen, dass primär diese beiden Anionen als Zwischenschichtanionen der GR-Phase in Frage kommen. Demnach sollte es sich bei der GR-Phase vorrangig um Chlorid-Green Rust [GR(Cl⁻)] oder Carbonat-Green Rust [GR(CO₃²⁻)] handeln. Beide Arten zählen zum sogenannten Green Rust-Typ 1 (GR1), in dessen Zwischenschichten ausschließlich sphärische (Cl⁻) oder planare (CO₃²⁻) Anionen vorkommen (DRISSI et al., 1994). Aufgrund ihrer ähnlichen Röntgenbeugungsmuster ist es jedoch nicht möglich, GR-Minerale des Typs GR1 mittels XRD-Analysen genauer zu charakterisieren bzw. zu unterscheiden (CHRISTIANSEN, BALIC-ZUNIC, PETIT, et al., 2009). Zu beobachten ist weiterhin, dass die Intensität der GR-Peaks im Reaktionszeitraum zwischen 30 min und 3 h merklich zunimmt. Daraus lässt sich ableiten, dass innerhalb dieses Zeitraums auch der relative Anteil an GR innerhalb des Präzipitats ansteigt. Dabei ist insbesondere im Vergleich zu den Versuchen ohne Se-Beteiligung (Abbildung 7-1) auffällig, dass GR nur bei den Se-Kopräzipitationsversuchen bereits in diesem frühen Stadium des Mineralbildungsprozesses in größeren Mengen vorzukommen scheint. Die Bildung von GR steht daher offenbar in direktem Zusammenhang mit der Gegenwart von Se.

Green Rust ist grundsätzlich ein Mineral, welches ausschließlich in einer sauerstoffarmen Umgebung stabil ist. Die Bildung von GR erfolgt üblicherweise durch die Oxidation von Fe(OH)₂ bzw. gelöstem Fe²⁺ in Anwesenheit von Anionen (in erster Linie Cl⁻, CO₃²⁻ und SO₄²⁻), sobald in einem aquatischen, neutralen bis alkalischen System Fe²⁺ und Fe³⁺ gleichzeitig auftreten (vgl. Kapitel 3.3.1; DRISSI et al., 1994; REFAIT et al., 1998; GÉNIN et al., 2006). Im Falle eines fortschreitenden O₂-Eintrags stellt GR aufgrund seiner Instabilität gegenüber Sauerstoff jedoch nur ein Zwischenprodukt dar, aus dem sich stabilere *Eisenoxid*-Mineralphasen entwickeln (REFAIT et al., 1998). Hierbei handelt es sich in Abhängigkeit der vorherrschenden hydrochemischen Bedingungen in erster Linie um Magnetit oder um Fe(III)-oxidhydroxide (DRISSI et al., 1994; SCHWERTMANN & FECHTER, 1994).

In der Natur sollte GR ein weit verbreitetes Mineral in Böden und Sedimenten darstellen, die durch ein wechselndes Redoxpotential gekennzeichnet sind (TAYLOR, 1980; LEGRAND et al., 2004). Wie sich in der Vergangenheit zeigte, gestaltete sich ein erfolgreicher Nachweis von GR in natürlichen Proben jedoch aufgrund seines instabilen Charakters mit wenigen Ausnahmen als schwierig (CHRISTIANSEN, BALIC-ZUNIC, DIDERIKSEN, et al., 2009). Eine wichtige Rolle spielt GR darüber hinaus als Korrosionsprodukt von Eisen bzw. Stahl. Dies gilt insbesondere bei einer Korrosion unter anoxischen bzw. suboxischen Bedingungen, wie sie beispielsweise in bewehrtem Beton, Meerwasser oder Grundwasser ablaufen kann (SCHWERTMANN & FECHTER, 1994; REFAIT et al., 1998; ROH et al., 2000; ANTONY et al., 2008; CHRISTIANSEN, BALIC-ZUNIC, DIDERIKSEN, et al., 2009). Letzteres schließt auch das Szenario einer Korrosion der technischen Barriere in einem Endlager für radioaktive Abfälle ein. Auch

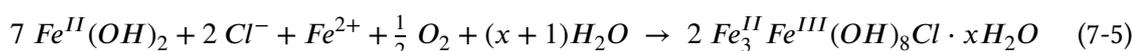
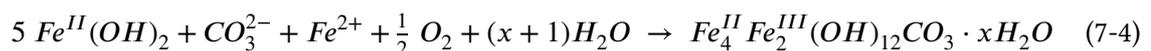
in diesen Fällen stellt GR ein instabiles Zwischenprodukt auf dem Weg zur Bildung stabiler Korrosionsprodukte in Form von Magnetit oder Fe(III)-oxidhydroxide dar. Die Gegenwart von GR kann aufgrund seiner hohen Reaktivität sehr relevant für das Verhalten von Schadstoffen sein. So können durch GR induzierte Redoxprozesse eine Transformation von polyvalenten Schadstoffen wie N, Cr oder auch Se bewirken, wodurch deren Mobilität und Toxizität massiv beeinflusst wird (REFAIT et al., 2000; CHRISTIANSEN, BALIC-ZUNIC, DIDERIKSEN, et al., 2009).

b. Entstehungs- und Transformationsprozesse der Fe-Mineralphasen

Kenntnisse über die Entstehungs- und Umwandlungsprozesse der im vorherigen Kapitel beschriebenen *Eisenoxid*-Phasen stellen eine wichtige Grundlage dar, um die reduktive Se-Fällung im Detail verstehen zu können. Dieses Kapitel soll daher eine Übersicht über die relevanten Bildungsprozesse der an der Kopräzipitation beteiligten Fe-Mineralphasen geben.

Die Bildung von Magnetit, die auf der Oxidation eines anoxischen alkalischen Fe²⁺-Systems beruht, wurde bereits ausführlich in Kapitel 3.4 sowie Kapitel 7.1 erläutert. Dabei wurde insbesondere auf die Relevanz der Mineralphase Eisen(II)-hydroxid [Fe(OH)₂] hingewiesen, welche das primäre Fällungsprodukt eines solchen Systems darstellt und zudem die Vorläuferphase von Magnetit repräsentiert (vgl. Reaktionsgleichung 7-1 und 7-2). Die geringen Mengen an Magnetit, die in den Kopräzipitationsproben bereits zu einem sehr frühen Stadium der Reaktion vorkommen, können wie auch schon zuvor im Falle der der Se-freien Proben durch geringe Anteile an gelöstem O₂ erklärt werden, die das verwendete Wasser trotz einer vorherigen N₂-Entgasung enthielt.

Die Entstehung von GR erfolgt im Allgemeinen ebenfalls über eine Transformation von Fe(OH)₂ (DRISSI et al., 1994; REFAIT et al., 1998; GÉNIN et al., 2006). Welcher Typ von GR-Mineral gebildet wird, hängt dabei von der Art und Menge der in der Lösung vorhandenen Anionen ab. Wie bereits erläutert, ist davon auszugehen, dass es sich bei den in den Kopräzipitationsproben auftretenden GR-Mineralen am wahrscheinlichsten um Chlorid-Green Rust [GR(Cl⁻)] und Carbonat-Green Rust [GR(CO₃²⁻)] handelt. Die entsprechenden Strukturformeln beider Minerale sind Fe^{II}₃Fe^{III}(OH)₈Cl · xH₂O [x ≈ 2] im Falle von GR(Cl⁻) (REFAIT et al., 1998) bzw. Fe^{II}₄Fe^{III}₂(OH)₁₂CO₃ · xH₂O [x ≈ 3] im Falle von GR(CO₃²⁻) (MULLET et al., 2008). Die Bildung von GR(Cl⁻) bzw. GR(CO₃²⁻) aus Fe(OH)₂ kann durch folgende Reaktionsgleichungen beschrieben werden (Gleichung 7-4 aus GÉNIN et al., 2006):

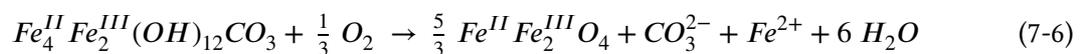


Da in einigen Kopräzipitationsexperimenten höhere Konzentrationen von Se(IV) bzw. Se(VI) verwendet wurden, wäre grundsätzlich auch eine Bildung von Selenat-GR bzw. Selenit-GR vorstellbar. Ein Nachweis der Existenz von Selenat-GR [GR(SeO₄²⁻)], einem Mineral isomorph mit Sulfat-GR

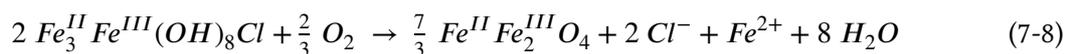
[GR(SO₄²⁻), gelangen unter anderem REFAIT et al. (2000). Die mögliche Entstehung von Selenat-GR bzw. Selenit-GR wird in Kapitel 7.4.2 diskutiert, welches sich mit der Beschreibung der Resultate aus spektroskopischen Untersuchungen befasst.

Ob Fe(OH)₂ zu Magnetit oder GR oxidiert, wird jedoch nicht nur alleine durch die Anwesenheit von anionischen Spezies bestimmt, sondern hängt auch vom Verhältnis zwischen Fe(II) und Fe(III) ab. Unterscheidet sich das Fe(II)/Fe(III)-Verhältnis innerhalb eines anoxischen bzw. suboxischen Systems zu stark vom stöchiometrischen Fe(II)/Fe(III)-Verhältnis der entsprechenden GR-Mineralen (insbesondere bei einem zu hohem Fe(III)-Anteil), so kann die Oxidation von Fe(OH)₂ auch zeitgleich zur Bildung von Magnetit und GR führen (TAYLOR, 1980; MULLET et al., 2008). Dieses Verhalten liefert eine mögliche Erklärung dafür, warum die Proben im frühen Stadium der Se-Kopräzipitation sowohl GR als auch kleinere Magnetit-Mengen aufweisen.

Kommt es aufgrund eines fortschreitenden Sauerstoffeintrags zu einer weiteren Erhöhung des Redoxpotentials, so ist GR ab einem gewissen Zeitpunkt nicht mehr stabil. Wie anhand der analysierten Präzipitate zu erkennen ist, führt dies zu einer Transformation von GR in Magnetit. Eine vollständige Umwandlung von GR in Magnetit ist jedoch an bestimmte Voraussetzungen bezüglich des pH-Werts und der Oxidationsrate geknüpft. So ist diese ausschließlich unter alkalischen Bedingungen möglich und auch nur dann, falls die Reaktion durch eine langsame Oxidation mit Luftsauerstoff erfolgt (DRISSI et al., 1994; PEREZ et al., 1998; REFAIT et al., 1998; PEREZ & UMETSU, 2000; SUMOONDUR et al., 2008). Niedrigere pH-Werte oder eine schnelle Oxidationsrate führen stattdessen zu einer Umwandlung von GR in Fe(III)-oxidhydroxid-Mineralen wie Goethit [α -FeOOH] oder Lepidokrokit [γ -FeOOH] (TAYLOR, 1980; DRISSI et al., 1994; SCHWERTMANN & FECHTER, 1994; PEREZ et al., 1998; REFAIT et al., 1998; PEREZ & UMETSU, 2000). Im Falle von GR(CO₃²⁻) kann die Oxidation in Magnetit oder Fe(III)-oxidhydroxid mit Hilfe folgender Reaktionsgleichungen beschrieben werden, wobei der variable Kristallwasseranteil von GR einfachheitshalber unberücksichtigt bleibt (Gleichung 7-7 aus GÉNIN et al., 2006):



Die in Gegenwart von O₂ stattfindende Reaktion von GR(Cl) erfolgt auf ähnliche Weise nach:



Einen Sonderfall stellt die auf einer Festkörpertransformation beruhende Oxidation von GR in sogenannten „exGR-Fe(III)“ (LEGRAND et al., 2004) bzw. „ferric GR“ (GÉNIN et al., 2006) dar. Dieses Mineral bezeichnet einen ehemaligen GR mit unveränderter Mineralstruktur, obwohl dessen

ursprünglich vorhandener Fe(II)-Anteil vollständig zu Fe(III) oxidiert wurde. Bisher ist jedoch unklar, ob diese in Laborversuchen aufgezeigte alternative GR-Transformation auch für natürliche Systeme von Relevanz ist.

7.4.1.3 Zeitliche Entwicklung der Se-Retention

Elementares Se tritt in den Kopräzitationsproben erstmals nach einer Reaktionszeit von 3 Stunden in Erscheinung (Abbildung 7-12). Die Intensitäten der entsprechenden Peaks sind in diesem Stadium jedoch sehr viel geringer als nach Ablauf der 48-stündigen Reaktionszeit, was darauf hindeutet, dass die Se(0)-Menge innerhalb dieses Zeitraums ansteigt. Die Bildung von Se(0) findet somit erst im späteren Verlauf der Reaktion statt, wenn die Oxidation des Systems bereits fortgeschritten ist. Hinweise auf eine Gegenwart weiterer Se-Mineraie können mittels XRD in keiner der analysierten Proben gefunden werden.

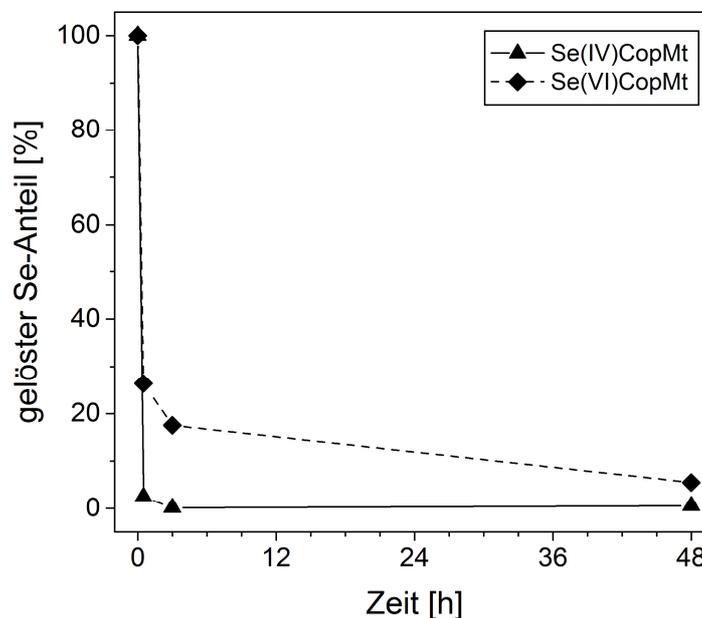


Abbildung 7-13: Entwicklung des Anteils an gelöstem Se während der Bildung von Magnetit; $c(\text{Se})_0 = 10^{-3}$ mol/L. Die Bildung von Magnetit beinhaltet die Fällung von Green Rust und Eisen(II)-hydroxid und deren anschließende Transformation in Magnetit.

Die Analyse der residualen Se-Konzentrationen mittels ICP-MS kann jedoch beweisen, dass der Großteil der ursprünglich vorhandenen Se-Menge bereits nach 30 Minuten aus der Syntheselösung entfernt wird (Abbildung 7-13). Die Entwicklung der residualen Se-Konzentration macht darüber hinaus deutlich, dass es innerhalb des 48-stündigen Reaktionszeitraums, in welchem die Transformation der *Eisenoxid*-Vorläuferphasen in Magnetit stattfindet, zu keiner erneuten Se-Freisetzung kommt. Obwohl dies grundsätzlich für beide Versuchsreihen gilt, ist des Weiteren zu erkennen, dass die Se-Retention im Frühstadium der Kopräzitation im Falle des Se(IV)-Systems generell höher ausfällt als bei den Proben des Se(VI)-Systems. Nach Beendigung der Magnetitbildung

(48 h Reaktionszeit) ist der Unterschied zwischen beiden Systemen hingegen weniger stark ausgeprägt.

Dieses Ergebnis führt zwangsläufig zu der Frage, welcher Mechanismus für die Retention der Se-Oxyanionen im frühen Stadium des Kopräzipitationsprozesses verantwortlich ist und ob diese Immobilisierung im Zusammenhang mit der Reduktion von Se-Oxyanionen steht. Vorstellbar wäre auch eine Adsorption von Se(IV) bzw. Se(VI) an Magnetit oder anderen *Eisenoxiden*, die für ihre vergleichsweise schnelle Reaktionskinetik bekannt ist (u.a. LOYO et al., 2008; MISSANA et al., 2009). Um diese Frage zu beantworten, wurde eine XPS-Analyse durchgeführt, mit deren Hilfe der Oxidationszustand des bei der Kopräzipitation zurückgehaltenen Se und damit der Zeitpunkt der Se-Retention ermittelt werden konnte. Bestimmt wurde der Se-Oxidationszustand anhand der Bindungsenergien verschiedener Se-Spektrallinien, die zusammen mit der ebenfalls per XPS analysierten chemischen Zusammensetzung der Proben in Tabelle 7-4 aufgeführt sind. Zur besseren Vergleichbarkeit enthält diese Tabelle neben den Analyseergebnissen unterschiedlicher Magnetitproben aus Se-Kopräzipitationsversuchen auch Resultate von reinem Magnetit sowie von Magnetitproben aus vergleichenden Se(IV)- bzw. Se(VI)-Adsorptionsstudien.

Tabelle 7-4: XPS-Ergebnisse von Magnetitproben (ungewaschen) des Se-Magnetit Systems. Konzentration der Hauptelemente in At.%; $x_{\text{Fe(II)}}$: Stoffmengenanteil von Fe(II) am Gesamteisengehalt $[\text{Fe(II)}/\text{Fe}_{\text{total}}]$ in %; Bindungsenergien in eV. $^{\text{X}} c(\text{Se})_0 = ^{\text{X}} \cdot 10^{-3}$ mol/L; * Vorläuferphase von Magnetit; # Bestimmung über einen Vergleich des Fe 2p-Spektrums mit einer GR-Probe aus MULLET et al. (2008), vgl. Anhang A.3.4.

Probe	C	N	O	Na	Cl	K	Fe	Se	$x_{\text{Fe(II)}} [\%]$
Se(IV)CopMt ¹ -30min *	5.60	---	60.89	1.04	1.11	2.19	28.53	0.64	~ 67 #
Se(VI)CopMt ¹ -30min *	11.33	---	51.48	5.60	5.52	5.56	20.22	0.28	~ 67 #
Mt (rein)	9.53	0.60	53.10	1.26	0.72	3.03	31.76	---	13.8
Se(IV)CopMt ¹	5.00	---	53.82	0.89	0.80	1.53	37.30	0.66	13.3
Se(VI)CopMt ¹	12.87	---	51.37	0.83	1.56	1.83	30.82	0.72	9.2
Se(IV)AdsMt ⁵	5.49	0.88	54.78	0.27	0.61	2.43	34.78	0.75	11.2
Se(VI)AdsMt ⁵	9.02	0.35	54.50	---	0.82	2.04	33.26	---	9.5

At. %: Relativer Fehler ± 10-20 %. $[\text{Fe(II)}/\text{Fe}_{\text{total}}]$: Relativer Fehler ± 3 %.

Probe	Se 3s	Se L ₃ M ₄₅ M ₄₅	Se 3p _{3/2}	Se L ₂ M ₄₅ M ₄₅	O 1s (Ladungs-Ref.)	Se-Valenz
Se(IV)CopMt ¹ -30min *	228.2	178.6	159.9	137.6	531.2	OH Se(-II)
Se(VI)CopMt ¹ -30min *	228.3	178.8	159.8	137.6	531.2	OH Se(-II)
Se(IV)CopMt ¹	229.8	179.2	161.2	137.9	530.0	Fe ₃ O ₄ Se(0)
Se(VI)CopMt ¹	230.0	179.0	161.1	137.9	530.0	Fe ₃ O ₄ Se(0)
Se(IV)AdsMt ⁵	233.9	185.6	164.9	144.1	530.0	Fe ₃ O ₄ Se(IV)

Bindungsenergien: Fehler ± 0.2 eV

Die Analyse des Fe(II)-Stoffmengenanteils $x_{\text{Fe(II)}}$ ($x_{\text{Fe(II)}} = [\text{Fe(II)}/\text{Fe}_{\text{total}}]$) über die Auswertung der Fe 2p_{3/2}-Emissionslinie ergab, dass sich der Fe(II)-Anteil der Magnetit-Kopräzipitationsproben im Vergleich zu einem reinen Magnetit oder den aus Adsorptionsstudien stammenden Magnetitproben nicht signifikant unterscheidet. Die während der Mineralsynthese auftretende Oxidation der

Magnetit-Mineraloberfläche in Maghemit scheint demnach unbeeinflusst davon zu sein, ob während der Bildung von Magnetit Se-Oxyanionen anwesend sind oder nicht. Wie in Kapitel 7.1 erläutert wurde, kann das für die Charakterisierung der Magnetitproben verwendete Auswerteverfahren zur Bestimmung von $x_{\text{Fe(II)}}$ nach HUBER et al. (2012) im Falle der Vorläuferphase von Magnetit [SeCopMt- 30min] nicht genutzt werden, da es sich bei dieser Probenart nicht um Eisenoxide, sondern überwiegend um Eisenhydroxide handelt. Die Dominanz von Eisenhydroxid- gegenüber Eisenoxid-Verbindungen konnte unter anderem durch die Auswertung der Bindungsenergie der O 1s-Spektrallinie bestätigt werden (Anhang A.3.4).

Um bei dieser Probenart dennoch einen Eindruck hinsichtlich ihres Fe(II)-Anteils zu erhalten, wurden die gemessenen Fe 2p-Spektren mit einem von MULLET et al. (2008) publizierten Fe 2p-Spektrum eines stöchiometrischen GR(CO₃²⁻) [Fe^{II}₄Fe^{III}₂(OH)₁₂CO₃ · 3 H₂O] verglichen, dessen Fe(II)/Fe(III)-Verhältnis bei 2.0 ($x_{\text{Fe(II)}} = 0.67$) lag. Da die Spektren nahezu identisch aussehen (Anhang A.3.4), kann man davon ausgehen, dass der Fe(II)-Anteil der untersuchten Proben ebenfalls im Bereich von etwa $x_{\text{Fe(II)}} = 0.67$ liegt und dass Green Rust die dominierende *Eisenoxid*-Mineralphase dieser Probenart bildet.

Bezüglich ihrer allgemeinen chemischen Zusammensetzung zeigen die Kopräzipitationsproben keine besonderen Auffälligkeiten im Vergleich zu dem in Kapitel 7.1 behandelten reinen Magnetit oder den in Kapitel 7.3.1 charakterisierten Adsorptionsproben. Auch sie bestehen in erster Linie aus Fe und O. Zudem treten charakteristische Anteile der Elemente C, Cl, K und Na auf, die je nach Probe sehr variabel ausfallen. Diese können entweder auf eine Adsorption von ionaren Spezies wie HCO₃⁻ oder Cl⁻ hindeuten oder sind eine Folge von Salzausfällungen, wie sie im Falle der Magnetit-Vorläuferphase mittels XRD-Analyse direkt nachgewiesen werden konnten. Es muss außerdem beachtet werden, dass speziell bei dieser Probenart [SeCopMt-30min] erhöhte Konzentrationen an C und Cl im Zusammenhang mit den Zwischenschichtanionen der GR-Phasen stehen können. Darüber hinaus weisen die Proben der Kopräzipitationsversuche zusätzliche Gehalte an Se auf, die bei fast allen Proben ein ähnliches Niveau von etwa 0.7 At.% erreichen. Einzige Ausnahme bildet die Probe Se(VI)CopMt-30min, die durch geringere Se-Gehalte von etwa 0.3 At.% gekennzeichnet ist. Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen zur Entwicklung der residualen Se-Konzentration während des Syntheseprozesses (Abbildung 7-13), wonach die Se-Retention im Falle des Se(VI)-Systems geringer ausfällt als bei einer Interaktion zwischen der Magnetit-Vorläuferphase und Se(IV).

Alle Kopräzipitationsproben erreichten jedoch ausreichend hohe Se-Gehalte, um anhand der Bindungsenergien den Oxidationszustand von Se bestimmen zu können. Wie Tabelle 7-4 zu entnehmen ist, liegt das in den Feststoffproben enthaltene Se nach Beendigung der Magnetitbildung in der Oxidationsstufe Se(0) vor. Die XPS-Analyse kann somit bestätigen, dass die Kopräzipitation von Se(IV) bzw. Se(VI) mit Magnetit im Falle beider Se-Speziationen eine Se-Reduktion verursacht, die in der Entstehung von elementarem Se(0) endet. Interessant sind jedoch die Ergebnisse der Proben,

die das Frühstadium des Kopräzipitationsprozesses repräsentieren [SeCopMt-30min]. Bei dieser überwiegend aus GR bestehenden Probenart tritt immobilisiertes Se in der Oxidationsstufe Se(-II) auf. Die Reduktion von Se(IV) und Se(VI) findet demzufolge bereits innerhalb der ersten 30 Minuten der Reaktion statt, in einer Phase, in der die gelösten Se-Oxyanionen unter noch weitgehend anoxischen Bedingungen in Kontakt mit den instabilen Vorläuferphasen von Magnetit treten. Ferner wird bei diesem Vorgang eine geringere Se-Oxidationsstufe erreicht als es am Ende der Reaktion, nach der Bildung von Magnetit, der Fall ist. Im Zuge der progressiven Oxidation des Systems durch O₂ kommt es demnach nicht nur zu einer Oxidation von Fe(II) in Fe(III), die die Transformation der instabilen *Eisenoxid*-Vorläuferphasen in Magnetit verursacht, sondern gleichermaßen auch zu einer Oxidation von Se(-II) in Se(0), was die Bildung von größeren Mengen an elementarem Se ermöglicht.

Unklar bleibt jedoch, in welcher Form das im Frühstadium des Kopräzipitationsprozesses gebildete Se(-II) vorliegt. Diese Frage wird im nachfolgenden Kapitel beantwortet, welches sich mit dem Mechanismus und der Entwicklung der reduktiven Se-Fällung beschäftigt.

7.4.2 Mechanismus der reduktiven Fällung von Se-Oxyanionen

7.4.2.1 Analyse des Oxidationszustands und der Bindungsstruktur von Se mittels XAS

Um zusätzliche Informationen hinsichtlich des Mechanismus und Ablaufs der reduktiven Se-Fällung während der Bildung von Magnetit zu erhalten, wurden ausgewählte Kopräzipitationsproben einer XAS-Analyse unterzogen. Die untersuchten Proben stammten aus beiden Se-Systemen und waren durch unterschiedliche Reaktionszeiten von 30 min, 3 h und 2 d gekennzeichnet. Da es sich um die gleichen Proben typen handelte, die zuvor bereits mittels XRD untersucht wurden (Abbildung 7-12), war die mineralogische Zusammensetzung der Präzipitate weitgehend bekannt. Das Probenmaterial bestand vorwiegend aus Magnetit [SeCopMt-2d] oder im Falle der Proben mit kürzerer Reaktionszeit [SeCopMt-30min und SeCopMt-3h] aus dessen Vorläuferphasen Green Rust bzw. Fe(OH)₂.

Basierend auf den Auswertungen der Se-K-Kanten XAS-Spektren konnten sowohl der Oxidationszustand (XANES-Analyse) als auch die lokale Se-Bindungsstruktur (EXAFS-Analyse) charakterisiert werden. In Abbildung 7-14 sind die Se-K-Kanten XANES-Spektren der analysierten Proben zusammen mit Referenzspektren von elementarem grauen Se (Se-Oxidationsstufe: 0) und den beiden Eisenseleniden Ferroselit [FeSe₂] (Se-Oxidationsstufe: -I) und Achavalit [FeSe] (Se-Oxidationsstufe: -II) dargestellt.

Beim Vergleich der Referenzspektren fällt auf, dass es generell schwierig ist, die Oxidationsstufen Se(0), Se(-I) und Se(-II) anhand der Absorptionskantenposition zu identifizieren, da sich diese kaum unterscheidet und bei allen Referenzproben im Bereich von 12.6553 - 12.6560 keV (Definition über 1. Wendepunkt) liegt. Die Form der Absorptionskante bzw. *white line* unterscheidet sich allerdings grundlegend, sodass diese als charakteristisches Merkmal zur Bestimmung des Se-Oxidationszustands

herangezogen werden kann. Während die *white line* von elementarem grauen Se(0) durch einen einzigen markanten Peak gekennzeichnet ist, weisen Ferroselit und Achavalit eine insgesamt weniger stark ausgeprägt *white line* auf. Im Falle von Ferroselit ist die Intensität der *white line* deutlich geringer als bei elementarem Se. Die *white line* von Achavalit zeigt darüber hinaus zwei charakteristische Maxima, wobei das zweite Maximum eine höhere Intensität erreicht als das erste. Genau diese Form der *white line* findet man auch bei den Kopräzitationsproben mit einer Reaktionszeit von 30 Minuten [SeCopMt-30min] wieder, die ebenfalls über eine generell schwach ausgeprägte Absorptionskante in Form eines Doppelpeaks verfügen. Bei diesen Proben liegt Se demzufolge in der Oxidationsstufe Se(-II) vor, was mit den Ergebnissen der XPS-Analyse übereinstimmt.

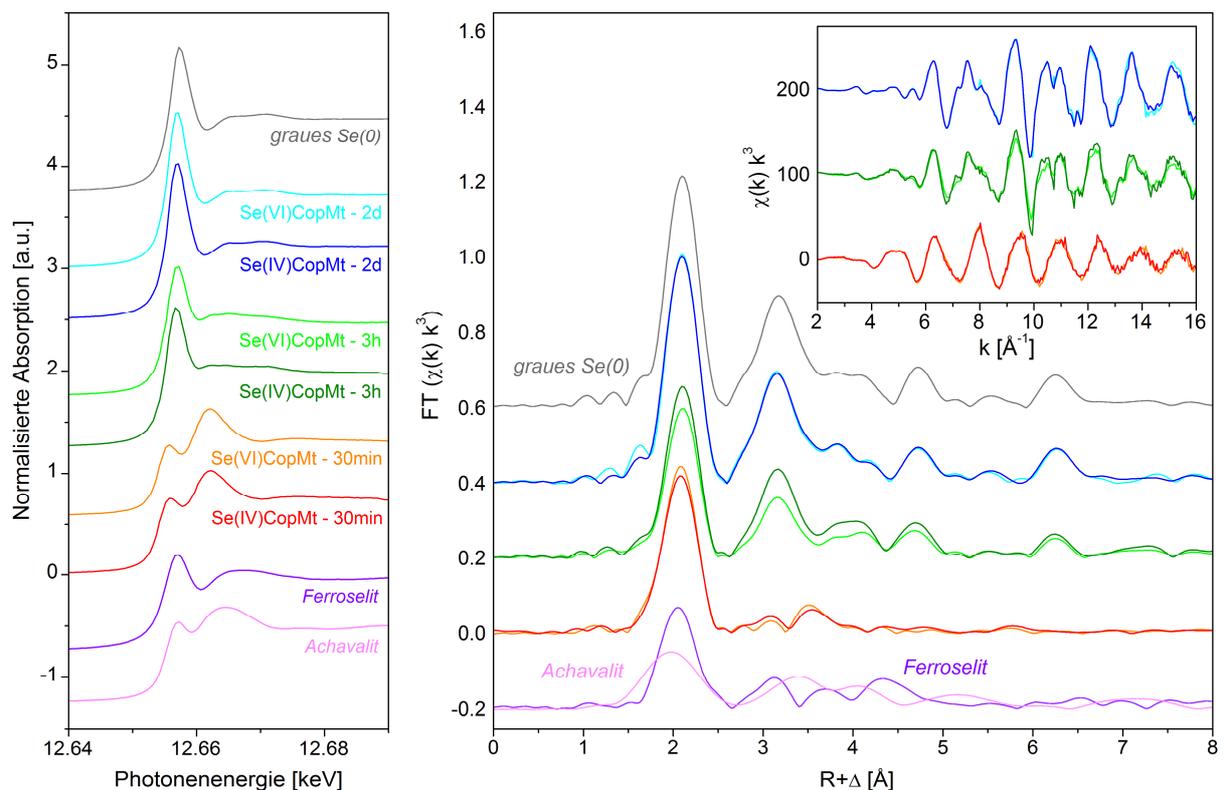


Abbildung 7-14: Se-K-Kanten XANES- und EXAFS-Spektren von Magnetitproben (Mt) aus Se(IV)- bzw. Se(VI)-Kopräzitationsstudien (Cop) sowie verschiedenen Se-Referenzproben. EXAFS Fourier-Transformationen (FT) wurden über den k-Bereich von 2.0 - 16.0 Å⁻¹ berechnet.

Demgegenüber zeigen die Kopräzitationsproben nach 3-stündiger Reaktionszeit [SeCopMt-3h] und nach Beendigung der Magnetitbildung [SeCopMt-2d] eine *white line*, die nahezu identisch mit der von elementarem grauen Se ist. Der dominierende Se-Oxidationszustand innerhalb dieser Proben ist demnach Se(0). Hierauf deuteten im Falle der Kopräzitationsproben SeCopMt-2d bereits die Resultate der XRD- und XPS-Analyse hin. Zu beobachten ist außerdem, dass keine Unterschiede zwischen den Proben des Se(IV)-Systems und den Proben des Se(VI)-Systems auftreten. Zu keinem Zeitpunkt der Reaktion können Hinweise auf eine Abhängigkeit von der Se-Speziationen gefunden werden.

Mit Hilfe der XANES-Analyse können somit die bisherigen Ergebnisse und Interpretationen bestätigt werden, wonach anwesendes Se(IV) und Se(VI) im Frühstadium der Kopräzitation vollständig zu Se(-II) reduziert wird. Im Verlauf der fortschreitenden Oxidation des aquatischen Systems wird Se(-II) anschließend zu Se(0) oxidiert. In dieser Form bleibt es stabil, obwohl Se(0) unter den am Ende der Versuchszeit vorherrschenden oxidischen Bedingungen nicht den thermodynamisch stabilsten Oxidationszustand darstellt. Hinweise auf die Gegenwart von Se in der Oxidationsstufe Se(IV) oder Se(VI) sind nicht zu finden. Adsorbierte Se(IV)- bzw. Se(VI)-Spezies, wie sie in Kapitel 7.3 beschrieben wurden, können daher im Falle einer Se-Kopräzitation keine Rolle spielen. Des Weiteren kann aufgrund des Fehlens von Se in den Oxidationsstufen Se(IV) und Se(VI) ein Einbau bzw. eine Einlagerung von Se-Oxyanionen ausgeschlossen werden, was auch die Bildung von Selenat-GR bzw. Selenit-GR betrifft. Eine Immobilisierung gelöster Se-Oxyanionen bedingt durch eine Einlagerung in die Zwischenschichten von Green Rust, wie es von REFAIT et al. (2000) beschrieben wird, findet bei dem hier untersuchten System demzufolge nicht statt. Darüber hinaus kann ein struktureller Se(IV)- bzw. Se(VI)-Einbau in eine der beteiligten *Eisenoxid*-Phase ausgeschlossen werden. Ein Einbau in die Kristallstruktur von Magnetit wird beispielsweise von WANG et al. (2011) für das Oxyanion As(V) beschrieben. Dabei führte die Kopräzitation von As(V) mit Magnetit zur Entstehung von As(V)-Magnetit-Clustern mit einer Magnetit-ähnlichen Struktur, während eine Reduktion von As(V) ausblieb. Bisher gibt es allerdings keinerlei Hinweise darauf, dass vergleichbare Prozesse auch für das Se-Magnetit-System relevant sein könnten.

Um den Bindungscharakter der Se(0)- und Se(-II)-Spezies aufzudecken, wurde das EXAFS-Signal der aufgenommenen Spektren ausgewertet. Nachdem das EXAFS-Signal aus den Rohdaten separiert wurde, wurden die Fourier-Transformationen ($FT(\chi(k) \cdot k^3)$) der k^3 -gewichteten $\chi(k)$ -Spektren berechnet. Das Resultat dieser Berechnungen ist ebenfalls in Abbildung 7-14 aufgeführt. Ein Vergleich der Daten zeigt, dass sich die EXAFS-Spektren und die zuvor diskutierten XANES-Spektren tendenziell sehr ähnlich verhalten. So weisen auch die EXAFS FT-Spektren der Kopräzitationsproben mit 3-stündiger Reaktionszeit [SeCopMt-3h] bzw. nach Beendigung der Magnetitbildung [SeCopMt-2d] große Ähnlichkeit mit dem Spektrum von grauem Se(0) auf, was insbesondere auf die beiden Proben Se(IV)CopMt-2d und Se(VI)CopMt-2d zutrifft. Die FT Magnituden dieser Proben sind durch mehrere charakteristische Peaks von hoher Intensität gekennzeichnet, die sich über einen großen Bereich im Abstand von 1.75 - 6.5 Å (unkorrigierte Phasenverschiebung) erstrecken. Die Kopräzitationsproben mit 30-minütiger Reaktionszeit unterscheiden sich hiervon deutlich und werden in erster Linie von einem einzelnen charakteristischen Peak im Abstand von 2.1 Å (unkorrigierte Phasenverschiebung) dominiert. Darüber hinaus lassen sich schwache strukturelle Merkmale im Abstand von 3.1 - 3.5 Å ausmachen, während die allgemeine Signalintensität ansonsten sehr gering ist. Auffallend ist, dass die EXAFS FT-Spektren der Probenart SeCopMt-30min kaum Gemeinsamkeiten mit den Referenzspektren von Achavalit und Ferroselit

aufweisen. Trotz ihrer ähnlichen XANES-Spektren kann daher ausgeschlossen werden, dass das in diesen Proben enthaltene Se(-II) in Form von kristallinem Achavalit vorliegt. Die graphische Darstellung der XAS-Daten deutet weiterhin darauf hin, dass über den beobachteten Reaktionszeitraum eine fortschreitende Veränderung der immobilisierten Se-Spezies hinsichtlich des Se-Oxidationszustands und der Se-Bindungsstruktur erfolgt.

Um zu prüfen, ob insbesondere die Kopräzipitationsproben des mittleren Reaktionsstadiums [SeCopMt-3h] eine Mischung verschiedenerer Se-Spezies darstellen, wurde eine Hauptkomponentenanalyse (PCA, *principal component analysis*) durchgeführt. Hierzu wurden die EXAFS-Spektren mit dem Programmpaket IFTA (*iterative transformation factor analysis*; ROSSBERG et al., 2003; SCHEINOST & CHARLET, 2008) statistisch analysiert (vgl. Kapitel 6.5.2). Zusätzlich wurde das Referenzspektrum von elementarem grauem Se(0) mit in diese Analyse aufgenommen, dessen Bedeutung als Hauptkomponente (PC) aufgrund bisheriger Resultate bereits nachgewiesen werden konnte. Ziel der PCA war daher, die Anzahl weiterer beteiligter Hauptkomponenten zu ermitteln, sowie deren jeweilige Faktorladungen zu bestimmen. Die Berücksichtigung des Referenzspektrums von grauem Se(0) brachte hierbei den zusätzlichen Vorteil, die ermittelten Faktorladungen in Bezug auf das Endglied einer vollständig reinen Se(0)-Referenz beurteilen zu können.

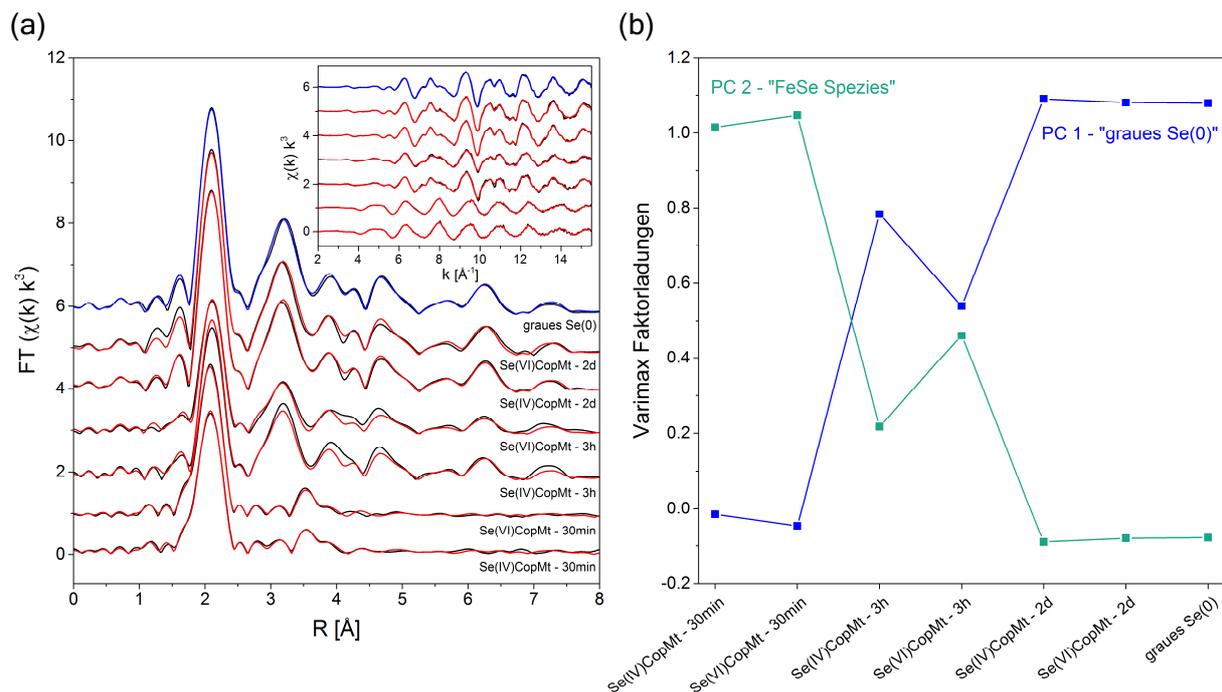


Abbildung 7-15: Hauptkomponentenanalyse an den EXAFS-Spektren von Se-Magnetit-Kopräzipitationsproben. (a) Se-K-Kanten EXAFS-Spektren verschiedener Magnetitproben (Mt) aus Se(IV)- bzw. Se(VI)-Kopräzipitationsstudien (Cop) sowie von elementarem Se(0) (schwarze Linien) und deren Rekonstruktionen (rote bzw. blaue Linien) mittels zweier Hauptkomponenten (PC); EXAFS FT berechnet über k : 2.0 - 15.5 Å⁻¹. (b) Varimax-Ladung der spektralen Komponenten.

Anhand der Eigenwerte sowie der graphischen Darstellung der Eigenvektoren (Anhang A.3.3.2) konnten zwei spektrale Hauptkomponenten identifiziert werden, die einen signifikanten Beitrag zur

Entstehung des extrahierten EXAFS-Signals liefern. Demgegenüber lässt bereits der Eigenvektor einer möglichen dritten Komponente keine eindeutigen EXAFS-Oszillationen erkennen und ist stark von statistischem Rauschen geprägt. Dass zwei Hauptkomponenten ausreichen, um die EXAFS-Spektren der Proben und der Se(0)-Referenz zu rekonstruieren, wird durch Abbildung 7-15a ersichtlich, welche die gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen Spektren (schwarze Linien) und den auf zwei Hauptkomponenten basierende Rekonstruktionen (rote bzw. blaue Linien) erkennen lässt.

Abbildung 7-15b zeigt die im Anschluss an eine Varimax-Rotation berechneten Faktorladungen beider Hauptkomponenten. Zu sehen ist, dass das Se(0)-Referenzspektrum durch die Hauptkomponente PC 1 beschrieben wird. PC 1 repräsentiert demzufolge die Gegenwart von elementarem grauem Se(0). Die Tatsache, dass die Kopräzipitationsproben nach Beendigung der Magnetitbildung [SeCopMt-2d] identische Faktorladungen aufweisen wie die Se(0)-Referenzprobe, bestätigt die vorherigen Resultate, wonach das in diesen Proben enthaltene Se ebenfalls in Form von grauem Se(0) auftritt. Der Einfluss der Hauptkomponente PC 2 ist dagegen wie auch bei der Se(0)-Referenz vernachlässigbar gering. Im Gegensatz dazu wird das in der Magnetit-Vorläuferphase enthaltene Se(-II) im Frühstadium der Kopräzipitation [SeCopMt-30min] ausschließlich durch die Hauptkomponente PC 2 charakterisiert. Die Faktorladungen dieser Proben verhalten sich exakt gegenläufig zu den Kopräzipitationsproben mit 48-stündiger Reaktionszeit. Demnach enthalten diese Proben keine nennenswerten Anteile von PC 1 bzw. Se(0). In ähnlicher Weise wie die Referenzprobe das Endglied einer ausschließlich aus Se(0) bestehenden Festphase darstellt, repräsentiert dieser Probentyp daher gewissermaßen das Endglied einer reinen Se(-II)-Festphase. Hieraus lässt sich ableiten, dass speziell diese beiden Probentypen sehr gut für einen Fit der EXAFS-Daten geeignet sind. Da bei beiden Probenarten der Einfluss jeweils einer der zwei Hauptkomponenten sehr gering ist, sollte das Ergebnis der EXAFS-Anpassung die lokale Se-Struktur der dominierenden Hauptkomponente widerspiegeln. Dadurch sollte eine eindeutige Identifizierung der Se(-II)- bzw. Se(0)-Spezies möglich sein.

Bei den Proben im mittleren Stadium der Kopräzipitation [SeCopMt-3h] kommen dagegen Faktorladungen vor, die sowohl auf eine Einflussnahme von PC 1 als auch von PC 2 schließen lassen. Zurückzuführen sind diese gemischten Faktorladungen auf das gleichzeitige Auftreten von elementarem Se(0) und der Se(-II)-Spezies. Ein Fit der EXAFS-Daten ist bei diesen Proben somit im Gegensatz zu den Probentypen SeCopMt-30min und SeCopMt-2d nicht sinnvoll. Die absoluten Werte deuten außerdem darauf hin, dass die im Zuge der Oxidation von Se(-II) in Se(0) ablaufende Veränderung der Se-Bindungsstruktur nach 3-stündiger Reaktionszeit bei der Probe des Se(IV)-Systems weiter fortgeschritten ist als bei der Probe des Se(VI)-Systems. Während im Falle der Se(VI)-Kopräzipitationsprobe elementares Se(0) und die Se(-II)-Spezies etwa zu gleichen Anteilen vertreten sind, ist der Anteil an Se(-II) bei der Probe des Se(IV)-Systems schon auf ca. 20 % gesunken.

Das Ergebnis der EXAFS-Fits ist in Tabelle 7-5 dargestellt. Im Falle der Proben SeCopMt-30min wurde das für die Anpassung benötigte „FEFF input file“ unter Zuhilfenahme der Kristallstruktur von tetragonalem Eisen(II)-selenid (FeSe, CIF 26889) erzeugt. Die graphische Darstellung der EXAFS-Fits ist in Abbildung 7-16 bzw. im Anhang A.3.3.4 dargestellt. Durch die EXAFS-Anpassung konnte nachgewiesen werden, dass der im Abstand von 2.1 Å (unkorrigierte Phasenverschiebung) auftretende charakteristische Peak (Abbildung 7-14) von einem Eisenrückstreuer verursacht wird. Die Anpassung dieses Peaks mit einem Se-Fe-Einfach-Streupfad ergab Koordinationszahlen (N) von 2.7 - 2.8 und einen interatomaren Abstand (R) von 2.40 Å (Tabelle 7-5). Ebenfalls getestet wurde eine Anpassung mit Hilfe eines Se-Se-Streupfads, was im Gegensatz zur Verwendung des Se-Fe-Streupfads jedoch zu einer weniger guten Übereinstimmung zwischen dem gemessenen Spektrum und dem Fit führte. Um die strukturellen Merkmale des EXAFS FT-Spektrums im Bereich zwischen 3.1 - 3.5 Å (unkorrigierte Phasenverschiebung) zu fitten, mussten verschiedene Se-Fe- und Se-Se-Einfach-Streupfade mit unterschiedlicher Länge verwendet werden. Neben dem bereits erwähnten Se-Fe-Streupfad, der die erste Koordinationsschale bildet, werden demnach drei weitere Streupfade benötigt, damit ein zufriedenstellender Fit des gesamten Spektrums gewährleistet werden kann. Generell wird die lokale Se-Bindungsstruktur dieser Probenart von etwa 3 Fe-Atomen bei 2.40 Å, 1 Se-Atom bei 3.39 Å, 5 - 6 Se-Atomen bei 3.90 Å und 2 - 3 Fe-Atomen bei 4.12 Å charakterisiert (Tabelle 7-5).

Tabelle 7-5: Se-K-Kantenenergien (XANES) und Ergebnisse der EXAFS-Anpassungen von Se(VI)- bzw. Se(IV)-Magnetit-Kopräzitationsproben (CopMm) unterschiedlicher Reaktionszeit ($S_0^2 = 0.9$).

Probe	E_0 [keV]	1. Koordinationsschale			Weitere Schalen			ΔE_0 [eV]	χ^2_{res} [%]
		N^a	R [Å] ^b	σ^2 [Å ²] ^c	N	R [Å]	σ^2 [Å ²]		
Se(IV)CopMt ¹ -30min	12.6541	2.7 Fe	2.40	0.0037	1.0 Se	3.39	0.0066	12.7	4.3
					5.3 Se	3.89	0.0100 §		
					2.4 Fe	4.11	0.0074		
Se(VI)CopMt ¹ -30min	12.6540	2.8 Fe	2.40	0.0036	0.5 Se	3.38	0.0052	12.9	3.6
					6.1 Se	3.90	0.0100 §		
					2.6 Fe	4.13	0.0070		
Se(IV)CopMt ¹ -2d	12.6556	2 ^f Se	2.38	0.0015	4 ^f Se	3.38	0.0047	10.6	3.8
					2 ^f Se	3.74	0.0034		
					6 ^f Se	4.32	0.0058		
					4 ^f Se	4.46	0.0046		
					4 ^f Se	4.94	0.0048		
Se(VI)CopMt ¹ -2d	12.6556	2 ^f Se	2.38	0.0015	4 ^f Se	3.38	0.0046	10.9	4.2
					2 ^f Se	3.74	0.0036		
					6 ^f Se	4.31	0.0061		
					4 ^f Se	4.45	0.0049		
					4 ^f Se	4.94	0.0050		

^a N: Koordinationszahl, Fehler $\pm 25\%$. ^b R: Atomabstand, Fehler ± 0.01 Å. ^c σ^2 : Debye-Waller-Faktor, Fehler ± 0.0005 Å².

^f Fest vorgegebene Koordinationszahl. § Oberes σ^2 Limit erreicht. ^x $c(\text{Se})_0 = "X" \cdot 10^{-3}$ mol/L.

Vergleicht man diese interatomaren Abstände mit bekannten Kristallstrukturen verschiedener Eisen(II)-selenid-Phasen, so fällt auf, dass weder die FeSe₂-Minerale Dzharkenit und Ferroselit noch die Gruppe der „FeSe“-Minerale Achavalit (FeSe, hexagonal), FeSe (tetragonal), Fe₃Se₄ (monoklin) oder

Fe₇Se₈ (trigonal) absolut vergleichbare interatomare Abstände aufweisen (Anhang A.3.3.5; SCHEINOST et al., 2008). Den Fit-Resultaten der Proben am ähnlichsten ist die Se-Bindungsstruktur von tetragonalem FeSe, die durch eine Fe-Koordinationsschale im Abstand von 2.37 Å und benachbarte Se-Atome mit einem Abstand von 3.91 Å gekennzeichnet ist (Anhang A.3.3.6; SCHEINOST & CHARLET, 2008). Im Gegensatz zur Struktur von tetragonalem FeSe fehlt den analysierten Proben jedoch eine Se-Koordinationsschale in einem Abstand von ca. 3.77 Å, während gleichzeitig Se- und Fe-Koordinationsschalen im Abstand von 3.39 Å bzw. 4.12 Å bei tetragonalem FeSe nicht zu finden sind. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen auch Autoren anderer Studien, die die Reduktion von Se-Oxyanionen durch Fe-Minerale (u.a. Fe(0), Magnetit, Green Rust, Siderit, Mackinawit) mittels EXAFS-Analysen untersucht haben. Auch in diesen Studien wurde festgestellt, dass die Bindungsstruktur von einer in reduzierten Proben enthaltenen Se(-II)-Spezies nicht direkt mit der Kristallstruktur von bekannten kristallinen Eisen(II)-selenid-Phasen übereinstimmt, sich aber zumindest ähnlich zur Kristallstruktur von tetragonalem FeSe verhält (SCHEINOST et al., 2008; SCHEINOST & CHARLET, 2008; LOYO et al., 2008; OLEGARIO et al., 2010). Die Auswertung der EXAFS-Ergebnisse dieser Studien zeigt, dass die in nächster Nähe zu einem zentralen Se-Absorberatom liegenden Nachbaratome in der Regel ebenfalls Fe-Atome im Abstand von 2.34 - 2.42 Å sind. Außerdem wird in den meisten dieser Studien von einer Se-Koordinationsschale mit einem interatomaren Abstand zwischen 3.87 - 4.02 Å berichtet (SCHEINOST et al., 2008; LOYO et al., 2008; OLEGARIO et al., 2010). Des Weiteren konnten einige Autoren in den von ihnen analysierten Se(-II)-Reduktionsprodukten Se- oder Fe-Nachbaratome nachweisen, die der in den Proben dieser Arbeit auftretenden Se-Koordinationsschale bei ca. 3.38 Å (SCHEINOST & CHARLET, 2008; LOYO et al., 2008) und der Fe-Koordinationsschale bei 4.12 Å (SCHEINOST et al., 2008) entsprechen. Ebenso wie es bei den eigens analysierten Proben der Fall ist, berichten alle Studien darüber hinaus von relativ geringen Koordinationszahlen, die insbesondere im Vergleich zu kristallinen Eisen(II)-selenid-Mineralen deutlich zu klein ausfallen (vgl. Anhang A.3.3.5 und A.3.3.6). In Kombination mit den bereits diskutierten interatomaren Abständen deuten diese geringen Koordinationszahlen grundsätzlich auf die Bildung einer Eisen(II)-selenid-Festphase [FeSe] hin, deren Partikelgröße im Nanometerbereich liegt (SCHEINOST et al., 2008; SCHEINOST & CHARLET, 2008; LOYO et al., 2008; OLEGARIO et al., 2010). Zwar besitzen die FeSe-Nanopartikel eine schwach geordnete Struktur („*short-range structure*“), allerdings unterscheidet sich diese von der Struktur makrokristalliner FeSe-Minerale wie beispielsweise Achavalit oder tetragonalem FeSe.

Die Bildung sehr kleiner, schwach geordneter FeSe-Partikel würde erklären, warum bei der XRD-Analyse ausschließlich elementares Se(0) nachgewiesen werden konnte, aber keine Hinweise auf die Gegenwart einer Eisenselenid-Mineralphase gefunden wurden, obwohl der absolute Se-Gehalt der analysierten Festphasen ausreichend hoch war. Aufgrund des Vorkommens von Fe-Atomen in der ersten Koordinationsschale sowie der Identifizierung von Se(-II) mittels XANES- und XPS-Analyse kann die Bildung reiner Se-Minerale bei dieser Probenart allerdings ausgeschlossen werden. Um eine

nanopartikuläre Se(0)-Form kann es sich im frühen Stadium der Kopräzitation daher nicht handeln. Dass die Reduktion der Se-Oxyanionen die Entstehung löslicher FeSe-Ionenpaare zur Folge hat, kann ebenfalls ausgeschlossen werden, da in diesem Fall weder eine Koordinationszahl der ersten Fe-Schale von größer $N = 1$ noch die Existenz weiterer Koordinationsschalen möglich wäre.

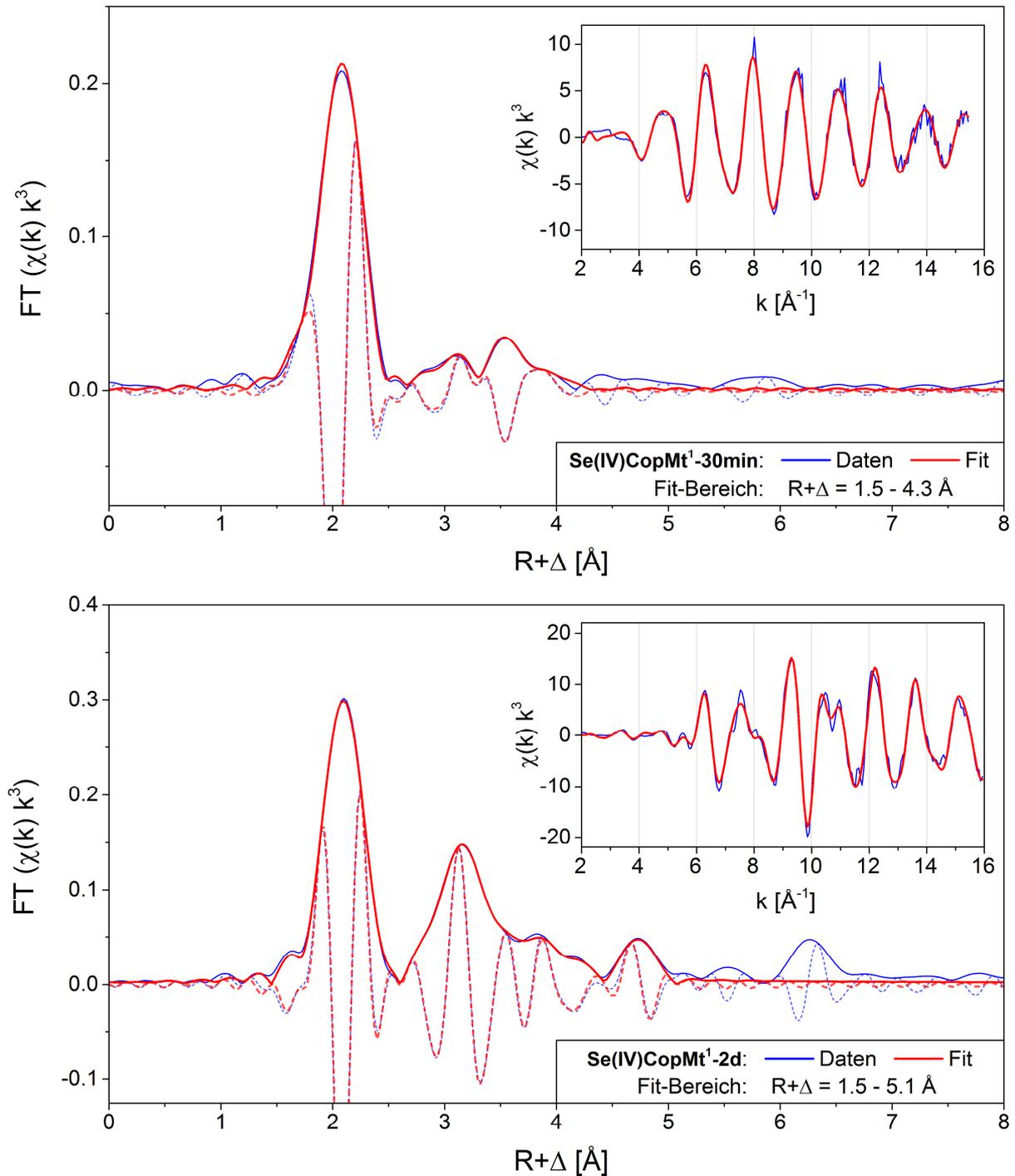


Abbildung 7-16: Graphische Darstellung der Se-K-Kanten EXAFS-Fit-Resultate der Kopräzitationsproben Se(IV)CopMt¹-30min und Se(IV)CopMt¹-2d. Während für eine Anpassung der lokalen Se-Bindungsstruktur im Falle des ersten Probenotyps auf die Struktur einer FeSe-Phase zurückgegriffen werden muss, kann der zweite Probenotyp mit dem Strukturmodell von elementarem grauem Se gefittet werden.

Im Falle des Probenotyps SeCopMt-2d wurde das für die Anpassung der EXAFS-Spektren benötigte „FEFF input file“ unter Zuhilfenahme der Kristallstruktur von grauem „metallischen“ Se(0) (trigonal; CIF 22251) erzeugt. Für den Fit wurden sechs Se-Se-Einfach-Streupfade unterschiedlicher Länge verwendet, die den nächstgelegenen Se-Koordinationsschalen innerhalb eines Abstands von etwa 5 Å entsprechen. Da aufgrund vorheriger Analyseergebnisse bekannt war, dass es sich bei der in dieser Probenart enthaltenen Se-Spezies höchstwahrscheinlich um graues Se(0) handelt, wurden die aus der Kristallstruktur von grauem Se(0) resultierenden Koordinationszahlen fest vorgegeben und nicht als Variable behandelt. Eine Übersicht der Resultate ist in Tabelle 7-5 aufgeführt. Die ermittelten interatomaren Abstände passen zur Kristallstruktur von trigonalem Se(0) (Anhang A.3.3.6) und auch die graphische Darstellung verdeutlicht die sehr gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen Spektren und den jeweiligen Fits (Abbildung 7-16 bzw. Anhang A.3.3.4). Hiermit lässt sich eindeutig beweisen, dass es sich bei der in der Oxidationsstufe Se(0) auftretenden Se-Spezies um kristallines trigonales Se(0) handelt.

Über eine mögliche Entstehung von kristallinem trigonalem Se(0) infolge einer Interaktion zwischen Se-Oxyanionen und Fe(II)-Mineralphasen berichten auch andere Autoren. Als Beispiele hierfür wären unter anderem die Reduktion von Se(IV) und Se(VI) durch Fe(II)-hydroxid (ZINGARO et al., 1997) oder die Reduktion von Se(IV) durch Siderit (SCHEINOST et al., 2008) zu nennen. CHARLET et al. (2007) konnten außerdem die Bildung von nanopartikulärem trigonalem Se(0) nachweisen, das durch Wechselwirkung zwischen Se(IV) und an Montmorillonit adsorbiertes Fe²⁺ entstand. Andere Veröffentlichungen, die sich mit den Reduktionsprodukten von Se-Oxyanionen innerhalb des Fe-Se-Systems beschäftigten, berichten hingegen von einer Bildung von amorphem Se(0). Hierzu gehören unter anderem auch einige Studien, die sich mit dem Se-Reduktionspotential von Green Rust befassen haben (MYNENI et al., 1997; SCHEIDEGGER et al., 2003). Nanopartikuläres rotes Se(0) wurde außerdem als Folge einer Se(IV)-Reduktion durch Mackinawit nachgewiesen (SCHEINOST & CHARLET, 2008).

Anhand der Ergebnisse der EXAFS-Analyse konnten der Se-Oxidationszustand und der Se-Bindungscharakter in Abhängigkeit der Reaktionszeit des Kopräzipitationsprozesses ermittelt werden. Die Kopräzipitation von Se-Oxyanionen mit Magnetit kann demnach als ein in zwei Phasen ablaufender reduktiver Se-Fällungsprozess beschrieben werden. Im frühen Stadium der Kopräzipitation, in Gegenwart von GR und Eisen(II)-hydroxid, findet die eigentliche Reduktion von Se(IV) bzw. Se(VI) statt, die zur Bildung einer schwach geordneten, nanopartikulären FeSe-Phase führt. Im weiteren Verlauf der Kopräzipitation, d. h. während der Bildung von Magnetit im Zuge der progressiven Oxidation des aquatischen Systems, erfolgt anschließend eine Umwandlung bzw. Oxidation dieser FeSe-Spezies in elementares graues Se(0). Mit Hilfe der statistischen Hauptkomponentenanalyse war es ferner möglich, den Übergangsbereich zu identifizieren, in dem die beiden reduzierten Se-Spezies [FeSe und Se(0)] nebeneinander auftraten.

Es stellt sich allerdings die Frage, wie es während der Oxidation des Systems dazu kommt, dass nanopartikuläres FeSe in elementares Se(0) umgewandelt wird, das idiomorphe Kristalle mit einer Größe von 1 - 2 μm bildet (Abbildung 7-11). Bevor hierauf eingegangen wird, war es jedoch sinnvoll, den nanopartikulären Charakter des im Frühstadium der Kopräzipitation gebildeten Eisen(II)-selenids durch ein alternatives Analyseverfahren zu bestätigen. Aus diesem Grund wurde speziell diese Probenart einer detaillierten optischen Charakterisierung und einem Mapping der lokalen chemischen Zusammensetzung unterzogen.

7.4.2.2 Charakterisierung der primären FeSe-Phase mittels TEM/STEM

Eine TEM/STEM-Untersuchung in Kombination mit einer EDX-Analyse ermöglichte eine orts aufgelöste optische und chemische Charakterisierung einer Se(IV)-Magnetit-Kopräzipitationsprobe nach 30-minütiger Reaktionszeit [Se(IV)CopMt-30min]. In Abbildung 7-17 ist eine HAADF-Aufnahme (Materialkontrastbild) zusammen mit einigen relevanten Element-Mappings dargestellt. Eine vollständige Übersicht der Verteilung aller analysierten Elemente ist in Anhang A.3.5.1 und A.3.5.2 zu finden.

Bezüglich der mineralogischen Zusammensetzung kann die TEM/EDX-Analyse die Ergebnisse der XRD-Untersuchung bestätigen, wonach sich das primäre Fällungsprodukt einer Se-Fe-Kopräzipitation aus verschiedenen Mineralphasen zusammensetzt. Wie das EDX-Mapping und auch die in Abbildung 7-18 dargestellten EDX-Spektren erkennen lassen, handelt es sich hierbei nahezu ausschließlich um Fe-Mineralphasen und insbesondere um *Eisenoxide*. Neben einigen kristallinen Fe-Mineralphasen treten auch amorphe bzw. schwach kristalline Phasen auf, was auf die bereits zuvor diskutierte Gegenwart von Eisen(II)-hydroxid hindeutet. Im Falle der kristallinen Probenbestandteile kann Green Rust aufgrund seiner charakteristischen hexagonalen Kristallplättchen (LEGRAND et al., 2004; GÉNIN et al., 2006) identifiziert werden. Die GR-Kristalle sind darüber hinaus durch erhöhte Cl-Gehalte gekennzeichnet, wodurch auch die Position vertikal ausgerichteter GR-Kristallplättchen bestimmt werden kann. Aufgrund der erhöhten Cl-Gehalte handelt es sich wohl überwiegend um GR(Cl), in dessen Zwischenschichten Chlorid-Anionen eingelagert sind. Es muss jedoch beachtet werden, dass eine Analyse von Kohlenstoff per EDX nicht durchgeführt werden kann, weshalb ein Nachweis von GR(CO₃²⁻) auch nicht möglich wäre.

Andere zu geringen Anteilen in der Probe auftretende Elemente wie beispielsweise Na und K (vgl. Tabelle 7-4) weisen größtenteils eine homogene Verteilung auf (Anhang A.3.5.1). So ist deren Verteilung weder mit dem Auftreten einzelner spezifischer Mineraltypen assoziiert, noch scheinen diese Elemente in Form eigständiger Mineralphasen (Salzausfällungen) vorzukommen. Der überwiegende Anteil an Na und K liegt daher vermutlich adsorbiert an der Oberfläche der *Eisenoxid*-Minerale vor.

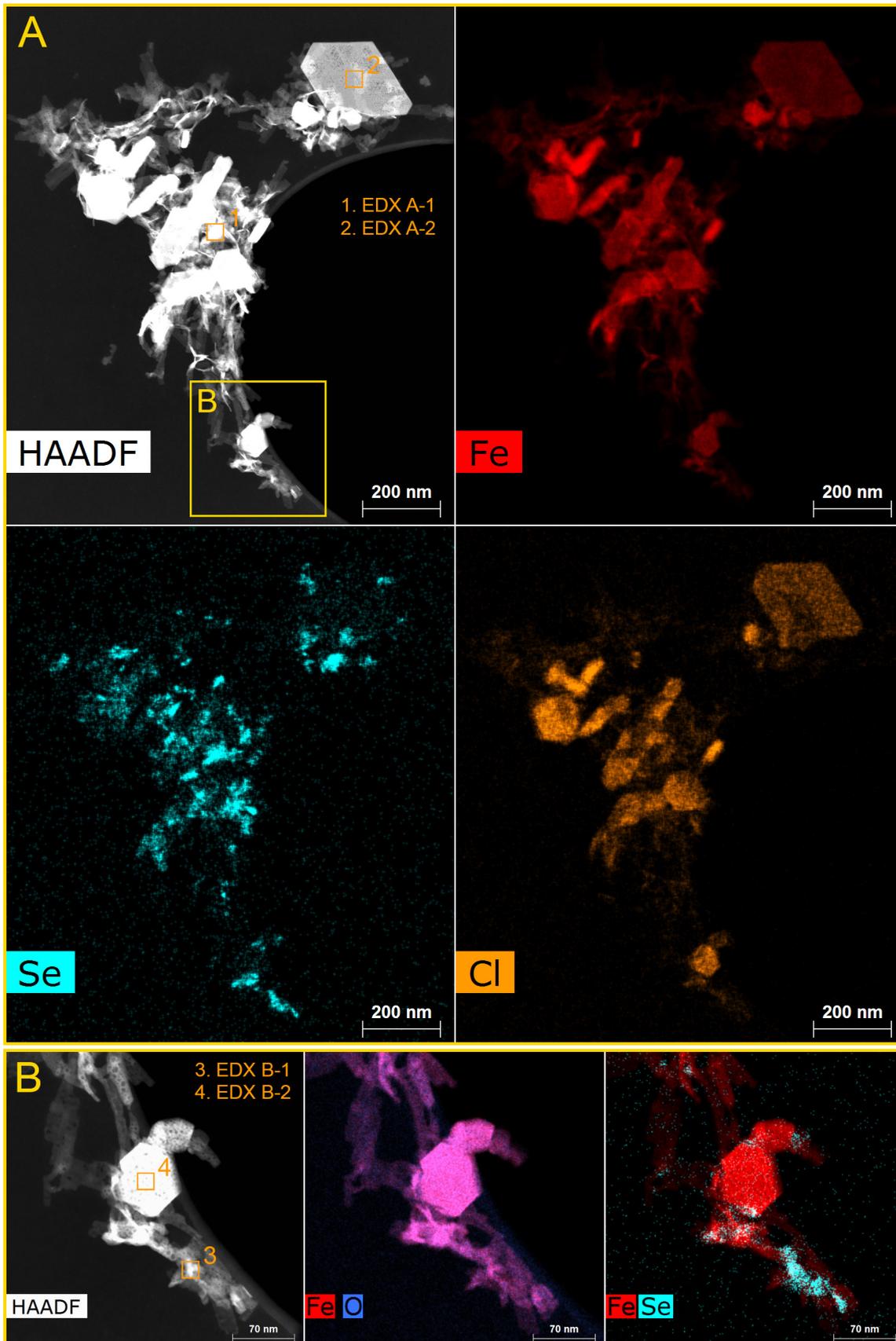


Abbildung 7-17: HAADF-Aufnahmen und EDX-Mappings einer Se(IV)-Magnetit-Kopräzitationsprobe nach 30-minütiger Reaktionszeit [Se(IV)CopMt-30min]. Die EDX-Spektren der gekennzeichneten Spots sind in Abbildung 7-18 dargestellt.

Die Verteilung von Se innerhalb der aus *Eisenoxiden* bestehenden Probenmatrix ist im Gegensatz dazu extrem heterogen und folgt keinem erkennbaren Muster. Es gibt keine klaren Hinweise darauf, dass Stellen mit erhöhter Se-Konzentration im Zusammenhang mit dem Auftreten bestimmter Fe-Mineralphasen stehen. Anhand der EDX-Spektren verschiedener in Abbildung 7-17 gekennzeichnete Spots lässt sich zudem erkennen, dass sich Se-reiche Stellen (EDX-A1, EDX-B1) durch vergleichsweise hohe Se- und Fe-Gehalte auszeichnen, während die Anteile an O tendenziell geringer ausfallen als bei Se-freien Spots (Abbildung 7-18). Letzteres fällt insbesondere beim Spektrum EDX-B1 auf, bei dem ein relativ isoliert auftretendes Se-haltiges Teilchen hochaufgelöst analysiert wurde. Erhöhte Se-Gehalte sind folglich mit dem Auftreten einer FeSe-Phase assoziiert, deren Existenz bereits die Ergebnisse der EXAFS-Analyse prognostiziert hatten. Der Kontrast zwischen FeSe und anderen *Eisenoxiden* wird speziell dann deutlich, wenn man deren chemische Zusammensetzungen direkt miteinander vergleicht. Die Spektren EDX-A2 und EDX-B2 zeigen eine chemische Analyse von GR-Partikeln, die laut dem Element-Mapping Se-freie Bereiche repräsentieren. Im Gegensatz zur FeSe-Phase enthalten die GR-Partikel keinerlei Se und setzen sich in erster Linie aus Fe und O sowie kleineren Mengen an Cl zusammen (Abbildung 7-18). Wie das Ergebnis der im vorherigen Kapitel diskutierten EXAFS-Auswertung vermuten ließ, ist die Partikelgröße der FeSe-Phasen in der Tat extrem gering und liegt zumeist deutlich unterhalb von 100 nm.

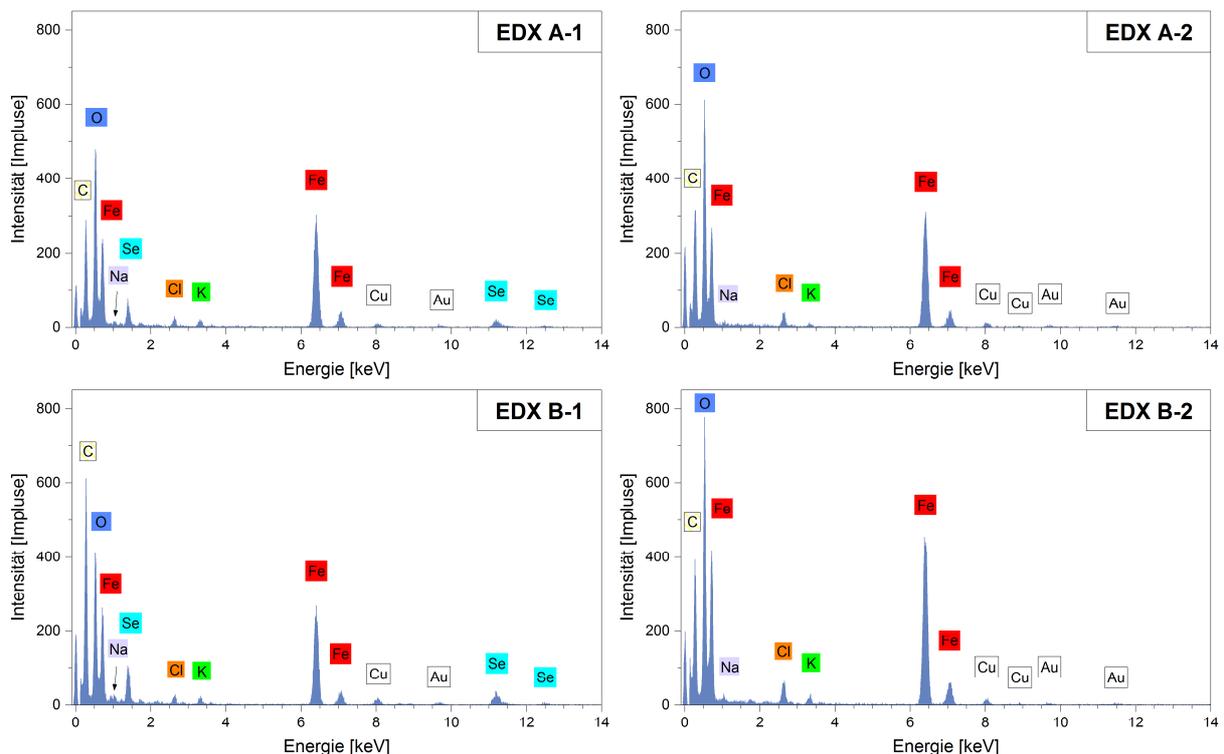


Abbildung 7-18: EDX-Spektren von Se-reichen (FeSe) und Se-freien (Green Rust) Probenbestandteilen einer Se(IV)-Magnetit-Kopräzipitationsprobe mit 30-minütiger Reaktionszeit [Se(IV)CopMt-30min]. Die Positionen der analysierten Spots sind in Abbildung 7-17 gekennzeichnet. Das Auftreten der Elemente C, Cu und Au ist vollständig oder größtenteils (C-Anteile) auf die Probenträger (TEM-Netzchen) zurückzuführen.

Dass das Vorkommen von Se nicht mit dem Auftreten spezieller *Eisenoxiden* assoziiert ist, zeigt auch Abbildung 7-19. Zu sehen ist die HAADF-Aufnahme und die dazugehörigen Elementverteilungen von Fe, O, Se und Cl eines weiteren in der Probe enthaltenen *Eisenoxid*-Partikels, wobei es sich vermutlich um Magnetit handelt. Eine vollständige Übersicht zur Verteilung aller analysierten Elementverteilungen ist zudem in Anhang A.3.5.3 dargestellt. Während das Verteilungsmuster von Cl und auch das von anderen Elemente wie Na und K mit der Position des *Eisenoxid*-Partikels korreliert, zeigt die Elementverteilung von Se, dass der analysierte Feststoff völlig frei von Se ist.

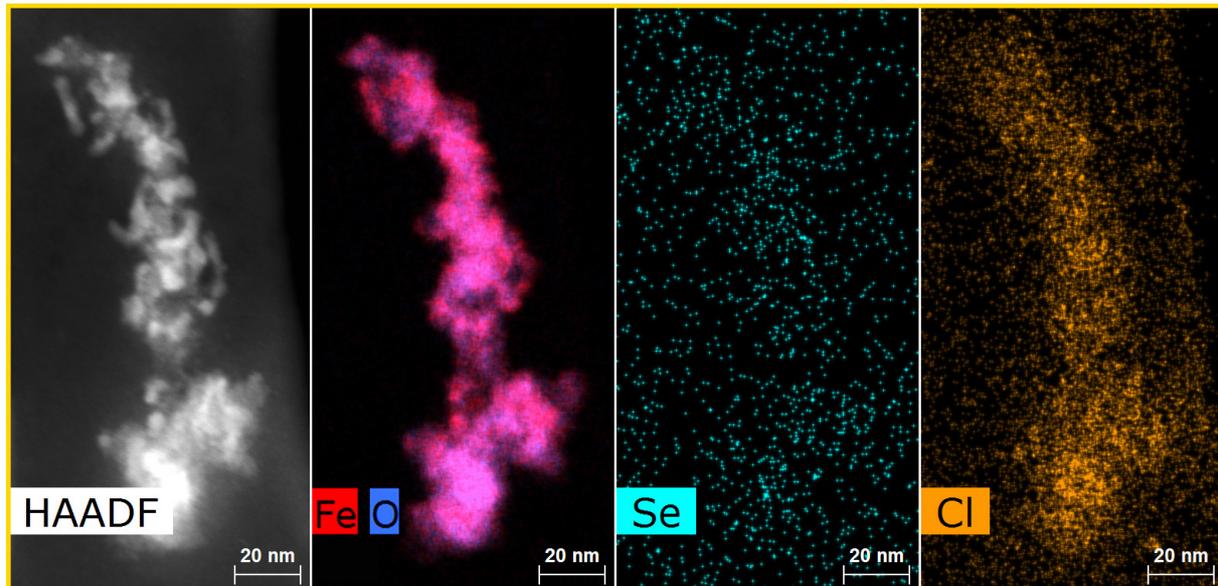


Abbildung 7-19: HAADF-Aufnahme eines Magnetit-Partikels und EDX-Mapping der Elemente Fe, O, Se und Cl. Bei der Probe handelt es sich um ein Se(IV)-Magnetit-Kopräzipitat nach einer Reaktionszeit von 30 min [Se(IV)CopMt-30min].

Mit Hilfe der TEM/STEM-Analyse konnte somit der nanokristalline Charakter von FeSe bestätigt werden. Zusätzlich konnte die elektronenmikroskopische Analyse belegen, dass FeSe als eigenständige, heterogen verteilte Mineralphase innerhalb der aus verschiedenen *Eisenoxiden* bestehenden Probenmatrix vorliegt und nicht mit dem Auftreten eines spezifischen *Eisenoxid*-Minerals assoziiert ist.

7.4.2.3 Entstehung von FeSe und Umwandlung in elementares Se(0)

a. Bildung von FeSe durch Wechselwirkung mit Fe(II)-hydroxid und GR

Frühere Publikationen konnten zeigen, dass eine abiotische Reduktion von Se-Oxyanionen unter reduzierenden Bedingungen ausschließlich über den Kontakt mit reaktiven Mineraloberflächen erfolgt (Kapitel 4.4.2; CHEN et al., 2009; CHAKRABORTY et al., 2010; YOON et al., 2011). Die beteiligten Mineralphasen, wozu in erster Linie Fe(II)-haltige Minerale zählen, werden bei diesem Prozess oxidiert. Wie zuvor diskutiert, wurde bereits in einer Reihe von Veröffentlichungen davon berichtet, dass eine Interaktion von Se-Oxyanionen mit Fe(II)- bzw. Fe(II,III)-Mineralen im anoxischen Milieu

eine Se-Reduktion und die Fällung von Eisenseleniden oder elementarem Se(0) verursachen kann. Nachgewiesen wurde dies unter anderem an den für diese Arbeit relevanten Mineralphasen Fe(II)-hydroxid (MURPHY, 1988; ZINGARO et al., 1997), Magnetit (SCHEINOST et al., 2008; SCHEINOST & CHARLET, 2008) und Green Rust (MYNENI et al., 1997; JOHNSON & BULLEN, 2003; SCHEIDEGGER et al., 2003). Alleine die Anwesenheit von gelöstem Fe^{2+} und dessen Kontakt zu gelösten Se-Oxyanionen reicht hingegen aufgrund des Standardpotentials der entsprechenden Halbreaktionen nicht aus, um Se(IV) oder Se(VI) zu reduzieren und in schwerlösliche Se-Minerale zu transformieren (CHEN et al., 2009; CHAKRABORTY et al., 2010).

Anhand der Resultate mehrerer Analyseverfahren kann belegt werden, dass die in den Experimenten beobachtete Se-Reduktion bereits innerhalb der ersten 30 Minuten des Kopräzipitationsvorgangs erfolgt. Zu diesem frühen Zeitpunkt wird das untersuchte Fe-Se- H_2O -System in erster Linie von den Festphasen $Fe(OH)_2$ und GR dominiert, bei denen es sich um die Vorläuferphasen von Magnetit handelt. Die Reduktion von gelösten Se-Oxyanionen sowie die daraus resultierende Präzipitation von nanopartikulärem FeSe stehen somit in direktem Zusammenhang mit der Bildung oder Gegenwart von $Fe(OH)_2$ und GR. Für den Ablauf und Mechanismus der reduktiven Se-Fällung sind die instabilen Fe(II)-reichen Zwischenprodukte somit von größerer Relevanz als der später, im Laufe der progressiven Oxidation, gebildete Magnetit.

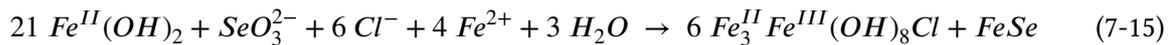
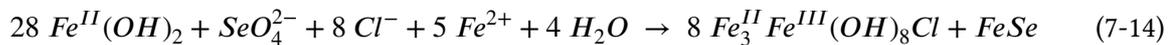
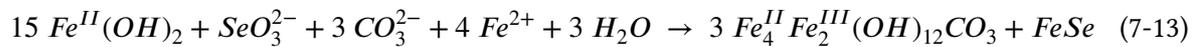
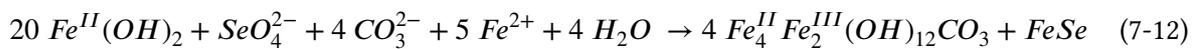
Die unter anoxischen Bedingungen stattfindende Bildung von FeSe kann vereinfacht durch folgende Reaktionsgleichungen beschrieben werden:



Als Reduktionsmittel für Se(IV) bzw. Se(VI) dient in diesem Fall Eisen(II)-hydroxid, welches in Folge der Se-Reduktion selbst in eine Fe(III)-reichere Mineralphase, hier Magnetit, oxidiert wird. Für den Mechanismus dieser Se-Fe-Redoxreaktion ist es allerdings unerheblich, welche Festphase als Redoxpartner für die Se-Oxyanionen fungiert und in welches Oxidationsprodukt diese dabei reagiert. Entscheidend ist nur, dass die Festphase eine in reduzierter Form vorliegende Fe-Spezies enthält, die eine Oxidation von Fe (in natürlichen Systemen Fe^{2+} in Fe^{3+}) möglich macht. Solange in einem Fe-Se- H_2O -System sauerstofffreie Bedingungen herrschen, sind folglich neben $Fe(OH)_2$ auch die *Eisenoxide* Green Rust und Magnetit prinzipiell dazu in der Lage, Se-Oxyanionen zu reduzieren. Die entsprechenden Redoxreaktionen unterscheiden sich dabei nur unwesentlich von einer Oxidation dieser Mineralphasen durch Sauerstoff, weshalb alle bisher genannten Reaktionsgleichungen, die die Reaktion von $Fe(OH)_2$, Green Rust oder Magnetit mit O_2 betreffen (Reaktionsgleichungen 7-2 bis 7-9), auf ähnliche Weise auch unter Beteiligung von Se(VI) bzw. Se(IV) anstelle von O_2 ablaufen können. Dies betrifft sowohl die Bildung dieser *Eisenoxide* als auch deren Oxidation in Mineralphasen mit

höherem Fe(III)-Anteil. Veranschaulicht wird dies unter anderem durch die Reaktionsgleichungen 7-10 und 7-11, die analog zur Reaktionsgleichung 7-2 eine Oxidation von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ in Magnetit beschreiben. Als Oxidationsmittel dient allerdings nicht wie in Gleichung 7-2 Sauerstoff, sondern Se(IV) bzw. Se(VI), welches infolgedessen zu FeSe reduziert wird.

Die Beobachtung, wonach die Bildung von FeSe im Frühstadium des Kopräzipitationsprozesses abläuft, wo kaum Anteile an Magnetit oder anderen Fe(III)-reichen *Eisenoxiden* vorhanden sind, deutet jedoch darauf hin, dass insbesondere die Wechselwirkung mit $\text{Fe}(\text{OH})_2$ und dessen Umwandlung in Green Rust für die Se-Reduktion verantwortlich ist. Analog zur Gleichung 7-4 und 7-5 ergeben sich daraus in Abhängigkeit der jeweiligen Se-Speziation und der Art des gebildeten Green Rusts, $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ oder $\text{GR}(\text{Cl}^-)$, folgende Reaktionsgleichungen, die die Entstehung von FeSe beschreiben:



Wie bereits schon zuvor bei den Reaktionsgleichungen 7-10 und 7-11 zu sehen war, unterscheiden sich Se(IV) und Se(VI) ausschließlich darin, wie hoch der Anteil an $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ausfällt, der aufgrund der entsprechenden Se-Oxidationszahl für die Reduktion zu Se(-II) benötigt wird. Dieses Verhalten erklärt allerdings, warum es im Falle einer hohen initialen Se-Konzentration generell möglich ist, größere Mengen an Se(IV) als an Se(VI) zu reduzieren (Abbildung 7-5).

Dass die Reduktion von Se(IV) bzw. Se(VI) zu FeSe über die Reaktion mit $\text{Fe}(\text{OH})_2$ und die Bildung von Green Rust erfolgt, darauf deuten auch die Ergebnisse der zeitaufgelösten XRD-Analyse hin. Während bei Kopräzipitationsproben, die aus dem Zeitintervall von 30 Minuten und 3 Stunden stammen, ein hoher Anteil an Green Rust zu beobachten ist (Abbildung 7-12), lassen die Proben der Magnetitsynthese ohne Se-Beteiligung keine oder allenfalls sehr schwache Hinweise auf die Anwesenheit von Green Rust erkennen (Abbildung 7-1). Das Auftreten von Green Rust steht daher in direkter Beziehung zur Gegenwart von gelösten Se-Oxyanionen. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Bildung von Green Rust eine Folge der in den Reaktionsgleichungen 7-12 bis 7-15 aufgeführten Redoxreaktion zwischen $\text{Fe}(\text{OH})_2$ und gelöstem Se(IV) bzw. Se(VI) ist. Erst durch die Reduktion der Se-Oxyanionen kann unter den noch O_2 -freien Bedingungen im Frühstadium der Fe-Se-Kopräzipitation so viel Fe(III) gebildet werden, dass die Entstehung einer Eisen(II,III)-hydroxid-Phase wie Green Rust überhaupt möglich ist. Andernfalls ist Bildung von Fe(III)-reicheren Phasen erst im Zuge der progressiven Oxidation des Systems durch Sauerstoff möglich, die auch für die spätere Entstehung von Magnetit verantwortlich ist.

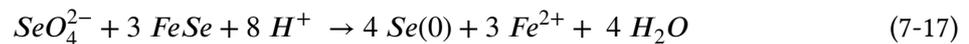
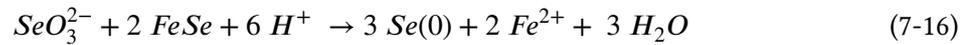
Bezüglich der Kinetik der Se-Reduktion lassen die Ergebnisse außerdem vermuten, dass die Reduktion von Se(IV) zu Se(-II) schneller abläuft als eine entsprechende Reduktion von Se(VI) zu Se(-II). Zu erkennen ist dies daran, dass die Entfernung von gelöstem Se(IV) schneller erfolgt als die Entfernung von gelöstem Se(VI) (Abbildung 7-13), obwohl die im System vorhandene Gesamtmenge an Fe(II) ausreichend hoch ist, um beide Se-Speziationen bis zu einer initialen Se-Konzentration von 10^{-3} mol/L nahezu vollständig zu reduzieren (Abbildung 7-5). Diese Beobachtung deckt sich mit Beschreibungen aus der Literatur, wonach insbesondere die Reduktion von Se(VI) zu Se(IV) kinetisch gehemmt ist (SÉBY et al., 1998; GRAMBOW, 2008; DE CANNIÈRE et al., 2010).

b. Entstehung von FeSe anstelle von Se(0)

Der erbrachte Nachweis zur Bildung von FeSe ist unter anderem auch in dem Kontext interessant, dass die Mehrheit aller bisher veröffentlichten Studien zum Reduktionsverhalten von Se-Oxyanionen die Entstehung von elementarem Se(0) beobachtet haben (MURPHY, 1988; MYNENI et al., 1997; ZINGARO et al., 1997; SCHEIDEGGER et al., 2003; BRUGGEMAN et al., 2005; CHARLET et al., 2007; CHEN et al., 2009). Wie bereits in Kapitel 4.4.2 diskutiert wurde, steht eine Bildung von elementarem Se(0) anstelle von Eisenseleniden jedoch im Widerspruch zu den thermodynamischen Eigenschaften eines Fe-Se-H₂O-Systems unter reduzierenden Bedingungen (Abbildung 3-2; ELRASHIDI et al., 1987; SÉBY et al., 2001). Gleichwohl konnte eine Präzipitation von Eisenseleniden bisher nur in einigen wenigen Studien nachgewiesen werden (SCHEINOST et al., 2008; SCHEINOST & CHARLET, 2008; LOYO et al., 2008; OLEGARIO et al., 2010). Als mögliche Ursache für diese Diskrepanz führen SCHEINOST et al. (2008) die Kinetik der Se-Reduktion auf. Demnach kann es ausschließlich im Falle einer sehr schnellen Reduktion der Se-Oxyanionen zur Bildung von Eisenseleniden kommen, während eine langsame Reduktionskinetik die Bildung von elementarem Se(0) begünstigt.

In direktem Zusammenhang hiermit stehen die allgemeinen Eigenschaften der an der Se-Reduktion beteiligten Fe(II)- bzw. Fe(II,III)-Mineralphase, was deren Partikelgröße und Morphologie betrifft. Eine für die Entstehung von Eisenseleniden erforderliche schnelle Se-Reduktionskinetik ist nur möglich, wenn die Se-Oxyanionen von *Eisenoxiden* reduziert werden, die sich durch eine kleine Korngröße und eine große Mineraloberfläche auszeichnen (SCHEINOST et al., 2008; SCHEINOST & CHARLET, 2008). Während dies auf synthetisch erzeugte Mineralphasen häufig zutrifft, weisen insbesondere natürlich entstandene Minerale oft größere Korngrößen und kleinere Mineraloberflächen auf, weshalb es in diesen Fällen oft zur Bildung von elementarem Se(0) kommt (KANG et al., 2013). Da der Großteil der Se(IV)- bzw. Se(VI)-Reduktion innerhalb der ersten 30 Minuten der Kopräzipitation abläuft und an diesem Redoxprozess *Eisenoxide* mit vergleichsweise kleiner Korngröße bzw. einer großen spezifischen Oberfläche beteiligt sind (Fe(OH)₂ und GR), ist dies möglicherweise die Ursache dafür, warum in den Experimenten dieser Arbeit FeSe und nicht Se(0) das primäre Reduktionsprodukt bildet.

Untersuchungen von KANG et al. (2013) konnten zudem zeigen, dass der Gesamtmenge des initial vorhandenen Se(IV) bzw. Se(VI) eine entscheidende Rolle zukommt. Der Grund hierfür ist, dass gelöste Se-Oxyanionen mit Eisenseleniden wie FeSe₂ und FeSe reagieren können, wodurch beide Redoxpartner zu Se(0) umgewandelt werden. Im Falle von FeSe lauten die entsprechenden Reaktionsgleichungen dabei wie folgt (KANG et al., 2013):



Gemäß KANG et al. (2013) findet die Bildung von Se(0) in erster Linie bei der Reaktion zwischen FeSe und Se(IV) statt. Insbesondere im Falle höherer pH-Werte und Fe²⁺-Konzentrationen ist eine Oxidation von FeSe jedoch auch in Anwesenheit von Se(VI) möglich. Aus diesem Zusammenhang resultiert, dass eine Entstehung von Eisenseleniden durch die Anwesenheit verbleibender, nicht-reduzierter Se-Oxyanionen, insbesondere Se(IV), unterdrückt wird und es stattdessen bevorzugt zur Präzipitation von elementarem Se(0) kommt. Die Bildung von FeSe ist demnach nur möglich, wenn zuvor die gesamte Menge an initial vorhandenen Se-Oxyanionen verbraucht wird (KANG et al., 2013).

Inwieweit diese Beziehung für die in den Kopräzipitationsstudien nachgewiesene Bildung von FeSe verantwortlich ist, lässt sich allerdings nicht eindeutig beantworten. Einerseits trifft es für das Se(IV)-Systems zu, dass die Konzentration an gelöstem Se(IV) bereits innerhalb der ersten 30 Minuten des Kopräzipitationsprozesses auf einen Wert von unter 3 % sinkt und somit nur noch wenig residuales Se(IV) vorhanden ist (Abbildung 7-13). Im Falle des Se(VI)-Systems tritt allerdings nach einer 30-minütigen Reaktionszeit weiterhin ein Se(VI)-Anteil von über 25 % auf (Abbildung 7-13) und es wird dennoch Se(VI) zu FeSe reduziert. Da die Oxidation von FeSe durch Se-Oxyanionen vor allem bei niedrigen pH-Werten wirksam ist (Reaktion verbraucht H⁺), könnte unter Umständen auch der versuchsspezifische alkalische pH-Wert von etwa pH 9.2 ein Grund dafür sein, warum die Bildung von FeSe nicht gehemmt wird.

Des Weiteren kann darüber spekuliert werden, ob die in dieser Arbeit beobachtete Oxidation von FeSe in elementares Se(0) damit zusammenhängt, warum in vielen Publikationen davon berichtet wird, dass elementares Se(0) das dominierende Reaktionsprodukt einer Se-Oxyanionen-Reduktion bildet. Es wäre durchaus vorstellbar, dass bei diesen Studien eine Gegenwart von Eisenseleniden deshalb nicht nachgewiesen werden konnte, weil die entsprechenden Proben zum Teil erst nach ihrer Transformation in elementares Se(0) analysiert wurden. SCHEINOST et al. (2008) berichten davon, dass eine durch Reduktion gebildete nanopartikuläre FeSe-Phase in einem anoxischen Medium über Monate stabil bleibt. Daher muss die Oxidation von FeSe in Se(0) auf den Eintrag von Sauerstoff zurückzuführen sein, der im Falle der Experimente dieser Arbeit im Zuge der progressiven Oxidation des initial anoxischen Fe-Se-H₂O-Systems erfolgt. Sollte eine Oxidation von FeSe in Se(0) tatsächlich

auch in anderen Studien aufgetreten sein, müsste diese folglich auch mit veränderten Redoxbedingungen zusammenhängen.

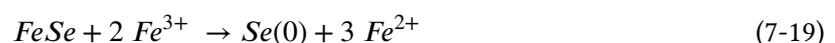
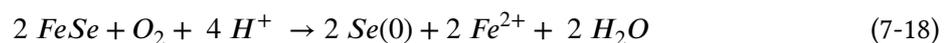
c. Oxidation von FeSe in Se(0)

Wie das Ergebnis der zeitaufgelösten Analyse der Präzipitate zeigte, ist das Auftreten der Reduktionsprodukte FeSe und Se(0) abhängig vom Redoxpotential bzw. von der Verfügbarkeit von Sauerstoff. Wird ein initial anoxisches Fe-Se-H₂O-System durch einen stetigen Eintrag von Sauerstoff allmählich oxidiert, so ist das Auftreten von FeSe auf das Frühstadium dieses Prozesses beschränkt, in welchem noch weitgehend sauerstofffreie Bedingungen vorherrschen. Obwohl es aus thermodynamischer Sicht nachvollziehbar ist, dass es nach einer anfänglichen Reduktion von Se(IV) bzw. Se(VI) zu FeSe aufgrund des sich verändernden Redoxpotentials zu weiteren Redoxreaktionen und infolgedessen zu einer Oxidation von FeSe kommen muss, wurde dieser Prozess bisher in keiner vergleichbaren Literaturquelle explizit erwähnt.

Bezüglich der Frage, wie die Redoxreaktion von FeSe zu Se(0) im Detail abläuft, kann daher auch nur auf wenige veröffentlichte Informationen zurückgegriffen werden. Im Folgenden werden zwei Möglichkeiten diskutiert, wie sich die Oxidation von FeSe ereignen könnte. Der Hauptunterschied der vorgestellten Modelle liegt dabei in erster Linie darin, ob eingetragenes O₂ bevorzugt mit FeSe oder aber den Fe(II)-haltigen *Eisenoxiden* reagiert. Im Falle beider Modelle wird von einem alkalischen anoxischen Fe-Se-H₂O-System ausgegangen, das zu diesem Zeitpunkt der Reaktion von den beiden *Eisenoxiden* Fe(OH)₂ und Green Rust sowie von nanopartikulärem FeSe dominiert wird. Außerdem ist bekannt, dass es sich bei der Reaktion von FeSe in elementares Se(0) um eine Lösungs-Fällungs-Reaktion handelt (SCHEINOST et al., 2008; KANG et al., 2013).

i. Oxidation von FeSe erfolgt vor der Oxidation der Eisenoxide

Unter der Annahme, dass die Reaktion von FeSe in Se(0) vor der Oxidation der im System enthaltenen *Eisenoxide* stattfindet, kann die Reaktion mit der Oxidation von Eisen(II)-sulfiden wie Pyrit verglichen werden. Untersuchungen von KANG et al. (2013) und MA et al. (2014) ergaben, dass Eisen(II)-selenide ebenso wie Eisen(II)-sulfide generell sehr anfällig gegenüber Oxidationsmitteln sind. Hierzu gehören neben den bereits zuvor erwähnten Se-Oxyanionen Se(IV) und Se(VI) (vgl. Reaktionsgleichung 7-16 und 7-17) auch O₂ sowie gelöstes Fe³⁺ (MA et al., 2014). Die entsprechenden Reaktionsgleichungen hierfür lauten (Reaktionsgleichung 7-19 nach MA et al., 2014):



Die Oxidation von FeSe durch O₂ wäre grundsätzlich wahrscheinlicher als eine Oxidation mittels Fe³⁺, da größere Mengen an gelöstem Fe³⁺ nur im stark sauren pH-Milieu auftreten können (Abbildung 3-2).

Die Oxidation von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ bzw. Green Rust in Magnetit würde demnach erst erfolgen, nachdem sich das nanopartikuläre FeSe vollständig in stabiles elementares $\text{Se}(0)$ umgewandelt hat. Schwer zu erklären wäre in diesem Fall jedoch die Bildung der relativ großen idiomorphen $\text{Se}(0)$ -Kristalle, die mit der Oxidation von FeSe einhergeht (Abbildung 7-11). Da diese Redoxreaktionen einen Oxidationsschritt von $\text{Se}(\text{II})$ zu $\text{Se}(0)$ beinhalten, kann das entstandene HSe^- (Bildung aufgrund der Lösungs-Fällungs-Reaktion) eigentlich nicht ausreichend lange stabil in Lösung bleiben, um die Bildung von großen $\text{Se}(0)$ -Kristalle zu gewährleisten. Wahrscheinlicher wäre, dass ein solcher Redoxprozess die Entstehung von nanopartikulärem rotem $\text{Se}(0)$ als Reaktionsprodukt zur Folge hätte.

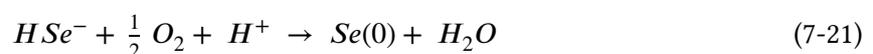
ii. *Oxidation von FeSe erfolgt nach bzw. zeitgleich mit der Oxidation der Eisenoxide*

Führt der Eintrag von Sauerstoff bevorzugt zur Oxidation von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ und Green Rust, würde die Umwandlung von $\text{Fe}(\text{II})$ in $\text{Fe}(\text{III})$ für eine Pufferung des Gesamtsystems sorgen, wodurch die sauerstofffreien Bedingungen innerhalb der Lösung über einige Zeit aufrechterhalten werden können. Hierfür spricht unter anderem die Beobachtung, dass sich im Frühstadium der Kopräzipitation keine Hinweise auf die Entstehung von elementarem $\text{Se}(0)$ finden lassen und der Großteil an $\text{Se}(0)$ erst im Zeitraum zwischen 3 - 48 h gebildet wird. Durch die Oxidation von $\text{Fe}(\text{II})$ - bzw. $\text{Fe}(\text{II,III})$ -Minerale in $\text{Fe}(\text{III})$ -reichere *Eisenoxide* kann dem System jedoch Fe^{2+} entzogen werden. KUROKAWA & SENNA (1999) berichten unter anderem von einem selbststabilisierenden Effekt von Green Rust gegenüber einer Oxidation, indem dieser Fe^{2+} aus der Lösung adsorbiert und hierdurch sein ursprüngliches $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$ -Verhältnis bewahrt.

Eine Abnahme an Fe^{2+} in der Lösung kann wiederum dazu führen, dass weniger stabile $\text{Fe}(\text{II})$ -Mineralphasen wie FeSe aufgelöst werden, um den Verlust an Fe^{2+} auszugleichen. Eine Auflösung von FeSe nach Gleichung 7-20 käme dabei insbesondere deshalb in Frage, da FeSe im Vergleich zu anderen Eisenseleniden und $\text{Fe}(\text{II})$ -Mineralen eine relativ hohe Löslichkeit besitzt (KANG et al., 2013) und zudem bekannt ist, dass die Löslichkeit von nanopartikulären Festphasen deutlich höher ausfallen kann als bei Partikeln mit größerer Korngröße (FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ & CHARLET, 2009).



Aufgrund der weiterhin vorherrschenden anoxischen Bedingungen wäre HSe^- in diesem Fall weitgehend stabil und könnte in der Lösung transportiert werden. Hierdurch wären die notwendigen Voraussetzungen für die Bildung größerer $\text{Se}(0)$ -Kristalle gegeben. Die Präzipitation von gelöstem HSe^- würde demnach zeitlich versetzt oder lokal an Orten höherer Sauerstoffkonzentration erfolgen, wodurch ein kontrolliertes und vergleichsweise langsames Kristallwachstum nach Gleichung-7.21 gewährleistet wäre.



d. Bedeutung von Magnetit für die Immobilisierung der Se-Oxyanionen

Aus den erzielten Resultaten und deren Interpretation lässt sich ableiten, dass die in den Kopräzipitationsversuchen beobachtete Se-Reduktion in keiner direkten Beziehung mit dem Auftreten von Magnetit steht. Die reduktive Se-Fällung, die für die Immobilisierung der Se-Oxyanionen verantwortlich ist, wird vielmehr von der Interaktion zwischen den Se-Oxyanionen und den instabilen Vorläuferphasen wie GR und $\text{Fe}(\text{OH})_2$ bestimmt. Für die bei der fortschreitenden Oxidation eines anoxischen Fe^{2+} -Systems wirksamen Se-Retentionsmechanismen ist folglich in erster Linie der Bildungsweg entscheidend und weniger die Art des stabilen Endprodukts.

Diese These konnte unter anderem durch Experimente verifiziert werden, bei denen es sich gewissermaßen um fehlgeschlagene Versuche einer Se-Magnetit-Kopräzipitation handelte. In einigen Fällen führte die Oxidation durch Sauerstoff zur Bildung von *Eisenoxid*-Mischphasen, die neben Magnetit größtenteils aus Goethit oder Lepidokrokit bestanden (Anhang A.3.6). Da jedoch auch bei diesen Proben die Gegenwart von trigonalem $\text{Se}(0)$ und daher eine reduktive Fällung von Se-Oxyanionen nachgewiesen werden konnte, scheint der Mechanismus der Se-Immobilisierung unabhängig davon zu sein, ob die Oxidation der primären Fällungsprodukte eines anoxischen Fe-Se- H_2O -Systems zur Entstehung von Magnetit oder Eisen(III)-oxidhydroxiden führt.

7.4.3 Stabilität der reduktiven Se-Fällung

Zur Charakterisierung der Beständigkeit des reduktiven Se-Fällungsprozesses wurde die Stabilität des in Kopräzipitationsversuchen gebildeten elementaren $\text{Se}(0)$ mit der Stabilität der in Adsorptionsversuchen gebildeten $\text{Se}(\text{IV})$ - bzw. $\text{Se}(\text{VI})$ -Oberflächenadsorptionskomplexen verglichen. Hierzu wurden Magnetit-Kopräzipitationsproben und -Adsorptionsproben, deren Se-Gehalte bekannt waren, mit einer Desorptionslösung behandelt und der Anteil an desorbiertem Se über die Analyse des freigesetzten Se bestimmt. Durch die Verwendung einer Desorptionslösung mit einem pH-Wert von 12 wurde die geringe Sorptionskapazität von Magnetit im alkalischen Milieu ausgenutzt (Abbildung 7-3a).

Abbildung 7-20 zeigt die Resultate dieser Desorptionsstudien. Die Ergebnisse lassen einerseits die Abhängigkeit des Retentionspotentials vom Interaktionsprozess sowie die teils deutlichen Unterschiede im Verhalten von $\text{Se}(\text{IV})$ und $\text{Se}(\text{VI})$ erkennen (Balkenhöhe), andererseits zeigen die Ergebnisse aber auch, dass die Menge an desorbierbarem Se bei den Kopräzipitationsproben, deren Se-Inhalt größtenteils aus präzipitiertem $\text{Se}(0)$ besteht, extrem gering ist. Im Falle der Adsorptionsproben, welche ausschließlich adsorbiertes $\text{Se}(\text{IV})$ bzw. $\text{Se}(\text{VI})$ aufweisen, führt die Behandlung mit der Desorptionslösung hingegen zur Freisetzung des Großteils des zuvor durch Adsorption zurückgehaltenen Se. Dieses Verhalten tritt darüber hinaus unabhängig von der Se-Speziation und der benutzten initialen $\text{Se}(\text{IV})$ - bzw. $\text{Se}(\text{VI})$ -Konzentration zutage.

Für die generelle Stabilität der Se-Immobilisierung hat dies zur Folge, dass die Retentionskapazität der Se(0)-Bildung durch die Oxidation des Gesamtsystems unbeeinflusst bleibt. Selbst unter oxidischen Bedingungen ist elementares Se(0) gegenüber einer erneuten Auflösung stabil und damit beständiger als die adsorbierten Se(IV)- und Se(VI)-Oberflächenkomplexe einer Se-Magnetit-Adsorption. Dies zeigt, dass das Redoxpotential von gelöstem Sauerstoff nicht ausreicht um elementares Se(0) zu oxidieren und in gelöste Se(IV)- oder Se(VI)-Spezies umzuwandeln. In Abwesenheit zusätzlicher Redoxpartner ist die Se-Kopräzitation mit Magnetit in dem hier untersuchten Fe-Se-H₂O-System demnach im Gegensatz zur Se-Adsorption kein reversibler Prozess. Die reduktive Fällung von Se-Oxyanionen und die daraus resultierende Bildung von schwerlöslichen Se-Verbindungen stellen demzufolge einen sehr effizienten Retentionsmechanismus dar, um große Mengen an Se-Oxyanionen dauerhaft zu immobilisieren.

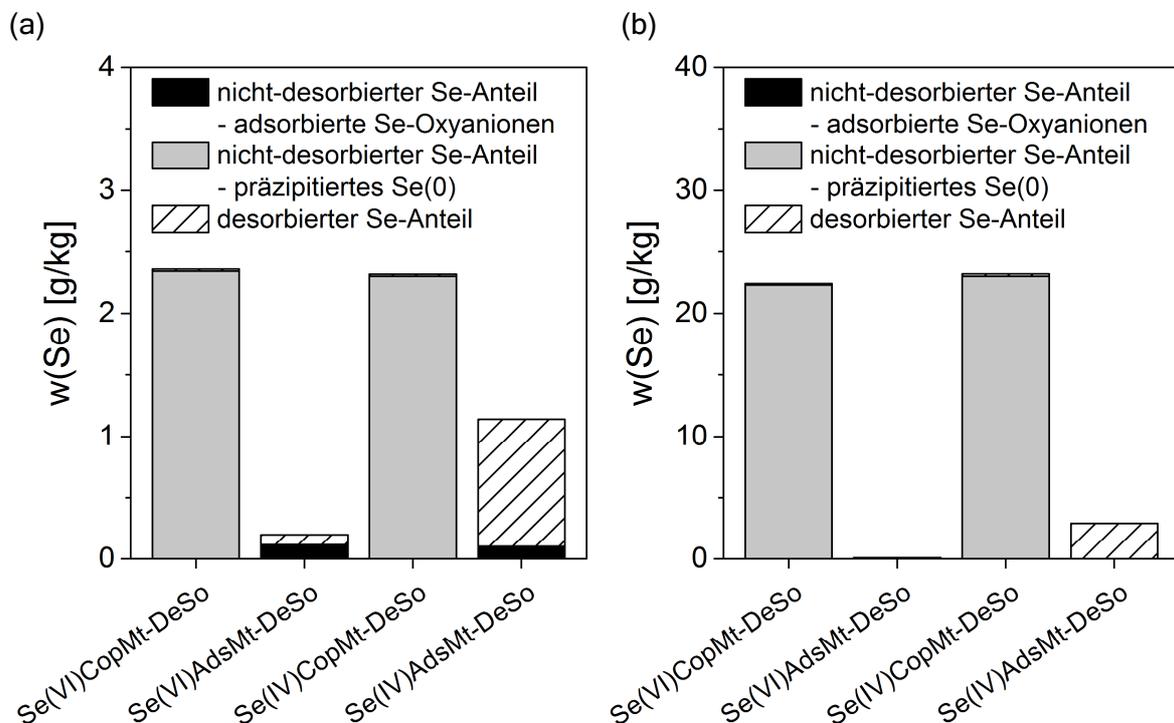


Abbildung 7-20: Kumulierte Menge an freigesetztem Se nach der dreimaligen Behandlung von Magnetitproben mit einer alkalischen Desorptionslösung (pH 12; 0,01 M KCl). Untersucht wurden Magnetitproben aus vorherigen Se-Adsorptions- (Ads) und Se-Kopräzitationsversuchen (Cop). (a) $c(\text{Se})_0 = 10^{-4}$ mol/L; (b) $c(\text{Se})_0 = 10^{-3}$ mol/L.

7.5 Modell der Se-Retention während der Bildung von Magnetit

Bei der Bildung von Magnetit durch Oxidation eines initial anoxischen Fe-Se-H₂O-Systems werden Se-Oxyanionen aufgrund von zwei Prozessen immobilisiert. Der erste Retentionsprozess erfolgt unter reduzierenden Bedingungen im Frühstadium der Magnetitbildung, wo es zur Wechselwirkung von gelösten Se(IV)- bzw. Se(VI)-Spezies mit Green Rust und Eisen(II)-hydroxid kommt. Green Rust und Fe(OH)₂ bilden die primären Fällungsprodukte des aquatischen Fe-Se-Systems und stellen zudem die instabilen Vorläuferphasen von Magnetit dar. Bei dieser Interaktion werden sowohl Se(IV) als auch Se(VI) zu Se(-II) reduziert und als nanopartikuläres Eisenselenid (FeSe) gefällt (Abbildung 7-21). Aufgrund der entsprechenden Oxidation von Fe(II) in Fe(III) werden die beteiligten *Eisenoxide* bei diesem Redoxprozess selbst in Fe(III)-reichere Mineralphasen transformiert. Da die Reduktion der Se-Oxyanionen in direktem Zusammenhang mit der verfügbaren Fe²⁺-Menge innerhalb des anoxischen Fe-Se-H₂O-Systems steht, bestimmt dieser Interaktionsprozess maßgeblich die Gesamtmenge an zurückgehaltenem Se. Bei einem definierten Se/Fe²⁺-Verhältnis fällt die Menge an immobilisiertem Se(IV) aus diesem Grund gegebenenfalls höher aus als die Menge an immobilisiertem Se(VI), da für die Reduktion von Se(IV) zu Se(-II) weniger Fe²⁺ verbraucht bzw. oxidiert wird als es bei einer Reduktion von Se(VI) zu Se(-II) der Fall ist.

Der zweite entscheidende Prozess erfolgt im Zuge der anschließenden Oxidation des aquatischen Systems, die ebenfalls mit einer Oxidation von Fe(II) in Fe(III) einhergeht und bei dem es zur vollständigen Transformation von Fe(OH)₂ und Green Rust in Magnetit kommt. Dieser Prozess hat zur Folge, dass neben den Eisen(II)- bzw. Eisen(II,III)-hydroxiden auch die nanopartikuläre FeSe-Phase instabil wird und es zu einer Umwandlung in elementares trigonales Se(0) kommt (Abbildung 7-21). Se(0) bildet im Gegensatz zur nanopartikulären FeSe-Phase charakteristische idiomorphe Kristalle mit einer Größe von bis zu 1 - 2 µm, die in der aus Magnetitpartikeln (Größe: ca. 50 nm) bestehenden Probenmatrix vorliegen. Für den Mechanismus der Se-Retention ist es dabei jedoch unerheblich, welches *Eisenoxid*-Mineral das stabile Endprodukt des Oxidationsprozesses darstellt. Unabhängig davon, ob die Oxidation der instabilen Zwischenprodukte Green Rust und Fe(OH)₂ zur Bildung von Magnetit oder aber zur Entstehung von Eisen(III)-oxidhydroxiden wie Goethit oder Lepidokrokit führt, werden gelöste Se-Oxyanionen im Frühstadium der Kopräzipitation als FeSe-Phase gefällt und im späteren Verlauf zu elementarem Se oxidiert. Für die Stabilität der Se-Immobilisierung ist die Oxidation von FeSe in Se(0) jedoch von Relevanz, da elementares Se(0) selbst bei den im Anschluss an den Kopräzipitationsprozess vorherrschenden oxidierenden alkalischen Bedingungen verhältnismäßig stabil ist. Dies gilt insbesondere dann, wenn zum Vergleich die Adsorptionskapazität von Magnetit gegenüber Se-Oxyanionen im alkalischen Milieu herangezogen wird.

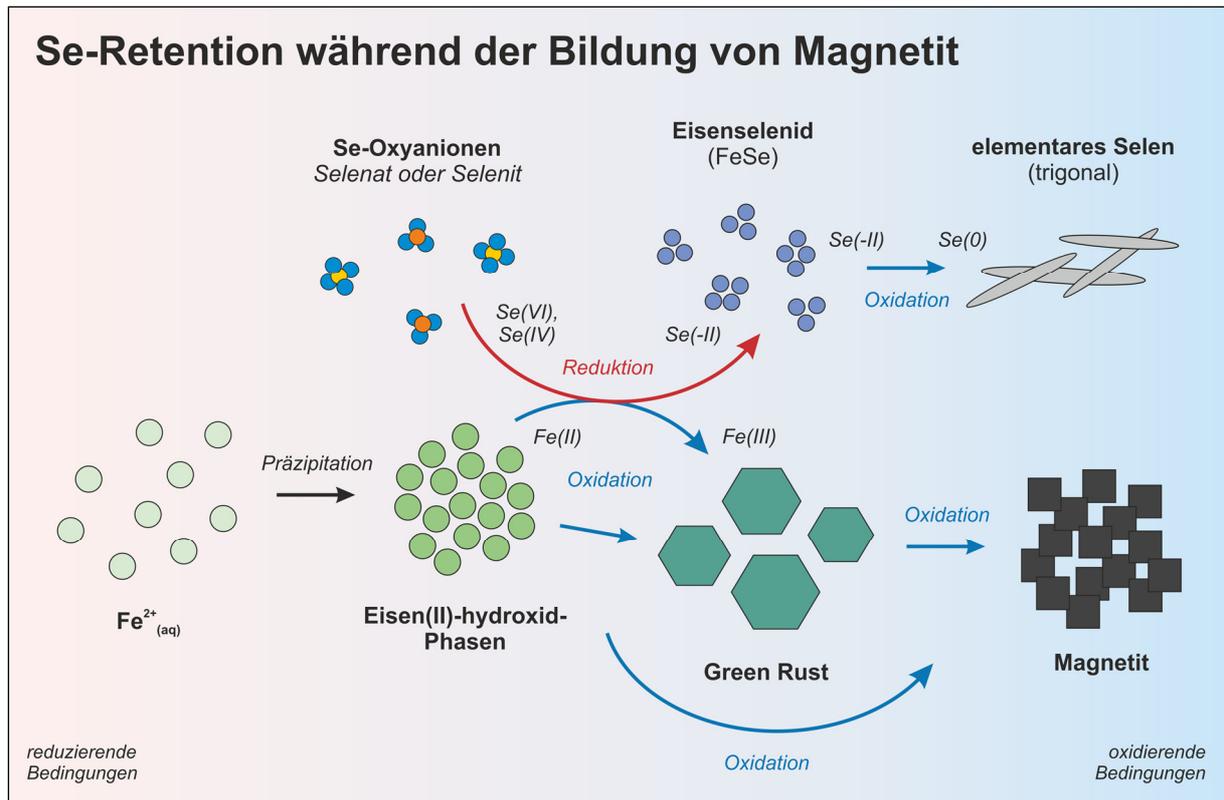


Abbildung 7-21: Schematische Darstellung der reduktiven Fällung von Se-Oxyanionen während des Bildungsprozesses von Magnetit.

Im Gegensatz zur reduktiven Se-Fällung stellt eine erst im Anschluss an die Magnetitbildung erfolgende Adsorption von Se-Oxyanionen unter neutralen und alkalischen pH-Bedingungen einen sehr ineffizienten Retentionsmechanismus dar. Dies gilt grundsätzlich sowohl für Se(IV) als auch für Se(VI), wobei die Adsorptionskapazität von Magnetit für Se(IV) tendenziell etwas besser ausfällt als für Se(VI), da Se(IV) in der Lage ist, unterschiedliche Typen innersphärischer Adsorptionskomplexe an der Oberfläche von Magnetit auszubilden.

8 Zusammenfassung

In Anbetracht der Tatsache, dass gelöst vorliegende Se-Oxyanionen in natürlichen Systemen vorwiegend von *Eisenoxid*-Mineralen immobilisiert werden, wurde im Rahmen dieser Arbeit die Wechselwirkung zwischen gelösten Selenit- bzw. Selenat-Spezies und den Eisenoxiden Hämatit und Magnetit in Laborstudien untersucht. Welchen Einfluss eine solche Interaktion auf das Verhalten der generell leicht löslichen und mobilen Se-Oxyanionen hat, wurde hierbei vor allem vor dem Hintergrund einer möglichen Migration des Radionuklids ^{79}Se im Umfeld eines Endlagers für radioaktive Abfälle analysiert. Aufgrund der Omnipräsenz von *Eisenoxiden* in der Umwelt können die in dieser Studie erzielten Resultate jedoch auch auf andere Systeme übertragen werden, innerhalb derer die Mobilität von Se-Oxyanionen von Relevanz ist.

Den Schwerpunkt dieser Arbeit bildeten detaillierte Untersuchungen zur Immobilisierung von Se-Oxyanionen während der Bildung und Kristallisation von Hämatit bzw. Magnetit innerhalb eines aquatischen Fe-Se-Systems. Hierzu wurden Kopräzipitationsstudien durchgeführt, mit deren Hilfe die Entstehung beider Minerale in Laborversuchen simuliert und die daraus resultierende Se-Retention charakterisiert werden konnte. Zusätzlich fanden im Falle beider Mineralphasen ergänzende Adsorptions- und Desorptionsstudien statt, um zwischen einer Se-Kopräzipitation und einer Se-Adsorption differenzieren und beide Sorptionsprozesse getrennt voneinander analysieren zu können. Der Fokus der Untersuchungen lag dabei auf den Fragen, (i) welche Mechanismen für die Zurückhaltung und Immobilisierung der Se-Oxyanionen verantwortlich sind, (ii) wie effizient und stabil die entsprechenden Retentionsmechanismen ausfallen und (iii) inwieweit der Typus der wirksamen Retentionsmechanismen von der Art des Interaktionsprozesses (Kopräzipitation oder Adsorption) bzw. dem Bildungsweg der beteiligten *Eisenoxide* beeinflusst wird. Mit Hilfe dieser Informationen wurde ein Modell entwickelt, das die Immobilisierung von Se-Oxyanionen während der Bildung und Kristallisation von Hämatit und Magnetit beschreibt.

Die Mineralphasen Hämatit und Magnetit wurden speziell deshalb ausgewählt, da sie zum einen thermodynamisch stabile *Eisenoxide* repräsentieren und zum anderen durch unterschiedliche Bildungsbedingungen gekennzeichnet sind. Da letzteres insbesondere das Redoxpotential eines Fe-Se- H_2O -Systems betrifft, konnten durch die Analyse beider Minerale zusätzliche Kenntnisse bezüglich des Einflusses der Sauerstoffverfügbarkeit auf den Mechanismus und den Charakter der Se-Retention gewonnen werden. Die Kopräzipitation von Se-Oxyanionen mit Hämatit bzw. Magnetit wurde in zwei separaten Teilstudien untersucht, wobei die Laborsynthese von Hämatit über die Rekristallisation von Ferrihydrit unter konstant oxidischen Bedingungen erfolgte, während Magnetit über die Oxidation eines anoxischen Fe^{2+} -Systems hergestellt wurde. Abgesehen von dem zu Beginn der Se-

Kopräzipitation auftretenden Redoxpotential unterschieden sich die Experimente beider Teilstudien auch in anderen Faktoren. Neben Parametern wie der Temperatur und dem pH-Wert zählte hierzu vor allem die Gegenwart weiterer an der Se-Interaktion beteiligter Mineralphasen, deren charakteristische Bildungs- und Transformationswege jeweils von den vorherrschenden physikochemischen Bedingungen definiert wurden.

Untersuchungen zur Se(IV)- bzw. Se(VI)-Aufnahme im Zuge der Bildung von Hämatit (*Teilstudie 1*) haben gezeigt, dass während der Rekristallisation von Ferrihydrit in Hämatit gegenwärtige Se-Oxyanionen nicht an der Mineraloberfläche adsorbiert, sondern größtenteils in die sich bildende Hämatitphase eingebaut werden. Der Se-Einbauprozess folgt dabei der Adsorption von Se-Oxyanionen an Ferrihydrit, dem primären metastabilen Fällungsprodukt eines oxischen Fe-Se-H₂O-Systems, und findet im Laufe der anschließenden Transformation von schwach kristallinem Ferrihydrit in kristallinen Hämatit statt. Der Anteil an eingebautem Se wird dabei im Wesentlichen von der Adsorptionskapazität von Ferrihydrit gegenüber Se(VI) und Se(IV) definiert, die unter den vorherrschenden hydrochemischen Bedingungen wirksam ist. Da Se(VI) mit steigenden pH-Werten tendenziell sehr viel schlechter an *Eisenoxiden* adsorbiert als Se(IV), ist dieses Verhalten der Grund dafür, weshalb im Falle der in dieser Studie gewählten neutralen pH-Bedingungen auch die Menge an eingebautem Se(IV) grundsätzlich höher ausfällt, als die Menge an eingebautem Se(VI).

Der Einbau von Se in Hämatit geht nicht mit einer Veränderung des Oxidationszustands einher, sodass Se auch nach dem Einbau in seiner ursprünglichen Form als Oxyanion, speziell als Se(IV) bzw. Se(VI), vorliegt. Die Ergebnisse aus spektroskopischen Analysen zeigten, dass der Einbaumechanismus selbst durch eine direkte Bindung bzw. eine spezifische Komplexierung zwischen den sorbierten Se-Oxyanionen und der Hämatitphase gekennzeichnet ist. Es handelt sich hierbei allerdings nicht um einen strukturellen Se-Einbau, der auf einer Substitution oder einer Belegung von Leerstellen oder Zwischengitterpositionen beruht, sondern um ehemals adsorbierte Se(IV)- oder Se(VI)-Spezies, die während der Bildung bzw. dem Wachstum von Hämatit in die Mineralphase eingeschlossen wurden. Aus diesem Grund ähnelt der Bindungscharakter der eingebauten Se-Oxyanionen auch denen von Se(IV)- bzw. Se(VI)-Oberflächenadsorptionskomplexen. Unten den in dieser Studie untersuchten Bedingungen bildet Se(VI) außersphärische Adsorptionskomplexe, wohingegen im Falle von Se(IV) das gleichzeitige Auftreten von innersphärischen bidentat-mononuklearen (²E) und bidentat-binuklearen (²C) Adsorptionskomplexes beobachtet werden kann. Immobilisierte Se-Oxyanionen, die infolge der Kopräzipitation mit Hämatit im Inneren der Mineralphase eingeschlossen werden, sind im Vergleich zu rein adsorbierten Se(IV)- und Se(VI)-Spezies sehr viel widerstandsfähiger gegenüber einer im alkalischen Milieu einsetzenden Se-Desorption. Dies ist gültig solange die Hämatitphase selbst stabil bleibt.

Demgegenüber zeigten Untersuchungen zur Retention von Se(IV) bzw. Se(VI) während der progressiven Oxidation eines alkalischen, anoxischen Fe²⁺-Systems (*Teilstudie 2*), die in der Kristallisation von Magnetit endete, dass anwesende Se-Oxyanionen nahezu vollständig reduziert und als schwerlösliche Se-Verbindungen gefällt werden. Aus den vorliegenden Ergebnissen lässt sich ableiten, dass das in den Se-Magnetit-Kopräzipitationsstudien beobachtete Verhalten der Se-Oxyanionen auf eine Abfolge von Redoxprozessen zurückzuführen ist, die im Zusammenhang mit der veränderlichen Verfügbarkeit von gelöstem Sauerstoff stehen.

Unter den im Frühstadium des Kopräzipitationsprozesses vorherrschenden reduzierenden Bedingungen kommt es zu einer ersten Redoxreaktion, die eine Reduktion der gelösten Se(IV)- bzw. Se(VI)-Spezies in Se(-II) bewirkt. Verantwortlich für diese Se-Reduktion ist der Kontakt mit den Fe(II)- bzw. Fe(II,III)-Mineralphasen Eisen(II)-hydroxid [Fe(OH)₂] und Green Rust, die aufgrund ihres hohen Fe(II)-Anteils als Redoxpartner für die gelösten Se-Oxyanionen fungieren. Fe(OH)₂ und Green Rust sind die primären Fällungsprodukte eines anoxischen Fe-Se-H₂O-Systems und stellen außerdem die instabilen Vorläuferphasen des späteren Magnetits dar. Se in der Oxidationsstufe Se(-II) zeichnet sich dadurch aus, dass es im Gegensatz zu Se(IV) und Se(VI) in Anwesenheit von Metallkationen schwerlösliche Metallselenid-Verbindungen bildet. Das Aufeinandertreffen von reduzierten Fe-Spezies und Se-Oxyanionen unter sauerstoffarmen Bedingungen ist daher nicht nur für die Entstehung von Se(-II) verantwortlich, sondern auch für dessen anschließende Präzipitation in Form einer nanopartikulären Eisenselenid-Phase [FeSe]. Die Immobilisierung von gelösten Se-Oxyanionen resultiert demzufolge aus einem reduktiven Fällungsprozess, dessen Retentionspotential mit der Gesamtmenge an reduzierten Fe-Spezies korreliert. Je höher die verfügbare Menge an reduzierten Fe-Spezies ist, umso effizienter ist auch die Immobilisierung von Se(IV) und Se(VI). Obwohl die Retention im Falle beider Se-Oxyanionen auf den gleichen Mechanismus zurückzuführen ist, kann der immobilisierte Anteil an Se(IV) höher ausfallen als bei Se(VI), da die für die Reduktion benötigte Fe²⁺-Menge aufgrund der verschiedenen Se-Oxidationszahlen unterschiedlich ist.

Erfolgt anschließend eine Oxidation des aquatischen Fe-Se-Systems, können weitere Redoxreaktionen beobachtet werden. Durch den kontinuierlichen Eintrag von Sauerstoff werden die nun instabilen *Eisenoxide* Fe(OH)₂ und Green Rust vollständig zu Magnetit oxidiert, der das stabile Endprodukt der *Eisenoxid*-Transformationsprozesse repräsentiert. Zugleich bewirkt der Eintrag von Sauerstoff bzw. die Oxidation der primären *Eisenoxide* jedoch auch eine Oxidation der zuvor gebildeten nanopartikulären Eisenselenid-Phase, wodurch diese in elementares trigonales Se(0) umgewandelt wird. Bemerkenswert ist hierbei, dass das gebildete elementare Se(0), welches im Gegensatz zum nanopartikulären FeSe in Form größerer idiomorpher Kristalle (1 - 2 µm) auftritt, anschließend nicht weiter oxidiert und auch unter den am Ende der Versuche vorherrschenden oxidischen Bedingungen stabil bleibt. Des Weiteren geht dieser zweite Se-Redoxprozess weder mit einer Remobilisierung von Se einher, noch wird der Se-Retentionsmechanismus von der Art des nach der Oxidation

dominierenden *Eisenoxid*-Endprodukts (Magnetit und/oder Fe(III)-oxidhydroxide) beeinflusst. Zusätzliche Retentionsmechanismen, wie beispielsweise Adsorptionsprozesse, spielen zudem im Falle einer solchen Se-Fe-Kopräzipitation keine nennenswerte Rolle für die Se-Immobilisierung.

Unter den in dieser Arbeit untersuchten alkalischen Bedingungen repräsentiert die reduktive Se-Fällung grundsätzlich einen sehr wirksamen und stabilen Immobilisierungsmechanismus. Dies hängt insbesondere damit zusammen, dass eine Adsorption von Se(IV) und Se(VI) an Magnetit unter alkalischen Bedingungen sehr ineffizient ist. Wie die Resultate vergleichender Adsorptionsstudien belegen, ist das Adsorptionspotential von Se(VI) extrem limitiert, da die Se(VI)-Adsorption an Magnetit ausschließlich über außersphärische Komplexe erfolgt, deren Bildung und auch Stabilität im Falle hoher pH-Werte sowie in Anwesenheit anderer Anionen extrem beschränkt ist. Se(IV) ist demgegenüber zwar tendenziell dazu in der Lage, an der Oberfläche von Magnetit vergleichsweise stabile innersphärische 2E - und/oder 2C -Adsorptionskomplexe auszubilden, allerdings fällt die Gesamtmenge an adsorbiertem Se(IV) unter alkalischen pH-Bedingungen ebenfalls eher gering aus.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Retentionsmechanismen von gelösten Se-Oxyanionen im Falle einer Kopräzipitation mit *Eisenoxiden* sehr vielseitig ausfallen. Diese Aussage gilt unabhängig vom anfänglichen Redoxpotential eines aquatischen Fe-Se-Systems und trifft sowohl auf die Se-Kopräzipitation mit Hämatit als auch mit Magnetit zu. Die Immobilisierung von Se-Oxyanionen ist nicht alleine auf Adsorptionsprozesse beschränkt, sondern kann ebenfalls über Einbau- oder reduktive Fällungsprozesse erfolgen. Im Falle beider untersuchter Mineralphasen zeigen die Ergebnisse, dass die im Laufe der Mineralbildung und Kristallisation auftretende Interaktionen mit gelösten Se-Oxyanionen den Charakter der Se-Immobilisierung definieren. Dies betrifft nicht nur die Gesamtmenge an zurückgehaltenem Se(IV) oder Se(VI), sondern auch die Art der wirksamen Retentionsmechanismen sowie deren Stabilität gegenüber nachfolgenden Desorptionsprozessen. Durch die Experimente wurde deutlich, dass der Mechanismus der Se-Retention in erster Linie vom Bildungsweg der *Eisenoxide* abhängt und weniger von den Prozessen beeinflusst wird, die im Anschluss an die Bildung der thermodynamisch stabilsten *Eisenoxid*-Phase erfolgt. Die wichtigsten Faktoren sind dabei die Interaktion mit den metastabilen zwischenzeitlich gebildeten *Eisenoxid*-Phasen sowie die Veränderung der hydrochemischen Bedingungen. Letzteres gilt insbesondere für den pH-Wert und das Redoxpotential, da diese Faktoren die Bildungs- und Transformationspfade der *Eisenoxide* mitbestimmen und somit auch über das potentielle Auftreten eines Se-Einbaus oder einer reduktiven Se-Fällung entscheiden.

Hinsichtlich des Retentionsverhaltens von Se-Oxyanionen in natürlichen Systemen lassen die erzielten Ergebnisse darauf schließen, dass eine Bildung und Kristallisation von *Eisenoxiden* die Immobilisierung von Se(IV) und Se(VI) stark fördert. Diese Erkenntnis lässt sich auf eine Reihe verschiedener Umweltszenarien übertragen, wo gelöste Se-Spezies auf neu gebildete *Eisenoxide* oder

auf Mineral-Transformationsprozesse treffen, die zur Bildung von thermodynamisch stabileren *Eisenoxiden* führen. Betreffen würde dies unter anderem auch die Interaktion des Radionuklids ^{79}Se mit sekundär gebildeten *Eisenoxiden* im Umfeld eines Endlagers für radioaktive Abfälle. Hierbei wäre insbesondere die Neubildung von Magnetit relevant, welcher als das wahrscheinlichste Korrosionsprodukt der technischen Barriere (Stahlbehälter) gilt. Aber auch in oberflächennahen Bereichen können Bildung- und Umwandlungsprozesse von *Eisenoxiden* das Verhalten von gelösten Se-Oxyanionen beeinflussen. Dies schließt die Mobilität und Verfügbarkeit von Se sowohl innerhalb der kritischen Zone als auch die Se-Migration in kontaminierten Grundwässern, Sedimenten oder Böden ein.

In all diesen Systemen stellen Prozesse wie der Se-Einbau in *Eisenoxide* oder die reduktive Se-Fällung eine Möglichkeit für eine dauerhafte Immobilisierung von Se-Oxyanionen dar und könnten unter Umständen sogar aktiv bei der Behandlung von Kontaminationen eingesetzt werden. Basierend auf den Ergebnissen dieser Arbeit lässt sich schlussfolgern, dass die generelle Existenz dieser Retentionsmechanismen und deren Einfluss auf die Mobilität von Se in der Umwelt bei etwaigen Sicherheitsbewertungen mit einbezogen werden müssen. Was speziell die Sicherheitsbewertung von Endlagern für radioaktive Abfälle betrifft, bedeutet dies, dass eine Abschätzung des Migrationsverhaltens von ^{79}Se alleine auf Grundlage potentieller Adsorptionsprozesse unvollständig ist und dass die mit sekundären *Eisenoxid*-Bildungen einhergehende Se-Retention unbedingt berücksichtigt werden sollten.

Literaturverzeichnis

- ADEGOKE H. I., ADEKOLA F. A., FATOKI O. S. & XIMBA B. J. (2013) Sorptive interaction of oxyanions with iron oxides: A Review. *Polish J. Environ. Stud.* **22**, 7–24.
- AGUERRE S. & FRECHOU C. (2006) Development of a radiochemical separation for selenium with the aim of measuring its isotope 79 in low and intermediate nuclear wastes by ICP-MS. *Talanta* **69**, 565–571.
- ANKUDINOV A. L. & REHR J. J. (1997) Relativistic calculations of spin-dependent x-ray-absorption spectra. *Phys. Rev. B* **56**, 1712–1715.
- ANTONY H., LEGRAND L. & CHAUSSÉ A. (2008) Carbonate and sulphate green rusts-Mechanisms of oxidation and reduction. *Electrochim. Acta* **53**, 7146–7156.
- ARONNIEMI M., SAINIO J. & LAHTINEN J. (2005) Chemical state quantification of iron and chromium oxides using XPS: The effect of the background subtraction method. *Surf. Sci.* **578**, 108–123.
- ATKINS P. W. & DE PAULA J. (2010) *Atkins' physical chemistry*. 9th ed., Oxford Univ. Press, Oxford.
- BAJAJ M., EICHE E., NEUMANN T., WINTER J. & GALLERT C. (2011) Hazardous concentrations of selenium in soil and groundwater in North-West India. *J. Hazard. Mater.* **189**, 640–646.
- BALISTRIERI L. S. & CHAO T. T. (1990) Adsorption of selenium by amorphous iron oxyhydroxide and manganese dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 739–751.
- BÉ M. M., CHISTÉ V., DULIEU C., BROWNE E., BAGLIN C., CHECHEV V., KUZMENKO, HELMER R., KONDEV F., MACMAHON T. D. & LEE K. B. (2006) *Table of radionuclides (Vol.3 - A = 3 to 244)*. Sèvres.
- BERZELIUS J. J. (1818) Recherches sur un nouveau corps minéral trouvé dans le soufre fabriqué a Fahlun. *Ann. Chim. Phys.* **9**, 160–180, 225–267, 337–365.
- BIENVENU P., CASSETTE P., ANDREOLETTI G., BÉ M.-M., COMTE J. & LÉPY M.-C. (2007) A new determination of ⁷⁹Se half-life. *Appl. Radiat. Isot.* **65**, 355–364.
- BINGHAM P. A., CONNELLY A. J., CASSINGHAM N. J. & HYATT N. C. (2011) Oxidation state and local environment of selenium in alkali borosilicate glasses for radioactive waste immobilisation. *J. Non. Cryst. Solids* **357**, 2726–2734.
- BLUME H.-P., BRÜMMER G. W., FLEIGE H., HORN R., KANDELER E., KÖGEL-KNABNER I., KRETZSCHMAR R., STAHR K. & WILKE B.-M. (2016) *Scheffer/Schachtschabel - Soil Science*. Springer, Heidelberg.
- BOLANZ R. M., WIERZBICKA-WIECZOREK M., ČAPLOVIČOVÁ M., UHLÍK P., GÖTTLICHER J., STEININGER R. & MAJZLAN J. (2013) Structural Incorporation of As⁵⁺ into Hematite. *Environ. Sci. Technol.* **47**, 9140–9147.
- BÖRSIG N., SCHEINOST A. C., SHAW S., SCHILD D. & NEUMANN T. (2017) Uptake mechanisms of selenium oxyanions during the ferrihydrite-hematite recrystallization. *Geochim. Cosmochim. Acta* **206**, 236–253.
- BOURG I. C. & SPOSITO G. (2011) Ion Exchange Phenomena. In *Handbook of Soil Sciences: Properties and Processes* (eds. P. M. Huang, Y. Li, & M. E. Sumner). CRC Press, Boca Raton, USA. p. 1442.
- BRASSER T., DROSTE J., MÜLLER-LYDA I., NELES J., SAILER M., SCHMIDT G. & STEINHOFF M. (2008) *Endlagerung wärmeentwickelnder radioaktiver Abfälle in Deutschland: Hauptband, Band 1*, GRS-247, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit, Öko-Institut e.V.
- BRUGGEMAN C., MAES A., VANCLUYSEN J. & VANDEMUSSELE P. (2005) Selenite reduction in Boom clay: Effect of FeS₂, clay minerals and dissolved organic matter. *Environ. Pollut.* **137**, 209–21.

- BRUNAUER S., EMMETT P. H. & TELLER E. (1938) Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309–319.
- DE CANNIÈRE P., MAES A., WILLIAMS S., BRUGGEMAN C., BEAUWENS T., MAES N. & COWPER M. (2010) *Behaviour of Selenium in Boom Clay. External Report of the Belgian Nuclear Research Centre. SCK•CEN-ER-120*, Mol, BEL.
- CATALANO J. G., ZHANG Z., FENTER P. & BEDZYK M. J. (2006) Inner-sphere adsorption geometry of Se(IV) at the hematite (100)-water interface. *J. Colloid Interface Sci.* **297**, 665–671.
- CHAKRABORTY S., BARDELLI F. & CHARLET L. (2010) Reactivities of Fe(II) on Calcite: Selenium Reduction. *Environ. Sci. Technol.* **44**, 1288–1294.
- CHARLET L., SCHEINOST A. C., TOURNASSAT C., GRENECHE J. M., GÉHIN A., FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ A., COUDERT S., TISSERAND D. & BRENDLE J. (2007) Electron transfer at the mineral/water interface: Selenium reduction by ferrous iron sorbed on clay. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 5731–5749.
- CHEN F., BURNS P. C. & EWING R. C. (1999) ⁷⁹Se: geochemical and crystallo-chemical retardation mechanisms. *J. Nucl. Mater.* **275**, 81–94.
- CHEN Y.-W., TRUONG H.-Y. T. & BELZILE N. (2009) Abiotic formation of elemental selenium and role of iron oxide surfaces. *Chemosphere* **74**, 1079–1084.
- CHRISTIANSEN B. C., BALIC-ZUNIC T., DIDERIKSEN K. & STIPP S. L. S. (2009) Identification of green rust in groundwater. *Environ. Sci. Technol.* **43**, 3436–3441.
- CHRISTIANSEN B. C., BALIC-ZUNIC T., PETIT P.-O., FRANSEN C., MØRUP S., GECKEIS H., KATERINOPOULOU A. & STIPP S. L. S. (2009) Composition and structure of an iron-bearing, layered double hydroxide (LDH) – Green rust sodium sulphate. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 3579–3592.
- CHRISTOPHERSEN O. A., LYONS G., HAUG A. & STEINNES E. (2012) Selenium. In *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability* (ed. B. J. Alloway). Springer, Dordrecht, NL. pp. 429–464.
- CLARET F., SAKHAROV B. A., DRITS V. A., VELDE B., MEUNIER A., GRIFFAULT L. & LANSON B. (2004) Clay minerals in the Meuse-Haute Marne underground laboratory (France): Possible influence of organic matter on clay mineral evolution. *Clays Clay Miner.* **52**, 515–532.
- COMBS G. F. (2001) Selenium in global food systems. *Br. J. Nutr.* **85**, 517–547.
- CORNELL R. M. & SCHWERTMANN U. (2003) *The iron oxydes: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim.
- CURTI E., FROIDEVAL-ZUMBIEHL A., GÜNTHER-LEOPOLD I., MARTIN M., BULLEMER A., LINDER H., BORCA C. N. & GROLIMUND D. (2014) Selenium redox speciation and coordination in high-burnup UO₂ fuel: Consequences for the release of ⁷⁹Se in a deep underground repository. *J. Nucl. Mater.* **453**, 98–106.
- CURTI E., PURANEN A., GROLIMUND D., JÄDERNAS D., SHEPTYAKOV D. & MESBAH A. (2015) Characterization of selenium in UO₂ spent nuclear fuel by micro X-ray absorption spectroscopy and its thermodynamic stability. *Environ. Sci. Process. Impacts* **17**, 1760–1768.
- DAS S., ESSILFIE-DUGHAN J. & HENDRY M. J. (2015) Fate of adsorbed arsenate during phase transformation of ferrihydrite in the presence of gypsum and alkaline conditions. *Chem. Geol.* **411**, 69–80.
- DAS S., HENDRY J. M. & ESSILFIE-DUGHAN J. (2013) Adsorption of selenate onto ferrihydrite, goethite, and lepidocrocite under neutral pH conditions. *Appl. Geochemistry* **28**, 185–193.
- DAS S., HENDRY M. J. & ESSILFIE-DUGHAN J. (2011) Transformation of two-line ferrihydrite to goethite and hematite as a function of pH and temperature. *Environ. Sci. Technol.* **45**, 268–275.
- DAVIS J. A. & KENT D. B. (1990) Surface Complexation Modeling in Aqueous Geochemistry. In *Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Vol. 23: Mineral-Water Interface Geochemistry* (eds. M. F. Hochella Jr. & A. F. White). Mineralogical Society of America, Washington DC. pp. 177–260.

- DHILLON K. S. & DHILLON S. K. (2003) Distribution and management of seleniferous soils. *Adv. Agron.* **79**, 119–184.
- DIENER A. & NEUMANN T. (2011) Synthesis and incorporation of selenide in pyrite and mackinawite. *Radiochim. Acta* **99**, 791–798.
- DIENER A., NEUMANN T., KRAMAR U. & SCHILD D. (2012) Structure of selenium incorporated in pyrite and mackinawite as determined by XAFS analyses. *J. Contam. Hydrol.* **133**, 30–39.
- DOORNBUSCH B., BUNNEY K., GAN B. K., JONES F. & GRÄFE M. (2015) Iron oxide formation from FeCl₂ solutions in the presence of uranyl (UO₂²⁺) cations and carbonate rich media. *Geochim. Cosmochim. Acta* **158**, 22–47.
- DRISSI H., REFAIT P. & GÉNIN J.-M. R. (1994) The oxidation of Fe(OH)₂ in the presence of carbonate ions: Structure of carbonate green rust one. *Hyperfine Interact.* **90**, 395–400.
- DUC M., LEFÈVRE G. & FÉDOROFF M. (2006) Sorption of selenite ions on hematite. *J. Colloid Interface Sci.* **298**, 556–563.
- DUC M., LEFÈVRE G., FÉDOROFF M., JEANJEAN J., ROUCHAUD J. C., MONTEIL-RIVERA F., DUMONCEAU J. & MILONJIC S. (2003) Sorption of selenium anionic species on apatites and iron oxides from aqueous solutions. *J. Environ. Radioact.* **70**, 61–72.
- ELRASHIDI M. A., ADRIANO D. C., WORKMAN S. M. & LINDSAY W. L. (1987) Chemical Equilibria of selenium in soils: A theoretical development. *Soil Sci.* **144**, 141–152.
- FALTA J. & MÖLLER T. (2010) *Forschung mit Synchrotronstrahlung: Eine Einführung in die Grundlagen und Anwendungen.*, Vieweg+Teubner, Wiesbaden.
- FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ A. & CHARLET L. (2009) Selenium environmental cycling and bioavailability: A structural chemist point of view. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* **8**, 81–110.
- FINCK N., DARDENNE K., BOSBACH D. & GECKEIS H. (2012) Selenide Retention by Mackinawite. *Environ. Sci. Technol.* **46**, 120904130253001.
- FINLEY J. W. (2005) Selenium Accumulation in Plant Foods. *Nutr. Rev.* **63**, 196–202.
- FOO K. Y. & HAMEED B. H. (2010) Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.* **156**, 2–10.
- FORDYCE F. (2007) Selenium Geochemistry and Health. *AMBIO A J. Hum. Environ.* **36**, 94–97.
- FRECHOU C., AGUERRE S., DEGROS J. P., KERLAU G. & GRANGEON T. (2007) Improvement of a radiochemical separation for selenium 79: Applications to effluents and nuclear wastes. *Talanta* **72**, 1166–1171.
- FREUNDLICH H. M. F. (1906) Über die Adsorption in Lösungen. *Z. Phys. Chem.* **57**, 385–470.
- FUKUSHI K. & SVERJENSKY D. A. (2007) A surface complexation model for sulfate and selenate on iron oxides consistent with spectroscopic and theoretical molecular evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 1–24.
- GÁLVEZ N., BARRÓN V. & TORRENT J. (1999a) Effect of phosphate on the crystallization of hematite, goethite, and lepidocrocite from ferrihydrite. *Clays Clay Miner.* **47**, 304–311.
- GÁLVEZ N., BARRÓN V. & TORRENT J. (1999b) Preparation and Properties of Hematite with Structural Phosphorus. *Clays Clay Miner.* **47**, 375–385.
- GECKEIS H. & RABUNG T. (2008) Actinide geochemistry: From the molecular level to the real system. *J. Contam. Hydrol.* **102**, 187–195.
- GECKEIS H., RÖHLIG K.-J. & MENGEL K. (2012) Endlagerung radioaktiver Abfälle: Chemie im Endlagersystem. *Chemie unserer Zeit* **46**, 282–293.

- GÉNIN J.-M. R., RUBY C., GÉHIN A. & REFAIT P. (2006) Synthesis of green rusts by oxidation of $\text{Fe}(\text{OH})_2$, their products of oxidation and reduction of ferric oxyhydroxides; Eh-pH Pourbaix diagrams. *Comptes Rendus Geosci.* **338**, 433–446.
- GOH K.-H. & LIM T.-T. (2004) Geochemistry of inorganic arsenic and selenium in a tropical soil: effect of reaction time, pH, and competitive anions on arsenic and selenium adsorption. *Chemosphere* **55**, 849–859.
- GOLDBERG S. (2005) Equation and Models Describing Adsorption Processes in Soils.pdf. In *Chemical Processes in Soil* (eds. M. A. Tabatabai & D. L. Sparks). Soil Science Society of America, Madison, USA. pp. 489–517.
- GOLDBERG S., LEBRON I., SEAMAN J. C. & SUAREZ D. L. (2011) Soil Colloidal Behavior. In *Handbook of Soil Sciences: Properties and Processes* (eds. P. M. Huang, Y. Li, & M. E. Sumner). CRC Press, Boca Raton, USA. p. 1442.
- GRAMBOW B. (2008) Mobile fission and activation products in nuclear waste disposal. *J. Contam. Hydrol.* **102**, 180–186.
- GROSVENOR A. P., KOBE B. A., BIESINGER M. C. & MCINTYRE N. S. (2004) Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds. *Surf. Interface Anal.* **36**, 1564–1574.
- HAUG A., GRAHAM R. D., CHRISTOPHERSEN O. A. & LYONS G. H. (2007) How to use the world's scarce selenium resources efficiently to increase the selenium concentration in food. *Microb. Ecol. Health Dis.* **19**, 209–228.
- HAWTHORNE F. C. (1984) The crystal structure of mandarinoite, $\text{Fe}^{3+}_2\text{Se}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *Can. Mineral.* **22**, 475–480.
- HAYES K. F., ROE A. L., BROWN G. E., HODGSON K. O., LECKIE J. O. & PARKS G. A. (1987) In Situ X-ray Absorption Study of Surface Complexes: Selenium Oxyanions on $\alpha\text{-FeOOH}$. *Science.* **238**, 783–786.
- HE M., JIANG S., JIANG S., DIAO L., WU S. & LI C. (2002) Measurement of the half-life of ^{79}Se with PX-AMS. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. B* **194**, 393–398.
- HE Q. & YAO K. (2010) Microbial reduction of selenium oxyanions by *Anaeromyxobacter dehalogenans*. *Bioresour. Technol.* **101**, 3760–3764.
- HEBERLING F., VINOGRAD V. L., POLLY R., GALE J. D., HECK S., ROTHE J., BOSBACH D., GECKEIS H. & WINKLER B. (2014) A thermodynamic adsorption/entrapment model for selenium(IV) coprecipitation with calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **134**, 16–38.
- HENKE K. R. & HUTCHISON A. (2009) Arsenic Chemistry. In *Arsenic: Environmental Chemistry, Health Threats and Waste Treatment* (ed. K. Henke). John Wiley & Sons, Chichester, UK. p. 588.
- HIEMSTRA T., RIETRA R. P. J. J. & VAN RIEMSDIJK W. H. (2007) Surface Complexation of Selenite on Goethite: MO/DFT Geometry and Charge Distribution. *Croat. Chem. Acta* **80**, 313–324.
- HIEMSTRA T., VENEMA P. & VAN RIEMSDIJK W. H. (1996) Intrinsic Proton Affinity of Reactive Surface Groups of Metal (Hydr)oxides: The Bond Valence Principle. *J. Colloid Interface Sci.* **184**, 680–92.
- HSK (2005) *Gutachten zum Entsorgungsnachweis der Nagra für abgebrannte Brennelemente, verglaste hochaktive sowie langlebige mittelaktive Abfälle (Projekt Opalinuston)*. HSK 35/99, Hauptabteilung für die Sicherheit der Kernanlagen (HSK), Würenlingen, CH.
- HUBER F., SCHILD D., VITOVA T., ROTHE J., KIRSCH R. & SCHÄFER T. (2012) U(VI) removal kinetics in presence of synthetic magnetite nanoparticles. *Geochim. Cosmochim. Acta* **96**, 154–173.
- IIDA Y., YAMAGUCHI T., TANAKA T., KITAMURA A. & NAKAYAMA S. (2009) Determination of the solubility limiting solid of the selenium in the presence of iron under anoxic conditions. In *Mobile fission and activation products in nuclear waste disposal. Workshop Proceedings, La Baule, France, 16-19 January 2007*. OECD Nuclear Energy Agency, NEA No. 6310. pp. 135–145.
- VAN ISEGHEM P., LEMMENS K. & PIRLET V. (2009) The Leaching of Se, Sn, Zr, Pd from Vitriified High-Level Waste in Clay Slurries. In *Mobile fission and activation products in nuclear waste disposal. Workshop Proceedings, La Baule, France, 16-19 January 2007*. OECD Nuclear Energy Agency, NEA No. 6310. pp. 247–257.

- JOHNSON T. M. & BULLEN T. D. (2003) Selenium isotope fractionation during reduction by Fe(II)-Fe(III) hydroxide-sulfate (green rust). *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 413–419.
- JORDAN N., LOMENECH C., MARMIER N., GIFFAUT E. & EHRHARDT J.-J. (2009) Sorption of selenium(IV) onto magnetite in the presence of silicic acid. *J. Colloid Interface Sci.* **329**, 17–23.
- JORDAN N., MARMIER N., LOMENECH C., GIFFAUT E. & EHRHARDT J.-J. (2009) Competition between selenium(IV) and silicic acid on the hematite surface. *Chemosphere* **75**, 129–134.
- JORDAN N., RITTER A., FOERSTENDORF H., SCHEINOST A. C., WEIB S., HEIM K., GRENZER J., MÜCKLICH A. & REUTHER H. (2013) Adsorption mechanism of selenium(VI) onto maghemite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **103**, 63–75.
- JORDAN N., RITTER A., SCHEINOST A. C., WEISS S., SCHILD D. & HÜBNER R. (2014) Selenium(IV) uptake by maghemite (γ -Fe₂O₃). *Environ. Sci. Technol.* **48**, 1665–1674.
- JÖRG G., BÜHNEMANN R., HOLLAS S., KIVEL N., KOSSERT K., VAN WINCKEL S. & LIERSE V. GOSTOMSKI C. (2010) Preparation of radiochemically pure ⁷⁹Se and highly precise determination of its half-life. *Appl. Radiat. Isot.* **68**, 2339–2351.
- KAMPF N., SCHEINOST A. C. & SCHULZE D. G. (2011) Oxide Minerals in Soils. In *Handbook of Soil Sciences: Properties and Processes* (eds. P. M. Huang, Y. Li, & M. E. Sumner). CRC Press, Boca Raton, USA. p. 1442.
- KANG M., MA B., BARDELLI F., CHEN F., LIU C., ZHENG Z., WU S. & CHARLET L. (2013) Interaction of aqueous Se(IV)/Se(VI) with FeSe/FeSe₂: Implication to Se redox process. *J. Hazard. Mater.* **248–249**, 20–28.
- KEIL P. (2005) Neue Methoden oberflächenempfindlicher Röntgenabsorptionsspektroskopie bei streifendem Einfall. Cuvillier Verlag.
- KIM S. S., MIN J. H., LEE J. K., BAIK M. H., CHOI J.-W. & SHIN H. S. (2012) Effects of pH and anions on the sorption of selenium ions onto magnetite. *J. Environ. Radioact.* **104**, 1–6.
- KIRSCH R., SCHEINOST A. C., ROSSBERG A., BANERJEE D. & CHARLET L. (2008) Reduction of antimony by nanoparticulate magnetite and mackinawite. *Mineral. Mag.* **72**, 185–189.
- KRAUSKOPF K. B. & BIRD D. K. (1995) *Introduction to Geochemistry*. 3rd ed., McGraw-Hill, New York, USA.
- KUNLI L., LIRONG X., JIAN'AN T., DOUHU W. & LIANHUA X. (2004) Selenium source in the selenosis area of the Daba region, South Qinling Mountain, China. *Environ. Geol.* **45**, 426–432.
- KUROKAWA H. & SENNA M. (1999) Self-stabilization of green rust (II) as a precursor of acicular goethite particles with highest possible aspect ratio. *Powder Technol.*, 71–79.
- LANGMUIR I. (1918) The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *J. Am. Chem. Soc.* **40**, 1361–1403.
- LEGRAND L., MAZEROLLES L. & CHAUSSÉ A. (2004) The oxidation of carbonate green rust into ferric phases: Solid-state reaction or transformation via solution. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 3497–3507.
- LENZ M. & LENS P. N. L. (2009) The essential toxin: The changing perception of selenium in environmental sciences. *Sci. Total Environ.* **407**, 3620–3633.
- LEVANDER O. A. & BURK R. F. (2006) Update of human dietary standards for selenium. In *Selenium* (eds. D. L. Hatfield, M. J. Berry, & V. N. Gladyshev). Springer US, Boston, MA. pp. 399–410.
- LI S., XIAO T. & ZHENG B. (2012) Medical geology of arsenic, selenium and thallium in China. *Sci. Total Environ.* **421–422**, 31–40.
- LIU C. H., CHUANG Y. H., CHEN T. Y., TIAN Y., LI H., WANG M. K. & ZHANG W. (2015) Mechanism of Arsenic Adsorption on Magnetite Nanoparticles from Water: Thermodynamic and Spectroscopic Studies. *Environ. Sci. Technol.* **49**, 7726–7734.

- LIU J., LIANG C., ZHANG H., TIAN Z. & ZHANG S. (2012) General Strategy for Doping Impurities (Ge, Si, Mn, Sn, Ti) in Hematite Nanocrystals. *J. Phys. Chem.* **116**, 4986–4992.
- LOMBECK I., MENZEL H. & FROSCH D. (1987) Acute selenium poisoning of a 2-year-old child. *Eur. J. Pediatr.* **146**, 308–312.
- LOYO R. L. DE A., NIKITENKO S. I., SCHEINOST A. C. & SIMONOFF M. (2008) Immobilization of selenite on Fe₃O₄ and Fe/Fe₃C ultrasmall particles. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 2451–2456.
- MA B., NIE Z., LIU C., KANG M., BARDELLI F., CHEN F. & CHARLET L. (2014) Kinetics of FeSe₂ oxidation by ferric iron and its reactivity compared with FeS₂. *Sci. China Chem.* **57**, 1300–1309.
- MALLANTS D., MARIVOET J. & SILLEN X. (2001) Performance assessment of the disposal of vitrified high-level waste in a clay layer. *J. Nucl. Mater.* **298**, 125–135.
- MANCEAU A. & CHARLET L. (1994) The Mechanism of Selenate Adsorption on Goethite and Hydrous Ferric Oxide. *J. Colloid Interface Sci.* **168**, 87–93.
- MANCEAU A., MARCUS M. A. & TAMURA N. (2002) Quantitative Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments by Synchrotron X-ray Techniques. In *Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science* (eds. P. Fenter & N. C. Sturchio). Mineralogical Society of America, Reviews in mineralogy and geochemistry, Washington, DC. pp. 341–428.
- MARIVOET J. & WEETJENS E. (2009) The Importance of Mobile Fission Products for Long-Term Safety in the Case of Disposal of Vitrified High-Level Waste and Spent Fuel in a Clay Formation. In *Mobile fission and activation products in nuclear waste disposal. Workshop Proceedings, La Baule, France, 16-19 January 2007*. OECD Nuclear Energy Agency, NEA No. 6310. pp. 31–42.
- MARTENS D. A. (2003) Selenium. In *Encyclopedia of Water Science* (eds. B. A. Stewart & T. A. Howell). CRC Press, New York. pp. 840–843.
- MARTÍNEZ M., GIMÉNEZ J., DE PABLO J., ROVIRA M. & DURO L. (2006) Sorption of selenium(IV) and selenium(VI) onto magnetite. *Appl. Surf. Sci.* **252**, 3767–3773.
- MCINTYRE N. S. & ZETARUK D. G. (1977) X-ray photoelectron spectroscopic studies of iron oxides. *Anal. Chem.* **49**, 1521–1529.
- MENGEL K., RÖHLIG K.-J. & GECKEIS H. (2012) Endlagerung radioaktiver Abfälle: Die Wirtsgesteine: Tonstein, Granit, Steinsalz. *Chemie unserer Zeit* **46**, 208–217.
- MILLER W., ALEXANDER R., CHAPMAN N., MCKINLEY J. C. & SMELLIE J. A. T. (2000) *Geological Disposal of Radioactive Wastes and Natural Analogues*. Elsevier Science.
- MIN M.-Z. & KATSUMURA Y. (1997) A possible mechanism of wall-rock hematitization in uranium deposits: Radiation-induced oxidation of ferrous ion. *Geochem. J.* **31**, 183–188.
- MINAEV V. S., TIMOSHENKOV S. P. & KALUGIN V. V. (2005) Structural and phase transformations in condensed selenium. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **7**, 1717–1741.
- MISSANA T., ALONSO U., SCHEINOST A. C., GRANIZO N. & GARCÍA-GUTIÉRREZ M. (2009) Selenite retention by nanocrystalline magnetite: Role of adsorption, reduction and dissolution/co-precipitation processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 6205–6217.
- MITCHELL K., COUTURE R.-M., JOHNSON T. M., MASON P. R. D. & VAN CAPPELLEN P. (2013) Selenium sorption and isotope fractionation: Iron(III) oxides versus iron(II) sulfides. *Chem. Geol.* **342**, 21–28.
- MORIN G., ONA-NGUEMA G., WANG Y., MENGUY N., JUILLOT F., PROUX O., GUYOT F., CALAS G. & BROWN G. E. (2008) Extended X-ray absorption fine structure analysis of arsenite and arsenate adsorption on maghemite. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 2361–2366.
- MORTIMER C. & MÜLLER U. (2015) *Chemie: Das Basiswissen der Chemie*. 12th ed., Thieme Verlag, Stuttgart.

- MULLET M., GUILLEMIN Y. & RUBY C. (2008) Oxidation and deprotonation of synthetic Fe^{II}-Fe^{III} (oxy)hydroxycarbonate Green Rust: An X-ray photoelectron study. *J. Solid State Chem.* **181**, 81–89.
- MURPHY A. P. (1988) Removal of selenate from water by chemical reduction. *Ind. Eng. Chem. Res.* **27**, 187–191.
- MYNENI S. C. B., TOKUNAGA T. K. & BROWN, GORDON E. J. (1997) Abiotic Selenium Redox Transformations in the Presence of Fe(II,III) Oxides. *Science*. **278**, 1106–1109.
- NAGRA (2002) *Project Opalinus Clay - Safety report: Demonstration of disposal feasibility for spent fuel, vitrified high-level waste and long-lived intermediate-level waste (Entsorgungsnachweis) - Technical report 02-05.*, NAGRA, Wettingen, CH.
- NEAL R. H. (1995) Selenium. In *Heavy Metals in Soils* (ed. B. J. Alloway). Blackie Academic & Professional, London, UK. pp. 260–283.
- NELES J. (2008) Anhang Abfälle - Entstehung, Mengen und Eigenschaften von wärmeentwickelnden radioaktiver Abfällen. In *Endlagerung wärmeentwickelnder radioaktiver Abfälle in Deutschland Anhang zu GRS-247*, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit, Öko-Institut e.V.
- NEWVILLE M. (2004) Fundamentals of XAFS. Available at: http://xafs.org/Tutorials?action=AttachFile&do=view&target=Newville_xas_fundamentals.pdf [Accessed August 18, 2016].
- NICHOLS A. L., ALDAMA D. L. & VERPELLI M. (2008) *Handbook of Nuclear Data for Safeguards: Database Extensions*, Report INDC(NDS)-0534 - International Atomic Energy Agency (IAEA), Vienna, Austria.
- O'TOOLE D. & RAISBECK M. F. (1995) Pathology of Experimentally Induced Chronic Selenosis (Alkali Disease) in Yearling Cattle. *J. Vet. Diagnostic Investig.* **7**, 364–373.
- OLDFIELD J. E. (1987) The Two Faces of Selenium. *J. Nutr.* **117**, 2008–2008.
- OLEGARIO J. T., YEE N., MILLER M., SCZEPANIAK J. & MANNING B. (2010) Reduction of Se(VI) to Se(-II) by zerovalent iron nanoparticle suspensions. *J. Nanoparticle Res.* **12**, 2057–2068.
- ONA-NGUEMA G., MORIN G., JUILLOT F., CALAS G. & BROWN G. E. (2005) EXAFS Analysis of Arsenite Adsorption onto Two-Line Ferrihydrite, Hematite, Goethite, and Lepidocrocite. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 9147–9155.
- PARAMESHWARA MURTHY C. (2008) *University Chemistry, Volume 1*, New Age International (P) Limited, New Delhi.
- PARIDA K. M., GORAI B., DAS N. N. & RAO S. B. (1997) Studies on ferric oxide hydroxides - III. Adsorption of selenite (SeO₃²⁻) on different forms of iron oxyhydroxides. *J. Colloid Interface Sci.* **185**, 355–362.
- PARKS G. A. (1990) Surface energy and adsorption at mineral/water interfaces; an introduction. In *Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Vol. 23: Mineral-Water Interface Geochemistry* (eds. M. F. Hochella Jr. & A. F. White). Mineralogical Society of America, Washington DC. pp. 133–175.
- PEAK D. & SPARKS D. L. (2002) Mechanisms of selenate adsorption on iron oxides and hydroxides. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 1460–1466.
- PEREZ O. P. & UMETSU Y. (2000) ORP-monitored magnetite formation from aqueous solutions at low temperatures. *Hydrometallurgy* **55**, 35–56.
- PEREZ O. P., UMETSU Y. & SASAKI H. (1998) Precipitation and densification of magnetic iron compounds from aqueous solutions at room temperature. *Hydrometallurgy* **50**, 223–242.
- PETERSON J., MACDONELL M., HAROUN L. & MONETTE F. (2007) Selenium. In *Radiological and Chemical Fact Sheets to Support Health Risk Analyses for Contaminated Areas* Argonne National Laboratory - Environmental Science Division, Argonne, USA. pp. 46–47.
- REBODOS R. L. & VIKESLAND P. J. (2010) Effects of oxidation on the magnetization of nanoparticulate magnetite. *Langmuir* **26**, 16745–16753.

- REEDER R. J., LAMBLE G. M., LEE J.-F. & STAUDT W. J. (1994) Mechanism of SeO_4^{2-} substitution in calcite: An XAFS study. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 5639–5646.
- REFAIT P., ABDELMOULA M. & GÉNIN J.-M. R. (1998) Mechanisms of formation and structure of green rust one in aqueous corrosion of iron in the presence of chloride ions. *Corros. Sci.* **40**, 1547–1560.
- REFAIT P., SIMON L. & GÉNIN J.-M. R. (2000) Reduction of SeO_4^{2-} Anions and Anoxic Formation of Iron(II) - Iron(III) Hydroxy-Selenate Green Rust. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 819–825.
- RESSLER T. (1998) WinXAS: a program for X-ray absorption spectroscopy data analysis under MS-Windows. *J. Synchrotron Radiat.* **5**, 118–122.
- RIETRA R. P. J. J., HIEMSTRA T. & VAN RIEMSDIJK W. H. (2001) Comparison of Selenate and Sulfate Adsorption on Goethite. *J. Colloid Interface Sci.* **240**, 384–390.
- ROH Y., LEE S. Y. & ELLESS M. P. (2000) Characterization of corrosion products in the permeable reactive barriers. *Environ. Geol.* **40**, 184–194.
- RÖHLIG K. J., GECKEIS H. & MENGEL K. (2012) Endlagerung radioaktiver Abfälle: Fakten und Konzepte. *Chemie unserer Zeit* **46**, 140–149.
- ROONASI P. & HOLMGREN A. (2009) A study on the mechanism of magnetite formation based on iron isotope fractionation. In *EPD Congress 2009: proceedings of sessions and symposia sponsored by the Extraction and Processing Division (EPD) of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)* (ed. M. H. Stanley). Minerals, Metals & Materials Society. pp. 829–836.
- ROSSBERG A., REICH T. & BERNHARD G. (2003) Complexation of uranium(VI) with protocatechuic acid-application of iterative transformation factor analysis to EXAFS spectroscopy. *Anal. Bioanal. Chem.* **376**, 631–638.
- ROVIRA M., GIMÉNEZ J., MARTÍNEZ M., MARTÍNEZ-LLADÓ X., DE PABLO J., MARTÍ V. & DURO L. (2008) Sorption of selenium(IV) and selenium(VI) onto natural iron oxides: Goethite and hematite. *J. Hazard. Mater.* **150**, 279–284.
- SALAH S. & WANG L. (2014) *Speciation and solubility calculations for waste relevant radionuclides in Boom Clay. External Report of the Belgian Nuclear Research Centre., SCK•CEN-ER-198, Mol, BEL.*
- SCHNEIDEGGER A. M., GROLIMUND D., CUI D., DEVOY J., SPAHIU K., WERSIN P., BONHOURE I. & JANOUSCH M. (2003) Reduction of selenite on iron surfaces: A microspectroscopic study. *J. Phys. IV* **104**, 417–420.
- SCHNEINOST A. C. & CHARLET L. (2008) Selenite reduction by mackinawite, magnetite and siderite: XAS characterization of nanosized redox products. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 1984–1989.
- SCHNEINOST A. C., KIRSCH R., BANERJEE D., FERNANDEZ-MARTINEZ A., ZAENKER H., FUNKE H. & CHARLET L. (2008) X-ray absorption and photoelectron spectroscopy investigation of selenite reduction by FeII-bearing minerals. *J. Contam. Hydrol.* **102**, 228–245.
- SCHNEINOST A. C., ROSSBERG A., VANTELON D., XIFRA I., KRETZSCHMAR R., LEUZ A. K., FUNKE H. & JOHNSON C. A. (2006) Quantitative antimony speciation in shooting-range soils by EXAFS spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 3299–3312.
- SCHWERTMANN U. & CORNELL R. M. (2000) *Iron oxides in the laboratory: Preparation and characterization*. 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim.
- SCHWERTMANN U. & FECHTER H. (1994) The formation of green rust and its transformation to lepidocrocite. *Clay Miner.* **29**, 87–92.
- SCHWERTMANN U., STANJEK H. & BECHER H.-H. (2004) Long-term in vitro transformation of 2-line ferrihydrite to goethite/hematite at 4, 10, 15 and 25°C. *Clay Miner.* **39**, 433–438.
- SEAH M. P., GILMORE I. S. & BEAMSON G. (1998) XPS: Binding Energy Calibration of Electron Spectrometers 5 - Re-evaluation of the Reference Energies. *Surf. Interface Anal.* **26**, 642–649.

- SÉBY F., POTIN-GAUTIER M., GIFFAUT E., BERGE G. & DONARD O. F. X. (2001) A critical review of thermodynamic data for selenium species at 25°C. *Chem. Geol.* **171**, 173–194.
- SÉBY F., POTIN-GAUTIER M., GIFFAUT E. & DONARD O. F. X. (1998) Review Assessing the speciation and the biogeochemical processes affecting the mobility of selenium from a geological repository of radioactive wastes to the biosphere. *Analisis* **26**, 193–198.
- SHARMA B. K. (2006) *Analytical Chemistry*. 2nd ed., Krishna Prakashan Media, Meerut, IND.
- SKB (2006) *Long-term safety for KBS-3 repositories at Forsmark and Laxemar - A first evaluation. Main report of the SR-Can project. SKB TR-06-09*. Svensk Kärnbränslehantering AB.
- SKOMURSKI F. N., ROSSO K. M., KRUPKA K. M. & MCGRAIL B. P. (2010) Technetium Incorporation into Hematite (α -Fe₂O₃). *Environ. Sci. Technol.* **44**, 5855–5861.
- SMAILOS E., SCHWARZKOPF W., KIENZLER B. & KÖSTER R. (1992) Corrosion of carbon-steel container for heat-generating nuclear waste in brine environment relevant for a rock-salt repository. *MRS Proc.* **257**, 299–406.
- SMART N. R., BLACKWOOD D. J. & WERME L. (2001) *The anaerobic corrosion of carbon steel and cast iron in artificial groundwaters.*, SKB Technical Report TR 01-22.
- SMART N. R., RANCE A. P. & WERME L. O. (2008) The effect of radiation on the anaerobic corrosion of steel. *J. Nucl. Mater.* **379**, 97–104.
- SOLTIS J. A., FEINBERG J. M., GILBERT B. & PENN R. L. (2016) Phase Transformation and Particle-Mediated Growth in the Formation of Hematite from 2-Line Ferrihydrite. *Cryst. Growth Des.* **16**, 922–932.
- SPARKS D. L. (2003) *Environmental Soil Chemistry*. 2nd ed., Academic Press, Amsterdam, NL.
- SPOSITO G. (1999) Ion Exchange Phenomena. In *Handbook of Soil Sciences* (ed. M. E. Sumner). CRC Press, Boca Raton, USA. p. 2148.
- SRACEK O. (2015) Formation of secondary hematite and its role in attenuation of contaminants at mine tailings: review and comparison of sites in Zambia and Namibia. *Front. Environ. Sci.* **2**, 1–11.
- SU C. & SUAREZ D. L. (2000) Selenate and Selenite Sorption on Iron Oxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **64**, 101–111.
- SUMOONDUR A., SHAW S., AHMED I. & BENNING L. G. (2008) Green rust as a precursor for magnetite: an in situ synchrotron based study. *Mineral. Mag.* **72**, 201–204.
- TADROS T. F. (2016) *Nanodispersions.*, De Gruyter, Berlin.
- TANG J., MYERS M., BOSNICK K. A & BRUS L. E. (2003) Magnetite Fe₃O₄ Nanocrystals: Spectroscopic Observation of Aqueous Oxidation Kinetics. *J. Phys. Chem. B* **107**, 7501–7506.
- TAYLOR R. M. (1980) Formation and properties of Fe(II)Fe(III) hydroxy-carbonate and its possible significance in soil formation. *Clay Miner.* **15**, 369–382.
- TEMKIN M. J. & PYZHEV V. (1940) Kinetics of Ammonia Synthesis on Promoted Iron Catalysts. *Acta Physicochim. URSS* **12**, 217–222.
- TRAINOR T. P., CHAKA A. M., ENG P. J., NEWVILLE M., WAYCHUNAS G. A., CATALANO J. G. & BROWN G. E. (2004) Structure and reactivity of the hydrated hematite (0001) surface. *Surf. Sci.* **573**, 204–224.
- UDEN P. C. (2005) Speciation of Selenium. In *Handbook of Elemental Speciation, Handbook of Elemental Speciation II: Species in the Environment, Food, Medicine and Occupational Health* (eds. R. Cornelis, J. Caruso, H. Crews, & K. Heumann). John Wiley & Sons, Chichester, UK. p. 788.
- UMEKI H. (2009) Holistic assessment to put mobile radionuclides in perspective. In *Mobile fission and activation products in nuclear waste disposal. Workshop Proceedings, La Baule, France, 16-19 January 2007*. OECD Nuclear Energy Agency, NEA No. 6310. pp. 11–20.

- WANG Y., MORIN G., ONA-NGUEMA G., JUILLOT F., CALAS G. & BROWN G. E. (2011) Distinctive arsenic(V) trapping modes by magnetite nanoparticles induced by different sorption processes. *Environ. Sci. Technol.* **45**, 7258–7266.
- WANG Y., MORIN G., ONA-NGUEMA G., MENGUY N., JUILLOT F., AUBRY E., GUYOT F., CALAS G. & BROWN G. E. (2008) Arsenite sorption at the magnetite-water interface during aqueous precipitation of magnetite: EXAFS evidence for a new arsenite surface complex. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 2573–2586.
- WERSIN P., JOHNSON L. H., SCHWYN B., BERNER U. & CURTI E. (2003) *Redox Conditions in the Near Field of a Repository for SF/HLW and ILW in Opalinus Clay*. NAGRA Technical Report 02-13. Wettingen, CH.
- WHO (2004) *Guidelines for drinking-water quality, 3rd edition*, World Health Organization, Geneva.
- WHO (2011) *Guidelines for drinking-water quality, 4th edition*, World Health Organization, Geneva.
- WIJNJA H. & SCHULTHESS C. P. (2002) Effect of Carbonate on the Adsorption of Selenate and Sulfate on Goethite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **66**, 1190–1197.
- WIJNJA H. & SCHULTHESS C. P. (2000) Vibrational Spectroscopy Study of Selenate and Sulfate Adsorption Mechanisms on Fe and Al (Hydr)oxide Surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **229**, 286–297.
- WILLMOTT P. (2011) *An Introduction to Synchrotron Radiation: Techniques and Applications*, John Wiley & Sons, Chichester, U.K.
- WINKEL L. H. E., JOHNSON C. A., LENZ M., GRUNDL T., LEUPIN O. X., AMINI M. & CHARLET L. (2012) Environmental selenium research: From microscopic processes to global understanding. *Environ. Sci. Technol.* **46**, 571–579.
- WINKEL L. H. E., VRIENS B., JONES G. D., SCHNEIDER L. S., PILON-SMITS E. & BAÑUELOS G. S. (2015) Selenium Cycling Across Soil-Plant-Atmosphere Interfaces: A Critical Review. *Nutrients* **7**, 4199–4239.
- WU W., WU Z., YU T., JIANG C. & KIM W.-S. (2015) Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **16**, 23501.
- YOON I.-H., KIM K.-W., BANG S. & KIM M. G. (2011) Reduction and adsorption mechanisms of selenate by zero-valent iron and related iron corrosion. *Appl. Catal. B Environ.* **104**, 185–192.
- ZERRIFFI H. & MAKHIJANI A. (2000) *The Nuclear Alchemy Gamble - An Assessment of Transmutation as a Nuclear Waste*, Takoma Park, USA.
- ZHANG L. L. & ZHOU X. S. (2009) Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 2520–2531.
- ZHANG M., PAN G., ZHAO D. & HE G. (2011) XAFS study of starch-stabilized magnetite nanoparticles and surface speciation of arsenate. *Environ. Pollut.* **159**, 3509–3514.
- ZHANG P. & SPARKS D. L. (1990) Kinetics of selenate and selenite adsorption/desorption at the goethite/water interface. *Environ. Sci. Technol.* **24**, 1848–1856.
- ZHANG T., GREGORY K., HAMMACK R. W. & VIDIC R. D. (2015) Co-Precipitation of Radium with Barium and Strontium Sulfate and Its Impact on the Fate of Radium during Treatment of Produced Water from Unconventional Gas Extraction. In *Wastewater and Shale Formation Development: Risks, Mitigation, and Regulation* (ed. S. Olmstead). CRC Press, Boca Raton, USA.
- ZINGARO R. A., DUFNER D. C., MURPHY A. P. & MOODY C. D. (1997) Reduction of oxoselenium anions by iron(II) hydroxide. *Environ. Int.* **23**, 299–304.

Anhang

A.1 Thermodynamische Daten von Selen und Eisen (25°C, 1 bar)	185
A.2 Se-Hämatit-System	187
A.2.1 Beispiele von Versuchsprotokollen	187
A.2.2 REM-Aufnahmen und EDX-Spektren	188
A.2.2.1 Synthetisierter Hämatit	188
A.2.2.2 Hämatitproben aus Adsorptionsversuchen mit Se(IV) und Se(VI)	189
A.2.2.3 Hämatitproben aus Kopräzipitationsversuchen mit Se(IV) und Se(VI)	190
A.2.3 XRD-Resultate	191
A.2.3.1 Hämatitproben aus Adsorptionsversuchen mit Se(IV) und Se(VI)	191
A.2.3.2 Ferrihydritproben aus Kopräzipitationsversuchen mit Se(IV) und Se(VI)	191
A.2.4 EXAFS-Resultate	192
A.2.4.1 Se-K-Kanten EXAFS-Fits des Se-Hämatit-Systems – Teil 1	192
A.2.4.2 Se-K-Kanten EXAFS-Fits des Se-Hämatit-Systems – Teil 2	193
A.2.4.3 Se-K-Kanten EXAFS-Fits des Se-Hämatit-Systems – Teil 3	194
A.2.4.4 Eigenvektor-Analyse (PCA) – Proben des Se(IV)-Hämatit-Systems	195
A.3 Se-Magnetit-System	196
A.3.1 Beispiele von Versuchsprotokollen	196
A.3.2 REM-Aufnahmen und EDX-Spektren	197
A.3.2.1 Synthetisierter Magnetit	197
A.3.2.2 Magnetitproben aus Adsorptionsversuchen mit Se(IV) und Se(VI)	198
A.3.2.3 Hämatitproben aus Kopräzipitationsversuchen mit Se(IV)	199
A.3.2.4 Hämatitproben aus Kopräzipitationsversuchen mit Se(VI)	200
A.3.3 EXAFS-Resultate	201
A.3.3.1 Eigenvektor-Analyse (PCA) – Se(IV)-Magnetit-Adsorptionsproben	201
A.3.3.2 Eigenvektor-Analyse (PCA) – Se-Magnetit-Kopräzipitationsproben	201
A.3.3.3 Se-K-Kanten EXAFS-Fits – Se(IV)-Magnetit-Adsorptionsproben	202
A.3.3.4 Se-K-Kanten EXAFS-Fits – Se(VI)-Magnetit-Kopräzipitationsproben	203
A.3.3.5 Se-K-Kanten EXAFS-Literaturdaten – Teil 1	204
A.3.3.6 Se-K-Kanten EXAFS-Literaturdaten – Teil 2	205
A.3.4 XPS-Spektren - Literaturvergleich	205

A.3.5	STEM-Aufnahmen und EDX-Spektren	206
A.3.5.1	Frühstadium einer Se(IV)-Magnetit-Kopräzipitation – Teil 1	206
A.3.5.2	Frühstadium einer Se(IV)-Magnetit-Kopräzipitation – Teil 2	207
A.3.5.3	Frühstadium einer Se(IV)-Magnetit-Kopräzipitation – Teil 3	208
A.3.6	XRD-Resultate	209

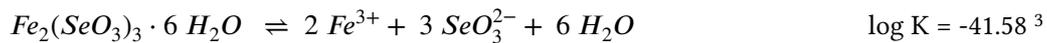
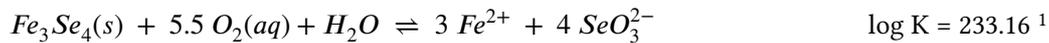
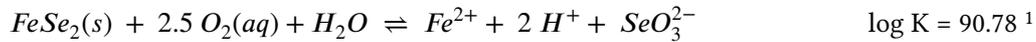
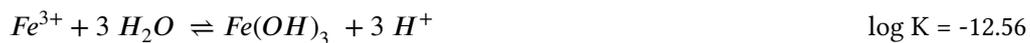
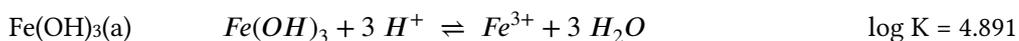
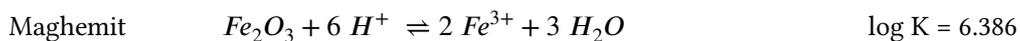
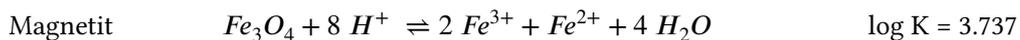
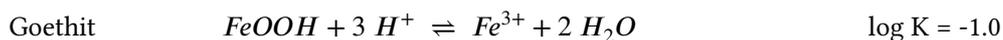
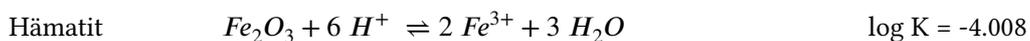
A.1 Thermodynamische Daten von Selen und Eisen (25°C, 1 bar)

Gleichgewichtskonstanten von Selen (SÉBY et al., 2001)

$H_2Se \rightleftharpoons HSe^- + H^+$	log K = -3.8
$HSe^- \rightleftharpoons Se^{2-} + H^+$	log K = -14
$H_2SeO_3 \rightleftharpoons HSeO_3^- + H^+$	log K = -2.70
$HSeO_3^- \rightleftharpoons SeO_3^{2-} + H^+$	log K = -8.54
$H_2SeO_4 \rightleftharpoons HSeO_4^- + H^+$	log K = 2.01
$HSeO_4^- \rightleftharpoons SeO_4^{2-} + H^+$	log K = -1.8

Standardpotential E^0 (V) von Se-Redoxpaaren (SÉBY et al., 2001)

$Se(s) + 2 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons H_2Se(aq)$	$E^0 = -0.115$
$Se(s) + H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons HSe^-$	$E^0 = -0.227$
$Se(s) + 2 e^- \rightleftharpoons Se^{2-}$	$E^0 = -0.641$
$H_2SeO_3 + 4 H^+ + 4 e^- \rightleftharpoons Se(s) + 3 H_2O$	$E^0 = 0.740$
$HSeO_3^- + 5 H^+ + 4 e^- \rightleftharpoons Se(s) + 3 H_2O$	$E^0 = 0.780$
$SeO_3^{2-} + 6 H^+ + 4 e^- \rightleftharpoons Se(s) + 3 H_2O$	$E^0 = 0.903$
$HSeO_4^- + 3 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons H_2SeO_3(aq) + H_2O$	$E^0 = 1.090$
$HSeO_4^- + 2 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons HSeO_3^- + H_2O$	$E^0 = 1.008$
$HSeO_4^- + H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons SeO_3^{2-} + H_2O$	$E^0 = 0.760$
$SeO_4^{2-} + 4 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons H_2SeO_3(aq) + H_2O$	$E^0 = 1.139$
$SeO_4^{2-} + 3 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons HSeO_3^- + H_2O$	$E^0 = 1.060$
$SeO_4^{2-} + 2 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons SeO_3^{2-} + H_2O$	$E^0 = 0.811$

Löslichkeitsprodukte von Se(-Fe)-Mineralen(1 SALAH & WANG, 2014; ² *wateq4f*-Datenbank; ³ SÉBY et al., 2001)**Gleichgewichtskonstanten von Eisen (*wateq4f*-Datenbank)****Standardpotential E^0 (V) des Fe-Redoxpaars (*wateq4f*-Datenbank)****Löslichkeitsprodukte von Eisenoxid-Mineralen (*wateq4f*-Datenbank)**

A.2 Se-Hämatit-System

A.2.1 Beispiele von Versuchsprotokollen

Tabelle A.2-1: Protokoll zum Ablauf eines Se(IV)- bzw. Se(VI)-Hämatit-Kopräzipitationsversuchs.

Probenart: Se(IV)-Hämatit-Kopräzipitation		<i>Se(IV)CopHm¹ (H34)</i>	
c(Se) ₀ = 10 ⁻³ mol/L			
Syntheseschritt	pH	Temp [°C]	
Fe(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O (40 g) + H ₂ O (499.125 mL)	1.1	52.7	
Zugabe: 1.0 M Na ₂ SeO ₃ -Lösung (875 µL)	1.1	52.9	
Zugabe: 1 M KOH (300 mL)	2.0	49.2	
Zugabe: 1 M NaHCO ₃ (50 mL)	5.6	49.6	
Zugabe: 1 M KOH (~25 mL)	7.4	49.4	
Zeit: 10 d	7.6	47.5	
Reaktionsprodukt: rotes Präzipitat			

Probenart: Se(VI)-Hämatit-Kopräzipitation		<i>Se(VI)CopHm¹ (H25)</i>	
c(Se) ₀ = 10 ⁻³ mol/L			
Syntheseschritt	pH	Temp [°C]	
Fe(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O (40 g) + H ₂ O (499.125 mL)	1.2	48.2	
Zugabe: 1.0 M Na ₂ SeO ₄ -Lösung (875 µL)	1.2	48.8	
Zugabe: 1 M KOH (300 mL)	2.0	48.9	
Zugabe: 1 M NaHCO ₃ (50 mL)	5.5	48.9	
Zugabe: 1 M KOH (~25 mL)	7.1	50.9	
Zeit: 10 d	7.3	47.2	
Reaktionsprodukt: rotes Präzipitat			

A.2.2 REM-Aufnahmen und EDX-Spektren

A.2.2.1 Synthetisierter Hämatit

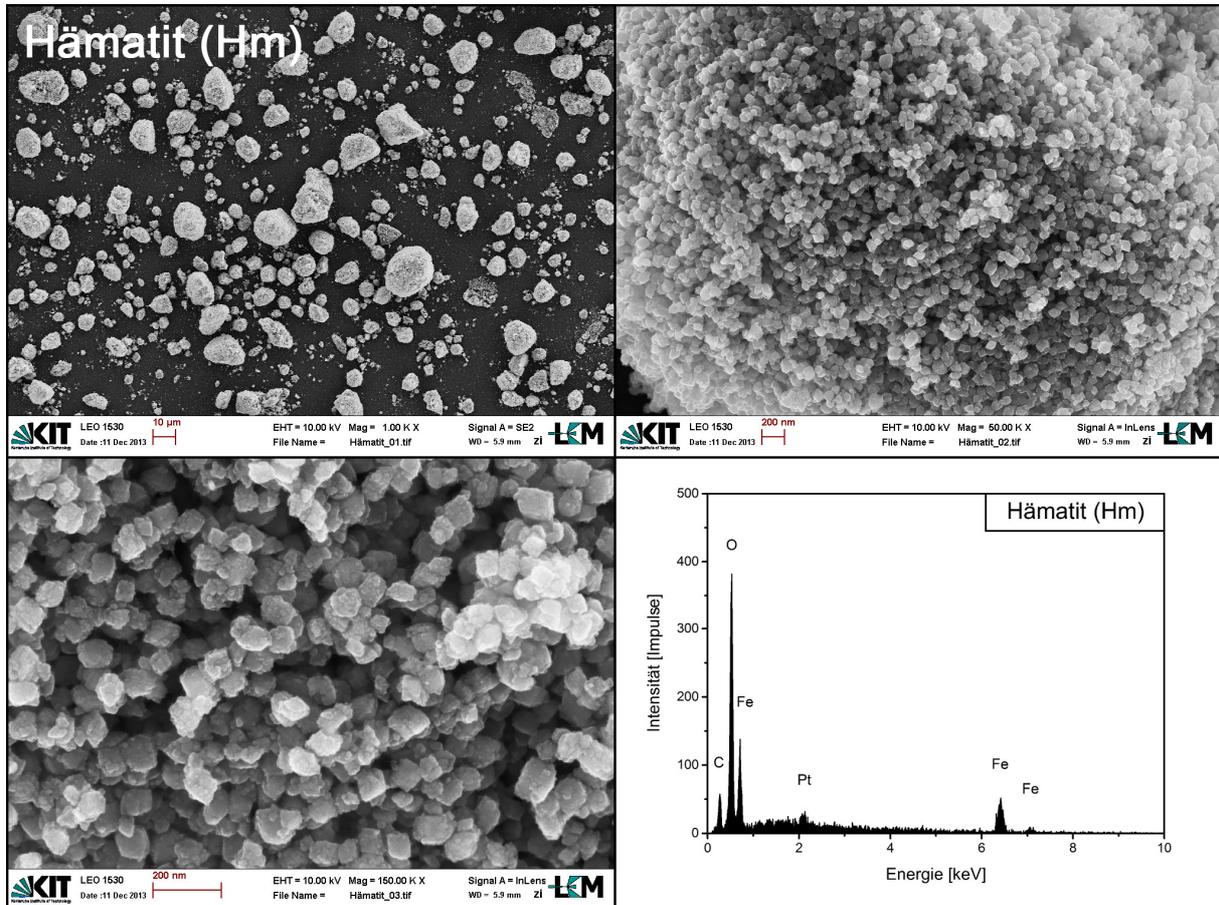


Abbildung A.2-1: REM-Aufnahmen eines synthetisierten Hämatits. Das EDX-Spektrum zeigt das Messergebnis einer großflächigen Analyse (*bulk*-Analyse); erhöhte Gehalte an C und Pt sind auf die REM-Probenträger bzw. auf die Bedampfung der Probe mit Platin zurückzuführen.

A.2.2.2 Hämatitproben aus Adsorptionsversuchen mit Se(IV) und Se(VI)

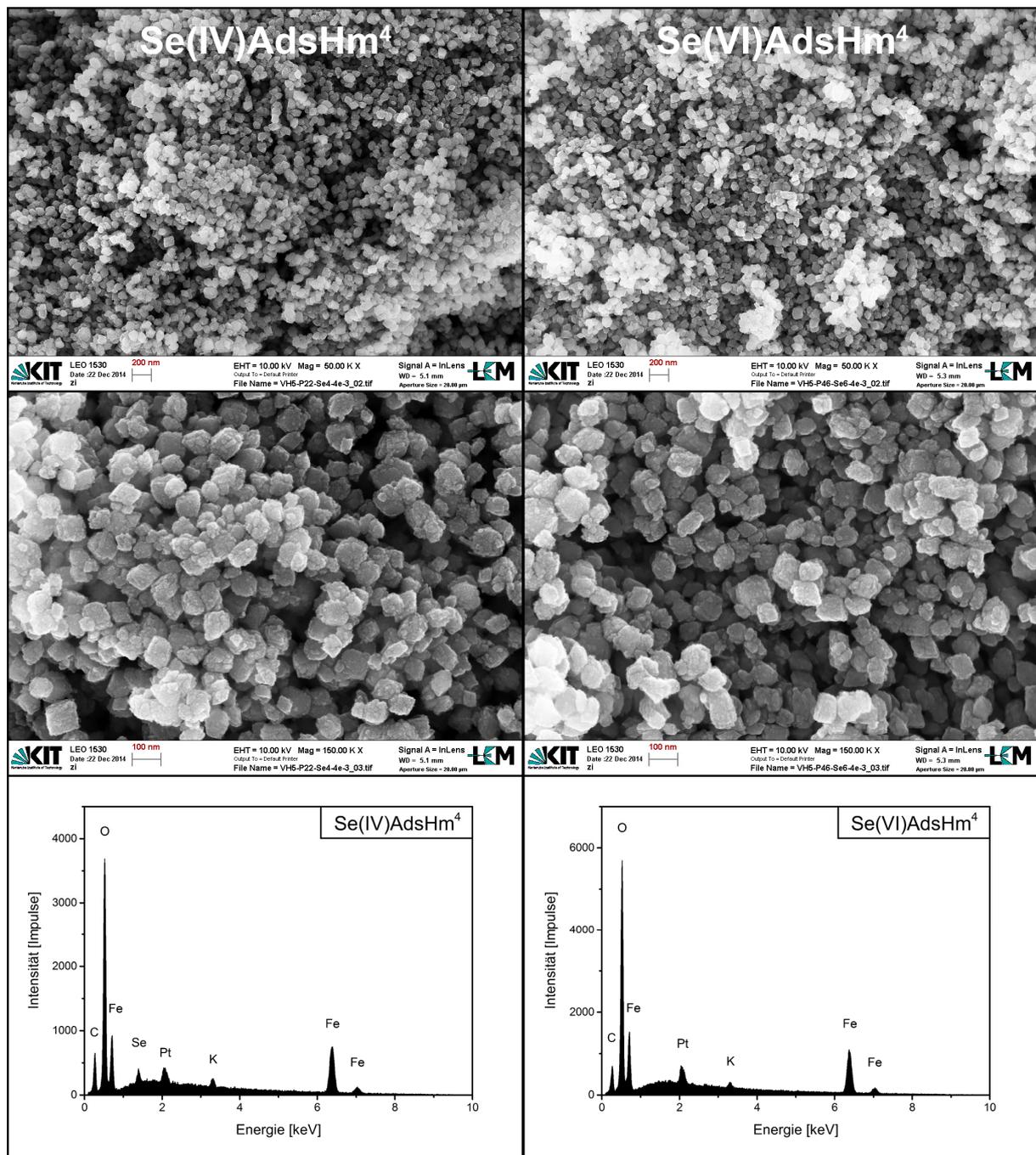


Abbildung A.2-2: REM-Aufnahmen von Hämatitproben (Hm) aus Adsorptionsversuchen mit Se(IV) und Se(VI); $c(\text{Se})_0 = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Die EDX-Spektren zeigen das Messergebnis einer großflächigen Analyse (*bulk*-Analyse); erhöhte Gehalte an C und Pt sind auf die REM-Probenträger bzw. auf die Bedampfung der Proben mit Platin zurückzuführen.

A.2.2.3 Hämatitproben aus Kopräzipitationsversuchen mit Se(IV) und Se(VI)

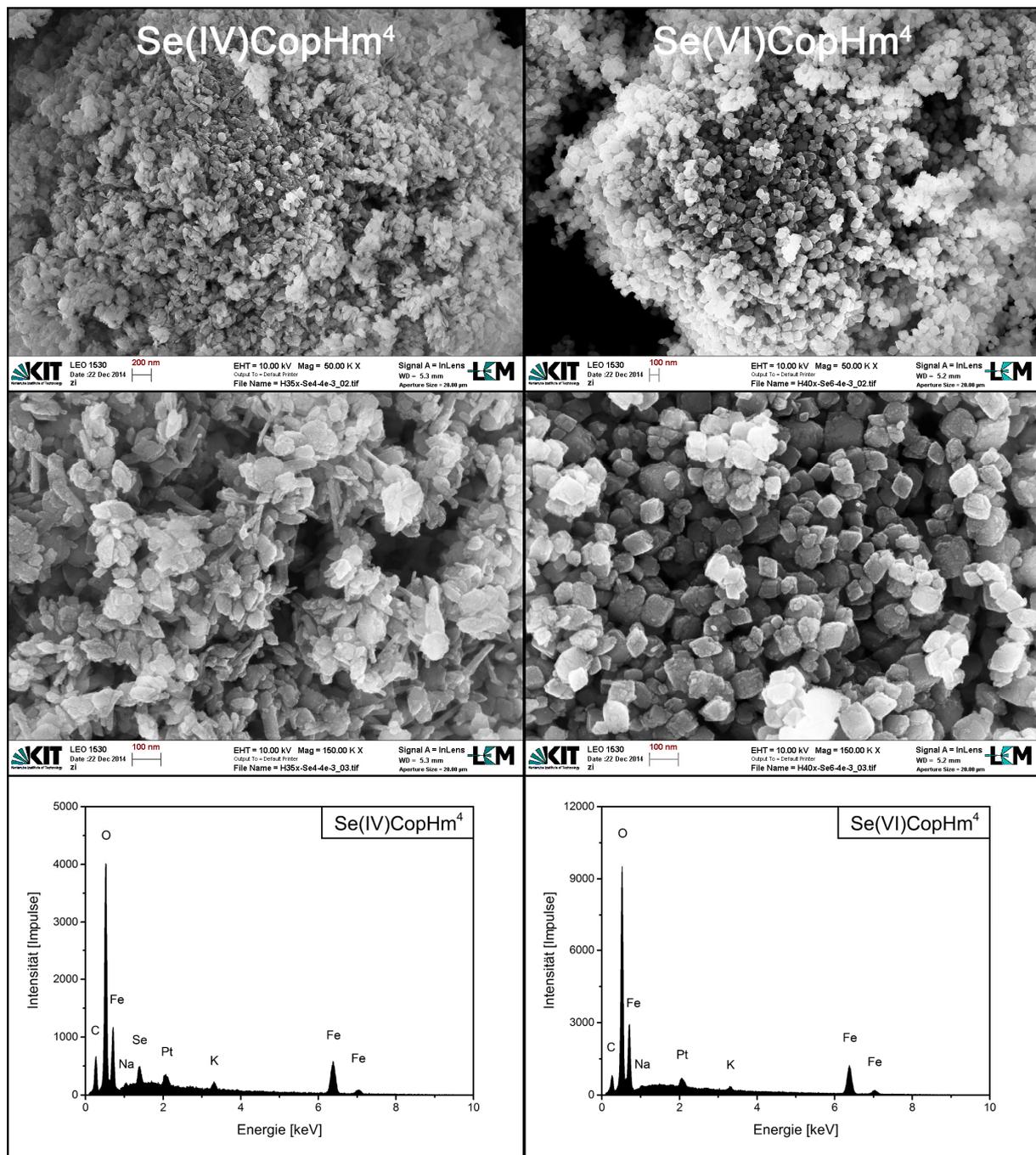


Abbildung A.2-3: REM-Aufnahmen von Hämatitproben (Hm) aus Kopräzipitationsversuchen mit Se(IV) und Se(VI); $c(\text{Se})_0 = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Die EDX-Spektren zeigen das Messergebnis einer großflächigen Analyse (*bulk*-Analyse); erhöhte Gehalte an C und Pt sind auf die REM-Probenträger bzw. auf die Bedampfung der Proben mit Platin zurückzuführen.

A.2.3 XRD-Resultate

A.2.3.1 Hämatitproben aus Adsorptionsversuchen mit Se(IV) und Se(VI)

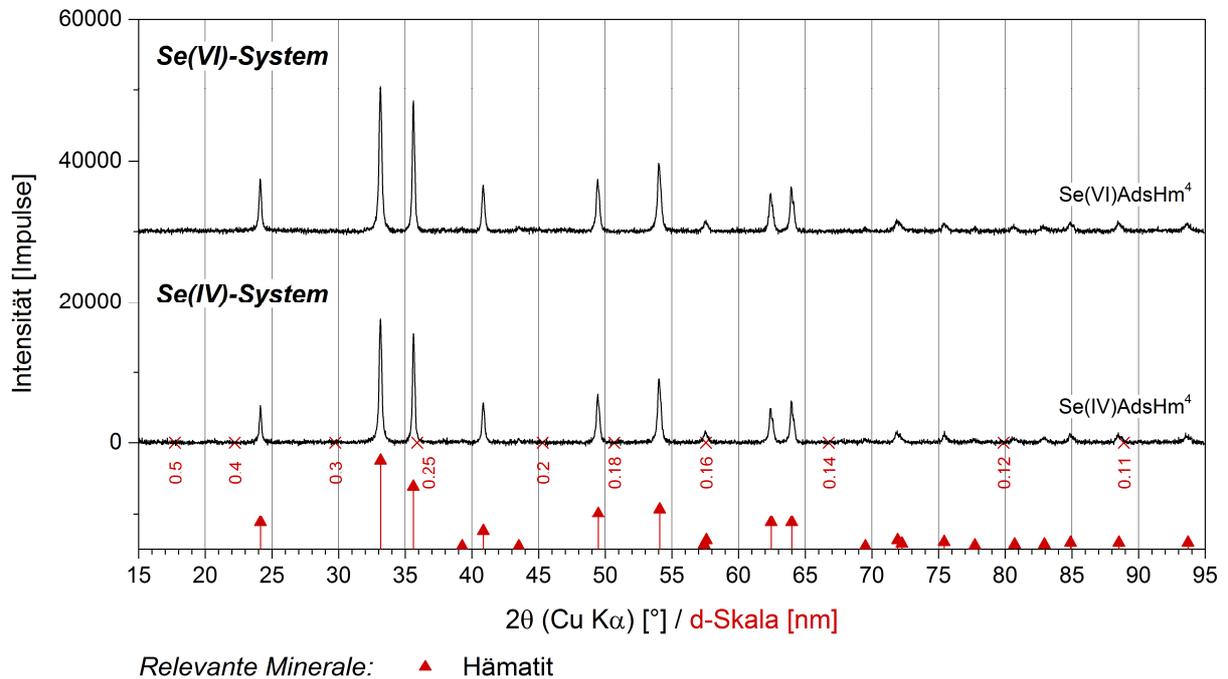


Abbildung A.2-4: XRD-Ergebnisse ausgewählter Hämatitproben (Hm) aus Adsorptionsexperimenten (Ads) mit Se(IV) und Se(VI) bei einer Ionenstärke von 0.43 M KNO_3 ; $c(\text{Se})_0 = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

A.2.3.2 Ferrihydritproben aus Kopräzipitationsversuchen mit Se(IV) und Se(VI)

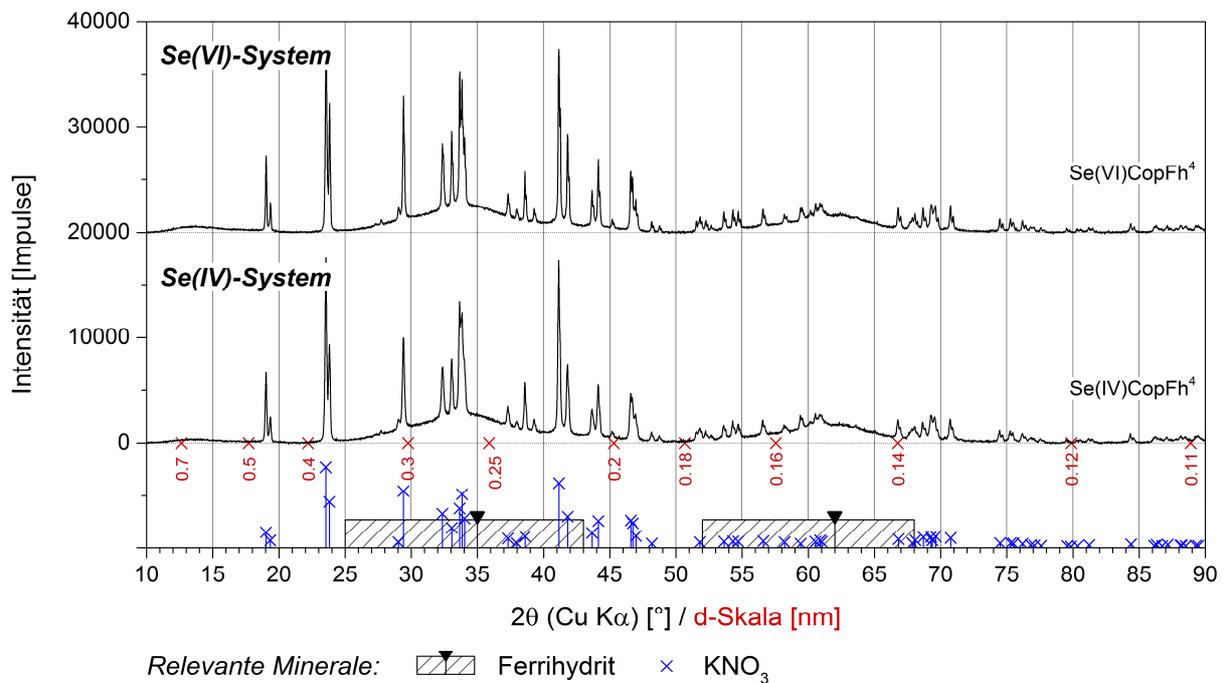


Abbildung A.2-5: XRD-Ergebnisse ausgewählter Ferrihydritproben (Fh) aus Kopräzipitationsexperimenten (Cop) mit Se(IV) und Se(VI) bei einer Ionenstärke von 0.43 M KNO_3 ; $c(\text{Se})_0 = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

A.2.4 EXAFS-Ergebnisse

A.2.4.1 Se-K-Kanten EXAFS-Fits des Se-Hämatit-Systems – Teil 1

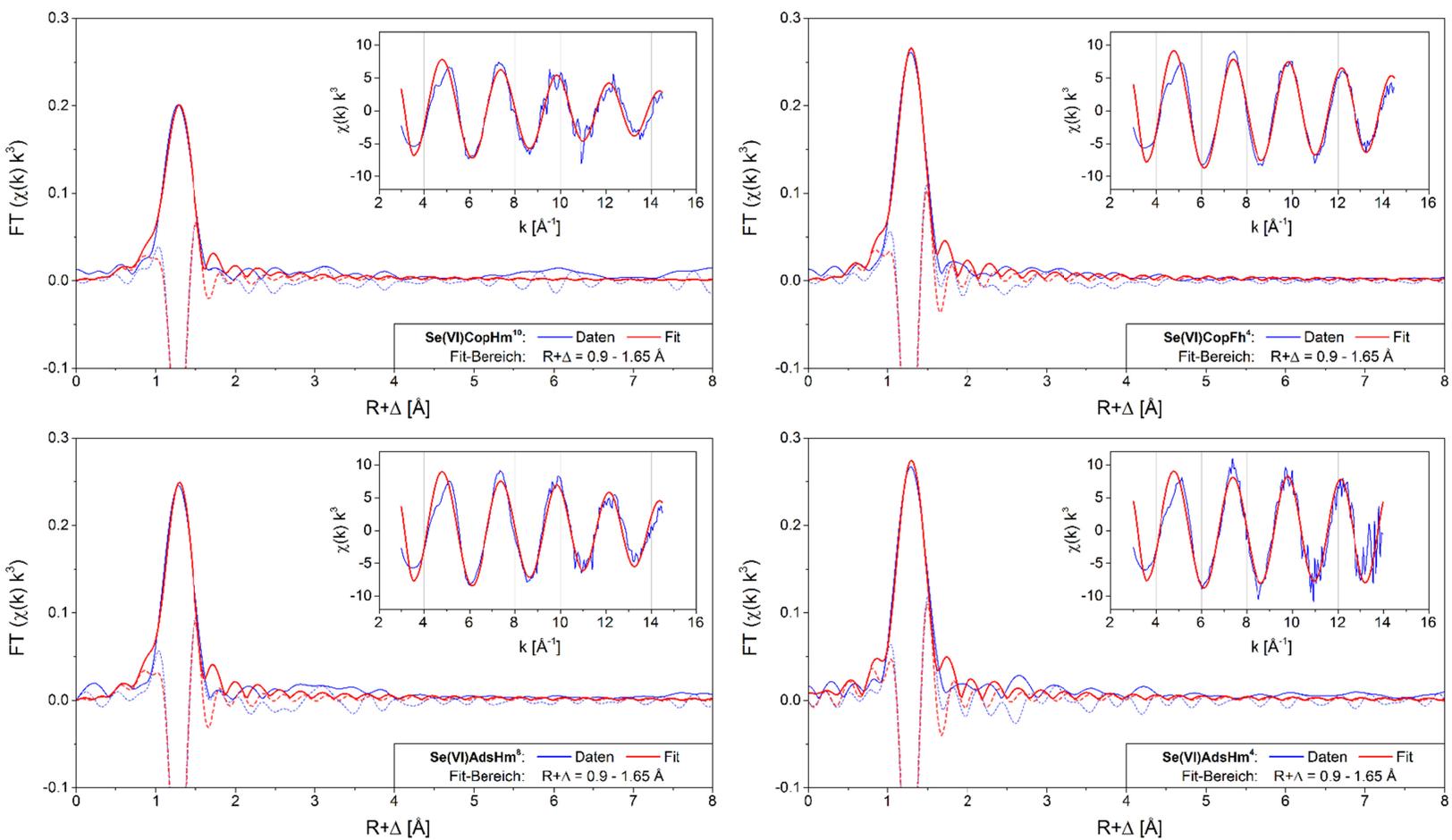


Abbildung A.2-6: Graphische Darstellung der Se-K-Kanten EXAFS-Fit-Ergebnisse von Hämatit- (Hm) und Ferrihydritproben (Fh) aus Kopräzipitations- (Cop) oder Adsorptionsversuchen (Ads) mit Se(VI); $^{*}c(\text{Se})_0 = "X" \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.

A.2.4.2 Se-K-Kanten EXAFS-Fits des Se-Hämatit-Systems – Teil 2

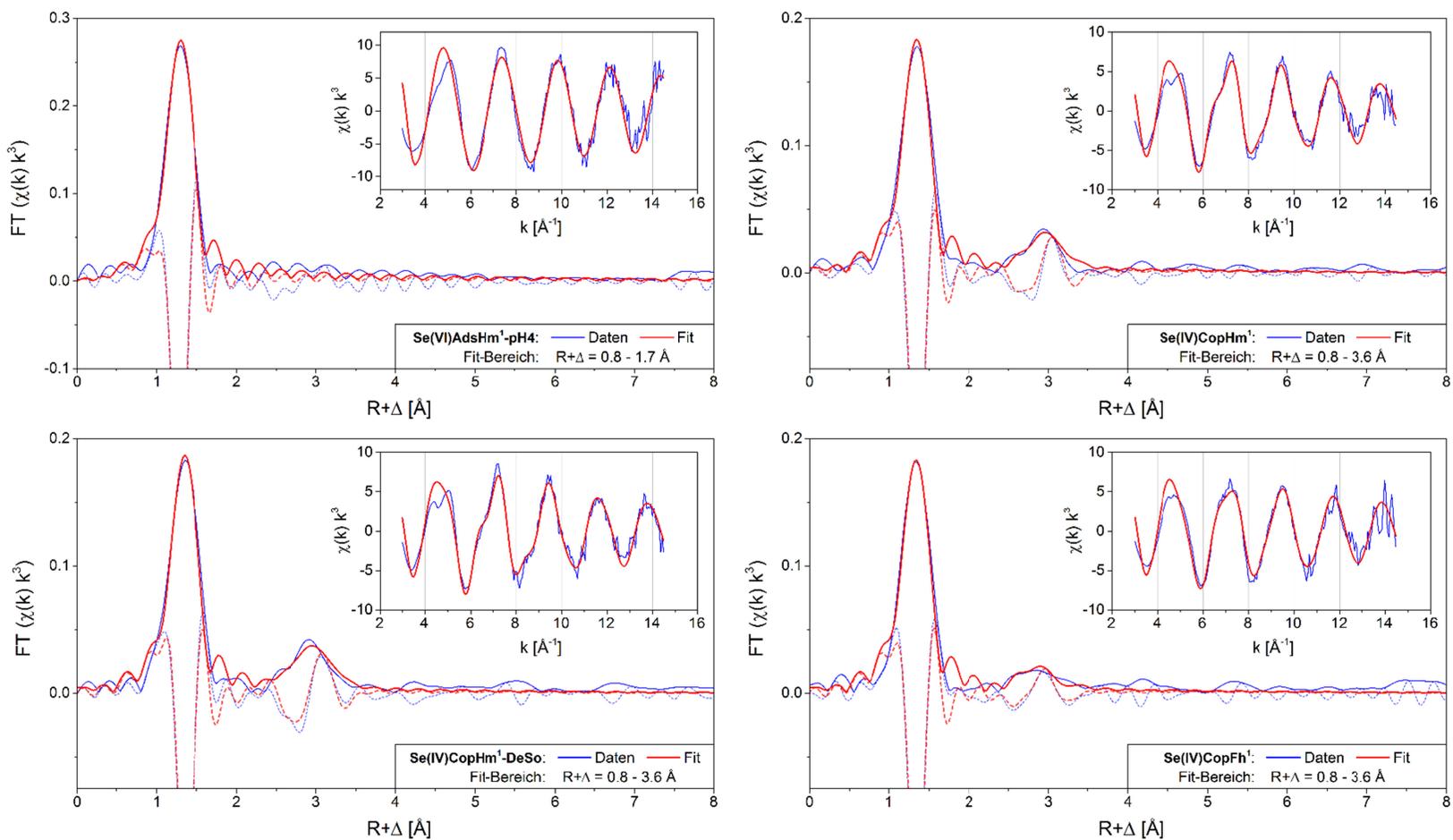


Abbildung A.2-7: Graphische Darstellung der Se-K-Kanten EXAFS-Fit-Ergebnisse von Hämatit- (Hm) und Ferrihydritproben (Fh) aus Kopräzipitations- (Cop) oder Adsorptionsversuchen (Ads) mit Se(IV) bzw. Se(VI); ^{75}Se $c(\text{Se})_0 = "X" \cdot 10^{-3}$ mol/L.

A.2.4.3 Se-K-Kanten EXAFS-Fits des Se-Hämatit-Systems – Teil 3

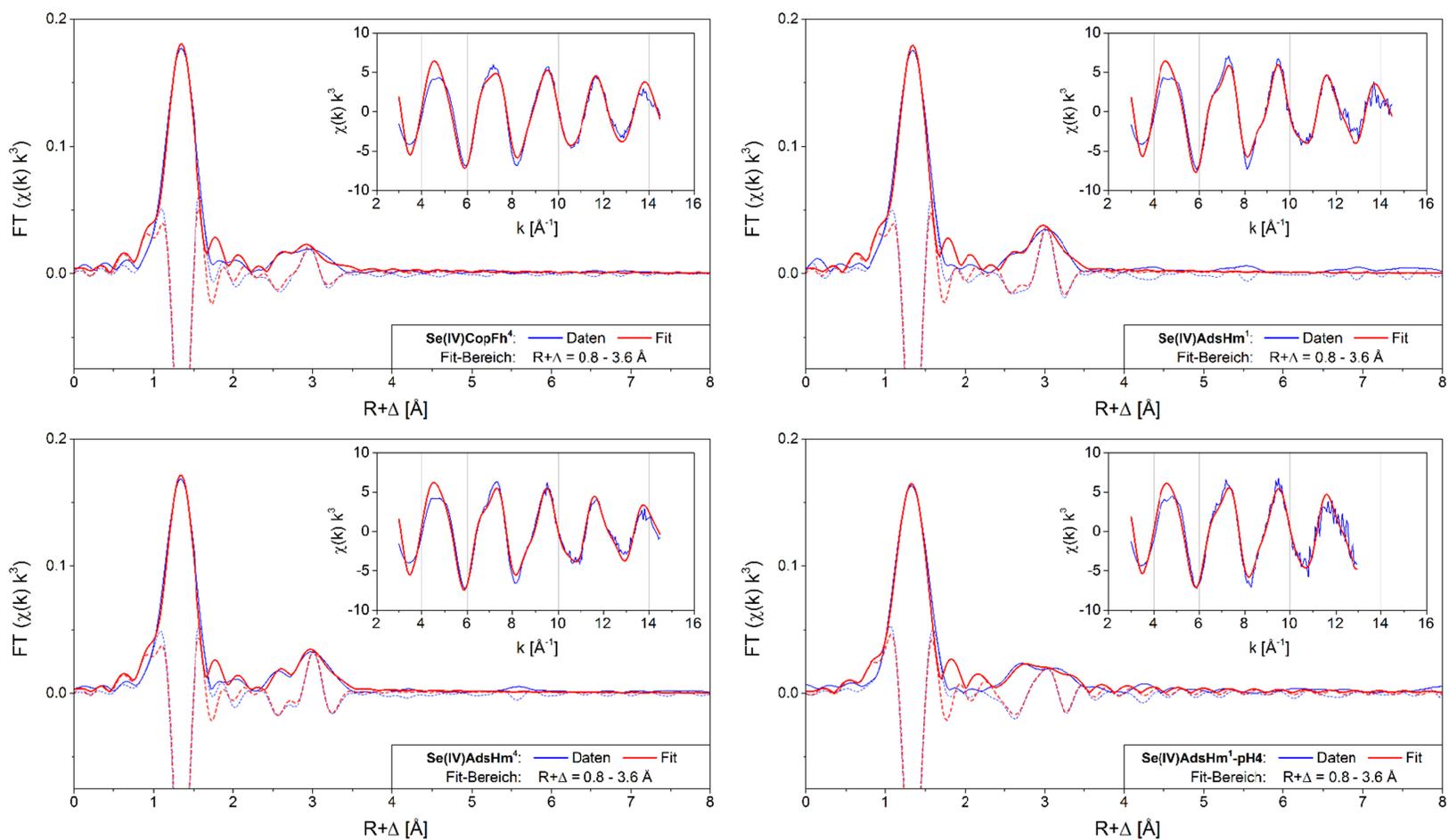


Abbildung A.2-8: Graphische Darstellung der Se-K-Kanten EXAFS-Fit-Resultate von Hämatit- (Hm) und Ferrihydritproben (Fh) aus Kopräzipitations- (Cop) oder Adsorptionsversuchen (Ads) mit Se(IV); $^{X} c(\text{Se})_0 = "X" \cdot 10^{-3}$ mol/L.

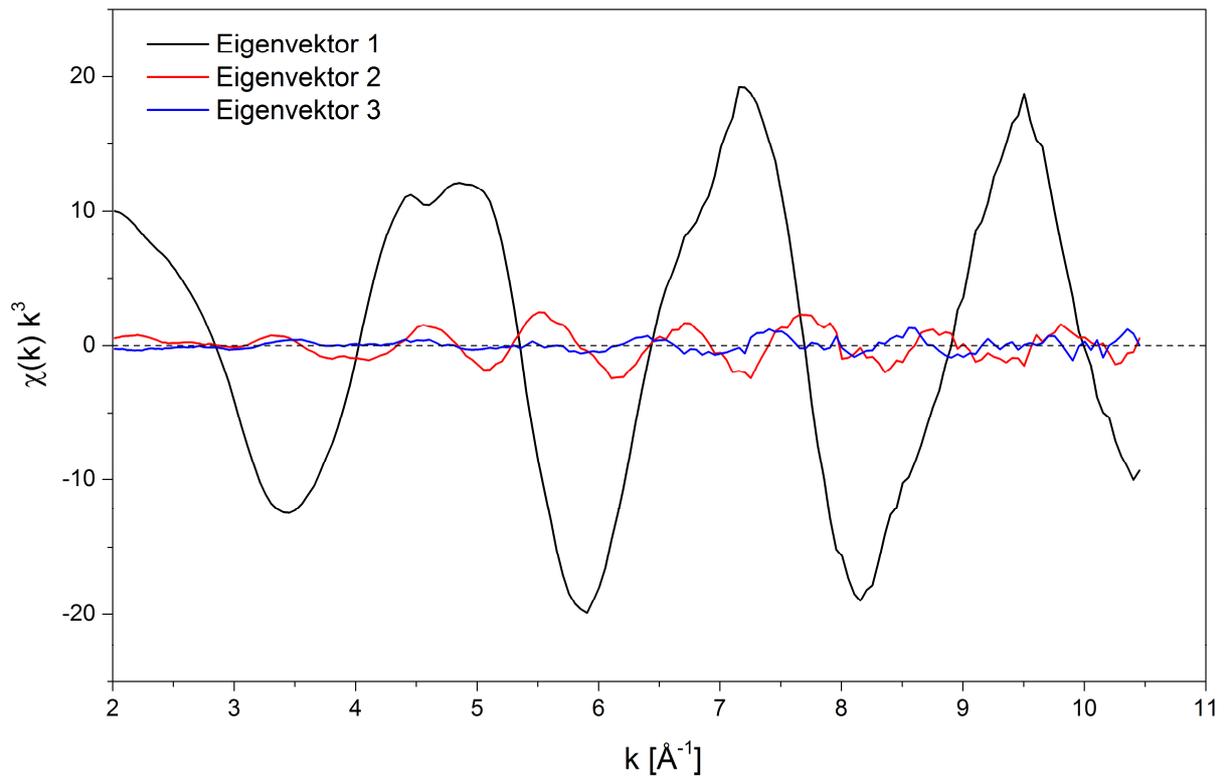
A.2.4.4 Eigenvektor-Analyse (PCA) – Proben des Se(IV)-Hämatit-Systems

Abbildung A.2-9: Eigenvektor-Analyse der Se-K-Kanten EXAFS-Spektren von Hämatit- (Hm) und Ferrihydritproben (Fh) aus Adsorptions- (Ads) oder Kopräzipitationsstudien (Cop) mit Se(IV). Gezeigt sind die ersten drei Eigenvektoren.

A.3 Se-Magnetit-System

A.3.1 Beispiele von Versuchsprotokollen

Tabelle A.3-1: Protokoll zum Ablauf eines Se(IV)- bzw. Se(VI)-Magnetit-Kopräzipitationsversuchs.

Probenart: Se(IV)-Magnetit-Kopräzipitation

Se(IV)CopMt¹ (M10)

$c(\text{Se})_0 = 10^{-3} \text{ mol/L}$; alle verwendeten Lösungen hergestellt mit "O₂-freiem" H₂O

Syntheseschritt	pH	Temp [°C]	O ₂ (%)	O ₂ (mg/L)
FeCl ₂ · 4 H ₂ O (5 g) + H ₂ O (499.42 mL)	3.4	24.6	-	-
Zugabe: 1.0 M Na ₂ SeO ₃ -Lösung (580 µL)	5.2	24.6	-	-
Zugabe: 1 M KOH (55 mL)	8.6	25	-	-
Zugabe: 1 M NaHCO ₃ (25 mL)	8.8	25.1	1.2	0.13
Zeit: 48 h	9.1	28.1	87.9	7.15

Reaktionsprodukt:

schwarzgraues Präzipitat

Probenart: Se(VI)-Magnetit-Kopräzipitation

Se(VI)CopMt¹ (M14)

$c(\text{Se})_0 = 10^{-3} \text{ mol/L}$; alle verwendeten Lösungen hergestellt mit "O₂-freiem" H₂O

Syntheseschritt	pH	Temp [°C]	O ₂ (%)	O ₂ (mg/L)
FeCl ₂ · 4 H ₂ O (5 g) + H ₂ O (499.42 mL)	3.4	24.6	-	-
Zugabe: 1.0 M Na ₂ SeO ₄ -Lösung (580 µL)	3.4	24.6	-	-
Zugabe: 1 M KOH (55 mL)	10.6	25.3	-	-
Zugabe: 1 M NaHCO ₃ (25 mL)	8.9	25.3	1.6	0.2
Zeit: 48 h	9.2	27.9	86.5	7.07

Reaktionsprodukt:

schwarzgraues Präzipitat

A.3.2 REM-Aufnahmen und EDX-Spektren

A.3.2.1 Synthetisierter Magnetit

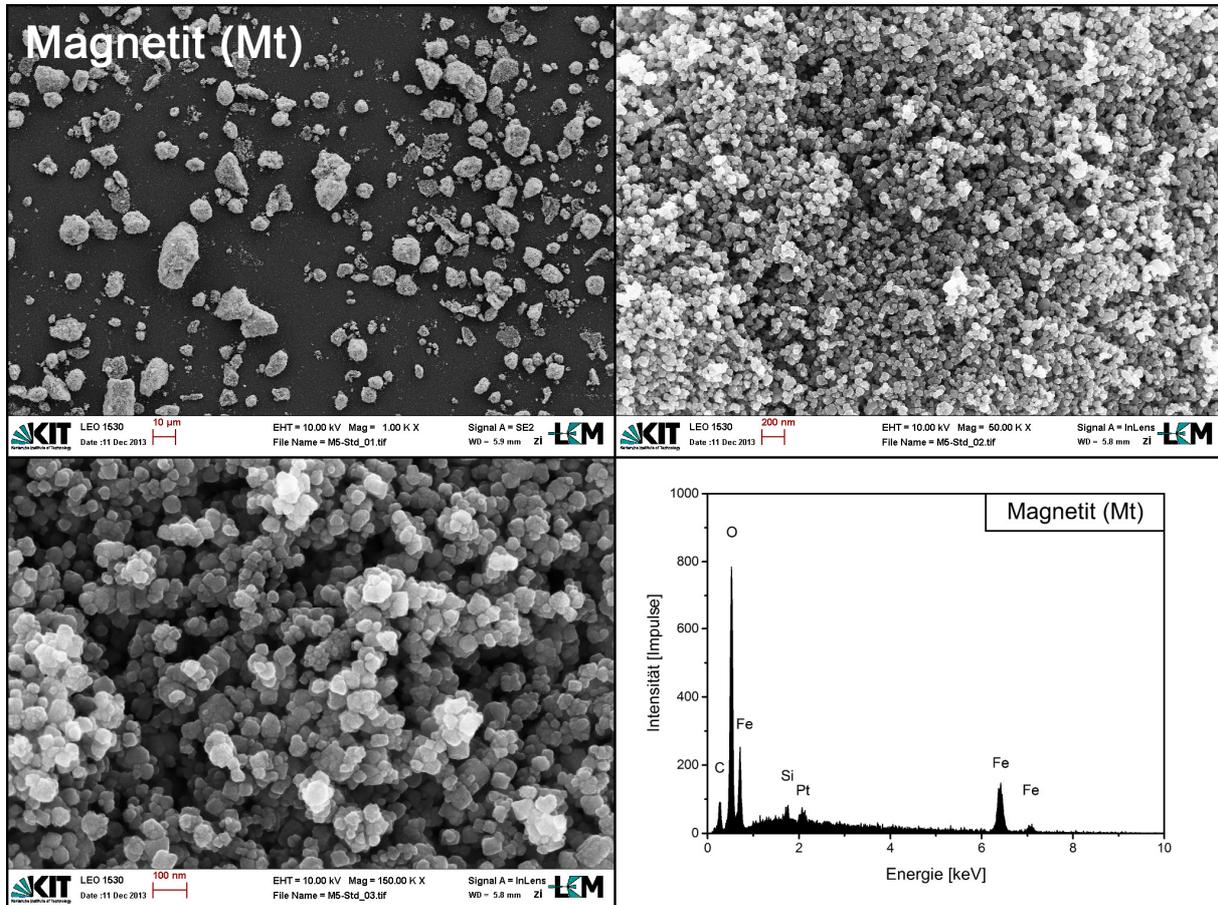


Abbildung A.3-1: REM-Aufnahmen eines synthetisierten Magnetits. Das EDX-Spektrum zeigt das Messergebnis einer großflächigen Analyse (*bulk*-Analyse); erhöhte Gehalte an C und Pt sind auf die REM-Probenträger bzw. auf die Bedampfung der Probe mit Platin zurückzuführen.

A.3.2.2 Magnetitproben aus Adsorptionsversuchen mit Se(IV) und Se(VI)

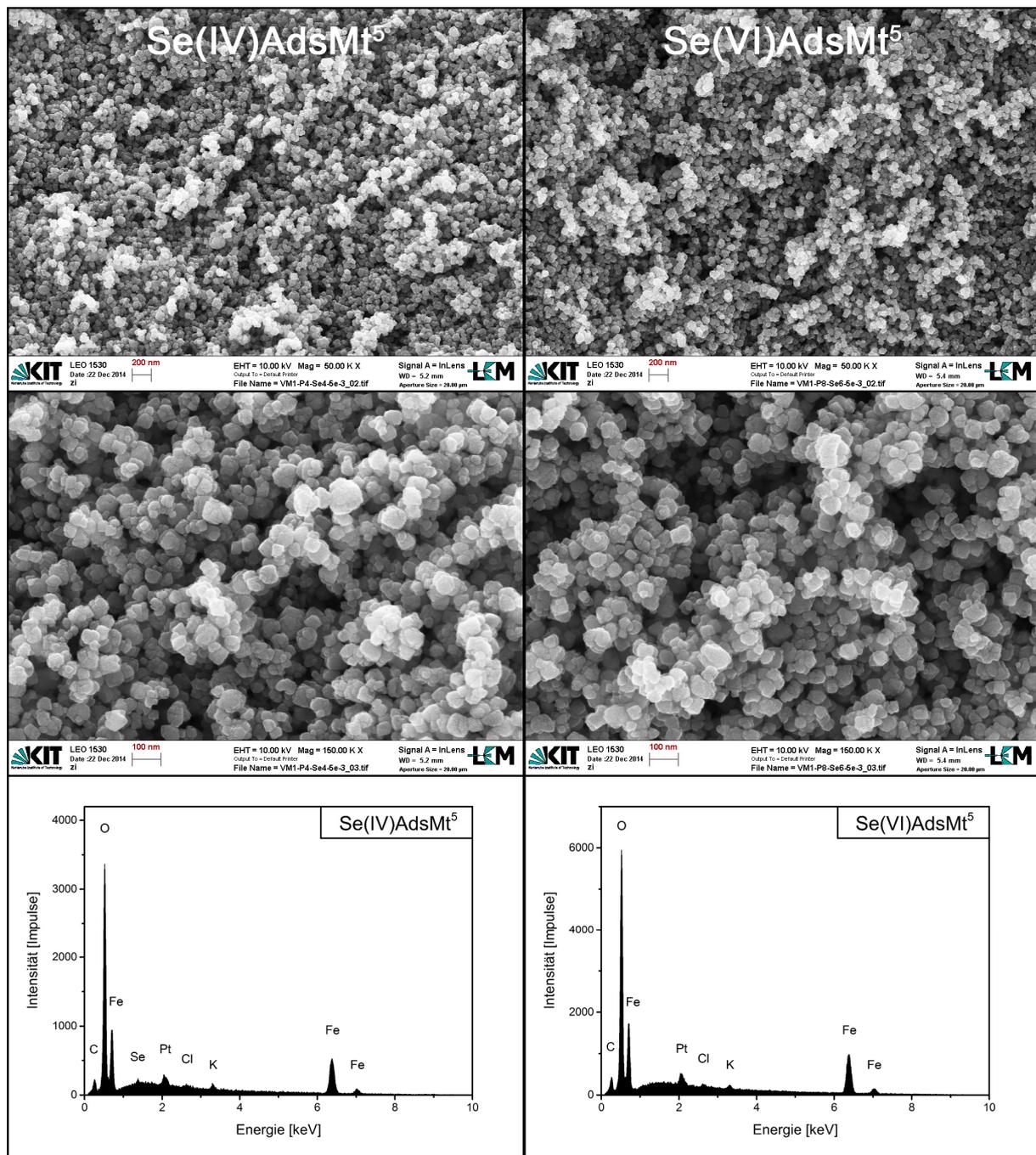


Abbildung A.3-2: REM-Aufnahmen von Magnetitproben (Mt) aus Adsorptionsversuchen mit Se(IV) und Se(VI); $c(\text{Se})_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. Die EDX-Spektren zeigen das Messergebnis einer großflächigen Analyse (*bulk*-Analyse); erhöhte Gehalte an C und Pt sind auf die REM-Probenträger bzw. auf die Bedampfung der Proben mit Platin zurückzuführen.

A.3.2.3 Hämatitproben aus Kopräzipitationsversuchen mit Se(IV)

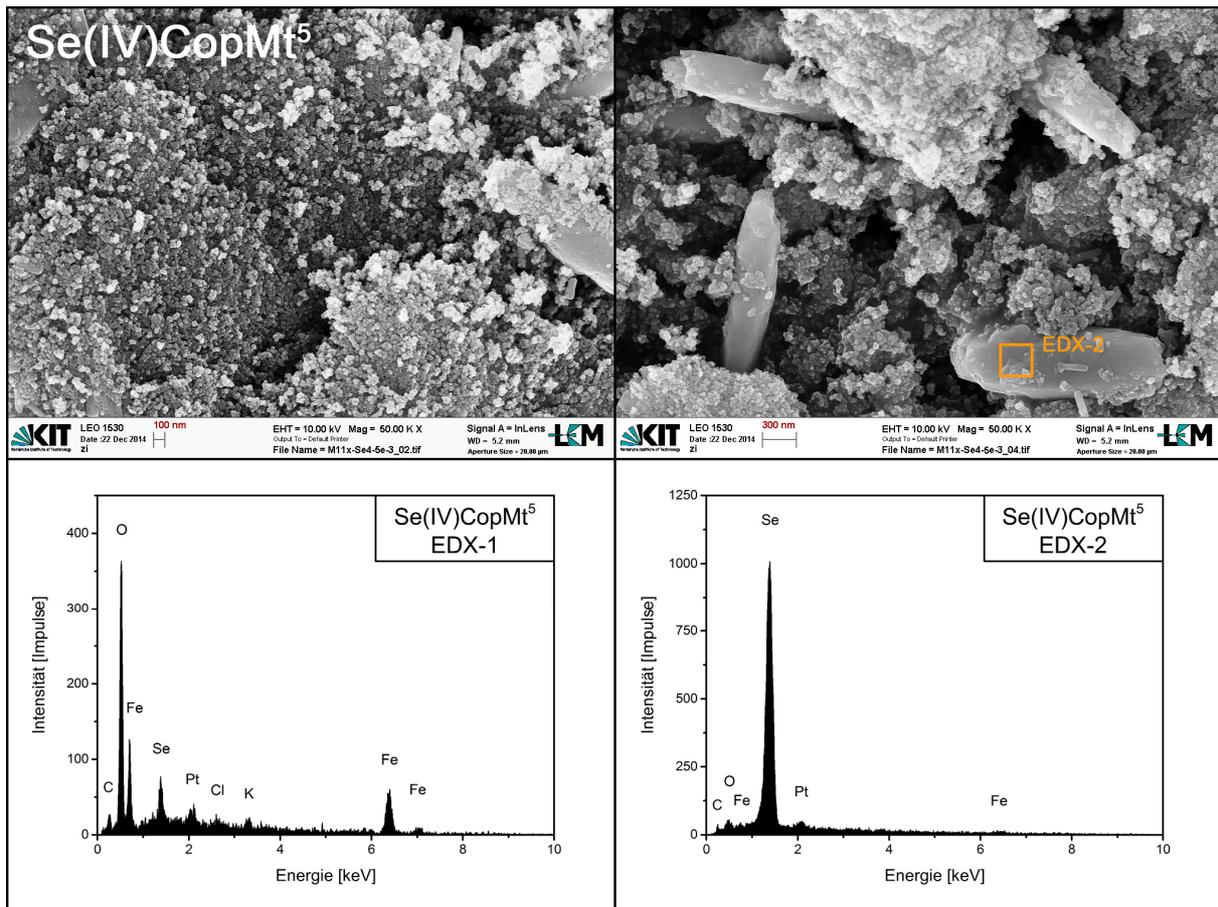


Abbildung A.2-3: REM-Aufnahmen einer Magnetitprobe (Mt) aus einem Kopräzipitationsversuch mit Se(IV); $c(\text{Se})_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. Das Spektrum EDX-1 zeigt das Messergebnis einer großflächigen Analyse (*bulk*-Analyse). Die Position des analysierten Spots des Spektrums EDX-2 ist in der REM-Aufnahme gekennzeichnet. Erhöhte Gehalte an C und Pt sind auf die REM-Probenträger bzw. auf die Bedampfung der Probe mit Platin zurückzuführen.

A.3.2.4 Hämatitproben aus Kopräzipitationsversuchen mit Se(VI)

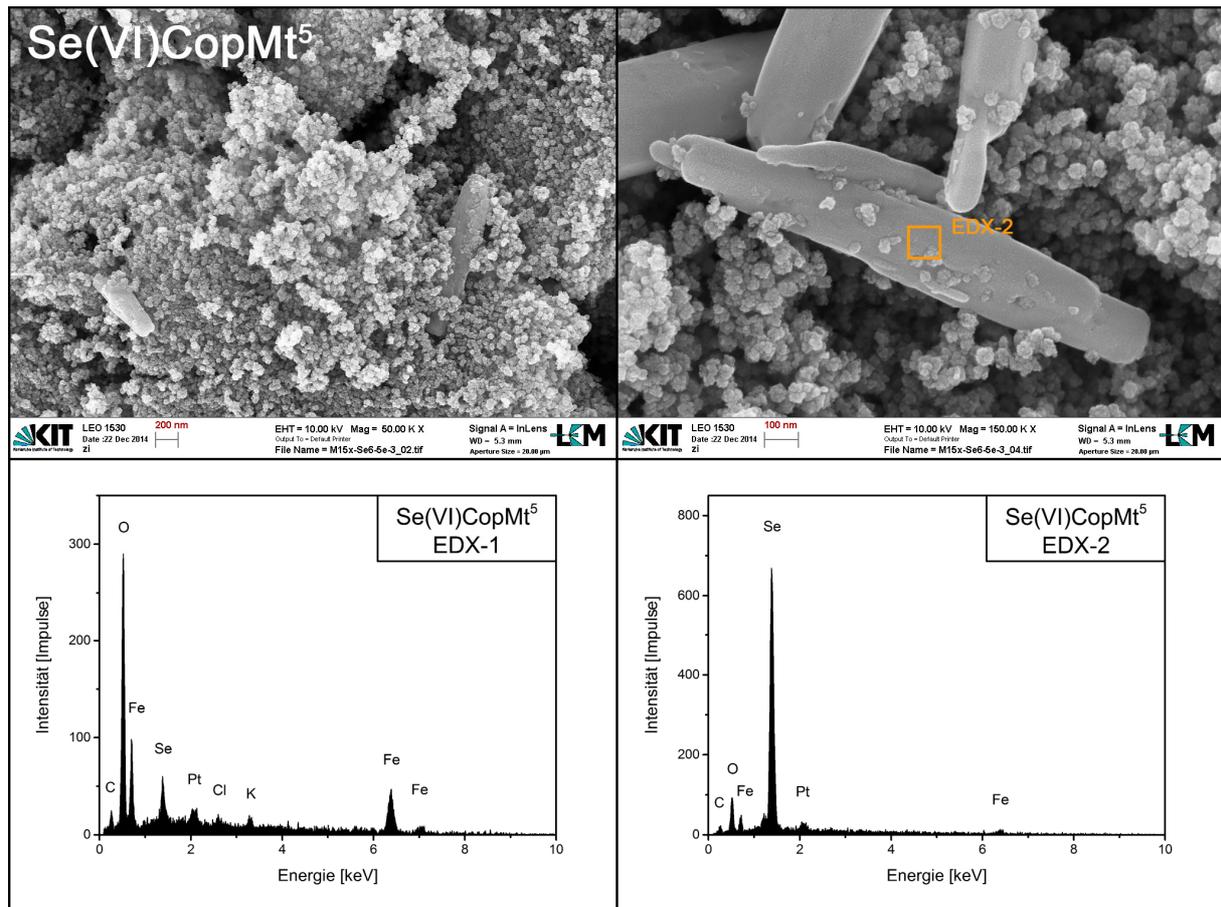


Abbildung A.2-4: REM-Aufnahmen einer Magnetitprobe (Mt) aus einem Kopräzipitationsversuch mit Se(VI); $c(\text{Se})_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. Das Spektrum EDX-1 zeigt das Messergebnis einer großflächigen Analyse (*bulk*-Analyse). Die Position des analysierten Spots des Spektrums EDX-2 ist in der REM-Aufnahme gekennzeichnet. Erhöhte Gehalte an C und Pt sind auf die REM-Probenträger bzw. auf die Bedampfung der Probe mit Platin zurückzuführen.

A.3.3 EXAFS-Resultate

A.3.3.1 Eigenvektor-Analyse (PCA) – Se(IV)-Magnetit-Adsorptionsproben

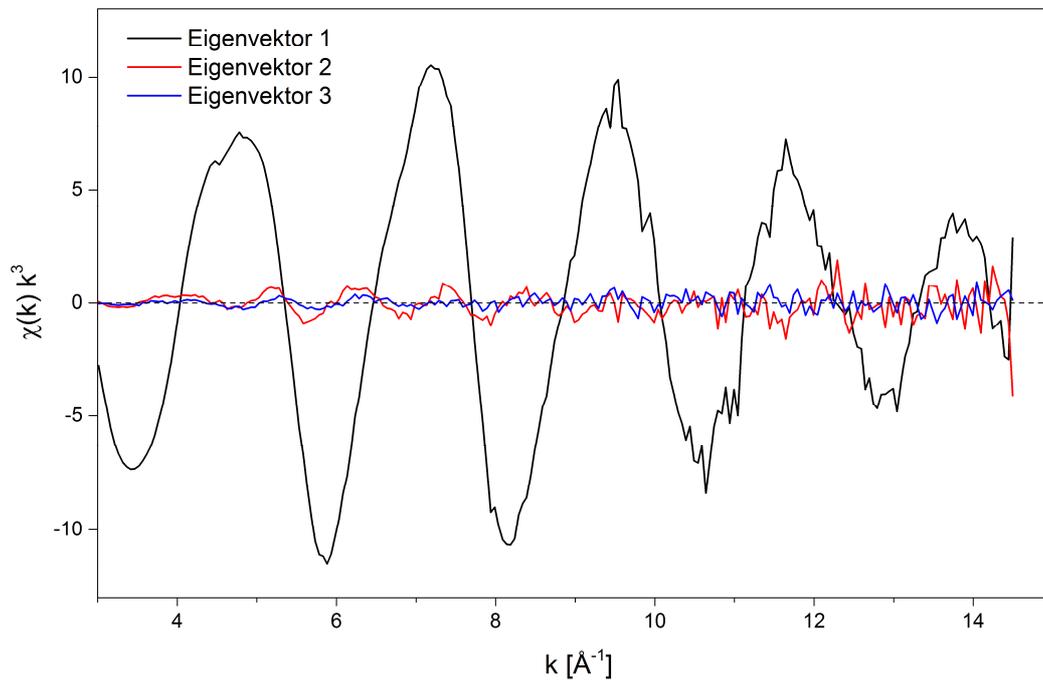


Abbildung A.3-5: Eigenvektor-Analyse der Se-K-Kanten EXAFS-Spektren von Se(IV)-Magnetit-Adsorptionsproben. Gezeigt sind die ersten drei Eigenvektoren.

A.3.3.2 Eigenvektor-Analyse (PCA) – Se-Magnetit-Kopräzipitationsproben

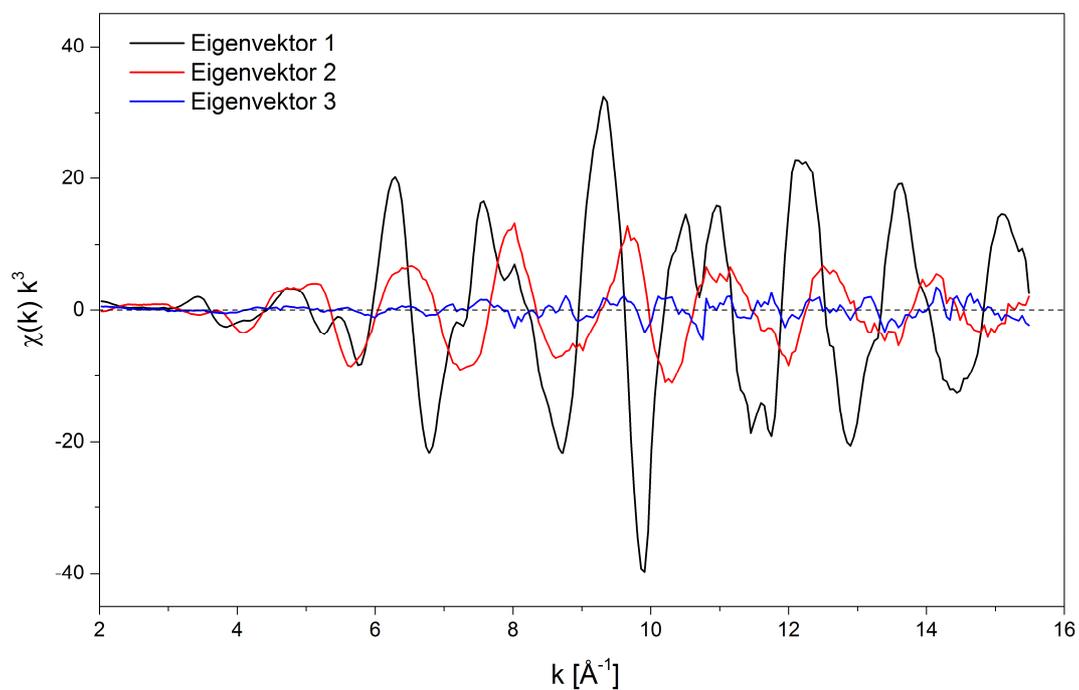


Abbildung A.3-6: Eigenvektor-Analyse der Se-K-Kanten EXAFS-Spektren von Se(IV)- bzw. Se(VI)-Magnetit-Kopräzipitationsproben mit unterschiedlicher Reaktionszeit. Gezeigt sind die ersten drei Eigenvektoren.

A.3.3.3 Se-K-Kanten EXAFS-Fits – Se(IV)-Magnetit-Adsorptionsproben

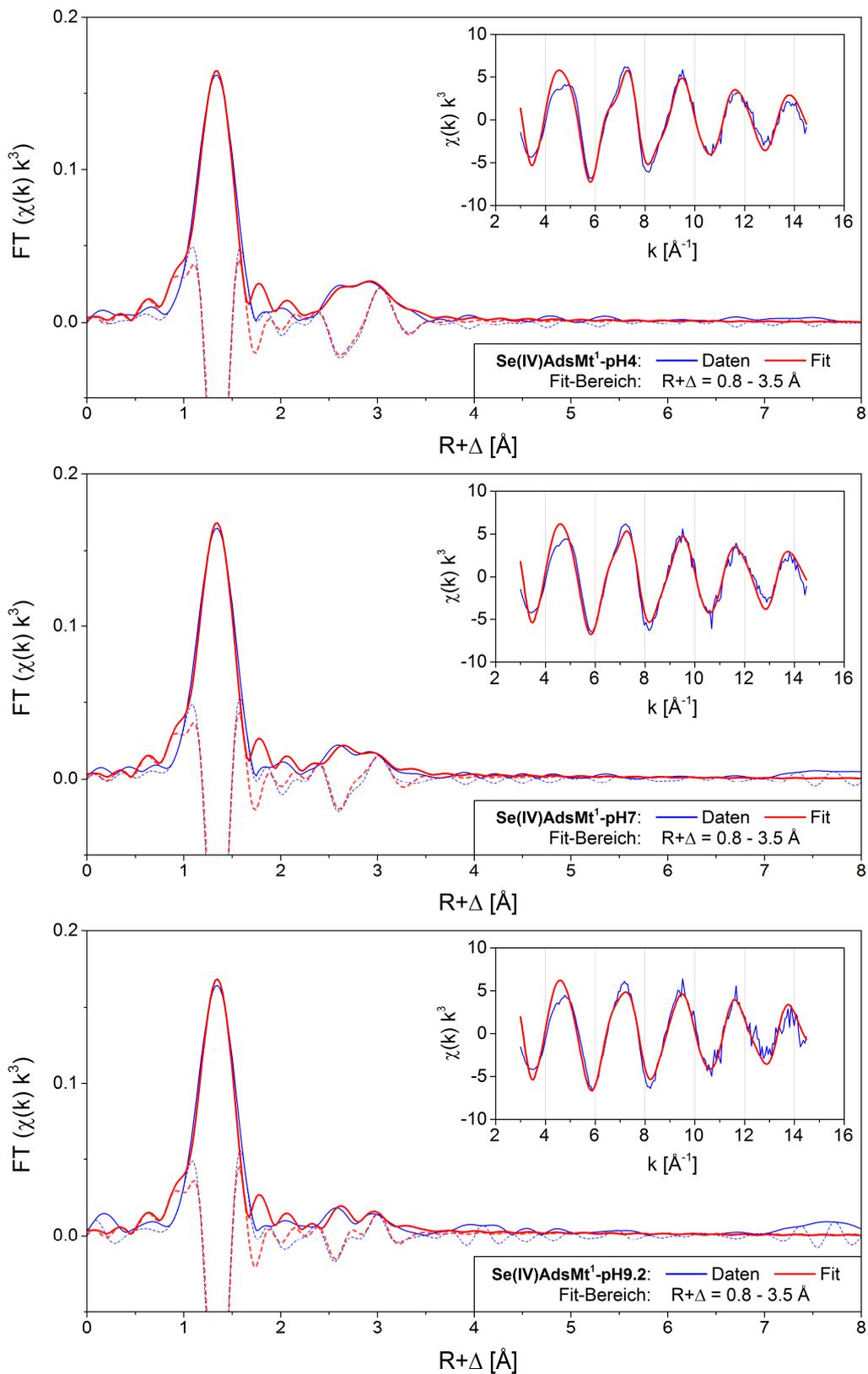


Abbildung A.3-7: Graphische Darstellung der Se-K-Kanten EXAFS-Fit-Resultate von Se(IV)-Magnetit-Adsorptionsproben, die bei variablen pH-Werten durchgeführt wurden; $c(\text{Se})_0 = 10^{-3}$ mol/L.

A.3.3.4 Se-K-Kanten EXAFS-Fits – Se(VI)-Magnetit-Kopräzipitationsproben

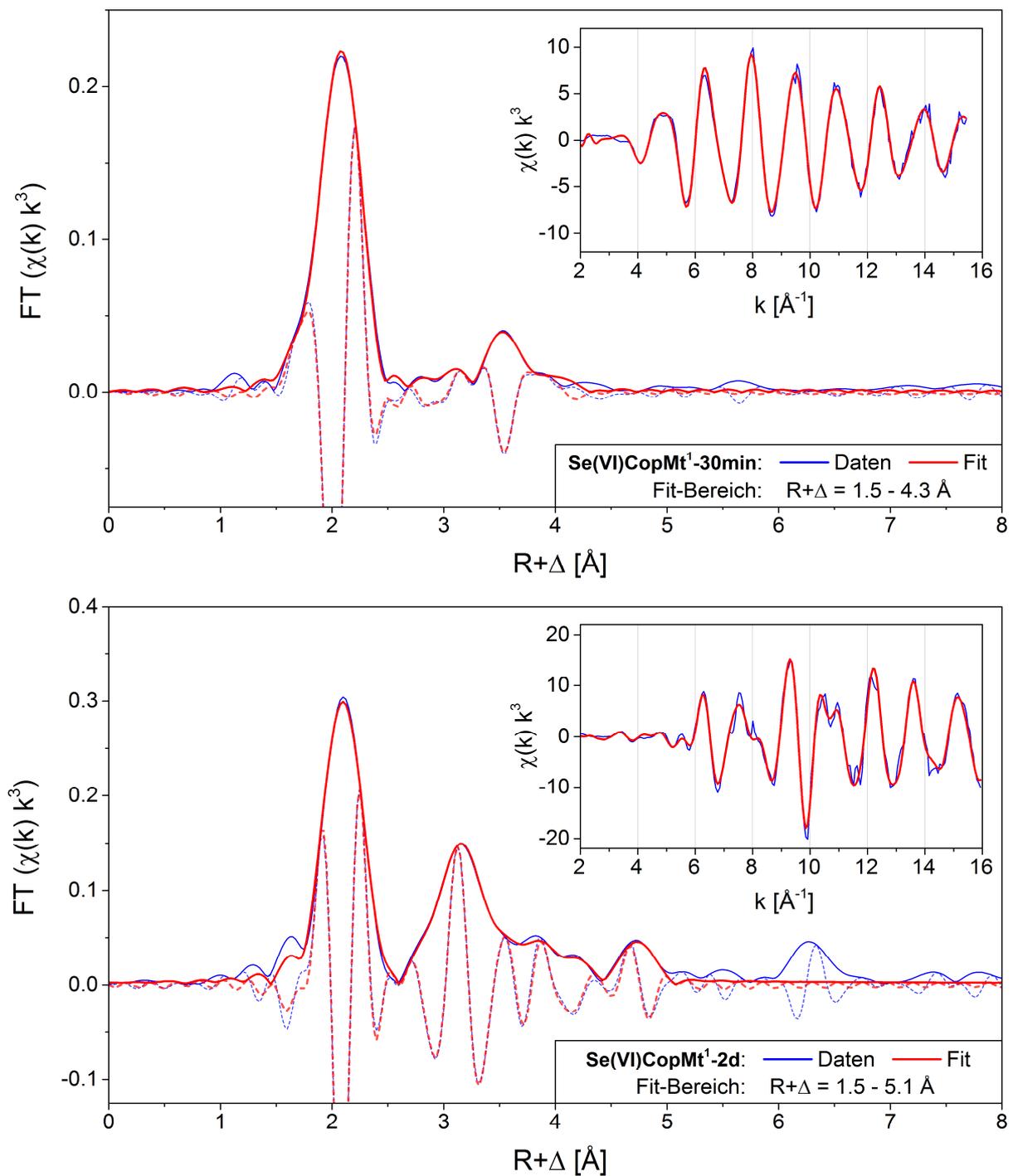


Abbildung A.3-8: Graphische Darstellung der Se-K-Kanten EXAFS-Fit-Ergebnisse der Kopräzipitationsproben Se(VI)COPMt^{1-30min} und Se(VI)COPMt^{1-2d}; $c(\text{Se})_0 = 10^{-3} \text{ mol/L}$.

A.3.3.5 Se-K-Kanten EXAFS-Literaturdaten – Teil 1

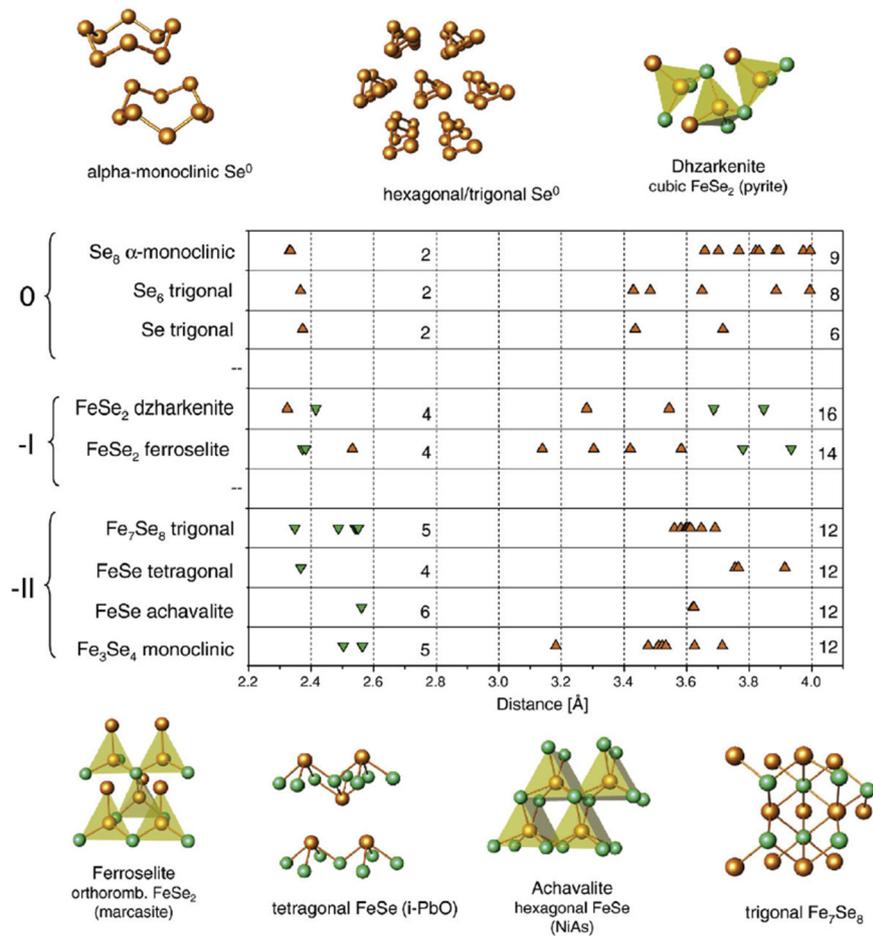


Abbildung A.3-9: Gittermodelle typischer Se-Festphasen mit einem Se-Oxidationszustand von 0, -I oder -II; orange Kugeln: Se-Atome, grüne Kugeln: Fe-Atome. Das Diagramm zeigt die radialen Abstände eines Se-Atoms zu den Nachbaratomen der ersten und zweiten Koordinationsschale; Se-Atome: orange Dreiecke, Fe-Atome: grüne Dreiecke. Die Nummern geben die Anzahl der Atome in einem Abstand von 2.2 - 2.6 Å und 3.1 - 4.0 Å an (aus SCHEINOST et al., 2008).

A.3.3.6 Se-K-Kanten EXAFS-Literaturdaten – Teil 2

Tabelle A.3-2: Se-K-Kantenenergien (XANES) und Ergebnisse der EXAFS-Anpassung verschiedener Se-Referenzproben (aus SCHEINOST & CHARLET, 2008).

sample (mineral, space group)	E_0 [eV]	coordination shell			further shells			ΔE_0 [eV]	χ^2_{res} %	coordination XRD		further shells XRD	
		CN ^a	R^b (Å)	σ^2 (Å ²)	CN	R (Å)	σ^2 (Å ²)			CN	R (Å)	CN	R (Å)
gray Se (trigonal P 31 2 1)	12656.1	2 Se	2.39	0.0028	4 Se	3.38	0.0066	8.0	5.1	2 Se	2.37	4 Se	3.38
					2 Se	3.74	0.0048					2 Se	3.74
					6 Se	4.30	0.0070					6 Se	4.30
					4 Se	4.45	0.0052					4 Se	4.45
					4 Se	4.94	0.0059					4 Se	4.94
red Se nanopart. (P1 21/n1)	12655.9	2.1 Se	2.36	0.0027	1.0 Se	3.39	0.0058	8.0	4.4	2 Se	2.33	9 Se	3.66–3.99
					1.4 Se	3.69	0.0066						
					1.2 Se	4.36	0.0062						
orthorhombic FeSe ₂ (ferroselite, P n n m)	12655.3	3 Fe	2.38	0.0035	2.7 Se	3.35	0.0061	12.4	6.8	3 Fe	2.37	5 Se	3.14–3.30
		1 Se	2.56	0.0047	0.7 Se	3.70	0.0039			1 Se	2.53	6 Se	3.42–3.58
					1.6 Fe	3.93	0.0014					3 Fe	3.78–3.93
					1.6 Se	4.33	0.0042					3 Fe	4.30–4.34
tetragonal FeSe (P 4/n m m)	12654.4	4 Fe	2.38	0.0019	8 Se	3.71	0.0070	4.7	7.3	4 Fe	2.37	8 Se	3.76–3.77
					4 Se	3.95	0.0030					4 Se	3.91
					12 Fe	4.44	0.0047					12 Fe	4.45–4.50
Mack 4 h pH 4	12654.7	4.1 Fe	2.38	0.0024	1.2 Se	3.59	0.0027	7.4	7.3				
					2.0 Se	4.42	0.007						
Mack 4 h	12655.8	2.1 Se	2.34	0.0025	0.7 Se	3.67	0.0038	6.5	1.7				
Mack 1 d	12655.8	2.1 Se	2.34	0.0027	0.6 Se	3.69	0.0036	7.2	4.1				
					0.3 Se	4.71	0.0012						
Sid 1 d	12656.0	1.3 O	1.68	0.0010				15.1	2.6				
	12660.4	0.6 Se	2.38	0.0020									
Magn 1 d	12654.3	1.0 Fe	2.31	0.0018	5.7 Se	3.44	0.0100	7.4	8.8				
		2.8 Fe	2.42	0.0033									

^a CN: coordination number, error ± 25%. ^b R: Radial distance, error ± 0.01 Å. ^c σ^2 : Debye-Waller factor, error ± 0.0005 Å².

A.3.4 XPS-Spektren - Literaturvergleich

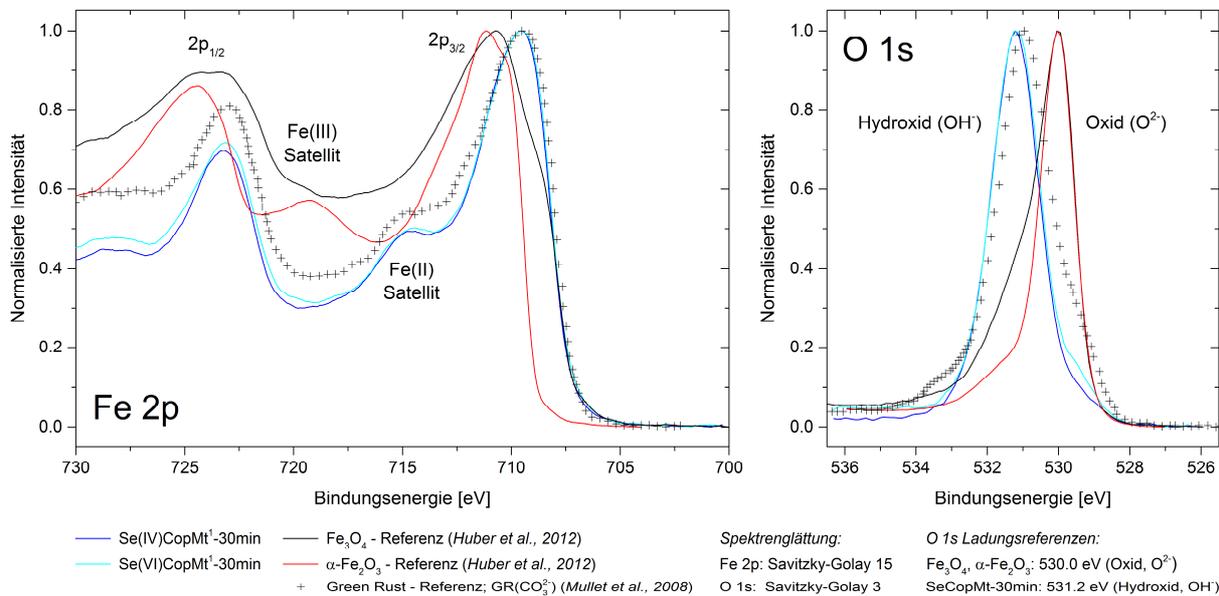


Abbildung A.3-10: Vergleich zwischen den XPS-Spektren zweier synthetisierter Eisenoxid-Phasen, die aus Se(IV)- bzw. Se(VI)-Kopräzipitationsversuchen stammen und die Vorläuferphasen von Magnetit darstellen, und verschiedenen Eisenoxid-Referenzproben aus der Literatur.

A.3.5 STEM-Aufnahmen und EDX-Spektren

A.3.5.1 Frühstadium einer Se(IV)-Magnetit-Kopräzipitation – Teil 1

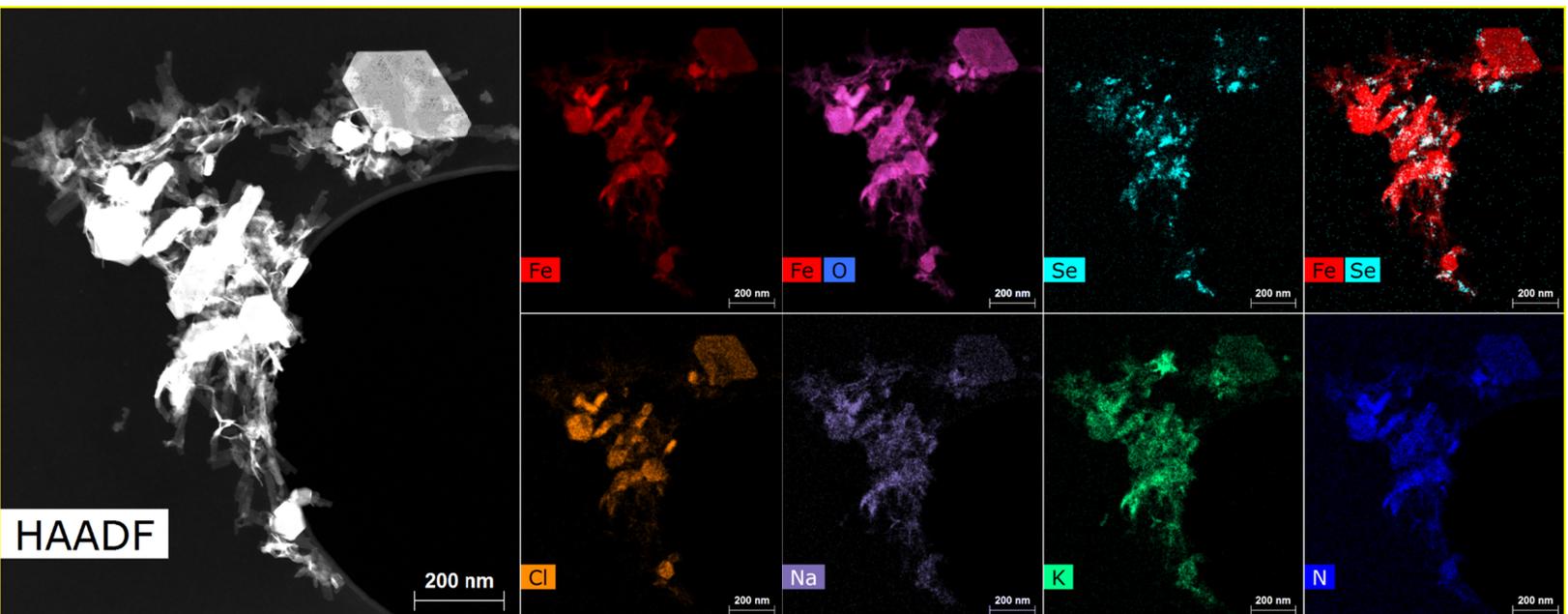


Abbildung A.3-11: HAAFD-Aufnahme und EDX-Mappings einer Se(IV)-Magnetit-Kopräzipitationsprobe nach einer Reaktionszeit von 30 min [Se(IV)CopMt-30min]. Die Probe besteht zu diesem Zeitpunkt überwiegend aus metastabilen *Eisenoxid*-Phasen wie Green Rust und Fe(II)-hydroxid. Darüber hinaus können geringe Anteile an Eisenseleniden beobachtet werden.

A.3.5.2 Frühstadium einer Se(IV)-Magnetit-Kopräzipitation – Teil 2

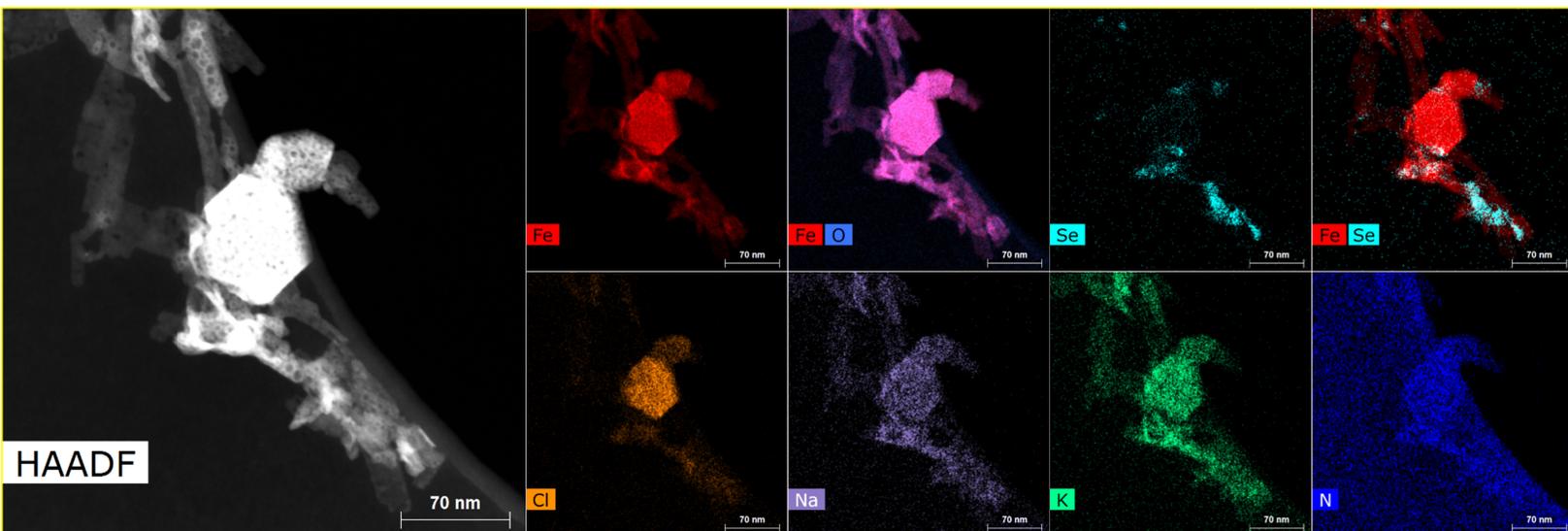


Abbildung A.3-12: HAADF-Aufnahme und EDX-Mappings einer Se(IV)-Magnetit-Kopräzipitationsprobe nach 30-minütiger Reaktionszeit [Se(IV)CopMt-30min]. Die Probe besteht zu diesem Zeitpunkt überwiegend aus metastabilen *Eisenoxid*-Phasen wie Green Rust und Fe(II)-hydroxid. Darüber hinaus können geringe Anteile an Eisenseleniden beobachtet werden.

A.3.5.3 Frühstadium einer Se(IV)-Magnetit-Koppräzipitation – Teil 3

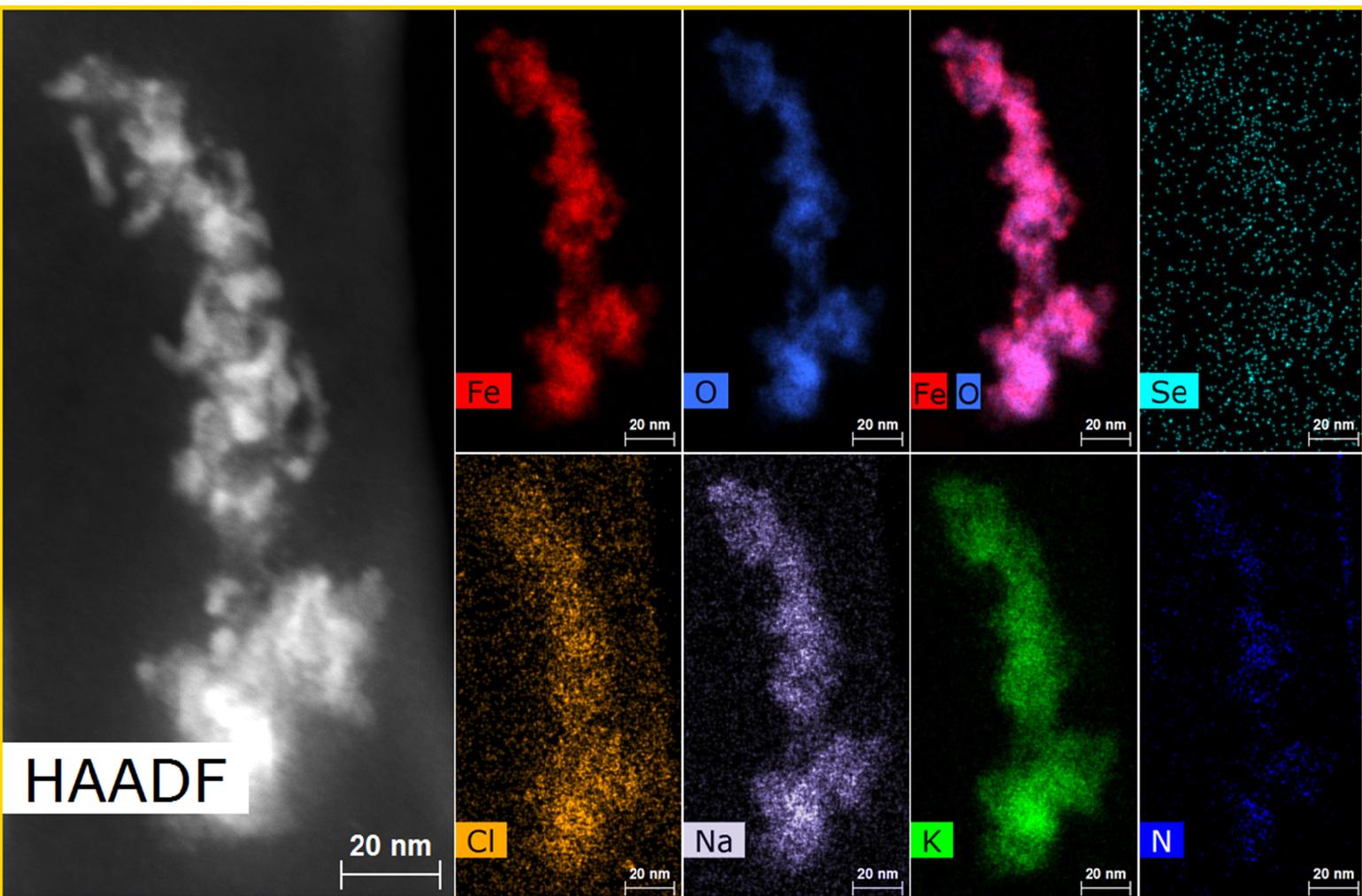


Abbildung A.3-13: HAADF-Aufnahme und EDX-Mappings eines Eisenoxid-Partikels (Magnetit). Bei der Probe handelt es sich um ein Se(IV)-Magnetit-Koppräzipitat nach einer Reaktionszeit von 30 min [Se(IV)CopMt-30min].

A.3.6 XRD-Resultate

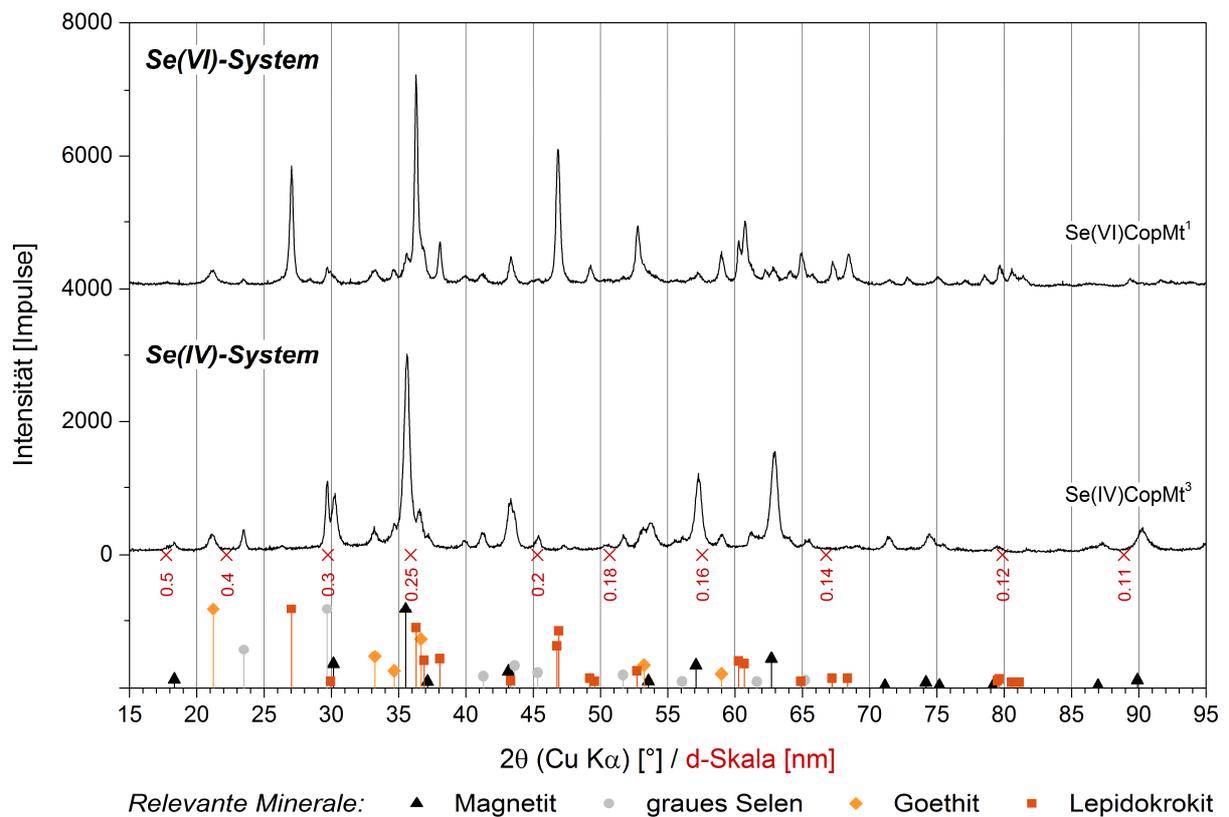


Abbildung A.2-5: XRD-Ergebnisse ausgewählter „Magnetitproben“ (Mt) aus Kopräzipitationsexperimenten (Cop) mit Se(IV) und Se(VI); $^{\times} c(\text{Se})_0 = ^{\times} \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.
 Bei den gezeigten Proben handelt es sich um Reaktionsprodukte aus fehlgeschlagenen Magnetit-Kopräzipitationsversuchen. Die Oxidation der primär gebildeten *Eisenoxide* (u.a. Green Rust) führte hier nicht zur Bildung von reinem Magnetit, sondern zur Bildung von Mischphasen, die sich aus verschiedenen *Eisenoxid*-Mineralen zusammensetzen. Auch im Falle dieser Proben kann jedoch das Auftreten von elementarem Se(0) beobachtet werden.