

Löslichkeit, Hydrolyse und Carbonatkomplexierung von Fe(II) und Fe(III) in verdünnten bis konzentrierten Salzsystemen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

M.Sc. Paul Quentin Fürst

Referent: Prof. Dr. Horst Geckeis

Korreferent: PD Dr. Frank Heberling

Tag der mündlichen Prüfung: 21.07.2026

Eigenständigkeitserklärung

Ich versichere hiermit, die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen Quellen oder Hilfsmittel verwendet zu haben als die hier angegebenen. Außerdem versichere ich, dass alle Stellen der Arbeit, die aus anderen Quellen wörtlich oder sinngemäß übernommen wurden, als solche kenntlich gemacht worden sind und die schriftliche Version der Arbeit mit der digitalen übereinstimmt. Die Arbeit wurde in gleicher oder ähnlicher Form noch bei keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt. Die Satzung des Karlsruher Instituts für Technologie zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis wurde in der jeweils gültigen Fassung beachtet. Des Weiteren versichere ich, dass die Arbeit in ähnlicher oder gleicher Form noch keiner Prüfungskommission vorgelegt wurde.

.....

(Ort und Datum)

.....

(Unterschrift)

Danksagung

Diese Dissertation und die ihr zugrundeliegenden Arbeiten wären ohne die Unterstützung einer Vielzahl von Menschen nicht möglich gewesen. Einigen von ihnen möchte ich im Folgenden ganz besonders danken.

Prof. Dr. Horst Geckeis, meinem Doktorvater, danke ich für die Möglichkeit, meine Promotion am Institut für Nukleare Entsorgung durchführen zu können, die interessanten Diskussionen und die hervorragende Betreuung.

Bei *Dr. Marcus Altmaier* bedanke ich mich für die Bereitstellung des interessanten Themas und die fortwährende Unterstützung bei meiner Arbeit.

Besonders bedanken möchte ich mich bei *Dr. Xavier Gaona* für seine herausragende Betreuung, ständige Diskussionsbereitschaft und die unzähligen hilfreichen Rückmeldungen und Gespräche.

Dr. Neşe Çevirim-Papaioannou danke ich für die vielen konstruktiven Gespräche, die gute Zusammenarbeit und die fachliche sowie moralische Unterstützung.

Ein Großer Dank gilt *Dr. Sven Hagemann* für die zahlreichen fachlichen Diskussionen, Impulse und Einwände, die mir immer sehr weiter geholfen haben.

Dr. Krassimir Garbev möchte ich insbesondere für die Unterstützung bei der Auswertung der XRD-Daten mittels Rietveld-Verfeinerung danken.

Dr. Fabio Furcas danke ich für den interessanten fachlichen Austausch und die Unterstützung bei der Festphasensynthese.

Für die Durchführung der oft herausfordernden ICP-MS Messungen möchte ich *Cornelia Beiser*, *Annika Fried* und *Frank Geyer* meinen größten Dank aussprechen. *Thomas Roth* danke ich für die Durchführung der CE-ICP-MS Messungen.

Mein Dank gilt *Dr. Kathy Dardenne*, *Dr. Tim Prißmann* und *Dr. Jörg Rothe* für die Unterstützung bei der Durchführung und Auswertung der EXAFS-Messungen an der INE-Beamline der KIT Light Source.

Dem *Bundesministerium für Umwelt, Klimaschutz, Naturschutz und nukleare Sicherheit (BMUKN)* danke ich für die Finanzierung des STAMINA Projekts, in dessen Kontext diese Arbeit entstanden ist.

Danke an das gesamte *Infra-Team des INE* für die Unterhaltung der Labore und im Speziellen an *Jonas Rentmeister* für die Kontrolle und Wartung der Handschuhboxen.

Ganz besonders möchte ich mich auch bei allen *Kolleg:innen am INE* bedanken, die mich während meiner Dissertation begleitet haben. Danke für die schöne Zeit, die vielen großartigen Gespräche und die gute Atmosphäre.

Ein abschließender Dank geht an *meine Familie* für ihren permanenten Rückhalt und all das Schöne, was sie in mein Leben bringt.

Kurzfassung

In dieser Arbeit wurden die Löslichkeit, Hydrolyse und Carbonatkomplexierung von Fe(II) und Fe(III) in verdünnten bis konzentrierten Salzsystemen umfassend untersucht. Löslichkeitsexperimente mit gut charakterisierten Fe(II)-Festphasen wurden aus der Untersättigung über einen breiten Bereich von pH-Werten ($7,5 \leq \text{pH}_m \leq 10,5$) und Ionenstärken ($0,01 \text{ M} \leq I \leq 4,0 \text{ M KCl}$) durchgeführt. Die Charakterisierung der verwendeten Festphasen erfolgte mittels XRD-Analyse in Kombination mit Rietveld-Verfeinerung. Aus den experimentellen Ergebnissen wurden in Kombination mit Literaturdaten chemische, thermodynamische und SIT-Aktivitätsmodelle für das System $\text{Fe}^{2+}\text{--K}^+\text{--H}^+\text{--Cl}^-\text{--OH}^-\text{--H}_2\text{O(l)}$ entwickelt. Die bestimmten Löslichkeitskonstanten ($\log {}^*K_{s,0}^{\circ}(\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})) = 12,32 \pm 0,05$; $\log {}^*K_{s,0}^{\circ}(\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{cr})) = 16,38 \pm 0,20$) erweitern die Datenbasis zur Beschreibung der Fe-Chemie unter reduzierenden Bedingungen, wie sie etwa bei der tiefeingeologischen Endlagerung radioaktiver Abfälle auftreten. Unter hyperalkalischen Bedingungen wurde die Löslichkeit von $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})$ untersucht und der Beitrag von $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ und $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$ zur Eisenspeziation nachgewiesen. Ebenso wurde die Löslichkeit verschiedenartiger Fe(III)-Festphasen, unter anderem Goethit, Ferrihydrit und Lepidokrokit, sowohl in sauren als auch alkalischen Medien und unter dem Einfluss von Carbonat und Calcium untersucht. Insbesondere erhöhte Calcium die Löslichkeit von Fe(III) signifikant, was durch die Bildung ternärer Ca-Fe(III)-OH-Komplexe erklärt werden kann. EXAFS-Messungen belegen Calcium in der zweiten Koordinationssphäre von Fe(III). Carbonat hatte unter den untersuchten Bedingungen keinen signifikanten Einfluss auf die Löslichkeit. Die erarbeiteten thermodynamischen Modelle und Parameter liefern wesentliche Beiträge zur verbesserten Beschreibung der Eisenchemie in tiefeingeologischen Endlagersystemen und können direkt in geochemische Berechnungen und Datenbanken integriert werden.

Abstract

In this study, the solubility, hydrolysis and carbonate complexation of Fe(II) and Fe(III) in dilute to concentrated salt systems were thoroughly investigated. Solubility experiments with well-characterized Fe(II) solid phases were carried out from undersaturation over a wide range of pH values ($7.5 \leq \text{pH}_m \leq 10.5$) and ionic strengths ($0.01 \text{ M} \leq I \leq 4.0 \text{ M KCl}$). The solid phases used were characterized by XRD analysis in combination with Rietveld refinement. Based on the experimental results in combination with literature data, chemical, thermodynamic and SIT activity models were developed for the $\text{Fe}^{2+}\text{--K}^+\text{--H}^+\text{--Cl}^-\text{--OH}^-\text{--H}_2\text{O(l)}$ system. The determined solubility constants ($\log {}^*K_{s,0}^{\circ}(\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})) = 12.32 \pm 0.05$; $\log {}^*K_{s,0}^{\circ}(\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{cr})) = 16.38 \pm 0.20$) expand the database for describing Fe chemistry under reducing conditions, as they are expected in the context of deep geological repository for radioactive waste. Under hyperalkaline conditions, the solubility of $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})$ was investigated and the contributions of $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ and $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$ to iron speciation were demonstrated. Similarly, the solubility of various Fe(III) solid phases, including goethite, ferrihydrite and lepidocrocite, was investigated in both acidic and alkaline media and under the influence of carbonate and calcium. In particular, calcium significantly increased the solubility of Fe(III), which can be explained by the formation of ternary Ca-Fe(III)-OH complexes. EXAFS measurements confirm the presence of calcium in the second coordination sphere of Fe(III). Carbonate did not have a significant impact on the solubility under the investigated conditions. The thermodynamic models and parameters developed make a significant contribution to improving the understanding of iron chemistry in deep geological repository systems and can be directly integrated into geochemical calculations and databases.

Inhalt

1	Einleitung.....	1
1.1	Hintergrund der Arbeit	1
1.2	Eisenkorrosion	3
1.2.1	Korrosionsprodukte.....	4
1.3	Aquatische Chemie von Eisen	7
1.3.1	Hydrolyse von Eisen	7
1.3.2	Carbonatkomplexierung von Fe(III)	9
1.3.3	Einfluss von Calcium auf die Eisenspeziation	10
1.4	Specific Ion Interaction Theory (SIT)	11
1.5	Motivation	13
2	Material und Methoden.....	14
2.1	Verwendete Chemikalien.....	14
2.2	Synthese der Festphasen	15
2.2.1	Fe(II).....	15
2.2.2	Fe(III)	15
2.3	Analysemethoden	16
2.3.1	pH- und E _h -Messungen	16
2.3.2	Massenspektrometrie ((CE-)ICP-MS).....	16
2.3.3	Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD).....	18
2.3.4	Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)	20
2.4	Löslichkeitsexperimente aus der Untersättigung.....	22
2.4.1	Fe(II) in neutralen bis hyperalkalischen Bedingungen.....	22
2.4.2	Fe(III) in Abwesenheit und Anwesenheit von Carbonat und CaCl ₂	23
3	Ergebnisse und Diskussion	24
3.1	Fe(II) in neutralen bis alkalischen Bedingungen	24
3.1.1	Charakterisierung der Festphasen	24

3.1.2	Löslichkeitsmessungen.....	32
3.1.2.1	Fe(OH) ₂ (cr).....	32
3.1.2.2	Fe ₂ (OH) ₃ Cl(cr).....	34
3.1.3	Modellentwicklung aus Daten von Löslichkeitsexperimenten.....	37
3.1.4	Geochemische Implikationen	40
3.2	Fe(II) in hyperalkalischen Bedingungen.....	43
3.2.1	Festphasenstabilität	43
3.2.2	Löslichkeit von Fe(OH) ₂ (cr)	44
3.2.3	Thermodynamische Modellierung	46
3.3	Fe(III) Hydrolyse, Carbonatkomplexierung und Einfluss von Calcium unter sauren bis alkalischen Bedingungen	54
3.3.1	Fe(III) Festphasen	54
3.3.2	Fe(III)-Löslichkeit in sauren und hyperalkalischen Lösungen.....	57
3.3.3	Einfluss von Carbonat auf die Löslichkeit von Fe(III).....	62
3.3.4	Einfluss von CaCl ₂ auf Löslichkeit und Hydrolyse von Fe(III)	65
3.3.4.1	EXAFS Untersuchung der wässrigen Spezies	68
3.3.4.2	Vorläufige thermodynamische Modellierung.....	70
4	Zusammenfassung.....	71
5	Literaturverzeichnis.....	72
6	Anhang.....	77

1 Einleitung

1.1 Hintergrund der Arbeit

Nach heutigem wissenschaftlichem Konsens stellt die Endlagerung von radioaktivem Abfall in tiefen geologischen Formationen den vielversprechendsten Ansatz dar, um die Mobilisierung von Radionukliden in die Biosphäre langfristig zu minimieren.^[1] Zur sicheren Isolierung der Radionuklide von der Biosphäre werden Multibarrierensysteme eingesetzt, bestehend aus dem Wirtsgestein sowie technischen und geotechnischen Barrieren. Metallisches Eisen, insbesondere in Stahl und Gusseisen, ist der Hauptbestandteil der Einlagerungsbehälter für radioaktive Abfälle in den meisten Endlagerkonzepten. Sowohl das Metall selbst als auch seine Korrosionsprodukte und Sekundärphasen bestimmen maßgeblich das geochemische Milieu im Nahfeld des Endlagers und beeinflussen somit mittelbar die Mobilität und Löslichkeit von Actiniden und weiteren Radionukliden. Frühere Untersuchungen zeigten, dass sich unter anaeroben, reduzierenden Bedingungen die Mineralphasen Hibbingit ($\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$), Chukanovit ($\text{Fe}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$), Siderit (FeCO_3) sowie möglicherweise Amakinit ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) bilden können.^[2]

In diesem Kontext ist eine präzise Kenntnis der Eisenchemie im Nahfeld eines Endlagers von zentraler Bedeutung. Abhängig von der Zusammensetzung möglicherweise zutretender Porenwässer oder Salzlösungen, der Wasserstoffionenkonzentration (pH_m entspricht dem negativen dekadischen Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration) und der Verfügbarkeit von Sauerstoff als Oxidationsmittel bilden sich unterschiedliche Korrosionsprodukte. Ohne belastbare thermodynamische Informationen darüber, welche Eisenphasen unter gegebenen geochemischen Bedingungen stabil sind und in welcher zeitlichen Abfolge sie auftreten, lässt sich der Korrosionsprozess nicht realitätsnah prognostizieren. Die Reaktionsprodukte der metallischen Korrosion beeinflussen darüber hinaus grundlegende Kenngrößen des geochemischen Nahfeldmilieus, insbesondere die Redoxbedingungen. Das Redoxpotential (E_h) hat direkten Einfluss auf das chemische Verhalten relevanter Radionuklide wie Uran, Plutonium, Neptunium, Technetium oder Selen.^[3] Eine zuverlässige Beschreibung der wässrigen Eisenchemie auf Basis konsistenter, thermodynamisch fundierter Modelle ist daher unabdingbar für die Abschätzung der Entwicklung des Redoxpotentials. Hinzu kommt, dass sekundäre Eisenkorrosionsprodukte freigesetzte Schadstoffe, etwa Actinide, Schwermetalle sowie Spalt- und Aktivierungsprodukte, an ihrer Oberfläche (reduktiv) sorbieren können und damit zu einer deutlichen Verzögerung der Radionuklidenausbreitung beitragen.^[4-6] Eine verbesserte thermodynamische Beschreibung der Bildung und Stabilität dieser Fe-Sekundärphasen erlaubt eine fundiertere Bewertung der Sorption von Radionukliden an Eisenphasen. Darüber hinaus können gelöste Fe(II)- und Fe(III)-Spezies

durch kompetitive Effekte die Sorption von Radionukliden an Nahfeldmaterialien signifikant beeinflussen. Für die Bestimmung des Quellterms ist die Löslichkeit der Radionuklide eine zentrale Größe. Diese hängt in starkem Maße von pH-Wert und Redoxpotential ab. Beide Parameter werden wiederum durch die Löslichkeitskonstanten der jeweils stabilen Korrosionsprodukte sowie durch die Konzentrationen und das Verhältnis von Fe(II) zu Fe(III) in Lösung stark beeinflusst. Um die Zuverlässigkeit von Prognosen zum Quellterm bewerten zu können, ist es daher erforderlich, die Unsicherheiten der Löslichkeitskonstanten für die wichtigsten Korrosionsphasen und wässrigen Eisenspezies systematisch zu erfassen und quantitativ zu bewerten.

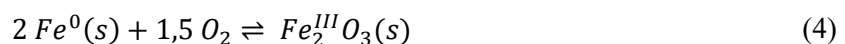
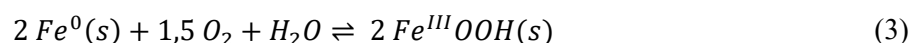
1.2 Eisenkorrosion

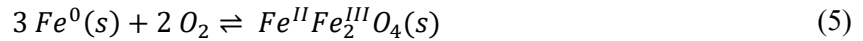
Der Begriff Korrosion (von lateinisch *corrodere*; zernagen, zerfressen) wird von DIN EN ISO 8044:2025 als „chemische oder elektrochemische Wechselwirkung zwischen einem Werkstoff, in der Regel einem Metall, und seiner Umgebung“^[7] beschrieben und umfasst eine Vielzahl verschiedener Prozesse und Mechanismen. Aus chemischer Sicht handelt es sich bei der Eisenkorrosion stets um eine Oxidation, also eine Abgabe von Elektronen. Wie in den Gleichungen (1) und (2) gezeigt, wird elementares Eisen mit der Oxidationsstufe null dabei zu Fe(II) oder Fe(III) oxidiert.



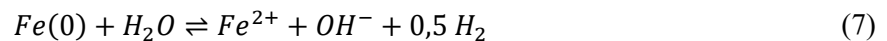
Die Eisenkorrosion in Wasser kann sowohl in Anwesenheit von Sauerstoff (aerob) als auch in Abwesenheit von Sauerstoff (anaerob) erfolgen. Beide Prozesse sind im Kontext der Endlagerung relevant, da Lagerbehälter grundsätzlich unter aeroben Bedingungen eingelagert werden. Nach Verschluss der Lagerstätte verbleibt deshalb zunächst Sauerstoff in der Umgebung der Behälter, der mit der Zeit, unter anderem durch aerobe Korrosion von Eisen, verbraucht wird. Anschließend stellen sich durch die mit der anaeroben Eisenkorrosion verbundene Wasserstoffbildung reduzierende Bedingungen ein. Zudem können verschiedene Ionen, wie Chlorid (Cl^-) oder Carbonat (CO_3^{2-}), an Korrosionsprozessen teilnehmen und die entstehenden Korrosionsprodukte beeinflussen.^[8,9] Im Folgenden sollen zunächst die aerobe sowie die anaerobe Eisenkorrosion und die dabei entstehenden Korrosionsprodukte beschrieben werden, anschließend wird die aquatische Chemie dieser Korrosionsprodukte näher betrachtet.

Aerobe Korrosion findet grundsätzlich in Anwesenheit von Sauerstoff und Wasser statt. Dabei können Fe(III)-haltige Korrosionsprodukte, wie in den Gleichungen (3) und (4) gezeigt, gebildet werden. Darüber hinaus ist, wie in Gleichung (5) beschrieben, auch die Entstehung von Phasen, die Fe(II) und Fe(III) enthalten, möglich.





In Abwesenheit von Sauerstoff kann die Korrosion von Eisen in wässrigen Systemen unter Bildung von Wasserstoff, wie in Gleichungen (6) (sauer) und (7) (alkalisch) dargestellt, erfolgen.

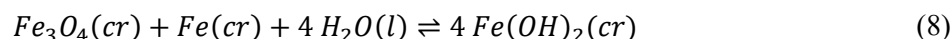


Unter den für die Betrachtung der Langzeitstabilität von Endlagersystemen relevanten reduzierenden sowie neutralen bis alkalischen pH-Bedingungen ist insbesondere der in Gleichung (7) beschriebene Prozess von Bedeutung.

1.2.1 Korrosionsprodukte

Unter reduzierenden Bedingungen sind Fe(II)-haltige Korrosionsprodukte, wie Hydroxide und Oxide, thermodynamisch stabil. Hierzu zählen insbesondere Eisen(II)-hydroxid ($\text{Fe}(\text{OH})_2$, „weißer Rost“) sowie gemischte Eisenoxide wie Magnetit (Fe_3O_4 , $\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_4$) oder verschiedene Arten von Grünrost (zum Beispiel $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_3(\text{OH})_8\text{Cl}$ oder $\text{Fe}^{\text{II}}_6\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3$). Reines Fe(II)-oxid bildet sich bei Drücken unter 10 GPa nicht. Als Defektstruktur Fe_{1-x}O (Wüstit) disproportioniert es bei Temperaturen unter 840 K zu Fe und Fe_3O_4 und ist als Hochtemperaturphase deshalb im Kontext der Endlagesysteme nicht relevant. In Anwesenheit von Chlorid kann sich Eisen(II)-Hydroxychlorid ($\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, Hibbingit) bilden. Ebenso ist die Bildung von Eisen(II)-carbonat (FeCO_3 , Siderit) möglich. Darüber hinaus kann das metastabile Eisen(II)-Hydroxycarbonat ($\text{Fe}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$, Chukanovit) entstehen.^[10,11] Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Fokus auf Untersuchungen mit $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})$ und $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{cr})$ gelegt.

Ziemniak et al.^[12] untersuchten die Löslichkeit von $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$ unter stark reduzierenden Bedingungen, die durch die Anwesenheit von H_2 ($p = 1 \text{ atm}$) definiert waren. Aufgrund ihrer Löslichkeitsdaten und der Charakterisierung der Festphase kamen die Autoren zu dem Schluss, dass sich $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})$ als die für die Fe(II)-Löslichkeit ausschlaggebende Festphase bis zu einer Umwandlungstemperatur von 389 K bildet. Es ist jedoch zu beachten, dass $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})$ überhaupt nur dann ein Stabilitätsfeld haben kann, wenn die Standardbildungs-Gibbs-Energie ($\Delta_f G^\circ$) in Reaktion (8) negativ ist.



Betrachtet man die für Fe(cr) und Fe₃O₄(cr) im Rahmen des *Thermochemical Database*-Projekts der *Nuclear Energy Agency* (NEA-TDB)^[10,11] ausgewählten thermodynamischen Daten, so ist die obige Bedingung nur erfüllt, wenn $\Delta_f G_m^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})) < -(490,3 \pm 0,4) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ für Fe(OH)₂(cr) bei 298,15 K und folglich $\log *K_{s,0}^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})) < (13,09 \pm 0,13)$. Diese Werte wurden auf der Grundlage von Festphasen mit gut geordneten Kristallstrukturen berechnet, die unter für Endlager relevanten Bedingungen möglicherweise nicht die Löslichkeit von Fe bestimmen. Tatsächlich berichteten mehrere Studien zur Untersuchung der Löslichkeit von Fe(OH)₂(cr)^[12–16] über $\Delta_f G_m^\circ$ unterhalb dieser Obergrenze, was die Stabilität dieser Festphase unter stark reduzierenden Bedingungen untermauert. Dies zeigt die Relevanz von Fe(II)-Festphasen bei der anoxischen Korrosion von metallischem Eisen und als Teil der Redoxpaare, die die Redoxbedingungen in unterirdischen Endlagern stabilisieren, z. B. Fe(cr)/Fe(OH)₂(cr) oder Fe(OH)₂(cr)/Fe₃O₄(cr). Die meisten dieser Studien wurden in den Bänden 13a^[10] und 13b^[11] der NEA-TDB kritisch überprüft. Aufgrund der strengen Auswahlkriterien der NEA-TDB wurden thermodynamische Daten für Fe(OH)₂(cr) nicht ausgewählt, was hauptsächlich auf die unzureichende Charakterisierung der in den Löslichkeitsstudien verwendeten Festphasen sowie auf das Fehlen systematischer Untersuchungen zurückzuführen war. Auf der Grundlage von Daten, die von Chase et al. in den thermochemischen Tabellen NIST-JANAF^[17] aus kalorimetrischen Experimenten selektiert und von Chivot et al.^[18] überprüft wurden, wählte die ThermoChimie-Datenbank^[19,20] einen Wert von $\log *K_{s,0}^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})) = (12,78 \pm 0,69)$ (siehe Tabelle 1). Die in der *PSI/Nagra Chemical Thermodynamic Database*^[21] für diese Festphase ausgewählten thermodynamischen Daten folgten der Diskussion von Brown & Ekberg,^[22] die $\log *K_{s,0}^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})) = (12,27 \pm 0,88)$ auf der Grundlage eines ähnlichen Datensatzes wie in der NEA-TDB^[10] berechnet hatten. Beide Referenzdatenbanken weisen auf die mit dieser Festphase verbundenen Unsicherheiten hin, die mit den großen Fehlern beim entsprechenden Löslichkeitsprodukt zusammenhängen.

Fe₂(OH)₃Cl(cr) kann sich als Korrosionsprodukt von Fe(cr) in chloridreichen, sauerstofffreien Solen bilden und kommt in der Natur in drei Polymorphen vor: α-Fe₂(OH)₃Cl (kein Mineralname, hexagonal)^[23], β-Fe₂(OH)₃Cl (Parahibbingit, trigonal/hexarhomboedrisch) und γ-Fe₂(OH)₃Cl (Hibbingit, orthorhombisch).^[24] Nemer et al.^[15] und Kim et al.^[25] untersuchten die Löslichkeit von Hibbingit in NaCl- und Na₂SO₄-Solen und ermittelten einen Wert für $\log *K_{s,0}^\circ(\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{cr}))$

von $(17,2 \pm 0,2)$ für die in Tabelle 1 angegebene Reaktion, der später von der NEA-TDB^[11] ausgewählt wurde.

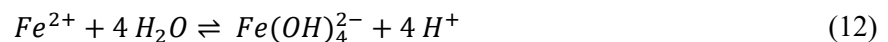
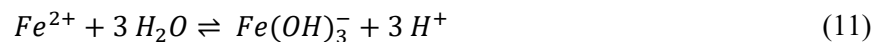
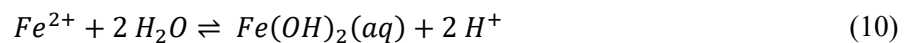
Tabelle 1 In der Literatur angegebene und ausgewählte Gleichgewichtskonstanten für die Löslichkeit, Hydrolyse und Chlorid-Komplexbildung von Fe(II)-haltigen Festphasen und wässrigen Spezies. *Daten, die zur Berechnung der Löslichkeitskurve und des Pourbaix-Diagramms zum Vergleich mit den in der vorliegenden Arbeit gesammelten experimentellen Daten verwendet wurden.

Reaktion	$\log^*K^\circ/\log^*\beta^\circ$	Referenz
$\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr}) + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	$(12,78 \pm 0,69)$	*TC 12a ^[19]
	$(12,27 \pm 0,88)$	Brown & Ekberg ^[22]
	$(12,26 \pm 0,88)$	PSI/Nagra TDB ^[21]
$\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_3(\text{OH})_8\text{Cl}(\text{cr}) + 8 \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons 4 \text{Fe}^{2+} + \text{Cl}^- + 8 \text{H}_2\text{O}$	$(41,80 \pm 2,79)$	TC 12a ^[19]
$\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{s}) + 3 \text{H}^+ \rightleftharpoons 2 \text{Fe}^{2+} + \text{Cl}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$	$(17,2 \pm 0,2)$	NEA-TDB ^[11]
$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeOH}^+ + \text{H}^+$	$-(8,8 \pm 0,5)$	Bruno et al. ^[3]
	$-(9,1 \pm 0,4)$	*NEA-TDB ^[10]
	$-(9,25 \pm 0,24)$	TC 12a ^[19]
	$-(9,43 \pm 0,10)$	PSI/Nagra TDB ^[21]
		/Brown & Ekberg ^[22]
$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2(\text{aq}) + 2 \text{H}^+$	$-(20,4 \pm 0,7)$	Bruno et al. (2018) ^[3]
	$-(20,84 \pm 1,74)$	*TC 12a ^[19]
	$-(20,52 \pm 0,08)$	PSI/Nagra TDB ^[21] /Brown & Ekberg ^[22]
$\text{Fe}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3^- + 3 \text{H}^+$	$-(33,84 \pm 1,55)$	TC 13a ^[20]
	$-(32,68 \pm 0,15)$	PSI/Nagra TDB ^[21]
	$-(34,30 \pm 0,20)$	NEA ^[10] (nicht selektiert)
$\text{Fe}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_4^{2-} + 4 \text{H}^+$	$-(46,32 \pm 0,74)$	TC 13a ^[20]
$\text{Fe}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{FeCl}^+$	$-(1,0 \pm 0,8)$	*NEA-TDB ^[10] (nicht selektiert)
$\text{Fe}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 2 \text{H}^+$	$-(4,8 \pm 0,4)$	*NEA-TDB ^[10]
	$-(5,71 \pm 0,10)$	Brown & Ekberg ^[22]
$\text{Fe}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{aq}) + 3 \text{H}^+$	$-(12,56 \pm 0,50)$	*TC 12a ^[19]
$\text{Fe}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_4^- + 4 \text{H}^+$	$-(21,60 \pm 0,50)$	*TC 12a ^[19]

1.3 Aquatische Chemie von Eisen

1.3.1 Hydrolyse von Eisen

Reduzierende, alkalische Bedingungen sind im Zusammenhang mit tiefen geologischen Endlagern besonders relevant, da sie durch Eisenkorrosion und Zementabbauprozesse entstehen können, die durch Wassereintritt ausgelöst werden. Unter diesen Bedingungen liegt Eisen üblicherweise in der Oxidationsstufe +II vor. Abhängig vom pH-Wert kann Fe^{2+} mit Wasser reagieren, wobei sich, wie in den Gleichungen (9)–(12) gezeigt, verschiedene Hydrolyseprodukte bilden. Es ist zu beachten, dass die in Gleichung (12) beschriebene vierte Hydrolysespezies $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$ in mehreren relevanten Übersichtsarbeiten (Baes & Mesmer^[26], Brown & Ekberg^[22], PSI/Nagra TDB^[21], NEA-TDB^[10]) kaum Beachtung fand. Eine ausführlichere Diskussion über die Relevanz dieser Spezies findet sich in Kapitel 3.2.3 dieser Arbeit.



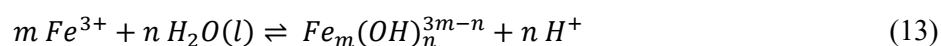
Im Vergleich zur Hydrolyse von Eisen(III) gibt es deutlich weniger Studien zur Hydrolyse von Eisen(II), da es experimentell schwierig ist, die zur Untersuchung notwendigen reduzierenden Bedingungen aufrechtzuerhalten und die Bildung von Eisen(III) zu vermeiden, welches bereits unter sauren Bedingungen ($\text{pH} \approx 3$) hydrolysiert. Zudem erschwert die niedrige Löslichkeit von Eisen(II)-Hydroxiden potentiometrische und spektroskopische Untersuchungen.^[10,11,15,25,27–29] Zwar können Löslichkeitsexperimente zur Überwindung dieser Schwierigkeiten herangezogen werden, allerdings erfordern sie die Verwendung gut charakterisierter Festphasen, sowohl bezüglich ihrer Kristallinität als auch ihrer Reinheit. In der Vergangenheit wurde eine Vielzahl von Löslichkeitsexperimenten mit Magnetit durchgeführt.^[27,30] Dabei ist zu beachten, dass bei Raumtemperatur synthetisiertes Fe_3O_4 eine deutlich geringere Kristallinität besitzt als bei höheren Temperaturen synthetisierte Phasen und zudem häufig Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) enthält. Die beiden Phasen sind mittels XRD-Analyse aufgrund ihrer ähnlichen Kristallstruktur praktisch nicht unterscheidbar. Insbesondere diese unzureichende Charakterisierung der Festphasen wurde im Rahmen der umfassenden Übersichtsarbeiten der NEA-TDB in früheren Studien kritisiert und

fürte dazu, dass lediglich ein Wert (siehe Tabelle 1) für die erste Hydrolysespezies selektiert wurde.^[10,11]

Die einzige derzeit vorliegende Löslichkeitsstudie zu Eisen(II)-hydroxid unter hyperalkalischen Bedingungen wurde 1956 von Gayer und Woontner veröffentlicht.^[28] Die Autoren untersuchten die Löslichkeit von $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ in alkalischen Lösungen bei 25 °C und schlugen die Bildung von zwei unterschiedlichen Hydrolyseprodukten unter hyperalkalischen Bedingungen vor: HFeO_2^- (entspricht $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$) und FeO_2^{2-} (entspricht $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$). Die Charakterisierung der in dieser Studie verwendeten Festphase erfolgte jedoch lediglich aufgrund einer visuellen Beurteilung der Farbe. Zudem sind die Verfahren zur Aktivitätskorrektur in der Arbeit nicht klar beschrieben, was für die untersuchten Systeme bis 6 M NaOH eigentlich von besonderer Relevanz ist. Darüber hinaus werden die Methoden zur pH-Messung und insbesondere zur Bestimmung der Basenkonzentrationen nicht vollständig erläutert. Die Arbeit geht auch nicht darauf ein, warum die anfängliche Natriumhydroxidkonzentration um bis zu ein Mol pro Liter von der Gleichgewichtskonzentration abweicht.

Aufgrund der begrenzten Datenlage zur Löslichkeit von $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ unter hyperalkalischen Bedingungen basieren die derzeit in den wichtigsten thermodynamischen Datenbanken ausgewählten (1,3)- und (1,4)-Fe(II)-Hydrolysekonstanten in erster Linie auf Magnetit-Löslichkeitsdaten im Temperaturbereich von 25 bis 300 °C (siehe Tabelle 1).^[3,12,27,30,31] Unter diesen Datenbanken ist ThermoChimie die einzige, die die (1,4)-Hydrolyseform, d. h. $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$, berücksichtigt.

In Anwesenheit von Sauerstoff, kann auch Fe(III) in wässriger Lösung vorliegen. Aufgrund der höheren Ladungsdichte von Fe(III) im Vergleich mit Fe(II) ist die Hydrolyse von Fe(III) deutlich stärker. Das Reaktionsgleichgewicht kann allgemein mit Gleichung (13) beschrieben werden.



Über folgende wässrige Spezies (m,n) wird in der Literatur berichtet: (1,1), (1,2), (1,3), (1,4), (2,2) und (3,4).^[10] Obwohl die Hydrolyse von Fe(III) deutlich besser untersucht ist als jene von Fe(II), stellt auch hier die niedrige Löslichkeit kristalliner Festphasen eine experimentelle Herausforderung dar, insbesondere unter neutralen und alkalischen Bedingungen, unter denen (1,3) und (1,4) dominieren. Die Selektion der NEA-TDB beschränkt sich deshalb auf (1,1), (1,2) und (2,2).

1.3.2 Carbonatkomplexierung von Fe(III)

Trotz seiner ökologischen Bedeutung sind die thermodynamischen Daten für das Fe(III)-Carbonat-System nach wie vor unzureichend definiert. Eine der wichtigsten wässrigen Spezies, von der erwartet wird, dass sie möglicherweise die Speziation von Fe(III) unter umweltrelevanten Bedingungen steuert, $\text{Fe}(\text{OH})\text{CO}_3(\text{aq})$, wurde in den NEA-TDB-Reviews^[10] akzeptiert, doch weisen die entsprechend ausgewählten thermodynamischen Daten (in Form von Gleichgewichtskonstanten, $\log K$) sehr große Unsicherheiten auf ($\pm 2 \log$ -Einheiten). Dies führt zu massiven Unsicherheiten hinsichtlich der wässrigen Speziation von Fe(III) unter diesen Bedingungen sowie der Fe(II)/Fe(III)-Redoxgrenze in carbonathaltigen Lösungen.

Die Untersuchung von Carbonatkomplexen des Eisen(III) war lange Zeit durch eine geringe Datenverfügbarkeit und methodische Schwierigkeiten gekennzeichnet. Hauptproblem ist die Konkurrenz zwischen Hydroxidionen (OH^-) und Carbonationen (CO_3^{2-}), da beide bei neutralen bis leicht basischen pH-Werten in die erste Koordinationssphäre von Fe(III) eintreten können. Der Nachweis von Eisen(III)-Carbonat-Komplexen ist daher anspruchsvoll und stützt sich größtenteils auf Löslichkeitsstudien, in denen ein Anstieg der Eisenlöslichkeit in Anwesenheit von Carbonat beobachtet wurde. Trotz der Bedeutung dieser Erkenntnisse für geochemische Berechnungen ist eine eindeutige Speziation ohne weitere analytische Methoden schwierig. Die Umweltchemie hat Eisen(III)-Carbonat-Komplexe bislang selten als relevante Spezies betrachtet.^[32,33] Erste umfassende Studien zur Bildung von Fe(III)-Carbonat-Komplexen stammen von Bruno et al.^[34], die die Löslichkeit von Hämatit in NaHCO_3 -haltigen Lösungen untersuchten. Bei $p\text{CO}_2 = 98 \text{ kPa}$ zeigte sich eine wesentlich höhere Eisen(III)-Konzentration als durch Hydrolysespezies erklärbar, speziell bei pH 7,0–7,5. Die Daten wurden mit Hilfe von zwei carbonathaltigen Spezies ($\text{FeCO}_3\text{OH}(\text{aq})$ und $\text{Fe}(\text{CO}_3)_2^-$) interpretiert. Hummel^[35] kritisierte diese Interpretation, insbesondere weil die Löslichkeiten als zu hoch erachtet wurden, falls tatsächlich Hämatit die Eisenlöslichkeit kontrolliere. In einer anschließenden Neuinterpretation ihrer Daten gingen Bruno und Duro^[36] davon aus, dass Ferrihydrit, als weniger stabiles Eisenoxid mit höherer Löslichkeit, die Löslichkeit in ihren Experimenten bestimmte. Grivé^[37] führte ähnliche Löslichkeitsstudien an Hämatit und Ferrihydrit durch, wobei $\text{FeCO}_3\text{OH}(\text{aq})$ und $(\text{Fe}(\text{CO}_3)_3)^{3-}$ diskutiert wurden. Die Arbeiten belegen einen relevanten Einfluss von CO_2 auf die Eisen(III)-Konzentration in Lösung, allerdings bleibt die Identifikation der relevanten Spezies unsicher und die Quantifizierung der Komplexbildung umstritten.

1.3.3 Einfluss von Calcium auf die Eisenspeziation

Im Zusammenhang mit der Abfalllagerung in Steinsalzformationen wurde berichtet, dass die Korrosion von zementartigen Abfallformen potenziell CaCl_2 -reiche Sole (bis zu 4 M) in Verbindung mit sehr hohen pH-Werten ($\text{pH}_m \approx 12$) erzeugen kann.^[38,39] Auch in Unterkreide-Formationen in Norddeutschland finden sich Bedingungen mittlerer Ionenstärke ($I = 2\text{--}3\text{ M}$),^[40] wobei das Porenwasser überwiegend von NaCl und CaCl_2 dominiert wird. Unter solchen stark salzhaltigen und alkalischen Bedingungen wird die wässrige Chemie von Übergangsmetallen, Lanthanoiden und Actinoiden stark durch Wechselwirkungen mit Calciumionen beeinflusst. Frühere Studien haben gezeigt, dass Calcium stark hydrolysierte Spezies von Cm(III) , Zr(IV) , Th(IV) und Np(V) stabilisiert, wobei spektroskopische Nachweise die inner-sphärische Koordination der Radionuklidionen durch Calciumionen bestätigen.^[38,41–44] Theoretische Arbeiten stützen ebenfalls die Ca-unterstützte Stabilisierung von Tc(IV) (Dichtefunktionaltheorie, DFT) und Be(II) (Molekulardynamik, MD).^[45,46] Diese Ergebnisse unterstreichen die zentrale Rolle mittlerer bis hoher Calciumkonzentrationen bei der Stabilisierung stark hydrolysierter Metallionen unter (hyper)alkalischen Bedingungen. Bei Fe(III) führt eine starke Hydrolyse oberhalb eines pH-Werts von ~ 8 zur Dominanz der anionischen Spezies Fe(OH)_4^- . Dies legt nahe, dass sich auch in alkalischen CaCl_2 -Systemen ternäre Ca- Fe(III) -OH-Komplexe bilden könnten.

1.4 Specific Ion Interaction Theory (SIT)

Die molale Ionenstärke I_m eines Systems ist ein Maß zur Beschreibung des durch die Ionen in einer Lösung verursachten elektrischen Feldes und lässt sich anhand der molalen Konzentration m_i jedes Ions i mit der Ladung z_i gemäß Gleichung (14) bestimmen.

$$I_m = 0,5 \sum_i m_i \cdot z_i^2 \quad (14)$$

Zur Berechnung der Löslichkeit oder Komplexbildung in einer wässrigen Lösung bei einer gegebenen Ionenstärke I werden neben den thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten bei unendlicher Verdünnung ($I_m = 0$) Aktivitätskoeffizienten γ_i benötigt. Diese Aktivitätskoeffizienten sind von der Ionenstärke des Systems abhängig und können für verdünnte Lösungen ($I_m < 0,01$ M) gemäß der Debye-Hückel-Theorie berechnet werden, wie in Gleichung (15) dargestellt.

$$\log_{10} \gamma_j = -z_j^2 D \quad (15)$$

Der Debye-Hückel-Term D enthält temperatur- und druckabhängige Konstanten, die in Gleichung (16) für $T = 25$ °C und $p = 1$ bar angegeben sind.

$$D = \frac{0.509 \sqrt{I_m}}{1 + 1.5 \sqrt{I_m}} \quad (16)$$

In stärker konzentrierten Lösungen müssen spezifische (kurzreichweitige) Ionenwechselwirkungseffekte zwischen einzelnen Ionenpaaren berücksichtigt werden. Die *Specific Ion Interaction Theory* (SIT)^[47] bietet einen Ansatz für dieses Problem, indem sie die Debye-Hückel-Theorie erweitert und empirische Ionenwechselwirkungskoeffizienten ϵ_{jk} für jedes in der Lösung

vorhandene Ion j einführt. Aktivitätskoeffizienten γ_j für ein Ion j mit der Ladung z_j lassen sich dann gemäß Gleichung (17) beschreiben.

$$\log_{10} \gamma_j = -z_j^2 D + \sum_k \varepsilon_{jk} m_k \quad (17)$$

Die SIT basiert auf mehreren Näherungen hinsichtlich der Definition der eingeführten Ionenwechselwirkungskoeffizienten ε_{jk} . Da diese Wechselwirkungskoeffizienten kurzreichweitige Wechselwirkungen zwischen Ionen beschreiben, wird erwartet, dass sie für Ionen gleichen Ladungsvorzeichens klein sind, da diese aufgrund der starken elektrostatischen Abstoßung normalerweise weit voneinander entfernt sind. In geringerem Maße gilt dies auch für ungeladene Spezies. Daher werden die Ionenwechselwirkungskoeffizienten zwischen Spezies mit gleichem Ladungszeichen und ungeladenen Spezies als null definiert. Darüber hinaus sind die Ionenwechselwirkungskoeffizienten nicht völlig unabhängig von der Ionenstärke, können jedoch für 1:1-, 1:2- und 2:1-Elektrolyte bei Molalitäten bis zu etwa 3,5 m als nahezu konstant angenommen werden.^[10] Diese Grenze wurde jedoch durch mehrere Studien^[38,48–51] sicher auf höhere Ionenstärken ausgedehnt, insbesondere für 1:1-Elektrolyte.

1.5 Motivation

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Löslichkeit, Hydrolyse und Carbonatkomplexierung von Fe(II) und Fe(III) in verdünnten bis konzentrierten Salzsyste-men, die für die tiefe-geologische Endlagerung radioaktiver Abfälle relevant sind. Dabei wurden drei Schwerpunkte gesetzt, die im Folgenden erläutert werden sollen.

1. Fe(II) in neutralen bis alkalischen Bedingungen

Dieses Thema der Doktorarbeit konzentriert sich auf Löslichkeitsexperimente aus der Untersättigung mit $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})$ und $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{cr})$ in nahezu neutralen bis alkalischen, verdünnten bis konzentrierten KCl-Systemen. Es wird eine gründliche Charakterisierung der Festphasen sowohl für das Ausgangsmaterial als auch für ausgewählte Festphasen nach Beendigung der Löslichkeitsexperimente durchgeführt. Auf der Grundlage der neu gewonnenen Löslichkeitsdaten werden umfassende chemische, thermodynamische und SIT-Aktivitätsmodelle für das System $\text{Fe}^{2+}-\text{K}^+-\text{H}^+-\text{Cl}^--\text{OH}^--\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ abgeleitet. Die Untersuchungen werden bewusst in reinen KCl/KOH Systemen durchgeführt. Während endlagerrelevante salinare Lösungen von Natur aus komplexe Mehrkomponentensysteme sind, liefern Untersuchungen in isolierten Systemen grundlegende thermodynamische und Speziationsdaten für Eisen, die für die Entwicklung robuster Modelle zum Eisenverhalten unter Endlagerbedingungen unverzichtbar sind.

2. Fe(II) in hyperalkalischen Bedingungen

Anschließend werden die Löslichkeitsexperimente mit $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})$ auf den hyperalkalischen Bereich in KOH ausgeweitet. Ziel ist es, die Speziesbildung von Eisen(II) unter hyperalkalischen Bedingungen zu klären. Darüber hinaus zielt diese Arbeit darauf ab, vollständige und konsistente thermodynamische und Aktivitätsmodelle für Fe(II) bereitzustellen, die in verdünnten bis konzentrierten NaOH- und KOH-Lösungen gültig sind.

3. Fe(III)-Hydrolyse, -Carbonatkomplexierung und Einfluss von Calcium unter sauren bis alkalischen Bedingungen

Ziel der Untersuchungen im Fe(III) sind insbesondere die Quantifizierung der Fe(III)-Löslichkeit unter endlagerrelevanten alkalischen Bedingungen sowie die Bewertung des Einflusses von Calcium und Carbonat auf die Löslichkeit und die Speziation in wässrigen Lösungen. Dies umfasst die Auswahl, Synthese und Charakterisierung geeigneter Fe(III)-Festphase für die Löslichkeitsexperimente sowie die spektroskopische Untersuchung möglicherweise entstehender ternärer Ca-Fe(III)-OH Komplexe mittels EXAFS.

2 Material und Methoden

2.1 Verwendete Chemikalien

Alle Experimente wurden in Handschuhboxen unter Argonatmosphäre ($< 0,1$ ppm O_2 , $T = (25 \pm 2)^\circ C$) durchgeführt, um den Einfluss von atmosphärischem O_2 und CO_2 auf die Proben zu minimieren. Zur Herstellung aller Proben und Lösungen wurde ultrareines Wasser verwendet, das mit einem Milli-Q-Gerät (Millipore, $18,2\text{ M}\Omega$, $25 \pm 2^\circ C$) gereinigt und mehrere Stunden lang mit Argongas gespült wurde. Die zur Herstellung der Matrixlösungen verwendeten NaOH- (Titrisol), KOH- (Titrisol) und HCl- (Titrisol) Standardlösungen wurden von Merck bezogen, ebenso Kaliumchlorid (KCl, Emsure), Calciumchlorid-Dihydrat ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$, Emsure), Calciumchlorid-Tetrahydrat ($CaCl_2 \cdot 4H_2O$, Suprapur), Natriumchlorid (NaCl, Emsure), Natriumcarbonat (Na_2CO_3 , Emsure), Natriumhydrogencarbonat ($NaHCO_3$, Emsure), Eisen(nitrat)-nonahydrat ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, Emsure) und Natriumdithionit ($Na_2S_2O_4$, tech., 85+%, Thermo Scientific). $Ca(OH)_2(s)$, das zur Stabilisierung alkalischer pH-Bedingungen in den calciumhaltigen Proben verwendet wurde, wurde unter Argonatmosphäre aus einer $CaCl_2$ -Lösung mit einer NaOH-Lösung ausgefällt. Der weiße Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen, um NaCl aus der Lösung zu entfernen. Zur Verdünnung der Proben vor der ICP-MS-Analyse (Induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie) wurde eine 2 %ige HNO_3 -Lösung (hergestellt aus 60 %iger HNO_3 -Lösung, Ultrapur, Merck) verwendet. Da im Handel erhältlich festes Eisen(II)-chlorid (Hydrat) nachweislich erhebliche Spuren von Eisen(III) enthielt, wurde 1,0 M $FeCl_2$ -Lösung unter Argonatmosphäre durch Lösen von Eisenpulver ($Fe(0)$, Reinheit $> 99,5\%$, Merck) in 2 M HCl-Lösung (Titrisol) synthetisiert. Die Auflösung erfolgte entweder über mehrere Tage bei Raumtemperatur oder unter Rühren bei $80^\circ C$, um die Eisenauflösung zu beschleunigen. Die Redoxreinheit der resultierenden Lösung wurde durch Kapillarelektrophorese gekoppelt mit ICP-MS (CE-ICP-MS) bestätigt ($> 95\%$). Für die CE-ICP-MS wurden 1,10-Phenanthrolin-Monohydrat (phen, $\geq 99,0\%$, Carl Roth) und 1,2-Cyclohexylen-dinitrilotetraessigsäure-Monohydrat (CDTA, $\geq 99,0\%$, Merck) verwendet, um Fe(II) und Fe(III) zu komplexieren und den Redoxzustand zu stabilisieren. Die meisten der verwendeten Festphasen wurden, wie im Folgenden beschrieben synthetisiert. Das in dieser Arbeit verwendete Lepidokrokit wurde freundlicherweise von Dr. Fabio Furcas (Empa) zur Verfügung gestellt.

2.2 Synthese der Festphasen

2.2.1 Fe(II)

Die Synthese der verwendeten Fe(II)-Festphasen erfolgte durch Fällung aus Fe(II)-haltiger Lösung in einer Handschuhbox unter Argonatmosphäre ($< 0,1$ ppm O_2 , $T = (25 \pm 2)$ °C). Wie von Rémazeilles und Refait^[52] beschrieben, hängt das erhaltene Produkt bei der Fällung von $FeCl_2$ -haltigen Lösungen mit Natronlauge stark vom Verhältnis R' zwischen Hydroxid- und Chloridkonzentration ab.

$$R' = \frac{[Cl^-]}{[OH^-]} = \frac{2[FeCl_2]}{[NaOH]} \quad (18)$$

Nur bei $R' \leq 1,16$ kann $Fe(OH)_2$ selektiv gefällt werden, während $Fe_2(OH)_3Cl$ erst bei $R' \geq 2,25$ allein gebildet wird. Entsprechend wurde bei der Synthese von $Fe(OH)_2(cr)$ auf einen Überschuss von $[OH^-]$ ($R' \ll 1$) geachtet, während bei der Fällung von $Fe_2(OH)_3Cl(cr)$ $[Cl^-]$ im Überschuss ($R' \gg 2,5$) vorlag.

$Fe(OH)_2(cr)$ wurde durch langsame Zugabe einer 4 M NaOH- oder KOH-Lösung zu einer 1,0 M sauren $FeCl_2$ -Lösung gefällt, bis sich kein weiterer Niederschlag bildete und der pH-Wert des Überstands alkalisch blieb ($pH \approx 13$). Der erhaltene Feststoff wurde mittels Zentrifugation vom Überstand abgetrennt und als Suspension in 0,1 M KOH-Lösung oder Wasser gelagert. Ein ähnlicher Ansatz wurde für die Synthese von $Fe_2(OH)_3Cl(cr)$ (Hibbingit) angewandt. Hierzu wurde eine 1,0 M wässrige $FeCl_2$ -Lösung mit einer 4 M KOH-Lösung titriert, bis der pH-Wert im neutralen Bereich ($pH \approx 7$) lag. Um eine Mitfällung zu von $Fe(OH)_2(cr)$ zu vermeiden, verblieb der Niederschlag zur Lagerung im $FeCl_2$ -haltigen Überstand. Vor der Verwendung in den Löslichkeitsexperimenten wurden die synthetisierten Feststoffe für mindestens zwei Monate gelagert und ein- bis dreimal mit Matrixlösung gewaschen.

2.2.2 Fe(III)

Die Synthesen der in den Löslichkeitsexperimenten verwendeten Fe(III)-Festphasen erfolgten in Anlehnung an die von Schwertmann und Cornell^[53] beschriebenen Verfahren und wurden in einer Handschuhbox unter Argonatmosphäre ($< 0,1$ ppm O_2 , $T = (25 \pm 2)$ °C) durchgeführt, um Einflüsse von atmosphärischem CO_2 auszuschließen. $Fe(OH)_3(s)$ (Ferrihydrit) wurde durch langsame Zugabe von 147 ml 1 M KOH unter ständigem Rühren zu einer wässrigen $Fe(NO_3)_3$ -Lösung (20 g $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ in 250 ml H_2O , entspricht ca. 0,4 M, $pH_{exp} \approx 1,6$) gefällt, bis ein

pH_{exp}-Wert von ca. 8,2 erreicht wurde. Der dabei frisch ausgefällte rot-braune Niederschlag wurde als Fe(OH)₃(s) (Ferrihydrit) charakterisiert. Durch mehrmonatiges Altern in 1 M NaOH bzw. KOH bildete sich eine nanokristalline Goethit-Phase. Beide Feststoffe wurden vor ihrer Verwendung gründlich gewaschen und getrocknet.

2.3 Analysemethoden

2.3.1 pH- und E_h-Messungen

Alle pH-Messungen wurden mit einer Kombinationsglaselektrode (Typ Orion Ross, Thermo Scientific) durchgeführt, die mit Standard-pH-Puffern (pH 1–12, Merck) kalibriert wurde. Die pH-Werte werden als pH_m angegeben, was den negativen dekadischen Logarithmus der molalen H⁺ Konzentration gemäß $\text{pH}_m = -\log m(\text{H}^+) = \text{pH}_{\text{exp}} + A_m$ definiert. Die experimentell ermittelten pH_{exp}-Werte wurden unter Verwendung des empirischen Parameters A_m korrigiert, der sowohl den Aktivitätskoeffizienten des Protons als auch die Differenz des Flüssigkeitskontaktpotentials der Elektrode bei einer gegebenen Hintergrundelektrolytkonzentration umfasst, wie von Altmaier et al.^[54] beschrieben. Die A_m-Werte für das KCl-System wurden ebenfalls aus der Literatur übernommen.^[55]

Zur Untersuchung des Redoxpotentials wurden E_h-Messungen unter Verwendung einer kombinierten Pt- und Ag/AgCl-Referenzelektrode (Metrohm) durchgeführt. Die Messungen erfolgten in Suspension unter ständigem Mischen der Proben, in der Regel etwa 15 Minuten lang, bis stabile E_h-Messwerte vorlagen. Die gemessenen Potenziale wurden um das Potenzial der Ag/AgCl-Innenreferenzelektrode bei $T = (25 \pm 2)^\circ\text{C}$ mit 3 M KCl als Elektrolyt (+207 mV) korrigiert, um die E_h-Werte zu berechnen. E_h wurde in pe umgerechnet, wobei pe der negative dekadische Logarithmus der Elektronenaktivität ist, gemäß $E_h = -RT \cdot \ln(10) \cdot F^{-1} \cdot \text{pe}$, wobei R die ideale Gaskonstante und F die Faraday-Konstante ist.

2.3.2 Massenspektrometrie ((CE-)ICP-MS)

Zur Bestimmung der Eisenkonzentration in wässriger Lösung wurde die induktiv gekoppelte Massenspektrometrie (ICP-MS) eingesetzt. Dabei wird die in ein Aerosol umgewandelte Probenlösung in einem induktiv gekoppelten Argon-Plasma (ICP) getrocknet, zerstäubt und ionisiert. Die Ionen werden anschließend über eine Ionenoptik zum Massenanalysator geleitet. In einem Quadrupol-Massenanalysator werden die Ionen entsprechend ihrem Masse-zu-Ladungs-

Verhältnis (m/z) getrennt und dann in einem mit einem Elektronenvervielfacher (Dynode) gekoppelten Ionen-Detektor nachgewiesen. Die Eisenkonzentrationen in den Löslichkeits-experimenten wurde in regelmäßigen Zeitabständen überwacht. Die Phasentrennung erfolgte normalerweise durch Ultrafiltration mit 10-kD-Filtern (Porengröße $\approx 2\text{--}3$ nm, Nanosep, Pall Life Science, EBA 280 Tischzentrifuge, Hettich), oder für einzelne Proben durch Ultrazentrifugation (60 min bei 600.000 g, Typ 90 Ti-Rotor und Optima™ XPN-80, Beckman Coulter). Die Filtrate/Zentrifugate wurden mit 2 % HNO_3 angesäuert und verdünnt (Verdünnungsfaktor 3,8– 10^4), um eine Gesamtsalzkonzentration unter 200 mg/l zu erreichen, und mit einem Multi-Quadrupol-ICP-MS-Gerät (NexION 5000, PerkinElmer) analysiert. Die effektive Nachweisgrenze der Methode lag zwischen $10^{-5,5}\text{--}10^{-7,5}$ mol/l Fe, in Abhängigkeit vom Verdünnungsfaktor. Die ICP-MS Messungen am KIT wurden durch Annika Fried (KIT-INE) durchgeführt.

Bei ausgewählten Proben wurde die mit ICP-MS gekoppelte Kapillarelektrophorese (CE-ICP-MS) eingesetzt, um den Redoxzustand von Eisen in Lösung weiter zu untersuchen. Die Planung und Durchführung der CE-ICP-MS Messungen erfolgte in Zusammenarbeit mit Thomas Roth (KIT-INE). Dabei wurde ein ursprünglich von Pozdniakova et al.^[56] für die Bestimmung von Fe mittels CE-UV/VIS beschriebenes Verfahren verwendet, das später für die CE-ICP-MS adaptiert wurde.^[57] Dazu wurde ein Agilent 7100 CE-Systems (Agilent Technologies) über eine Mira Mist CE-Schnittstelle (Burgener Research) an das Massenspektrometer (NexION 2000B, PerkinElmer) gekoppelt. Zu einer Aliquote (20–100 μl) der Probenlösung wurde eine 50 mM-Lösung von 1,10-Phenanthrolin-Monohydrat (~ 100 μl) hinzugefügt, um das in der Probe vorhandene Fe(II) quantitativ als Fe(II)-Phen zu komplexieren. Anschließend wurde eine gesättigte Lösung von 1,2-Cyclohexylendinitrilotetraessigsäure-Monohydrat (~ 100 μl) zugegeben, um den Fe(III)-Gehalt der Probe quantitativ als Fe(III)-CDTA zu komplexieren. Auf diese Weise wurde das Fe(II)/Fe(III)-Redoxpaar als Komplexe mit unterschiedlichen Ladungen für die Trennung mittels CE stabilisiert. Falls erforderlich, wurde die Komplexlösung mit ultrareinem Wasser auf eine für die Detektion mittels CE-ICP-MS geeignete Fe-Konzentration von ca. $3 \cdot 10^{-5}$ M verdünnt. Die resultierende Lösung wurde mittels CE-ICP-MS gemessen (Elektrolyt: 100 mM Borat, pH 9,2; Trennpotential: 30 kV), und die Peakflächen der Signale für $\text{Fe(II)(phen)}_3^{2+}$ und Fe(III)(CDTA)^- zu ihrem jeweiligen Zeitpunkt im zeitaufgelösten Massenspektrum verwendet, um eine Untergrenze des Fe(II)/Fe(III)-Verhältnisses in der Probe abzuschätzen.

2.3.3 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Als Hauptcharakterisierungsmethode der Festphasen kam im Rahmen dieser Arbeit die Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) zum Einsatz. Genau wie andere Arten elektromagnetischer Strahlung können Röntgenstrahlen an einem Gitter gebeugt werden. Da die Wellenlänge der eingestrahlten Röntgenstrahlen (z. B. $K\alpha$ -Dubletts von Mo $\lambda = 0,710 \text{ \AA}$, Cu $\lambda = 1,539 \text{ \AA}$ und Fe $\lambda = 1,933 \text{ \AA}$) dem Abstand zwischen den periodisch angeordneten Atomen im dreidimensionalen Kristallgitter ähnelt, werden Röntgenstrahlen durch Streuung an den Elektronenhüllen der Atome gebeugt.

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (19)$$

n	Beugungsordnung
λ	Wellenlänge der einfallenden Röntgenstrahlen
d	Abstand zwischen parallelen Gitterebenen
θ	Winkel zwischen den einfallenden Strahlen und der Gitterebene (Bragg-Winkel)

Nach der Bragg-Gleichung (19) ändern sich die Weglängen der gebeugten Wellen in Abhängigkeit vom Abstand zwischen den Gitterebenen, was je nach Phasenverschiebung zu konstruktiver oder destruktiver Interferenz führen kann. Dies führt zu einem charakteristischen Beugungsmuster als Funktion des 2θ -Winkels, das Aufschluss über die Anordnung der Atome im Kristall gibt.^[58]

Die synthetisierten Festphasen wurden sowohl vor als auch nach den Löslichkeitsexperimenten mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) charakterisiert, um die Struktur und Kristallitgröße der löslichkeitsbestimmenden Phasen zu identifizieren sowie potenzielle Veränderungen der Festphasen im Verlauf der Experimente zu beobachten. Hierzu wurden etwa 10 mg der Probe bis zu dreimal mit Wasser gewaschen, um Salzurückstände der Matrixlösung zu entfernen. Aufgrund der hohen Redoxempfindlichkeit der trockenen Fe(II)-Festphasen wurden die Proben unmittelbar nach etwa 20-minütigem Trocknen unter Argonatmosphäre in der Handschuhbox auf einem luftdichten Silizium-Kuppelprobenhalter (Bruker) vermessen. Für den Transport des Kuppelhalters vom Inneren der Handschuhbox zum Röntgendiffraktometer wurde zusätzlich ein zweiter, abgeschlossener Behälter verwendet, um das Risiko einer Diffusion von Luftsauerstoff

in den Kuppelhalter während des Transports zu minimieren. Die XRD-Messungen wurden in der Regel innerhalb von 10 Minuten nach Abschluss des Trocknens gestartet und dauerten etwa 5–10 Minuten, um eine Oxidation während der Messung zu minimieren. Die XRD-Daten wurden mit einem Bruker D8 Advance-Diffraktometer mit einer Cu-K α -Röntgenquelle und einem LYNXEYE XE-T-Detektor im Bereich von $2^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ erfasst, bei einer Schrittweite von $0,012^\circ$ und Akkumulationszeiten von 0,05–0,1 s pro Schritt.

Die XRD-Pulverdiagramme wurden mit den Softwareprogrammen DIFFRAC.SUITE V7.1 (Bruker AXS) und HighscorePlus v.5 (Malvern-Panalytical) qualitativ ausgewertet. Zudem erfolgte für ausgewählte Proben eine semiquantitative Analyse mit Hilfe der Scherrer-Gleichung.^[59]

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (20)$$

D	Kristallitgröße
K	Formfaktor (0,89–1.0)
β	Halbwertsbreite (FWHM), bereinigt um die instrumentelle Verbreiterung
θ	Bragg-Winkel

Sie erlaubt eine einfache Abschätzung der Kristallitgröße anhand der Halbwertsbreite der Beugungsreflexe, berücksichtigt jedoch nicht die Verteilung der Kristallitgrößen. Für eine korrekte Bestimmung ist außerdem die Kenntnis der instrumentellen Verbreiterung sowie der Kristallitform zur Wahl des geeigneten Formfaktors erforderlich. Die quantitative Analyse mittels Rietveld-Verfeinerungen wurden mit Topas7 (Bruker AXS) unter Verwendung des Fundamentalparameter-Ansatzes durchgeführt und erfolgte in Kooperation mit Dr. Krassimir Garbev (KIT-ITC). Kristallographische Daten wurden aus der *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD)^[60] und der *Crystallography Open Database* (COD)^[61] bezogen. Für Fe(OH)₂(cr) wurden die Strukturen aus ICSD 107289, ICSD 53992 und ICSD 117105 als Ausgangsmodell getestet. Zusätzlich wurden Strukturen für Chlorid-Grünrost (GR-Cl, Fe^{II}₄Fe^{III}₂Cl_{2-x}(OH)_{12+x}, COD-ID: 9011596), Akaganeit (Fe₈O₈(OH)₈Cl_{1,35}, „ β -FeOOH“, ICSD 96830) und Magnetit (Fe₃O₄) für die quantitative Analyse herangezogen. Für Fe₂(OH)₃Cl(cr) wurden die folgenden Strukturdaten als Ausgangsparameter verwendet: Parahibbingit (β -

$\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, orthorhombisch, ICSD 12960), Hibbingit ($\gamma\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, trigonal, ICSD 139200), Rokuehnit ($\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ICSD 15597), Akaganeit ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_8\text{Cl}_{1,35}$, ICSD 96830), Chlorid-Grünrost (GR-Cl, $\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Cl}_{2-x}(\text{OH})_{12+x}$, COD-ID: 9011596). Die Größe der kohärenten Streudomänen (LVol-IB) wurde mit dem Double-Voigt-Ansatz bestimmt (Topas 7-Referenzhandbuch, Bruker AXS). Dabei handelt es sich um eine volumengewichtete Berechnung der Kristallitgröße, die auf der Faltung (Konvolution) der integralen Linienbreiten aus Gauß- und Lorentz-Anteilen basiert.

2.3.4 Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS, X-ray Absorption Spectroscopy) basiert auf der Wechselwirkung hochenergetischer Röntgenphotonen (Synchrotronstrahlung) mit kernnahen Elektronen eines Atoms. Ein auftreffendes Photon kann dabei seine Energie auf ein solches Elektron übertragen, das anschließend in ein unbesetztes, höheres Energieniveau oder sogar ins Kontinuum angeregt wird (Photoeffekt). Die dabei entstehende Elektronenlücke wird typischerweise durch ein Elektron von einem energetisch höheren Niveau aufgefüllt. Die freiwerdende Energie dieser Relaxation wird entweder durch die Emission charakteristischer Röntgenfluoreszenzstrahlung oder durch die Abgabe eines Auger-Elektrons kompensiert. Das XAS-Signal lässt sich daher sowohl durch die direkte Messung der Absorption der einfallenden Röntgenstrahlung als auch durch den Nachweis dieser Folgeprozesse erfassen. Wird die Energie der eingestrahlten Photonen in den Bereich der Bindungsenergie eines kernnahen Elektrons angehoben, steigt die Wahrscheinlichkeit für dessen Anregung sprunghaft an, was zur Messung einer Absorptionskante im Spektrum führt. Die Feinstruktur dieser Kante (XAFS, X-ray Absorption Fine Structure) gliedert sich in zwei Bereiche: XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) beschreibt die Strukturelemente im unmittelbaren Bereich der Kante, während EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) die Feinstruktur im höheren Energieverlauf oberhalb der Kante bezeichnet. Während durch XANES-Analysen unter anderem Rückschlüsse auf die Oxidationsstufe und Koordinationsgeometrie des absorbierenden Atoms möglich sind, liefert EXAFS detaillierte Informationen über dessen lokale atomare Umgebung.^[62,63]

Die Röntgenabsorptionsspektren an der Eisen-K-Absorptionskante wurden an der *INE-Beamline* der *KIT Light Source* aufgenommen, die vom Institut für Nukleare Entsorgung des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT-INE) betrieben wird. Die gesättigten Fe(III)-haltige Probelösungen ($\text{pH}_m \approx 12$) wurden durch Kontaktieren einer 2,0 M oder 4,5 M CaCl_2 -Lösung mit frisch gefälltem Ferrihydrit in Anwesenheit von $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ hergestellt, mittels 10-kD-Filter (Nanosep®, Pall Life

Science) filtriert und in eine speziell angefertigte Kapton-Fensterzelle (Abbildung 1) überführt. Die Messungen der Röntgenabsorptionsstruktur nahe der Kante (XANES) und der erweiterten Röntgenabsorptionsfeinstruktur (EXAFS) wurden im Fluoreszenzmodus durchgeführt und im Bereich von 6900 bis 7930 eV aufgezeichnet, was einem k-Raum bis $14 \text{ \AA}^{-1}$ entspricht.

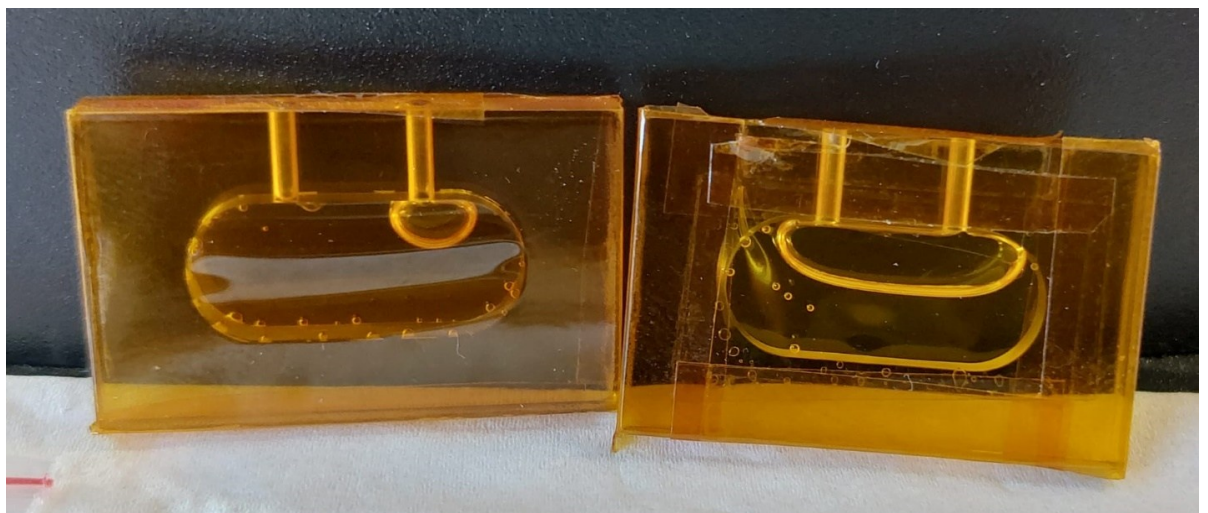
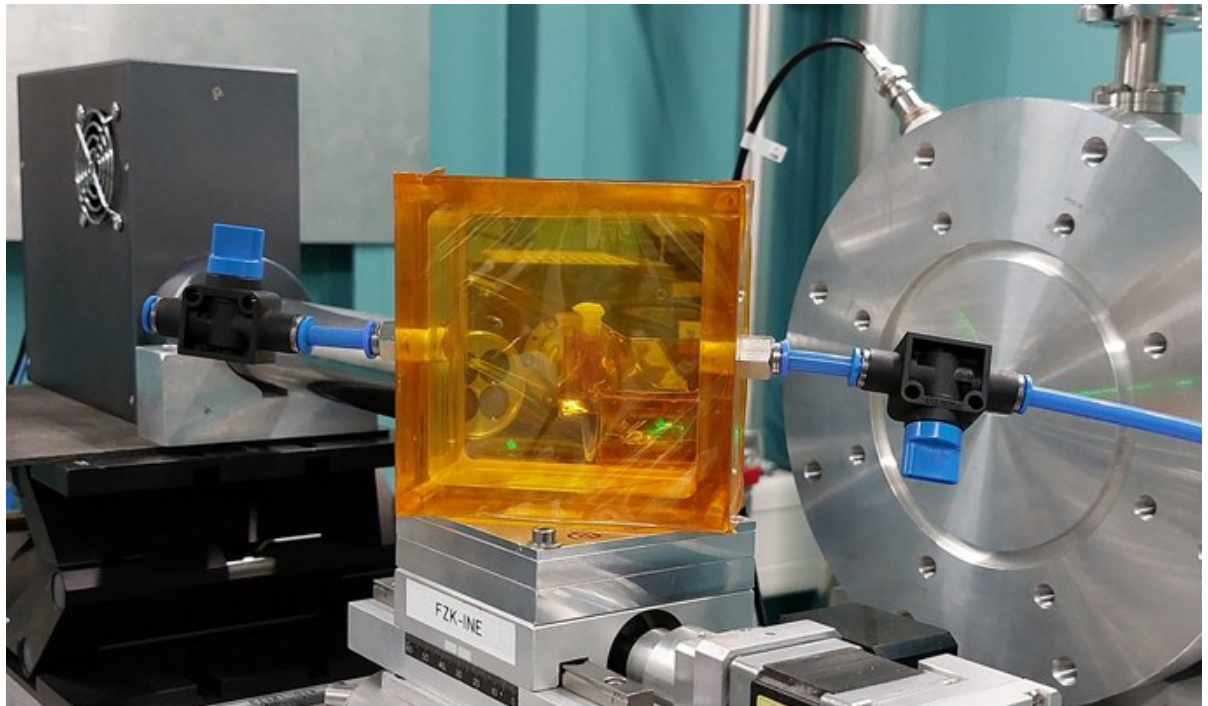


Abbildung 1 Versuchsaufbau für EXAFS-Messungen in einer selbstgebauten Gaszelle (oben). Flüssige Probe in einem PMMA-Rahmen mit Kapton-Klebeband (unten links) und Kapton-Folie (unten rechts).

2.4 Löslichkeitsexperimente aus der Untersättigung

Die Löslichkeitsexperimente aus der Untersättigung erfolgten in einer Handschuhbox unter Argonatmosphäre ($< 0,1$ ppm O_2 , $T = (25 \pm 2) ^\circ C$) und wurden grundsätzlich ähnlich für alle untersuchten Systeme durchgeführt. In 15-ml-Schraubdeckelröhrchen (Polypropylen, Sarstedt) wurden etwa 10 mg der (gewaschenen) initialen Festphase zu etwa 10 ml Matrixlösung gegeben. Nach Einstellen und Kontrolle des pH wurden die Experimente in regelmäßigen Abständen für bis zu 469 Tage beprobt. Dabei wurden je nach System pH, E_h , die Gesamteisenkonzentration in der wässrigen Phase mittels ICP-MS nach Ultrafiltration und das Fe(II)/Fe(III)-Verhältnis mittels CE-ICP-MS bestimmt. Die Festphasen wurden sowohl initial als auch nach Erreichen des Gleichgewichts in den Löslichkeitsexperimenten mittels XRD analysiert. Im Folgenden werden die einzelnen Probensysteme detailliert beschrieben.

2.4.1 Fe(II) in neutralen bis hyperalkalischen Bedingungen

In neutralen bis alkalischen Bedingungen wurden insgesamt 52 Proben in den folgenden Systemen hergestellt: (i) sechs Serien in 0,01; 0,1; 0,5; 1,0; 2,0 und 4,0 M KCl/KOH bei $7,6 \leq pH_m \leq 10,2$, jeweils mit $Fe(OH)_2(cr)$ als initialer Festphase, (ii) vier Serien in 0,5; 1,0; 2,0 und 4,0 M KCl/KOH-Lösungen bei $7,6 \leq pH_m \leq 9,6$ unter Verwendung von $Fe_2(OH)_3Cl(cr)$ als Festphase, (iii) vier Proben, in denen eine 1:1-Mischung aus $Fe(OH)_2(cr)$ und $Fe_2(OH)_3Cl(cr)$ als initialer Bodenkörper verwendet wurde, jeweils in 0,5; 1,0; 2,0 und 4,0 M KCl-Lösungen ($pH_m \approx 8-9$). Die Experimente wurden für bis zu 226 Tage beprobt.

Unter hyperalkalischen Bedingungen wurden im KOH-System insgesamt 12 Proben, bestehend aus zwei Serien mit 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 und 4,0 M KOH, jeweils in Anwesenheit und Abwesenheit von 5 mM $Na_2S_2O_4$ als Reduktionsmittel untersucht. Da potentiometrische pH-Messungen aufgrund des Alkalifehlers und der korrosiven Wirkung hoher Alkalihydroxid-Konzentrationen auf Glas bei $pH > 12$ nicht möglich sind, wurde für die in KOH durchgeführten Experimente angenommen, dass die Hydroxidkonzentration der Anfangskonzentration der Base entspricht. Die Eisenkonzentrationen in den Lösungen wurden regelmäßig über einen Zeitraum von bis zu 258 Tagen überwacht. Die Dichten der KOH-Lösungen für die Umrechnung zwischen molaren und molalen Konzentrationen wurden von Sipos et al. übernommen.^[64]

Entsprechende Experimente in NaOH-Lösungen wurden von Dr. Sven Hagemann (GRS) durchgeführt. Die Ergebnisse werden im Rahmen dieser Arbeit diskutiert und zur Entwicklung

des SIT-Modells verwendet. Details zur experimentellen Durchführung können Fürst et al.^[65] entnommen werden.

2.4.2 Fe(III) in Abwesenheit und Anwesenheit von Carbonat und CaCl₂

Löslichkeitsexperimente mit Goethit als Ausgangsfeststoff unter alkalischen bis hyperalkalischen Bedingungen ($9,5 \leq \text{pH}_m \leq 13$) wurden sowohl in 0,01 und 0,1 M NaCl/NaOH als auch in 0,25; 1,0; 2,0 und 4,5 M CaCl₂-Lösungen durchgeführt (insgesamt 36 Proben, sechs Proben für jede Ionenstärke). Zusätzliche Experimente wurden in 0,1 (sieben Proben) und 4,0 M (sechs Proben) NaCl/HCl-Systemen unter sauren Bedingungen ($1 \leq \text{pH}_m \leq 4$) durchgeführt. 24 weitere Proben wurden für die Systeme in Anwesenheit von Carbonat untersucht. Hierbei diente entweder Goethit oder Lepidokrokit als initiale Festphase. Die Konzentrationen des gesamten anorganischen Kohlenstoffs betrug entweder 0,1 oder 0,3 M. Durch NaCl wurde eine Gesamtionenstärke von 0,5 bzw. 1,0 M, bei $8 \leq \text{pH}_m \leq 13$ eingestellt. Die Beprobung der Experimente erfolgte über einen Zeitraum von bis zu 469 Tagen.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Fe(II) in neutralen bis alkalischen Bedingungen

Die in diesem Kapitel diskutierten Ergebnisse wurden in Fürst et al.^[66] publiziert.

3.1.1 Charakterisierung der Festphasen

Die Diffraktogramme der in den Löslichkeitsexperimenten verwendeten Festphasen sind in Abbildung 2 dargestellt. Zudem wurden ausgewählte Bodenkörper nach Erreichen der Gleichgewichtsbedingungen in den Löslichkeitsexperimenten charakterisiert. Dabei wurden für jede Ionenstärke die Proben mit dem höchsten und dem niedrigsten pH_m untersucht. Die Diffraktogramme sind in Abbildung 3 ($\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})$), Abbildung 4 ($\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{cr})$) und Abbildung 5 ($\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})/\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{cr})$) dargestellt. Die Ergebnisse der quantitativen Röntgendiffraktionsanalyse (QXRD) nach der Rietveld-Methode sind in Tabelle 2 zusammen mit den berechneten Größen der kohärenten Streubereiche der Hauptphasen aufgeführt. Zusätzliche Informationen, wie Elementarzellparameter und statistische Gütekriterien, sind in Anhang 1 und Anhang 2 dargestellt.

Die Röntgenbeugungsmuster der beiden synthetisierten Festphasen, $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})$ und $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{cr})$, zeigen sowohl qualitativ als auch quantitativ eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den in der Crystallography Open Database (COD)^[61] oder der ICDD-Datenbank^[67] hinterlegten Referenzstrukturen (Abbildung 2). Für die Rietveld-Verfeinerung von $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})$ wurden drei Strukturmodelle auf der Grundlage der Raumgruppe P-3m1 (Nr. 164) betrachtet, die alle Fe^{2+} an der Position $x = 0, y = 0, z = 0$ (1a) und O^{2-} an der Position $x = 2/3, y = 1/3$ (2d) berücksichtigen. Während Natta und Casazza^[68] sowie Wyckoff^[69] z-Koordinatenwerte von 0,27 bzw. 0,25 vorschlugen, gaben Parise et al.^[70] einen Wert von $z = 0,2213(2)$ an und verfeinerten zudem die Position des Wasserstoffatoms. Die erneute Verfeinerung der Struktur im Rahmen dieser Arbeit ergab $z = 0.2193(15)$, was in sehr guter Übereinstimmung mit den Werten von Parise et al.^[70] steht. Die daraus abgeleiteten Parameter wurden anschließend für die Rietveld-Analyse aller Proben dieser Serie verwendet. Für $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ zeigte die quantitative Analyse, dass 96,7 Gew.-% des Ausgangsmaterials als $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (Parahibbingit) vorliegen, mit einem geringen Anteil an $\gamma\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ und frei von Verunreinigungen. Diese Probe wird im Folgenden als $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{cr})$ bezeichnet.

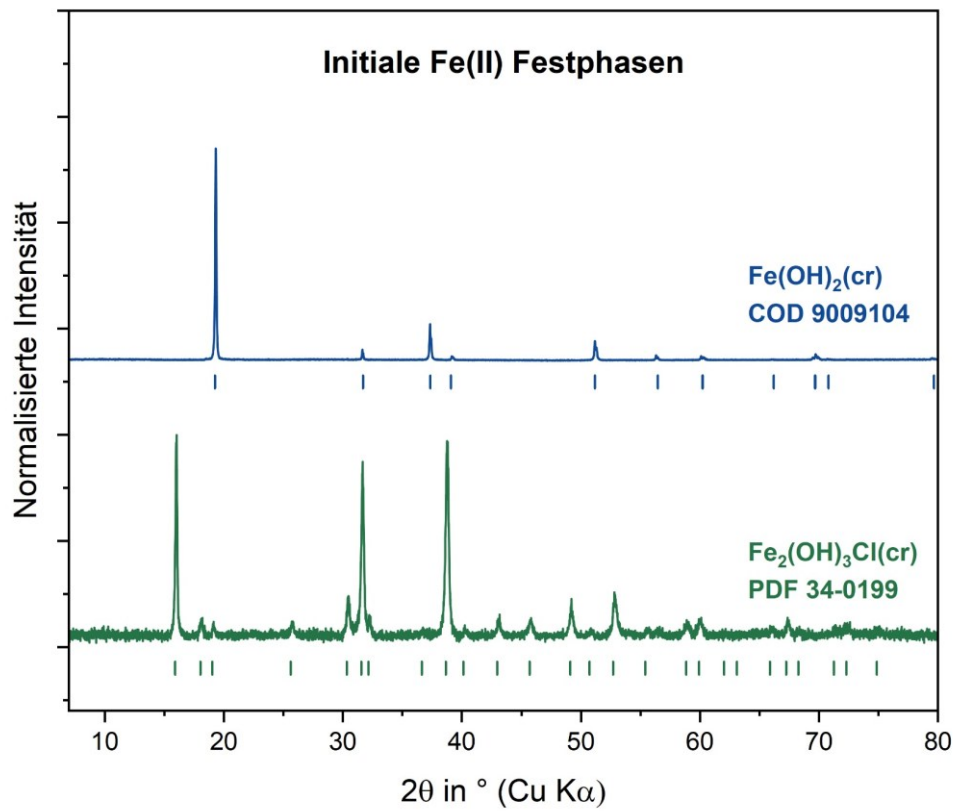


Abbildung 2 Diffraktogramme der in den Löslichkeitsexperimenten verwendeten Fe(II)-Festphasen, Fe(OH)₂(cr) (oben) und Fe₂(OH)₃Cl(cr) (unten).

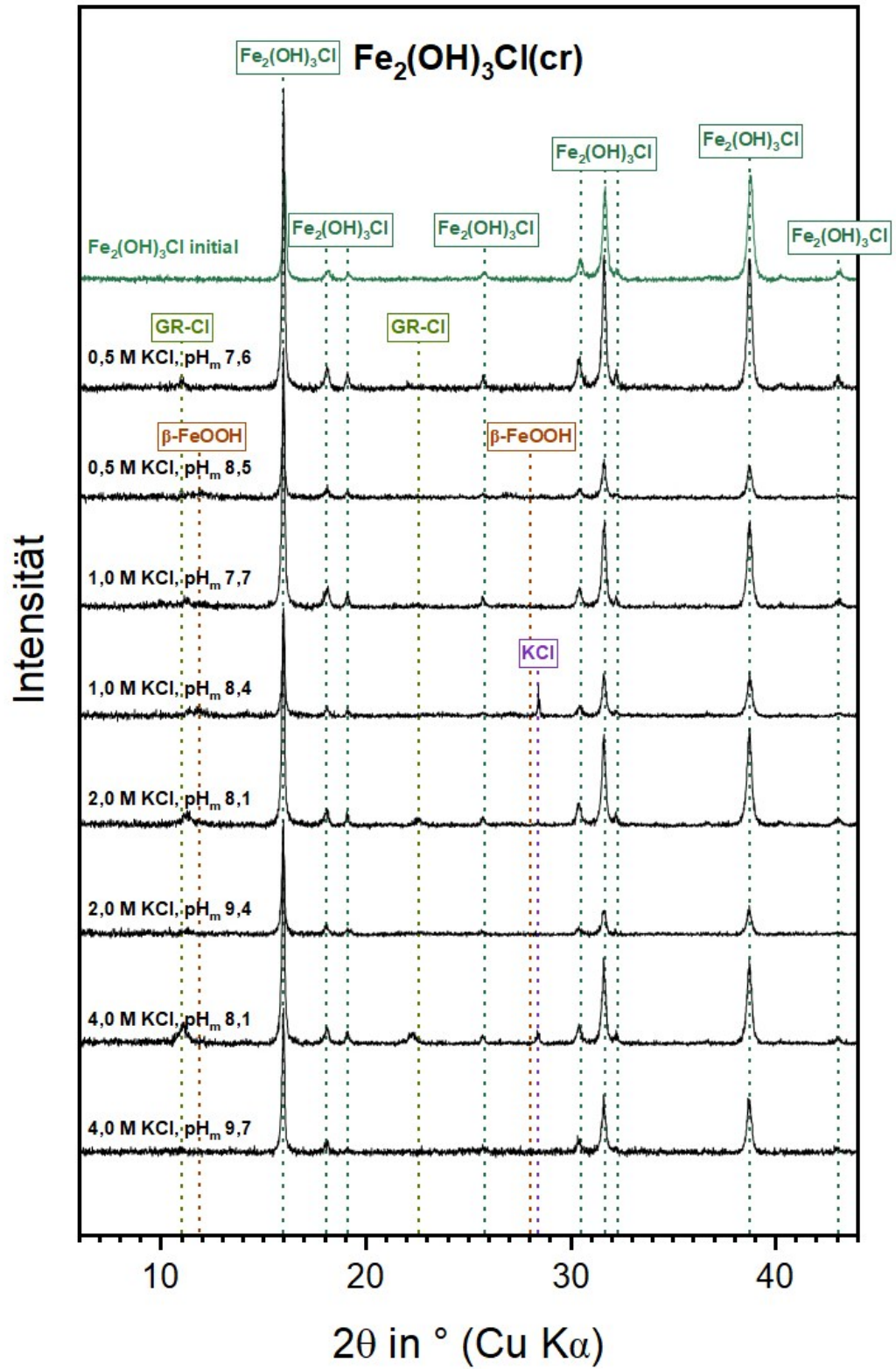


Abbildung 4 Röntgendiffraktogramme ausgewählter $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{cr})$ -Bodenkörper vor und nach Erreichen der Gleichgewichtsbedingungen in den Löslichkeitsexperimenten.

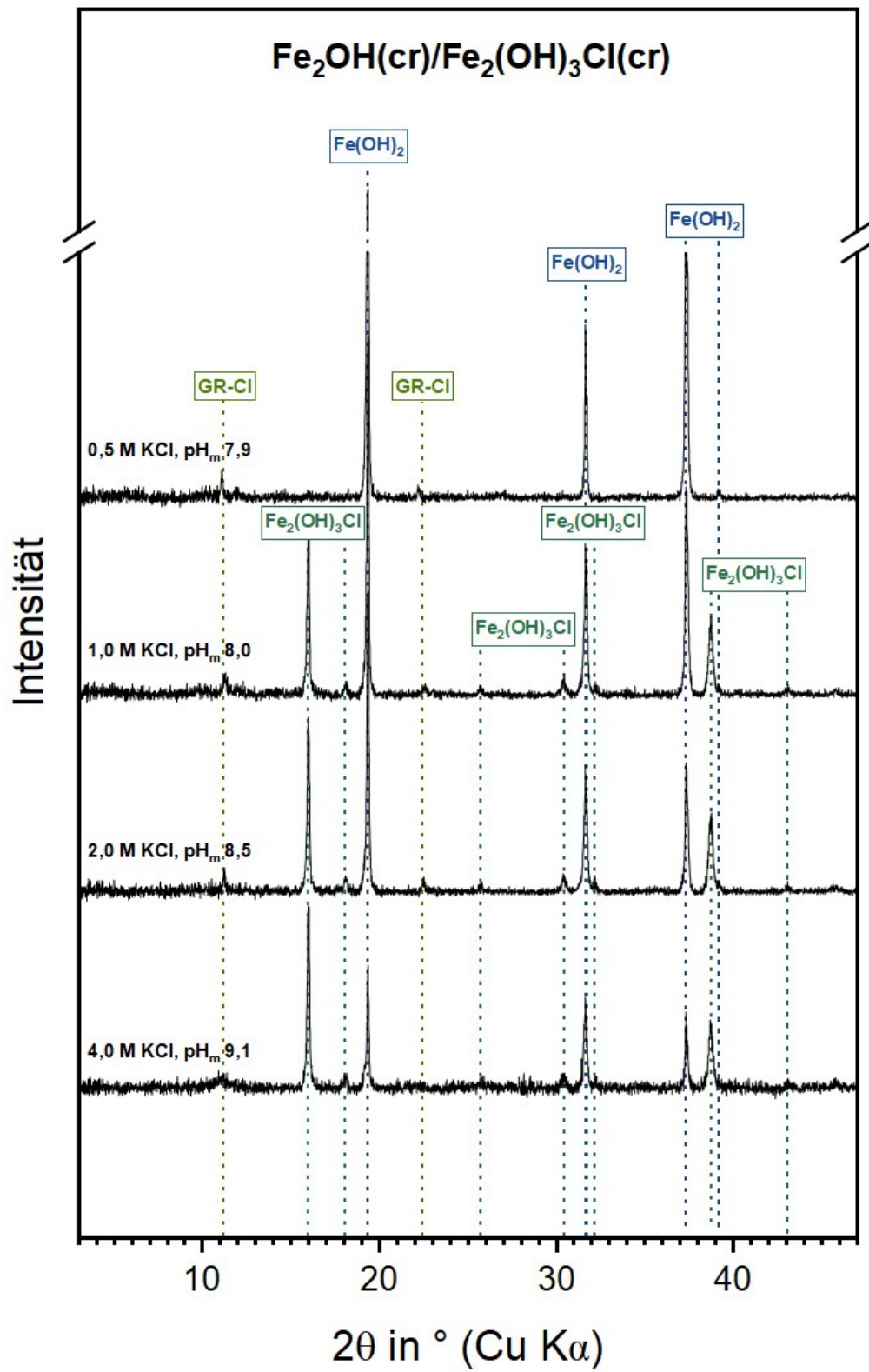


Abbildung 5 Röntgendiffraktogramme der Bodenkörper nach Erreichen der Gleichgewichtsbedingungen in den Löslichkeits-experimenten, in denen initial $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})$ und $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{cr})$ zusammen vorlagen.

In den mit $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})$ durchgeführten Experimenten blieben die eingesetzten Bodenkörper weitgehend unverändert. In Systemen mit hohen KCl-Konzentrationen ($I \geq 0,5 \text{ M KCl}$) bei nahezu neutralen pH-Bedingungen ($\text{pH}_m \approx 8$) wurde jedoch zusätzlich zu den Merkmalen von $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})$ ein Reflex bei $2\theta = 11$ beobachtet. Dieser deutet auf das Vorhandensein von Spuren von Chlorid-Grünrost (GR-Cl) hin, das laut Rietveld-Analyse bis zu 5 % der Festphase ausmacht. Tatsächlich ist bekannt, dass die Bildung von GR-Cl unter nahezu neutralen Bedingungen in Gegenwart von Cl^- begünstigt wird.^[8,71] Es ist zu erwarten, dass die Umwandlung dieses kleinen Anteils der gesamten Festphase einen vernachlässigbaren Einfluss auf das gesamte Lösungsverhalten hat, da die Löslichkeit von Fe(III) bei diesen pH-Werten voraussichtlich um mehrere Größenordnungen niedriger liegt.^[29] Trotz mehrmaligen Waschens mit Wasser, konnten Rückstände von KCl aus der Matrixlösung in einigen Proben nachgewiesen werden. In den Experimenten mit $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{cr})$ als initialer Festphase wurde bei mehreren Proben eine teilweise Umwandlung von $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{cr})$ in $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})$ oberhalb eines bestimmten pH_m beobachtet. Um sicherzustellen, dass das in dieser Arbeit entwickelte Löslichkeitsmodell ausschließlich auf dem Lösungsverhalten von $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{cr})$ basiert, wurden diese Proben bei der weiteren Analyse und Modellentwicklung ausgeschlossen. Der pH_m , oberhalb dessen eine Umwandlung beobachtet wurde, stieg mit zunehmender Ionenstärke an, was auf eine Abhängigkeit vom pH_m und der Chloridkonzentration hinweist. Dies wird durch die Experimente bestätigt, die anfänglich beide Festphasen enthielten. In 0,5 M KCl konnte bis zum Erreichen von Gleichgewichtsbedingungen bei $\text{pH}_m \approx 8$ eine vollständige Umwandlung von $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{cr})$ zu $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})$ beobachtet werden. Zudem wurde ein systematischer Anstieg des Anteils von $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{cr})$ mit steigender KCl-Konzentration auf bis zu 70 % in 4,0 M KCl beobachtet. Darüber hinaus zeigten die Systeme, die initial beide Festphasen enthielten, im Vergleich zu den Versuchen mit einer einzelnen Festphase eine stärkere Tendenz zur Bildung von Spuren von Fe(III)-haltigen Feststoffen wie GR-Cl und in geringerem Maße Akaganeit (chloridhaltiges β - FeOOH). Dies ist möglicherweise auf die Kombination aus hoher Chloridkonzentration und der strukturellen Ähnlichkeit zwischen $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})$ und GR-Cl zurückzuführen. Da die Bildung von GR-Cl-Spuren unter diesen Bedingungen bereits wenige Minuten nach dem Trocknen der Proben auf dem Probenhalter (unter Argonatmosphäre) beobachtet wurde, ist es wahrscheinlich, dass das im XRD beobachtete GR-Cl hauptsächlich während der Probenvorbereitung und der Messung gebildet wurde. Dennoch kann das Vorhandensein geringer Spuren von GR-Cl, die im Verlauf des Löslichkeitsexperiments entstanden sind, nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Tabelle 2 Phasenzusammensetzung der festen Phasen zu Beginn und nach dem Gleichgewichtszustand gemäß Rietveld-Verfeinerungen. *Kristallgröße nach dem Double-Voigt-Ansatz. **Summe aus β - $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ und γ - $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$.

Probe $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})$	Phasenzusammensetzung in Gew.-%					$\text{Fe}(\text{OH})_2$
	Amakinit $\text{Fe}(\text{OH})_2$	Sylvit KCl	Chlorid-Grünrost (GR-Cl) $\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Cl}_{2-x}(\text{OH})_{12+x}$	Akaganeit $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_8\text{Cl}_{1,35}$	Magnetit Fe_3O_4	Kristallitgröße LVol-IB* (nm)
$\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})$	100					132(2)
0,01 M, pH _m 8,0	99,5(4)	0,5(4)	–	–	–	239(9)
0,01 M, pH _m 10,1	95,8(4)	–	–	–	4,2(4)	177(4)
0,1 M, pH _m 8,7	100	–	–	–	–	265(16)
0,1 M, pH _m 10,0	97,6(5)	2,4(5)	–	–	–	254(10)
0,5 M, pH _m 8,2	97,0(9)	1,0(2)	2,0(9)	–	–	161(3)
0,5 M, pH _m 9,5	92,5(7)	7,5(7)	–	–	–	194(6)
1,0 M, pH _m 8,1	90,7(8)	–	–	9,3(8)	–	218(8)
1,0 M, pH _m 9,5	100	–	–	–	–	320(20)
2,0 M, pH _m 8,1	95,0(7)	–	5,0(7)	–	–	173(4)
2,0 M, pH _m 9,5	100	–	–	–	–	239(8)
4,0 M, pH _m 9,0	89(2)	7(2)	3,5(7)	–	–	165(5)
4,0 M, pH _m 9,4	95(1)	5(1)	–	–	–	219(9)

Fortsetzung Tabelle 2 Phasenzusammensetzung der festen Phasen zu Beginn und nach dem Gleichgewichtszustand gemäß Rietveld-Verfeinerungen. *Kristallgröße nach dem Double-Voigt-Ansatz.

**Summe aus β -Fe₂(OH)₃Cl und γ -Fe₂(OH)₃Cl.

Probe Fe₂(OH)₃Cl(cr)	Phasenzusammensetzung in Gew.-%						Fe₂(OH)₃Cl
	Parahibbingit β -Fe ₂ (OH) ₃ Cl	Hibbingit γ -Fe ₂ (OH) ₃ Cl	Sylvit KCl	Chlorid-Grünrost (GR-Cl) (Fe ^{II,III}) ₆ Cl _{2-x} (OH) _{12+x}	Akaganeit Fe ₈ O ₈ (OH) ₈ Cl _{1,35}	Rokuehnit FeCl ₂ (H ₂ O) ₂	Kristallitgröße LVol-IB * (nm)
Fe ₂ (OH) ₃ Cl(cr)	96,7(5)	3,3(5)	–	–	–	–	32,2(5)
0,5 M, pH _m 7,6	90,0(8)	5,9(6)	–	3,9(6)	–	0,2(2)	31,8(5)
0,5 M, pH _m 8,5	76,3(3)	5,0(3)	0,7(4)	6,0(7)	12(1)	–	32(1)
1,0 M, pH _m 7,7	88(1)	1,8(9)	0,09(7)	5,9(6)	3,3(4)	0,5(4)	30,7(6)
1,0 M, pH _m 8,4	79(1)	3(1)	0,9(3)	8(1)	8,7(7)	0,7(5)	31,3(9)
2,0 M, pH _m 8,1	87,2(9)	2,3(7)	0,4(1)	6,9(6)	3,1(4)	–	31,7(6)
2,0 M, pH _m 9,4	93(1)	2,0(1)	–	5(2)	–	–	33(1)
4,0 M, pH _m 8,1	90,6(9)	2,6(8)	1,1(2)	4,8(6)	0,8(2)	–	31,1(6)
4,0 M, pH _m 9,7	95(2)	2(1)	–	3(1)	–	–	31,3(10)
Probe Mischung	Phasenzusammensetzung in Gew.-%					Kristallitgröße LVol-IB* (nm)	
	Hibbingit** Fe ₂ (OH) ₃ Cl	Amakinit Fe(OH) ₂	Chlorid-Grünrost (GR-Cl) (Fe ^{II,III}) ₆ Cl _{2-x} (OH) _{12+x}	Akaganeit Fe ₈ O ₈ (OH) ₈ Cl _{1,35}		Fe₂(OH)₃Cl	Fe(OH)₂
0,5 M, pH _m 7,9	–	96,0(6)	2,1(5)	1,9(2)		–	121(3)
1,0 M, pH _m 8,0	41,3(9)	53,9(9)	3,6(6)	1,2(2)		32(1)	113(3)
2,0 M, pH _m 8,5	50,6(9)	44,3(9)	4,6(7)	0,4(2)		29,8(9)	76(3)
4,0 M, pH _m 9,1	70(3)	27(2)	1,4(2)	1,6(4)		32(2)	110(9)

3.1.2 Löslichkeitsmessungen

3.1.2.1 $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})$

Abbildung 6 zeigt die Ergebnisse der pH_m - und E_h -Messungen im Pourbaix-Diagramm für Fe, berechnet anhand der in Tabelle 1 aufgeführten Daten. Die gemessenen Daten zeigen, dass sich alle Proben unterhalb der Grenzlinie des $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$ -Redoxpaares ($[\text{Fe}(\text{II})]/[\text{Fe}(\text{III})] = 1$) befinden, was auf eine Dominanz von $\text{Fe}(\text{II})$ in der Lösung hindeutet. Dieses Verhalten wird zusätzlich durch die Ergebnisse der CE-ICP-MS-Analyse ausgewählter Proben gestützt, die in Anhang 3 zusammengefasst sind und die den überwiegenden Anteil (89–98 %) von $\text{Fe}(\text{II})$ in der wässrigen Phase bestätigen.

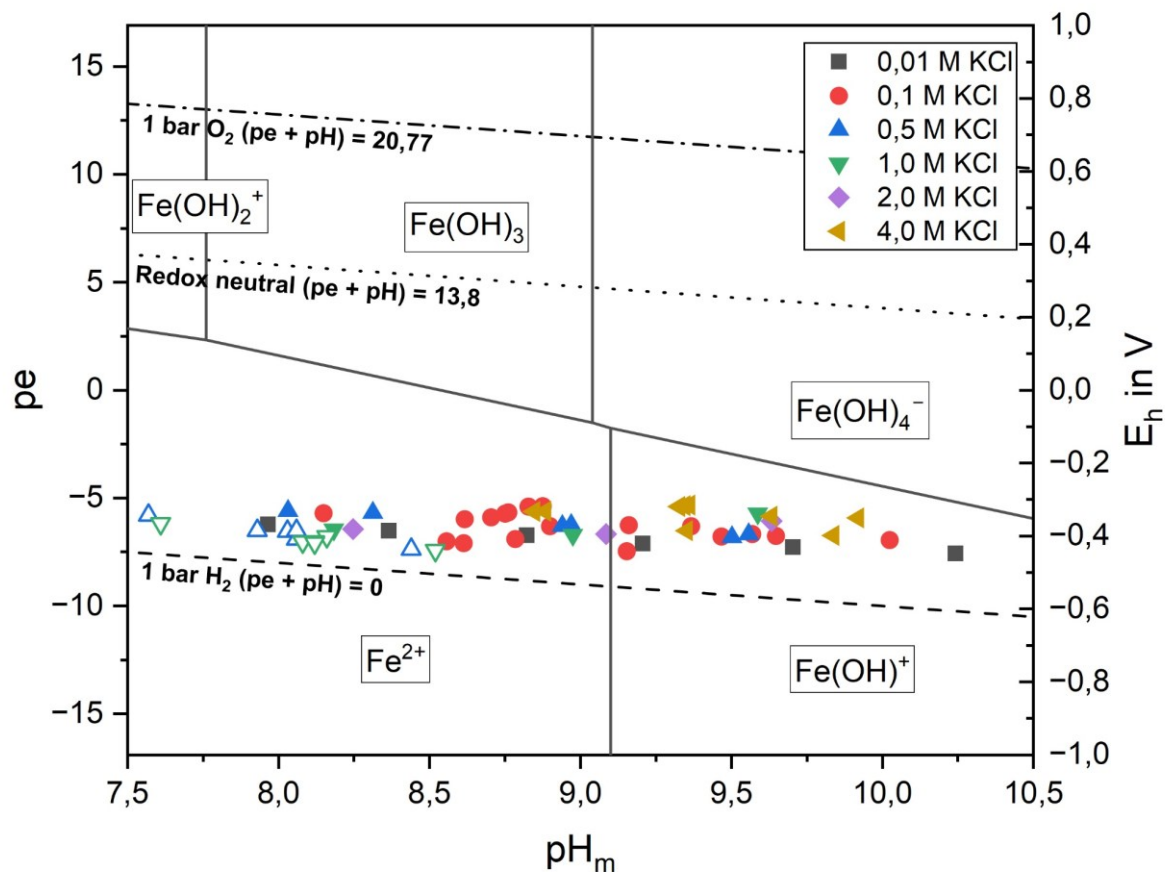
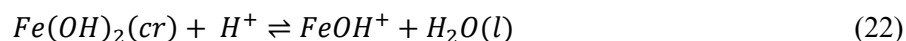
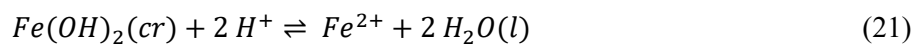


Abbildung 6 Pourbaix-Diagramm der wässrigen Fe-Speziation, berechnet in 0,1 M KCl unter Verwendung der in Tabelle 1 zusammengefassten Daten. Die Symbole stellen die experimentell gemessenen E_h - und pH_m -Werte in allen untersuchten Systemen dar. Gefüllte Symbole stehen für $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})$ -Systeme, hohle Symbole für $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{cr})$ -Systeme.

Abbildung 7 zeigt die experimentellen Löslichkeitsdaten von $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})$ in 0,01–4,0 M KCl/KOH-Lösungen im pH_m -Bereich von 7,6 bis 10,2. In allen untersuchten Systemen nimmt die Löslichkeit mit steigendem pH_m ab und zeigt Steigungen von -2 bzw. -1 für $\log [\text{Fe}]_{\text{tot}}$ in Abhängigkeit vom pH_m . Diese Steigungsanalyse weist darauf hin, dass unter den gewählten Bedingungen zwei bzw. ein H^+ -Ion an den Gleichgewichtsreaktionen beteiligt sind, welche die $\text{Fe}(\text{II})$ -Löslichkeit bestimmen. Unter der Annahme, dass die Löslichkeit durch $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})$ kontrolliert wird, stimmen die beobachteten Steigungen mit den Gleichgewichtsreaktionen (21) und (22) überein:



Bei $\text{pH}_m < 9$, wo hauptsächlich Fe^{2+} vorliegt, folgt die Löslichkeit einer Steigung nahe -2 , während bei $\text{pH}_m > 9$ mit zunehmendem Anteil der ersten Hydrolyse-Spezies, d. h. FeOH^+ , eine Abflachung dieser Steigung beobachtet werden kann. Es ist zu beachten, dass Eisenkonzentrationen oberhalb von $\text{pH}_m \approx 9,5$ nur für Systeme mit einer Ionenstärke unter 0,1 M KCl bestimmt werden konnten, da bei höheren Salzkonzentrationen die effektive Nachweisgrenze der ICP-MS Analytik, durch die notwendige stärkere Vorverdünnung der Proben, erhöht ist. Die in dieser Arbeit ermittelten experimentellen Löslichkeitsdaten liegen deutlich ($\approx 0,6$ log-Einheiten) unter der Löslichkeit, die anhand der in Tabelle 1 zusammengefassten thermodynamischen Referenzdaten berechnet wurde (gepunktete rote Linie in Abbildung 7, berechnet in $I = 0,01$ M KCl). Diese Diskrepanz ist voraussichtlich auf Unterschiede in der Partikelgröße der in den Löslichkeitsexperimenten verwendeten Festphasen zurückzuführen. Eine noch größere Abweichung zeigt sich beim Vergleich der Ergebnisse mit den von Nemer et al.^[15] in 0,04–5,97 M NaCl-Lösungen erhobenen Löslichkeitsdaten (hohle Symbole in Abbildung 7). Eine Rietveld-Analyse der von den Autoren freundlicherweise zur Verfügung gestellten XRD-Daten ergab einen weniger kristallinen Charakter der in ihrer Studie verwendeten Festphase (Anhang 4). Diese Beobachtungen unterstreichen die Bedeutung einer genauen Charakterisierung der verwendeten Bodenkörper bei der Ableitung thermodynamischer Eigenschaften von Festphasen in wässrigen Systemen, insbesondere im Hinblick auf den relevanten Beitrag der Oberflächenenergie zu $\Delta_f G_m^\circ$ für Festphasen mit einer Partikelgröße im nm-Bereich (vgl. Neck et al.^[72]).

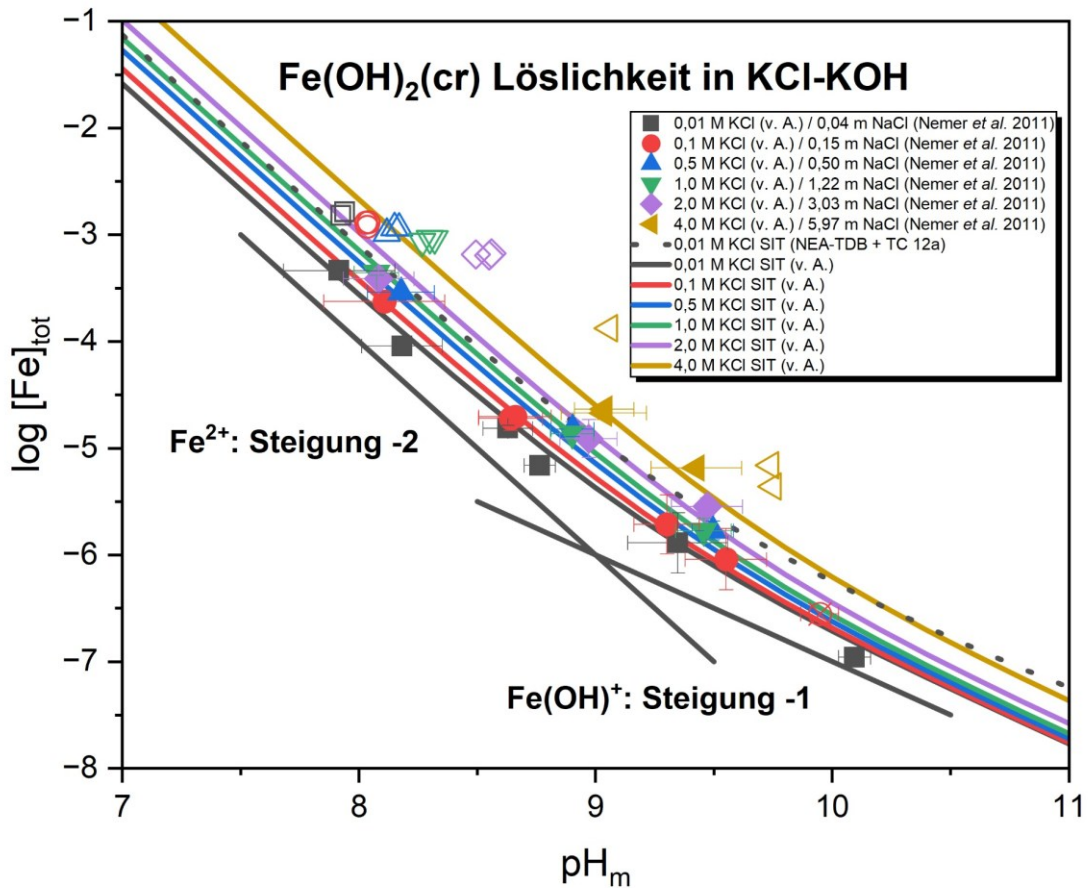


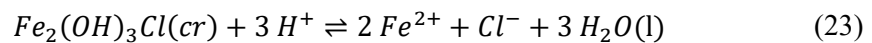
Abbildung 7 Experimentelle Löslichkeit von $\text{Fe(OH)}_2(\text{cr})$ in 0,01–4,0 M KCl-Lösung. Die gefüllten Datenpunkte stellen eine einzelne Probe dar. Die Unsicherheit der Daten wurde auf der Grundlage des Durchschnitts verschiedener Messungen (pH_m , $[\text{Fe}]$) mit einer Standardabweichung berechnet. Der durchgestrichene Datenpunkt stellt $[\text{Fe}]$ aus nur einer Messung dar. Die durchgezogenen Linien zeigen die berechneten Löslichkeiten auf der Grundlage des in dieser Studie abgeleiteten Modells. Die grau gestrichelte Löslichkeitskurve wurde für 0,01 M KCl unter Verwendung ausgewählter Referenzdaten (Tabelle 1) berechnet. Hohle Symbole zeigen Löslichkeitsdaten, die von Nemer et al.^[15] in 0,04–5,97 M NaCl-Lösungen erhoben wurden; gefüllte Symbole wurden für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit (v. A.) gewonnenen Daten verwendet.

3.1.2.2 $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{cr})$

Abbildung 8 zeigt die Ergebnisse der Löslichkeitsexperimente mit $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{cr})$ in $I = 0,5$ –4,0 M KCl. Die Kombination der Messungen von pH_m und E_h bzw. p_e (Abbildung 6) und CE-ICP-MS-Messungen (Anhang 3) bestätigen den überwiegenden Anteil von Fe(II) (96–100 %) in der wässrigen Phase. Da der Stabilitätsbereich von $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{cr})$ mit abnehmender Chloridkonzentration schrumpft, zeigten Proben, die mit $I < 4,0$ M hergestellt wurden, insbesondere bei $\text{pH}_m > 8,5$ (für 0,5 und 1,0 M KCl) oder $\text{pH}_m > 9,5$ (für 2,0 M KCl), eine (teilweise) Umwandlung zu $\text{Fe(OH)}_2(\text{cr})$. Da unklar ist, ob die Löslichkeit in diesen Proben durch $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{cr})$ oder $\text{Fe(OH)}_2(\text{cr})$ (oder beide) bestimmt wird, wurden die Proben, bei denen eine

(teilweise) Umwandlung der Festphase beobachtet wurde, aus der thermodynamischen Modellierung ausgeschlossen.

Die Auflösung von $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{cr})$ unter nahezu neutralen bis schwach alkalischen pH-Bedingungen lässt sich gemäß Gleichung (23) beschreiben. Unabhängig von der Ionenstärke wurde eine abnehmende Löslichkeit mit steigendem pH-Wert beobachtet. Bei $\text{pH}_m \approx 7,5\text{--}8,5$ war die Löslichkeit bis $I \approx 2$ M KCl praktisch unabhängig von der Ionenstärke. Der $\log [\text{Fe}]_{\text{tot}}$ sank von etwa $-2,6$ bei $\text{pH}_m \approx 7,6$ auf $-4,2$ bei $\text{pH}_m \approx 8,6$. In den Proben bei $I = 4,0$ M KCl war die Löslichkeit bei $\text{pH}_m \approx 8,0$ jedoch um bis zu $0,9$ log-Einheiten höher als in den Systemen mit niedrigeren Ionenstärken. Dieser Unterschied verringert sich bei höherem pH-Wert auf etwa $0,3$ log-Einheiten zwischen der beobachteten Löslichkeit in den $2,0$ M- und $4,0$ M-KCl-Systemen bei $\text{pH}_m \approx 9,0\text{--}9,5$.



Im Vergleich zu den von Nemer et al.^[15] berichteten und später in der NEA-TDB^[11] ausgewählten Löslichkeitsdaten wurde in dieser Studie eine um bis zu $0,5$ log-Einheiten geringere Löslichkeit beobachtet. Hagemann et al.^[2] untersuchten die Löslichkeit von Fe-Hibbingit bei $25\text{--}40$ °C und $6,21 \leq -\log c\text{H} \leq 7,27$, wobei $c\text{H}$ der H^+ -Konzentration in molaren Einheiten entspricht. Drei Proben wurden aus Übersättigungsbedingungen hergestellt, indem wässrige Lösungen von FeCl_2 und NaOH gemischt wurden, um das angestrebte Fe-Hibbingit zu erhalten. Eine weitere Probe wurde durch Zugabe von Eisenpulver zu einer 2 m FeCl_2 -Lösung hergestellt, was zur Bildung von Fe-Hibbingit führte. Die Autoren berichteten von deutlich höheren Fe(II)-Konzentrationen ($0,06\text{--}2,0$ m), was hauptsächlich auf den niedrigeren pH-Bereich zurückzuführen ist, der in diesen Experimenten berücksichtigt wurde. Die Interpretation dieses Datensatzes erfordert aufgrund dieser hohen Eisenkonzentrationen die Betrachtung von Fe^{2+} als Hauptkation mit den daraus resultierenden Ionen-Ionen-Wechselwirkungen, und ist deshalb nur eingeschränkt mit den Daten aus dieser Arbeit vergleichbar.

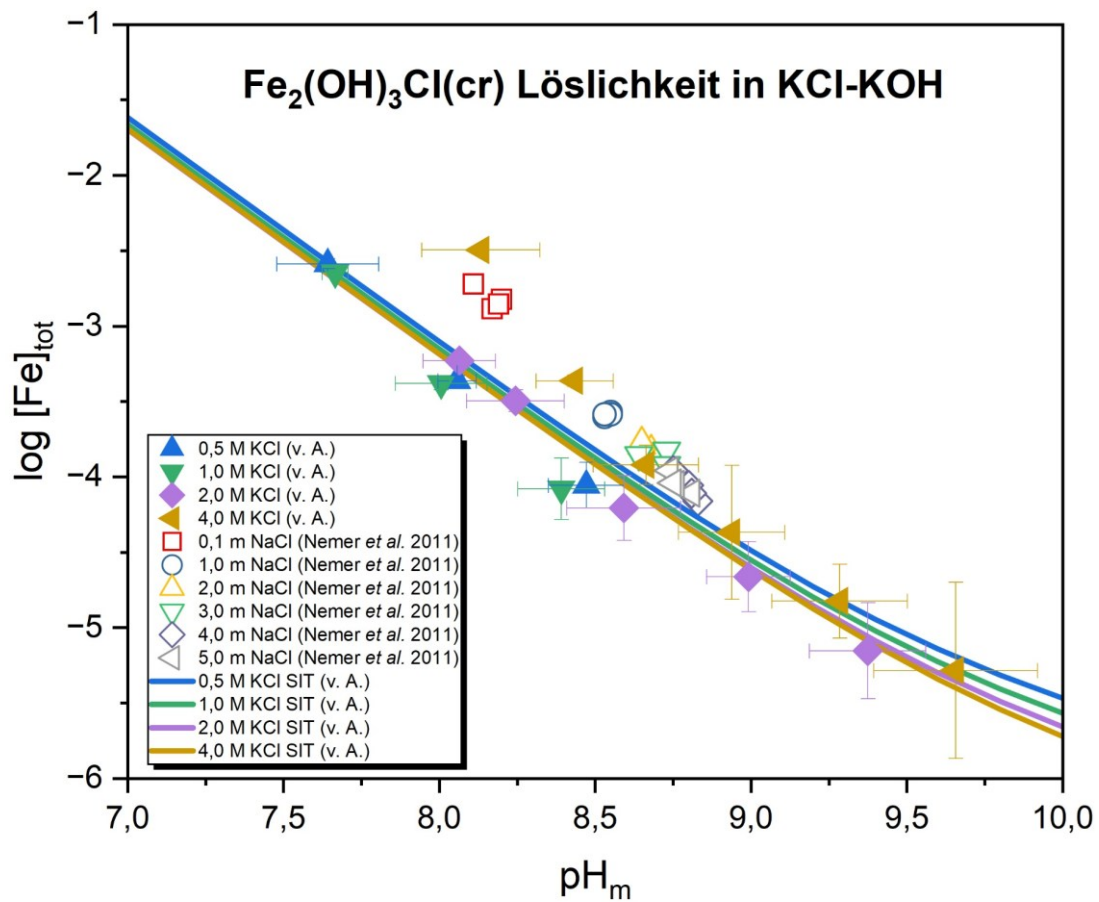


Abbildung 8 Experimentelle Löslichkeit von $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{cr})$ in 0,5–4,0 M KCl-Lösung. Die ausgefüllten Datenpunkte stellen jeweils eine einzelne Probe dar. Die Unsicherheit der Daten wurde auf der Grundlage des Durchschnitts verschiedener Messungen (pH_m , $[\text{Fe}]$) mit einer Standardabweichung berechnet. Die Löslichkeitskurven wurden auf der Grundlage des in dieser Studie abgeleiteten Modells berechnet. Hohle Symbole zeigen Löslichkeitsdaten, die von Nemer *et al.*^[15] in 0,1–5,0 M NaCl-Lösungen erhoben wurden; gefüllte Symbole wurden für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit (v. A.) gewonnenen Daten verwendet.

3.1.3 Modellentwicklung aus Daten von Löslichkeitsexperimenten

Die im Rahmen der Löslichkeitsversuche bei Untersättigung mit genau charakterisierten festen Phasen von $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})$ und $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{cr})$ gesammelten Daten wurden verwendet, um gemäß den Gleichungen (21) und (23) Löslichkeitskonstanten bei $I = 0$ für die Auflösung dieser Feststoffe abzuleiten. Die bedingten $\log^* K'_{s,0}$ wurden wie folgt definiert:

$$\log^* K'_{s,0} (\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})) = \log[\text{Fe}^{2+}] - 2 \log[\text{H}^+] \quad (24)$$

$$\log^* K'_{s,0} (\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{cr})) = 2 \log[\text{Fe}^{2+}] + \log[\text{Cl}^-] - 3 \log[\text{H}^+] \quad (25)$$

Die Löslichkeitskonstanten bei $I = 0$ ($\log^* K^{\circ}_{s,0}$) lassen sich wie in den Gleichungen (26) und (27) beschreiben berechnen, wobei die Aktivitätskoeffizienten γ_i wie oben beschrieben mittels SIT berechnet werden:

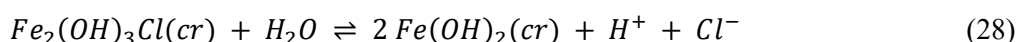
$$\log^* K^{\circ}_{s,0} (\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})) = \log^* K'_{s,0} (\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})) + \log \gamma_{\text{Fe}^{2+}} - 2 \log \gamma_{\text{H}^+} + 2 \log a_w \quad (26)$$

$$\log^* K^{\circ}_{s,0} (\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{cr})) = \log^* K'_{s,0} (\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{cr})) + 2 \log \gamma_{\text{Fe}^{2+}} + \log \gamma_{\text{Cl}^-} - 3 \log \gamma_{\text{H}^+} + 3 \log a_w \quad (27)$$

Es wurden Löslichkeitskonstanten abgeleitet, wobei Fe^{2+} , FeOH^+ und FeCl^+ als die in der wässrigen Phase vorherrschenden Eisen(II)-Spezies berücksichtigt wurden. Für jede Probe wurde die quadratische Abweichung (R^2) zwischen der gemessenen ($[\text{Fe}]_{\text{exp}}$) und der berechneten ($[\text{Fe}]_{\text{calc}} = [\text{Fe}^{2+}]_{\text{calc}} + [\text{FeOH}^+]_{\text{calc}} + [\text{FeCl}^+]_{\text{calc}}$) Gesamteisenkonzentration berechnet. Die Summe dieser quadratischen Residuen (SSR) $\sum (\log [\text{Fe}]_{\text{exp}} - \log [\text{Fe}]_{\text{calc}})^2$ wurde durch Variation von $\log^* K^{\circ}_{s,0}$ minimiert, während die Komplexbildungskonstanten und SIT-Koeffizienten, wie in Tabelle 1 bzw. Anhang 5 angegeben, fixiert wurden. Obwohl der FeCl^+ -Komplex in das Modell einbezogen wurde, hat dieser einen nahezu vernachlässigbaren Beitrag zur Gesamtlöslichkeit, d. h. $< 4 \%$ in den in dieser Arbeit untersuchten 4,0 M KCl-Lösungen. Diese Beobachtung steht im Einklang mit der Diskussion in der NEA-TDB.^[10] Die wie oben beschrieben bestimmten Löslichkeitskonstanten ergaben $\log^* K^{\circ}_{s,0}(\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})) = (12,32 \pm 0,05)$ und $\log^* K^{\circ}_{s,0}(\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{cr})) = (16,47 \pm 0,30)$, wobei die Unsicherheiten für ein 95 %-Konfidenz-

intervall unter Verwendung der F-Statistik für einen Parameter und 17 (Fe(OH)₂(cr)) bzw. 24 (Fe₂(OH)₃Cl(cr)) Datenpunkte berechnet wurden.

Die für die Systeme, die beide Festphasen enthalten, erhaltenen experimentellen Ergebnisse können zur unabhängigen Validierung der oben abgeleiteten thermodynamischen Konstanten herangezogen werden. Das chemische Gleichgewicht zwischen beiden festen Phasen ist definiert als:



Basierend auf Reaktion (28) wird die Korrelation zwischen $\log^* K'_{s,0}(Fe(OH)_2(cr))$ und $\log^* K'_{s,0}(Fe_2(OH)_3Cl(cr))$ unabhängig von der Fe(II)-Konzentration in wässriger Lösung als Funktion von $[H^+]$ und $[Cl^-]$ definiert:

$$\log^* K'_{s,0}(Fe_2(OH)_3Cl(cr)) = 2 \log^* K'_{s,0}(Fe(OH)_2(cr)) - pH_m + \log[Cl^-] \quad (29)$$

Unter Verwendung von $\log^* K'_{s,0}(Fe(OH)_2(cr)) = (12,32 \pm 0,05)$, abgeleitet aus den Löslichkeitsexperimenten in Abwesenheit von Fe₂(OH)₃Cl(cr) und unter Berücksichtigung der pH_m-Messungen sowie der Salzkonzentrationen in den gemischten Systemen (siehe Anhang 6), in denen nach Gleichgewichtseinstellung beide Phasen noch vorhanden waren (d. h. $I = 1,0; 2,0; 4,0$ M KCl), wurden für jede Ionenstärke bedingte Löslichkeitskonstanten $\log^* K'_{s,0}(Fe_2(OH)_3Cl(cr))$ abgeleitet. Diese sind in Anhang 7 angegeben. Die Extrapolation auf $I = 0$ erfolgte mittels SIT-Plots (siehe Abbildung 9), was zu folgendem Ergebnis führte: $\log^* K'_{s,0}(Fe_2(OH)_3Cl) = (16,30 \pm 0,25)$. Das abgeleitete Löslichkeitsprodukt stimmt hervorragend mit dem überein, das aus den mit einer einzigen Festphase durchgeführten Experimenten bestimmt wurde.

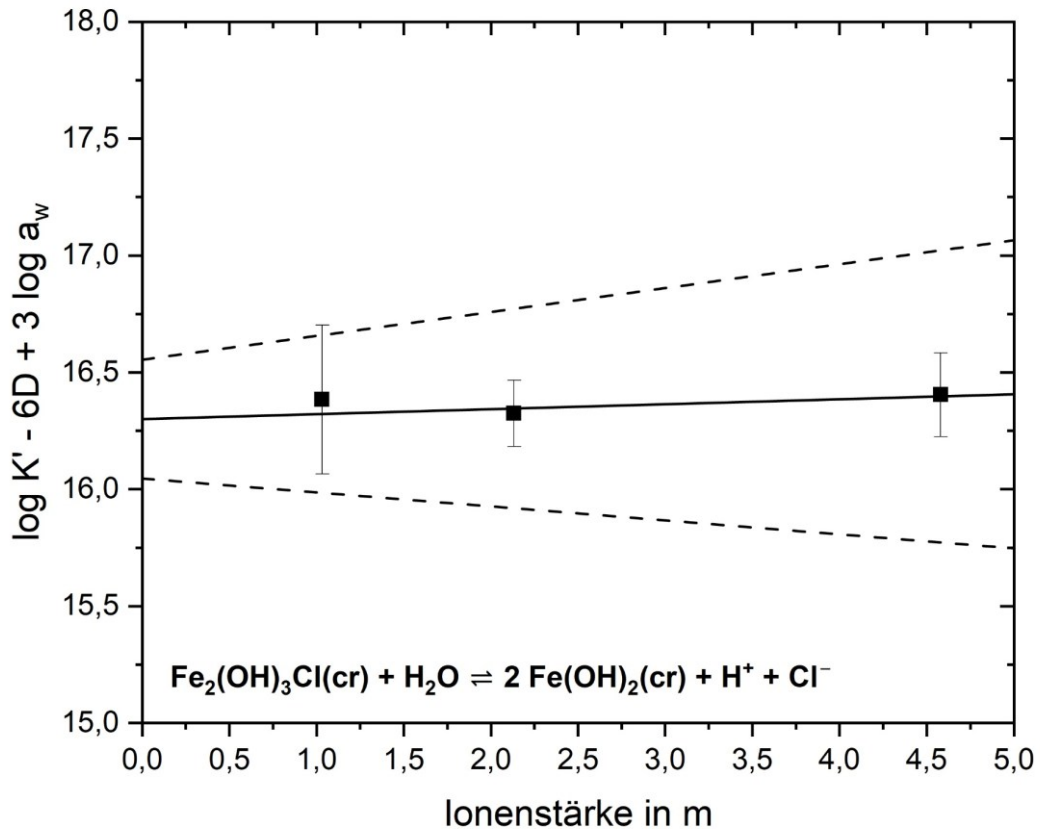


Abbildung 9 SIT-Diagramm zur Ableitung von $\log {}^*K_{s,0}^{\circ}(\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl})$ aus Daten der Systeme, in denen beide Festphasen $(\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr}))$ und $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ nach Erreichen des Gleichgewichts noch vorhanden waren, angegeben mit zwei Standardabweichungen der gemittelten Daten aus drei Probenahmen als Unsicherheit. Die durchgezogene Linie stellt die gemäß den NEA-TDB-Richtlinien^[10] berechnete gewichtete lineare Regression dar. Die gestrichelte Linie beschreibt den Unsicherheitsbereich, basierend auf der für $I = 0$ m berechneten Unsicherheit. Daraus ergeben sich $\log {}^*K_{s,0}^{\circ}(\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}) = (16,30 \pm 0,25)$ und $-\Delta\epsilon = 0,02 \pm 0,08$ ($\epsilon(\text{Fe}^{2+}, \text{Cl}^-) = 0,17$).

Diese Validierung unter Verwendung eines unabhängigen Datensatzes stärkt das Vertrauen in die in dieser Arbeit abgeleiteten thermodynamischen Konstanten. Der im Rahmen dieser Arbeit als Löslichkeitsprodukt von $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{cr})$ ausgewählte Endwert ist der gewichtete Mittelwert^[10] der einzelnen Konstanten, die aus Löslichkeitsexperimenten mit $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{cr})$ und in den Systemen mit $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{cr})$ und $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})$ gewonnen wurden:

$$\log {}^*K_{s,0}^{\circ}(\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})) = (12,32 \pm 0,05)$$

$$\log {}^*K_{s,0}^{\circ}(\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{cr})) = (16,38 \pm 0,20)$$

Das in dieser Arbeit ermittelte Löslichkeitsprodukt $\log *K_{s,0}^{\circ}(\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})) = (12,32 \pm 0,05)$ liegt eindeutig innerhalb des Unsicherheitsbereichs der in der ThermoChimie-Datenbank^[19] ausgewählten Daten ($\log *K_{s,0}^{\circ}(\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})) = (12,78 \pm 0,69)$) und stimmt hervorragend mit den in der chemisch-thermodynamischen Datenbank von PSI/Nagra^[21] für diese Festphase ausgewählten Daten überein ($\log *K_{s,0}^{\circ}(\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})) = (12,26 \pm 0,88)$). Im Vergleich zur von Nemer et al.^[15] abgeleiteten Löslichkeitskonstante ($\log *K_{s,0}^{\circ}(\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})) = (12,95 \pm 0,13)$) wurde eine deutlich geringere Löslichkeit beobachtet, was einer Abweichung von etwa 0,6 log-Einheiten entspricht. Für $\log *K_{s,0}^{\circ}(\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{cr})) = (16,38 \pm 0,20)$ wurde eine noch größere Abweichung beobachtet (ca. 0,8 log-Einheiten). Wie oben für $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})$ erörtert, ist dies wahrscheinlich auf die Verwendung von Festphasen mit größerer Partikelgröße in der vorliegenden Studie zurückzuführen, was die Rolle der Ostwald-Reifung und deren Einfluss auf die thermodynamischen Eigenschaften von Festphasen, die sich in wässrigen Systemen bilden, unterstreicht. Die von Hagemann et al.^[2] am Ende ihrer Experimente bei 25 °C angegebenen Werte für $\log *K_{s,0}^{\circ}(\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl})$ reichen von 17,17 (Experimente aus der Übersättigung) bis 18,09 (Experimente aus der Untersättigung mit Fe(0)-Pulver) und liegen damit um ca. 0,8 bzw. 1,7 log-Einheiten über den in dieser Studie ermittelten Werten. Zwar sind in ihrem Bericht keine XRD-Daten angegeben, allerdings könnten verwendeten Syntheserouten zu weniger kristallinen Festphasen geführt haben, was möglicherweise die Unterschiede im $\log *K_{s,0}^{\circ}(\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl})$ erklärt.

3.1.4 Geochemische Implikationen

Die in dieser Arbeit abgeleiteten thermodynamischen Modelle für $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})$ und $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{cr})$ können als Grundlage dienen, um die (geo-)chemischen Randbedingungen zu bewerten, unter denen diese festen Phasen im Kontext von Tiefenlagern für die Entsorgung nuklearer Abfälle zu erwarten sind. Untersuchungen in reinen KCl-Lösungen ermöglichen es, das grundlegende thermodynamische Verhalten und die Speziation von Eisen isoliert zu betrachten und zu verstehen. Um einen umfassenderen Überblick über die möglichen geochemischen Implikationen zu erhalten, sind Pourbaix-Diagramme ein hilfreiches Werkzeug zur Identifikation jener festen Phasen, die sich durch die anoxische Korrosion von Eisenkomponenten wahrscheinlich bilden und somit die Redoxbedingungen im Endlager maßgeblich puffern, wie zum Beispiel $\text{Fe}(\text{cr})/\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})$, $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})/\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$. Diese Vorgehensweise erfordert jedoch angemessene Kenntnisse über relevante Festphasen und ihre thermodynamischen Eigenschaften. Ein häufiges Problem ist der Vergleich der Stabilität von Festphasen mit stark unterschiedlichem

Kristallinitätsgrad und/oder Partikelgröße. Dadurch werden kristallinere Festphasen stark überbewertet, so dass ihre Stabilitätsfelder eine weitaus größere Ausdehnung im pe/pH -Feld erhalten, als es bei Phasen mit vergleichbaren Bildungsbedingungen der Fall wäre. Im Fall von redoxaktiven Elementen können sich außerdem die Dominanzgebiete verschiedener Oxidationsstufen stark verschieben. Festphasen mit gut geordneten kristallinen Strukturen und großer Partikelgröße werden oft bei sehr hohen Temperaturen synthetisiert. Sie eignen sich zwar, um durch thermochemische Untersuchungen (z. B. Kalorimetrie) die (Bulk-)Thermodynamik-Eigenschaften dieser Materialien abzuleiten. Ihre Bildung wird jedoch in wässrigen Systemen unter Umgebungsbedingungen oft kinetisch behindert. Dies ist besonders relevant für stark hydrolysierende Metallionen wie $M(III)$ und $M(IV)$, bei denen amorphe oder nanokristalline Festphasen die Löslichkeit in wässrigen Systemen kontrollieren könnten. Wobei zu beachten ist, dass in tiefeingeologischen Systemen, insbesondere in der thermischen Phase eines Endlagers, die Tausende von Jahren andauert, erhöhte Temperaturen herrschen, was auch zur Bildung von Festphasen mit einem höheren Kristallinitätsgrad führen kann.

Abbildung 10 zeigt das Pourbaix-Diagramm für Fe, berechnet für den Bereich $7,5 \leq pH \leq 10,5$ und $-13,5 \leq pe \leq -3,5$ in 0,1 M KCl. Unter diesen Bedingungen sind vier verschiedene Festphasen zu erwarten: $\alpha\text{-Fe}(\text{cr})$, $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})$, $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{ncr/cr})$ und $\alpha\text{-FeOOH}(\text{cr})$. Die blau gestreiften und die vollständig blauen Bereiche stellen die Dominanzbereiche von kristallinem $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$ bzw. nanokristallinem $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{ncr})$ dar. Die für die Berechnung verwendeten thermodynamischen Daten basieren auf thermochemischen Untersuchungen ($\alpha\text{-Fe}(\text{cr})$, $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$, $\alpha\text{-FeOOH}(\text{cr})$)^[19] sowie auf Löslichkeitsuntersuchungen mit unter Umgebungsbedingungen synthetisierten Festphasen, wie sie in dieser Studie durchgeführt wurden ($\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})$ (diese Arbeit), $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{ncr})$ ^[3]). Wenn kristallines $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$ in die Berechnung einbezogen wird, ist das Stabilitätsfeld von $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})$ schmal und liegt ausschließlich jenseits des Stabilitätsfeldes von Wasser (gestrichelte schwarze Linie). Dem Diagramm zufolge puffert das Paar $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})/\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$ die Redoxbedingungen bei $(pe + pH) \approx -0,5$. Ein deutlich größeres Stabilitätsfeld von $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})$ ist auf Kosten der Fe_3O_4 -Stabilität zu erwarten, wenn das nanokristalline $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{ncr})$ in die Berechnung einbezogen wird. In diesem Fall führt das Paar $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})/\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{ncr})$ zu deutlich weniger reduzierenden Bedingungen, d. h. $(pe + pH) \approx +1$. Es ist jedoch zu beachten, dass im Rahmen dieser Studie unter Umgebungsbedingungen in Abwesenheit von Sauerstoff keine signifikante Umwandlung von $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})$ - zu $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$ -Phasen beobachtet werden konnte. Über die Implikationen hinsichtlich der unter Endlagerbedingungen zu erwartenden Korrosionsprodukte hinaus hat diese Diskussion direkte Konsequenzen für die Vorhersage des chemischen Verhaltens von redoxempfindlichen

Radionukliden (z. B. Pu, Tc, Se) oder chemotoxischen Elementen (z. B. Cr, Pb). Beispielsweise ist in Verbindung mit den oben diskutierten Pourbaix-Diagrammen bei $(pe + pH) \approx -0,5$ die Dominanz von ausschließlich Pu(III) zu erwarten, während bei $(pe + pH) \approx +1$ (abhängig vom pH-Wert) sowohl Pu(III) als auch Pu(IV) auftreten können.^[73–75] Um zuverlässige Vorhersagen im Zusammenhang mit der Entsorgung nuklearer Abfälle und darüber hinaus für umweltrelevante Systeme treffen zu können, sind nicht nur konsistente thermodynamische Daten, sondern auch eine sinnvolle Auswahl relevanter Korrosionsphasen mit bekannter Kristallinität, ebenso wie fundierte Kenntnisse über relevante Redoxreaktionen und die Redoxkinetik erforderlich.

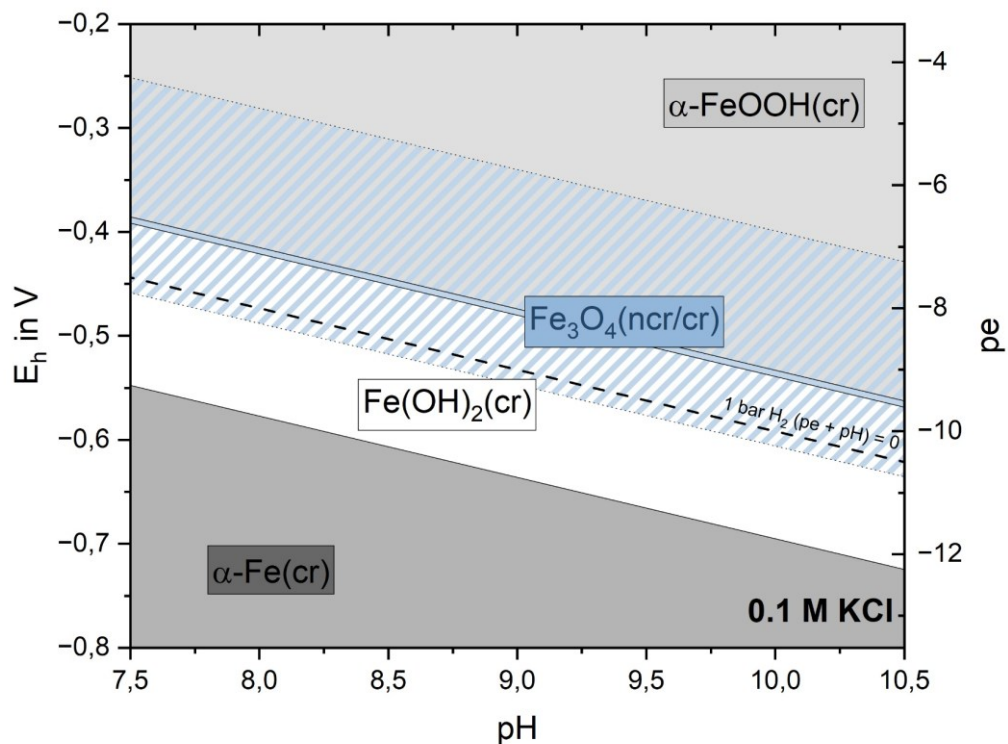


Abbildung 10 Pourbaix-Diagramm (berechnet mit Aktivitäten) für Festphasen in 0,1 M KCl unter Verwendung von Löslichkeitskonstanten, die in der ThermoChimie-Datenbank^[19] ausgewählt ($\alpha\text{-Fe}(\text{cr})$, $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$ (blau gestreifter Bereich), $\alpha\text{-FeOOH}(\text{cr})$), von Bruno et al.^[3] publiziert ($\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{ncr})$ (vollständig blauer Bereich)) sowie in dieser Arbeit generiert wurden ($\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})$).

3.2 Fe(II) in hyperalkalischen Bedingungen

Die in diesem Kapitel diskutierten Ergebnisse wurden in Fürst et al.^[65] publiziert.

3.2.1 Festphasenstabilität

$\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})$ wurde bei der Synthese als weißer Feststoff erhalten. Das Trocknen von $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})$ unter Argonatmosphäre in der Handschuhbox führte stets innerhalb weniger Stunden zur Bildung einer sehr dünnen, rotbraunen Schicht. Bei Lagerung in 1 M NaOH wurde auch nach zwei Jahren keine Farbveränderung beobachtet. Nach Erreichen der Gleichgewichtsbedingungen in den Löslichkeitsexperimenten wurden bei mehreren Proben des KOH-Systems leichte Farbveränderungen beobachtet. In Abwesenheit von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ färbten sich die meisten Feststoffe teilweise blassorange, während insbesondere in Gegenwart des Reduktionsmittels bei einigen Proben eine hellgraue Färbung zu sehen war. Abbildung 11 zeigt die XRD-Muster sowohl des ursprünglichen $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})$ als auch ausgewählter Festphasen, die nach dem Gleichgewicht in KOH-Lösungen gesammelt wurden. In allen Fällen stimmen die XRD-Spektren weitgehend mit den Referenzdaten für $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})$ überein (COD 9009104^[69]), was dessen Identität als vorherrschende Festphase während der gesamten Experimente bestätigt.

Zusätzliche Reflexe bei $2\theta \approx 12^\circ$ und 27° wurden in der in 0,1 M KOH equilibrierten Probe beobachtet. Obwohl diese nicht eindeutig einer bestimmten Phase zugeordnet werden konnten, könnten sie auf das Vorhandensein von Spuren Mengen an Fe(III)-haltigen (Oxy-)Hydroxiden hinweisen, die durch partielle Oxidation entstanden sind. Die beobachteten Farbveränderungen stützen zudem die Bildung von geringfügigen Anteilen an Fe(III)-Phasen. Dies ist angesichts des kleinen Stabilitätsbereichs von Fe(II) unter hyperalkalischen Bedingungen und der langen Äquilibrierungszeiten nicht unerwartet. Dennoch blieb $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})$ sowohl in Abwesenheit als auch in Anwesenheit des Reduktionsmittels die dominierende Festphase und dürfte, wie weiter unten erläutert, die Löslichkeit in allen Proben bestimmen.

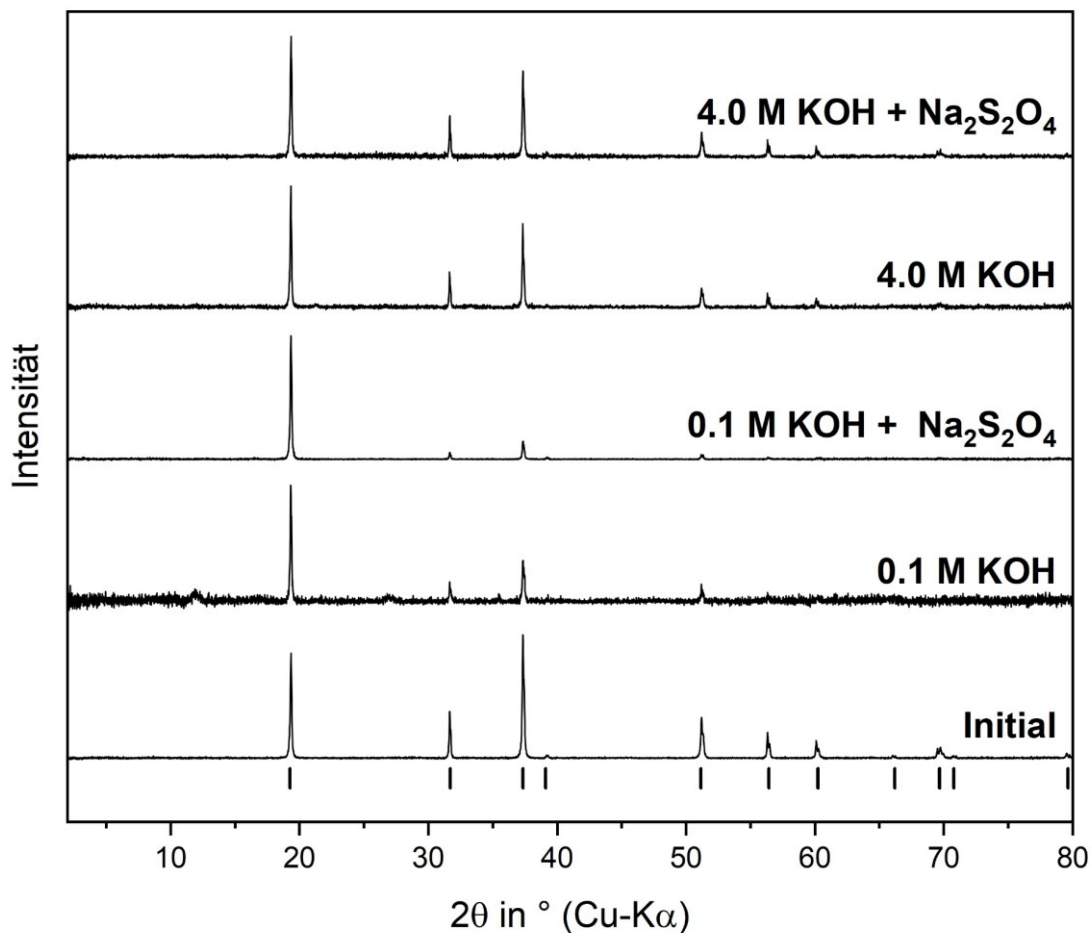


Abbildung 11 XRD-Spektren der initialen Festphase und ausgewählter Proben nach Erreichen der Gleichgewichtsbedingungen mit normalisierten Intensitäten. Referenzdaten für $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (COD 900910413¹⁶¹) sind als Striche unter den Spektren gezeigt.

3.2.2 Löslichkeit von $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})$

Abbildung 12 zeigt die gemessenen Eisenkonzentrationen in wässrigen Lösungen (Anhang 8 und Anhang 9) in KOH (schwarz) und NaOH (rot) Lösungen. Für KOH sind die Daten als Mittelwert von bis zu vier Probenahmen dargestellt, wobei die Unsicherheiten der Standardabweichung der Mittelwerte entsprechen. Bei keiner der sechs Ionenstärken wurde ein signifikanter Einfluss des Reduktionsmittels beobachtet (ungepaarter zweiseitiger Welch-t-Test, alle $p > 0,05$, Anhang 10). E_h Messungen ausgewählter Proben bestätigten, dass die reduzierenden Bedingungen während der gesamten Löslichkeitsexperimente aufrechterhalten wurden (Anhang 11). Dies stützt zudem die Schlussfolgerung, dass eine geringfügige Oxidation der Festphasen, wie sie durch geringfügige Farbveränderungen und XRD-Beobachtungen nahegelegt wird, einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Gesamteisenlöslichkeit hat. Rote hohle Kreise stellen Daten

dar, die von Gayer und Woontner^[28] in NaOH berichtet wurden und die innerhalb des Unsicherheitsbereichs der Messungen in KOH bis zu einer Hydroxidkonzentration von etwa 1 m liegen. Über den gesamten untersuchten $m(\text{MOH})$ -Bereich ist ein Anstieg der Löslichkeit zu beobachten, wobei die Werte von $\log m(\text{Fe})$ von etwa $-7,0$ bei $0,10 \text{ m KOH}$ auf $-2,1$ in $22,73 \text{ m NaOH}$ -Lösungen ansteigen. Auf der in Abbildung 12 dargestellten logarithmischen Skala nimmt die Steigung dieses Löslichkeitsanstiegs mit steigender Hydroxidkonzentration zu und reicht von etwa $+1$ bis zu $+4$.

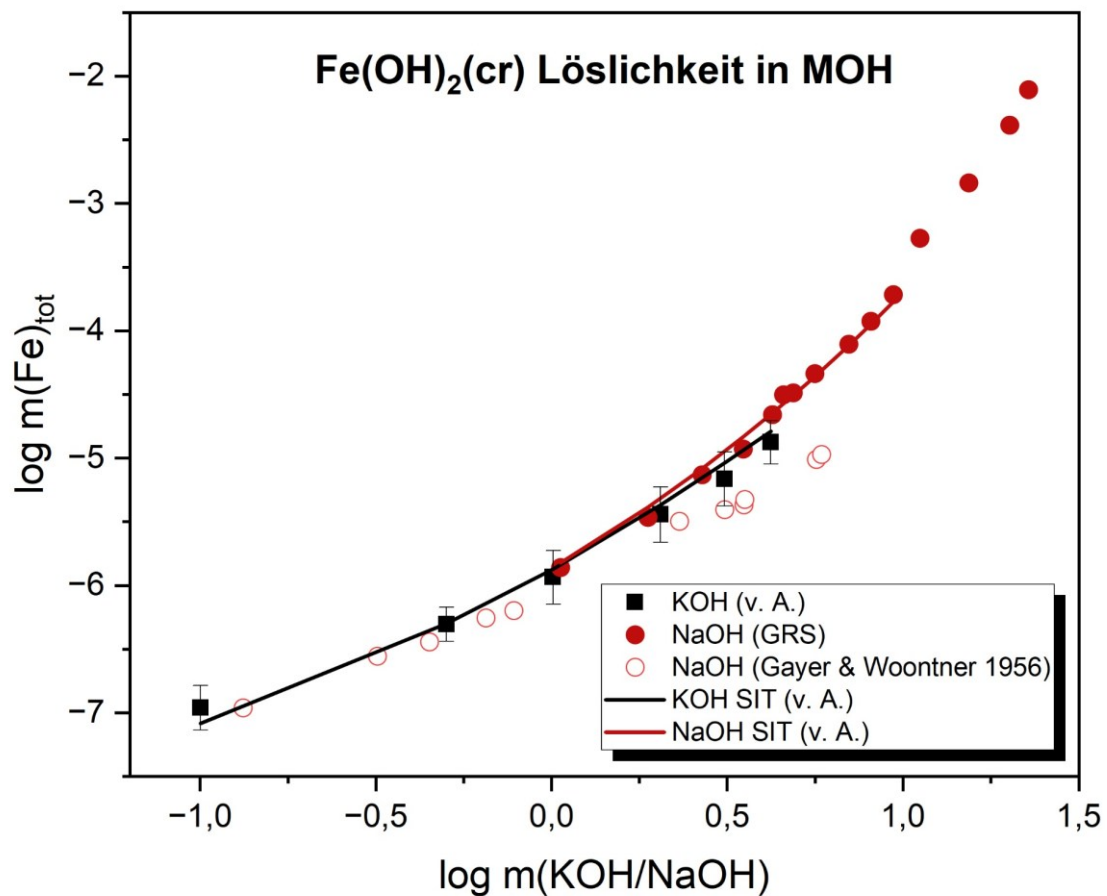
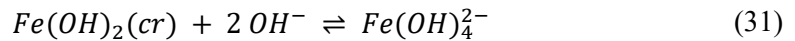
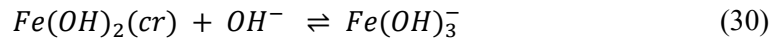


Abbildung 12 $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})$ Löslichkeit in KOH (schwarze Quadrate) und NaOH (rote Kreise). Die dargestellten experimentellen Daten sind in Anhang 8 und Anhang 9 zu finden. Zum Vergleich sind die Daten von Gayer und Woontner^[28] als hohle rote Kreise gezeigt. Linien repräsentieren die berechnete Eisenlöslichkeit auf Basis des im Rahmen der vorliegenden Arbeit (v. A.) entwickelten SIT-Modells.

3.2.3 Thermodynamische Modellierung

Die Speziation von Fe(II) in alkalischen Lösungen wurde lange Zeit als analog zu anderen M(II)-Übergangsmetallkationen wie Co(II), Cu(II) oder Mn(II) angesehen, wobei von der Bildung einer vollständigen Reihe von Hydroxidkomplexen $Fe(OH)_n^{2-n}$ mit $n=1-4$ ausgegangen wurde.^[26] Diese Annahme basierte auf Gayer und Woontner,^[28] der einzigen verfügbaren Studie bei Hydroxidkonzentrationen über 1 m. Um die experimentellen Löslichkeitsdaten zu beschreiben und die Auswirkungen der Ionenstärke zu berücksichtigen, wurde ein Aktivitätsmodell entwickelt. SIT-Modelle wurden für NaOH- und KOH-Systeme abgeleitet, wobei die Vorherrschaft der Löslichkeitsreaktionen (30) und (31) angenommen und für beide Elektrolytsysteme die gleichen Komplexierungskonstanten zugrunde gelegt wurden. Für die Entwicklung des SIT-Modells wurden die Daten bis 10 m NaOH einbezogen. Obwohl dies den typischen Anwendungsbereich des SIT-Modells überschreitet, der im Allgemeinen bei etwa 3,5 m liegt,^[10] haben frühere Studien gezeigt, dass die Theorie, insbesondere für 1:1-Elektrolyte auch bei Ionenstärken von bis zu 10 m gültig bleibt.^[42,45,48,49,51,76] Um den Einfluss der Ionenstärke auf den Ionenwechselwirkungsparameter zu berücksichtigen, wurde eine von der Ionenstärke abhängige Formulierung gewählt, wie im Folgenden erläutert wird.



$$\log K'_{s,3} = \log [Fe(OH)_3^-] - \log [OH^-] \quad (32)$$

$$\log K'_{s,4} = \log [Fe(OH)_4^{2-}] - 2 \log [OH^-] \quad (33)$$

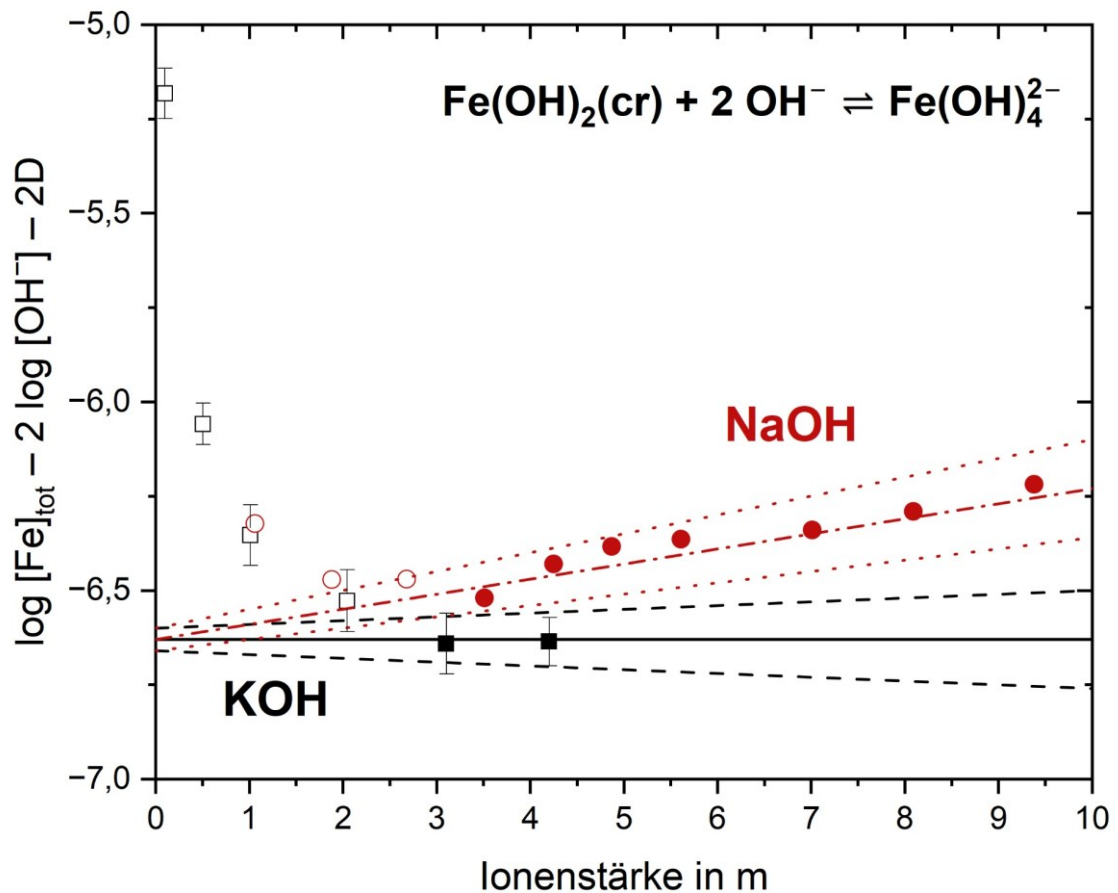


Abbildung 13 SIT-Diagramm, das die Korrelation zwischen $\log [\text{Fe}]_{\text{tot}} - 2 \log [\text{OH}^-] - 2D$ und der molalen Ionenstärke in KOH (schwarz, Quadrate, durchgezogene und gestrichelte Linien) und NaOH (rot, Kreise, gepunktet-gestrichelte und gepunktete Linien) zeigt. Die Symbole stellen experimentelle Daten dar, während die Linien die lineare Regression (durchgezogene, gestrichelt) und den entsprechenden Unsicherheitsbereich darstellen, der aus der Unsicherheit bei $I_m = 0$ extrapoliert wurde. Hohle Symbole wurden nicht in die lineare Regression einbezogen.

Abbildung 13 zeigt die SIT-Plots für beide Elektrolyte, in denen $\log [\text{Fe}]_{\text{tot}} - 2 \log [\text{OH}^-] - 2D$ gemäß den Gleichungen (31) und (33) gegen die molale Ionenstärke, definiert durch die Konzentration der Matrixlösung, aufgetragen ist. Die Matrixelektrolytkonzentration (NaOH oder KOH) diene als $[\text{OH}^-]$. Bei Ionenstärken über 3,0 m ist ein deutlicher linearer Trend zu beobachten, was auf die Dominanz der vierten Hydrolysespezies in diesem Bereich hindeutet. Hier wird angenommen, dass $[\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}]$ praktisch der Gesamteisenkonzentration entspricht. Bis zu mindestens 10 m NaOH gibt es keine Anzeichen für weitere Komplexe. Im Gegensatz dazu weichen die bei niedrigeren Ionenstärken gesammelten Daten von diesem Trend ab, was auf einen wesentlichen Beitrag der dritten Hydrolysespezies unter diesen Bedingungen hindeutet. Für beide Systeme wurden gleichzeitig lineare Regressionskurven an die experimentellen Daten bei $I_m > 3,0$ m angepasst, mit einem gemeinsamen y-Achsenabschnitt. Unsicherheiten werden als

Standardfehler der Regressionsparameter angegeben. Ionenwechselwirkungsparameter und $\log K^{\circ}_{s,4}$ -Werte bei $I_m = 0$ wurden aus der Steigung ($-\Delta\epsilon(\text{Na}) = 0,04 \pm 0,01 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$; $-\Delta\epsilon(\text{K}) = -0,01 \pm 0,01 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$):

$$-\Delta\epsilon = 2 \epsilon(\text{Na}^+/\text{K}^+, \text{OH}^-) - \epsilon(\text{Na}^+/\text{K}^+, \text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}) \quad (34)$$

sowie dem y-Achsenabschnitt ermittelt und sind in Tabelle 3 aufgeführt. Die in der NEA-TDB^[10,11] angegebenen Ionenwechselwirkungskoeffizienten ($\epsilon(\text{Na}^+, \text{OH}^-) = (0,04 \pm 0,01) \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\epsilon(\text{K}^+, \text{OH}^-) = (0,09 \pm 0,01) \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) führen zu einer signifikanten Abweichung der berechneten Aktivitätskoeffizienten (γ) bei $I_m > 2 \text{ m}$ von den von Hamer und Wu^[77] zusammengestellten experimentellen Daten, wie in Abbildung 14 und Abbildung 15 dargestellt. Daher wurden gemäß den NEA-TDB-Richtlinien^[78] aus den experimentellen Daten nach Gleichung (35) von der Ionenstärke abhängige Ionenwechselwirkungsparameter (ϵ_1 , ϵ_2) abgeleitet.

$$\epsilon I_m = (\epsilon_1 + \epsilon_2 \sqrt{I_m}) I_m \quad (35)$$

Die abgeleiteten, von der Ionenstärke abhängigen Ionenwechselwirkungsparameter können die experimentell bestimmten Aktivitätskoeffizienten sogar bis 10 m gut beschreiben und sind in Tabelle 3 aufgeführt. Folglich wurden alle in diesem Kapitel abgeleiteten SIT-Parameter (ϵ) in Abhängigkeit von der Ionenstärke ermittelt.

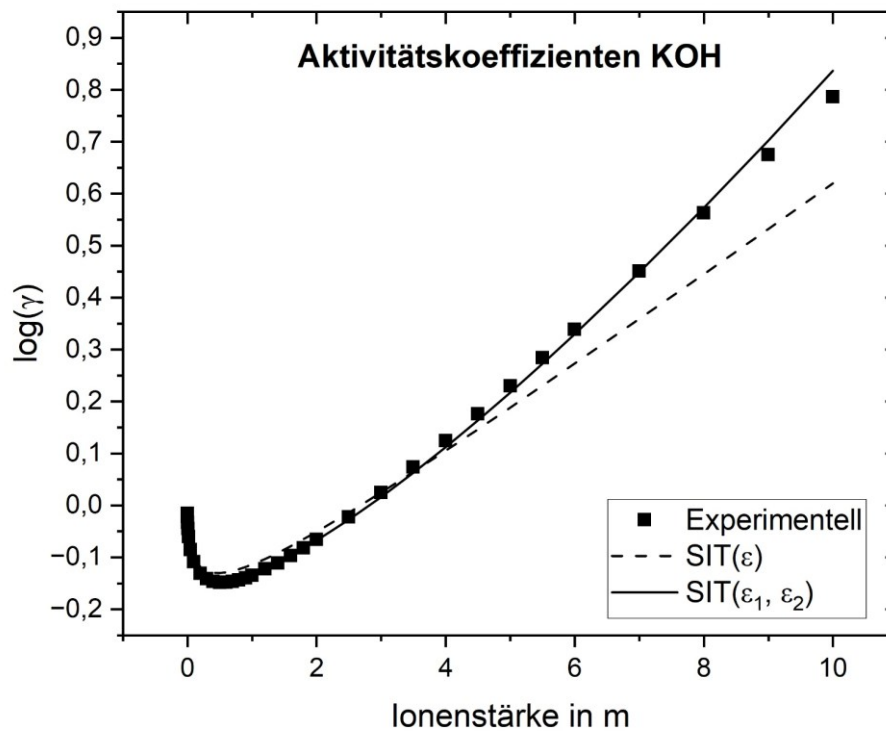


Abbildung 14 Vergleich der experimentell ermittelten mittleren Aktivitätskoeffizienten für das Ionenpaar K^+/OH^- mit berechneten Werten, die entweder nach dem klassischen SIT-Ansatz mit einem Ionenwechselwirkungsparameter gemäß der NEA-TDB^[10,11] Auswahl (gestrichelte Linien) oder anhand eines von der Ionenstärke abhängigen Ionenwechselwirkungskoeffizienten (durchgezogene Linie) ermittelt wurden, der gemäß den NEA-TDB-Richtlinien^[78] auf der Grundlage der von Hamer und Wu^[77] zusammengestellten experimentellen Daten abgeleitet wurde.

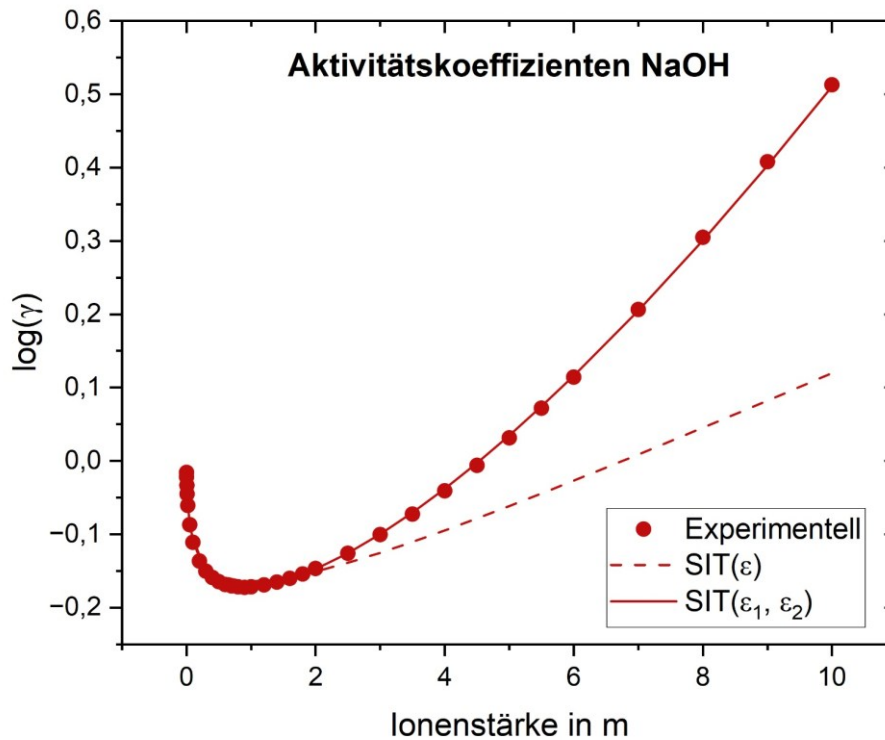


Abbildung 15 Vergleich der experimentell ermittelten mittleren Aktivitätskoeffizienten für das Ionenpaar Na^+/OH^- mit berechneten Werten, die entweder nach dem klassischen SIT-Ansatz mit einem Ionenwechselwirkungsparameter gemäß der NEA-TDB^[10,11] Auswahl (gestrichelte Linien) oder anhand eines von der Ionenstärke abhängigen Ionenwechselwirkungskoeffizienten (durchgezogene Linie) ermittelt wurden, der gemäß den NEA-TDB-Richtlinien^[78] auf der Grundlage der von Hamer und Wu^[77] zusammengestellten experimentellen Daten abgeleitet wurde.

Die Hydrolysekonstante $\log^* \beta_4$ wurde durch Kombination der Löslichkeitskonstante $\log K_{s,4}^\circ$, dem in Kapitel 3.1 bestimmten Löslichkeitsprodukt von $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})$ ($\log^* K_{s,0}^\circ = (12,32 \pm 0,05)$) und dem Ionenprodukt von Wasser $\text{p}K_w = 14$ ermittelt.

Basierend auf der zuvor ermittelten Löslichkeitskonstante für die vierte Hydrolysespezies ($\log K_{s,4}^\circ$) und der Komplexbildungskonstante der zweiten Hydrolysespezies, wie von Brown und Ekberg berichtet^[22] ($\log \beta_2^\circ = -20,52$), wurde der Beitrag der dritten Hydrolysespezies aus der gemessenen Gesamteisenkonzentration $[\text{Fe}]_{\text{tot}}$ gemäß Gleichung (36) berechnet.

$$[\text{Fe}(\text{OH})_3^-] = [\text{Fe}]_{\text{tot}} - [\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}] - [\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{aq})] \quad (36)$$

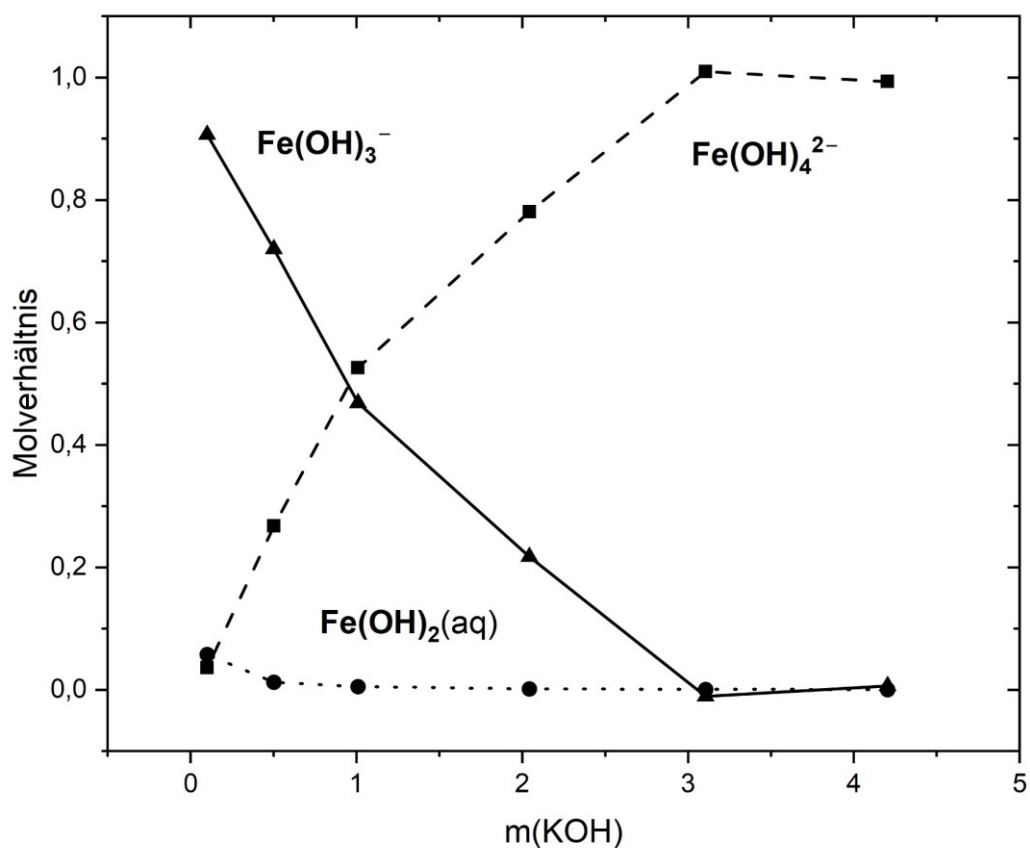


Abbildung 16 Wässrige Eisenspeziation für die Experimente in KOH. Der Beitrag von Fe(OH)_3^- wurde aus der gemessenen Gesamteisenkonzentration und den berechneten Konzentrationen für $\text{Fe(OH)}_2(\text{aq})$ und Fe(OH)_4^{2-} berechnet.

Das resultierende Speziationsdiagramm ist in Abbildung 16 dargestellt. Diese Analyse zeigt, dass die dritte Hydrolysespezies in einer 0,10 m KOH-Lösung einen maximalen Anteil von etwa 90 % aufweist, der bis 1,01 m KOH auf 47 % abnimmt. Folglich wird die Anwendung der linearen Regression im SIT-Diagramm schwieriger, da die Steigung erheblich durch die schwankenden Anteile anderer Spezies beeinflusst wird. Dennoch wurde ein SIT-Diagramm erstellt (Abbildung 17), indem eine feste Steigung von $-\Delta\epsilon = 0,00 \pm 0,1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ angenommen wurde, d. h. $\log K_{s,3}^\circ \approx \log K'_{s,3}$, was für isocoulombische Reaktionen, bei denen Einflüsse der Ionenstärke oft geringfügig sind, plausibel ist.^[10] Die Ergebnisse dieses Ansatzes sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

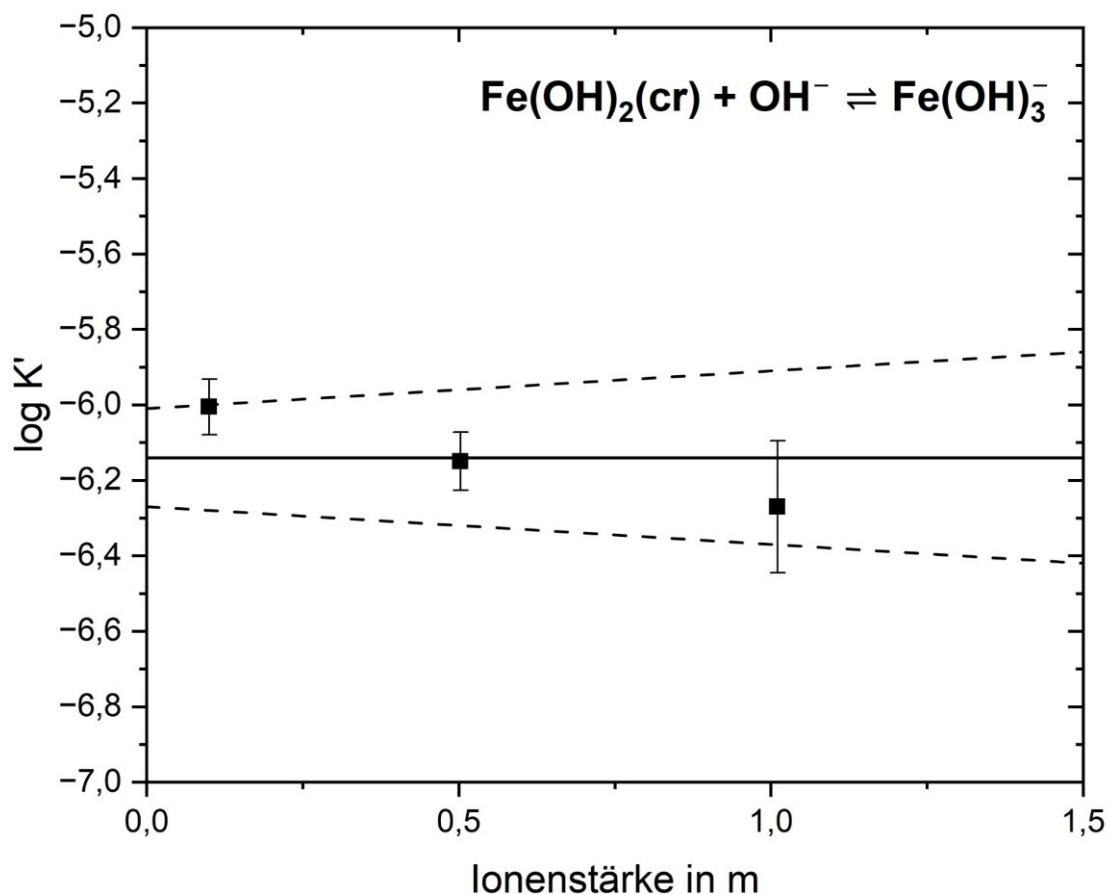


Abbildung 17 SIT-Diagramm, das die Korrelation zwischen $\log K'$ und der molalen Ionenstärke in KOH zeigt. $[\text{Fe(OH)}_3^-]$ wurde berechnet, indem die berechneten Konzentrationen der anderen relevanten Spezies, d. h. $[\text{Fe(OH)}_2(\text{aq})]$ und $[\text{Fe(OH)}_4^{2-}]$, von der experimentell ermittelten Gesamt-Eisenkonzentration abgezogen wurden. Die Linien stellen eine lineare Regression mit einer festen Steigung ($-\Delta\varepsilon = 0,00 \pm 0,1 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) und dem entsprechenden Unsicherheitsbereich, der aus der Unsicherheit bei $I_m = 0$ extrapoliert wurde.

Die in dieser Arbeit ermittelte Hydrolysekonstante $\log^*\beta_3$ liegt um 0,20 (PSI/Nagra^[21]) bis 1,33 (ThermoChimie^[20]) log-Einheiten über den derzeit in einschlägigen thermodynamischen Datenbanken ausgewählten Werten und um etwa 1,82 log-Einheiten über dem in der NEA-TDB^[10] diskutierten Wert, was auf eine stärkere Hydrolyse hindeutet als bisher erwartet. Die in der NEA-TDB-Übersicht angegebenen (aber nicht ausgewählten) Werte berücksichtigten nur Löslichkeitsexperimente mit $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$ bei erhöhten Temperaturen ($\geq 100^\circ\text{C}$), was eine Extrapolation über einen weiten Temperaturbereich erforderte, um die thermodynamischen Funktionen im Referenzzustand zu erhalten. In Übereinstimmung mit der Übersichtsarbeit von Brown und Ekberg^[22] stützte sich die PSI/Nagra-TDB-Auswahl von Hummel und Thoenen^[21] auch auf Niedrigtemperatur-Löslichkeitsdaten von Ziemniak et al.^[12]. Es ist wichtig zu erwähnen, dass die letztgenannten Autoren eine Löslichkeitskontrolle durch $\text{Fe(OH)}_2(\text{cr})$ in Systemen

unterhalb von ≈ 120 °C annahmen, obwohl keine experimentelle Bestätigung für eine solche Festphase vorlag. Die jüngste Löslichkeitsstudie von Bruno et al., die mit $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$ bei $T = (22 \pm 2)$ °C durchgeführt wurde, ergab $\log^* \beta_3 = -(32,8 \pm 0,5)^{[3]}$, was in mäßiger Übereinstimmung mit dem in der vorliegenden Arbeit ermittelten Wert steht. Für die vierte Hydrolysekonstante, $\log^* \beta_4$, liegt der in dieser Arbeit abgeleitete Wert etwa 0,6 Log-Einheiten unter dem aktuellen Wert in ThermoChimie,^[20] er liegt jedoch immer noch innerhalb des in der Datenbank angegebenen breiten Unsicherheitsbereichs ($\pm 0,74$ Log-Einheiten).

Tabelle 3 Löslichkeits- und Hydrolysekonstanten sowie Ionenwechselwirkungskoeffizienten (in $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$), abgeleitet auf der Grundlage der in dieser Arbeit gesammelten experimentellen Daten. *Basierend auf Daten, die von Hamer und Wu^[77] zusammengestellt wurden.

Ionenpaar	$\log K^\circ$	$\log^* \beta^\circ$	ϵ_1	ϵ_2
$\text{Na}^+/\text{Fe}(\text{OH})_3^-$	$-(6,16 \pm 0,08)$	$-(32,48 \pm 0,09)$	0,011	0,021
$\text{K}^+/\text{Fe}(\text{OH})_3^-$	$-(6,16 \pm 0,08)$	$-(32,48 \pm 0,09)$	0,057	0,017
$\text{Na}^+/\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$	$-(6,60 \pm 0,04)$	$-(46,92 \pm 0,07)$	-0,017	0,043
$\text{K}^+/\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$	$-(6,60 \pm 0,04)$	$-(46,92 \pm 0,07)$	0,126	0,034
Na^+/OH^- *	—	—	0,011	0,021
K^+/OH^- *	—	—	0,057	0,017

3.3 Fe(III) Hydrolyse, Carbonatkomplexierung und Einfluss von Calcium unter sauren bis alkalischen Bedingungen

3.3.1 Fe(III) Festphasen

Fe(III) kann eine Vielzahl verschiedener Hydroxide und Oxide bilden, die sich deutlich in Struktur, Kristallinität, thermodynamischer Stabilität und damit auch in ihrer Löslichkeit unterscheiden. Um im weiteren Verlauf dieser Arbeit den Einfluss von Calcium und Carbonat auf die Eisenlöslichkeit gezielt untersuchen zu können, wurden zunächst Experimente in Abwesenheit dieser Komponenten durchgeführt. Ziel war es, verschiedene Fe(III)-Festphasen zu synthetisieren, zu charakterisieren und im Rahmen von Löslichkeitsexperimenten hinsichtlich ihrer Eignung als löslichkeitsbestimmende Phase zu prüfen. Hierfür wurden sechs verschiedene Festphasen in Betracht gezogen: 2- und 6-Linien-Ferrihydrit, Goethit, Lepidokrokit und Hämatit. Ausschlaggebende Auswahlkriterien waren zum einen eine hinreichende zeitliche Stabilität der Festphasen und zum anderen eine ausreichend hohe Löslichkeit, sodass eine zuverlässige Quantifizierung der gelösten Fe-Konzentrationen mittels ICP-MS möglich ist. Wie in den NEA-TDB-Reviews^[10,11] hervorgehoben wurde, besteht bei bisherigen Löslichkeitsstudien im Fe(III)-Carbonat-System das zentrale Problem in der oft unzureichenden Charakterisierung der Festphasen. Unsicherheiten beim jeweiligen Löslichkeitsprodukt übertragen sich direkt auf die Bestimmung der Komplexierungskonstanten mit Carbonat. Besonders bei Ferrihydrit, aber auch bei weniger oder nanokristallinem Goethit und Lepidokrokit ist in vielen früheren Studien die Partikelgröße der Festphasen unbekannt, was die Aussagekraft der abgeleiteten thermodynamischen Daten entsprechend einschränkt.

Ferrihydrit (2- und 6-Linien) ist ein metastabiler $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ -Feststoff, der unter wässrigen Bedingungen im nahezu neutralen Milieu und bei erhöhten Temperaturen mit der Zeit in Hämatit oder, im sauren ($\text{pH} \leq 6$) und alkalischen ($\text{pH} \geq 10$) Bereich, zu Goethit umgewandelt wird.^[79–81] Die Unterscheidung zwischen 2- und 6-Linien Ferrihydrit erfolgt anhand der Anzahl der im XRD beobachteten Reflexe, wobei letzterer als kristalliner angesehen werden kann. Eine schnelle Fällung führt dabei eher zur Bildung von 2-Linien Ferrihydrit, während eine langsamere Fällung die Bildung von 6-Linien Ferrihydrit ermöglicht.^[53] Das im Rahmen dieser Arbeit hergestellte 6-Linien Ferrihydrit ist wahrscheinlich eher als Mischung beider Modifikationen zu beschreiben. Wie die in Abbildung 18 dargestellten XRD-Aufnahmen der in Wasser gelagerten Festphasen zeigen, war bereits nach etwa einem Monat eine signifikante Umwandlung von beiden Ferrihydrit-Modifikationen zu Goethit zu beobachten. Unter alkalischen Bedingungen erfolgte diese Transformation noch schneller. Da für die geplanten Löslichkeitsexperimente eine

Festphase mit längerer thermodynamischer Stabilität benötigt wurde, wurde die Verwendung von Ferrihydrit zu diesem Zweck verworfen.

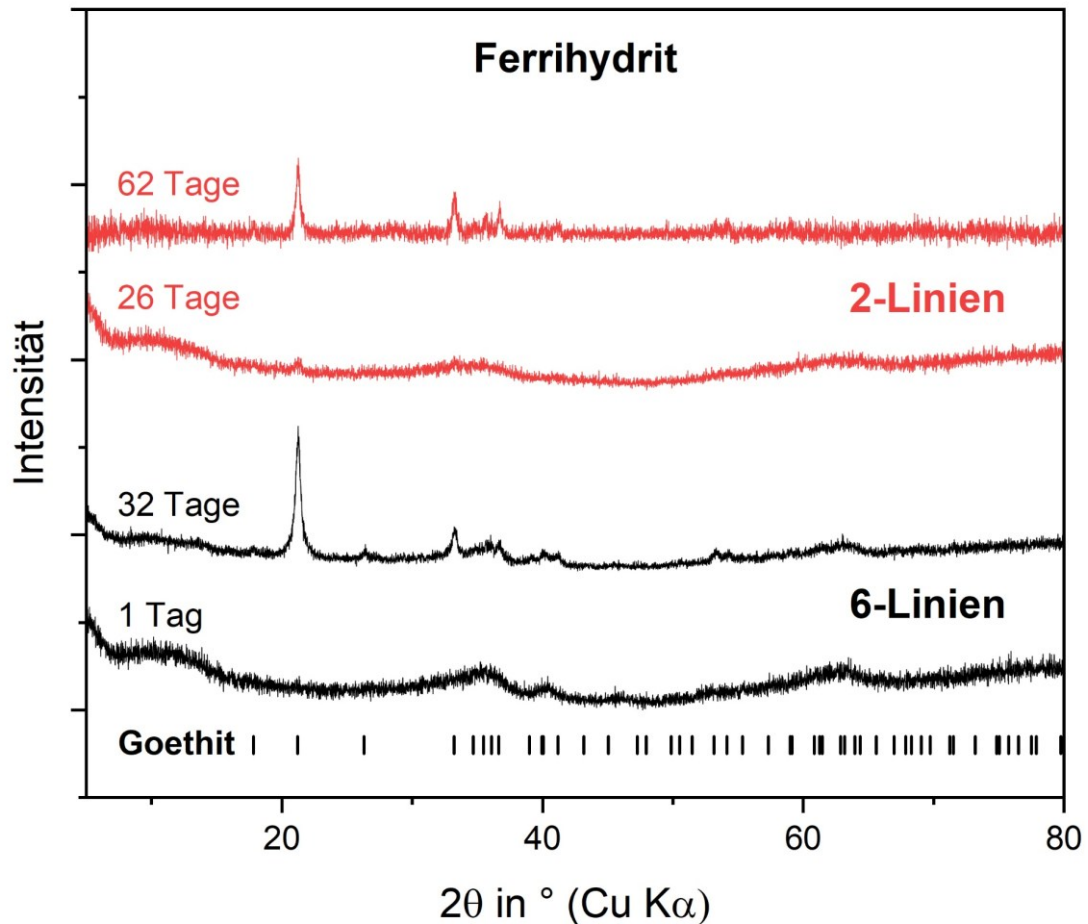


Abbildung 18 XRD-Aufnahmen des im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Ferrihydrits. Goethit Beugungsmuster zum Vergleich aus Hazemann et al.^[82] gezeigt.

Goethit wurde in zwei Varianten untersucht: Synthetischer Goethit, der durch Altern von Ferrihydrit in 1 M NaOH bei 25 °C hergestellt wurde, erwies sich als deutlich nanokristalliner als ein kommerzielles Referenzmaterial (Kristallitgrößen ca. 7,5 nm vs. 35,0 nm laut Scherrer-Analyse unter Berücksichtigung der integralen Breite am 21,2° 2θ-Reflex, $K = 0,89$, angenommene instrumentelle Breite = 0,05°). Das selbst synthetisierte, weniger kristalline Goethit bot somit besonders günstige Voraussetzungen für die geplanten Löslichkeitsuntersuchungen und wurde als Bodenkörper in allen Experimenten mit Goethit verwendet. Ein ebenfalls bei 25 °C synthetisiertes Lepidokrokit, bereitgestellt von Dr. Fabio Furcas (Empa), zeigte eine Kristallitgrößen von ca. 19 nm laut Scherrer-Analyse am 14,2° 2θ-Reflex und wurde für einzelne Löslichkeitsexperimente verwendet. XRD-Diagramme der diskutierten Festphasen sind in Abbildung 19 dargestellt. Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) kann zwar durch

Umwandlung von Ferrihydrit gebildet werden und gilt laut NEA-TDB^[10] gemeinsam mit Magnetit und Wüstit als einzige bei Umgebungsdruck stabile Oxidphase im Fe-O-System, seine Löslichkeit ist jedoch noch geringer als jene von Goethit. Da bereits die geringe Löslichkeit von Goethit die analytische Untersuchung erschwert, und da im Untersuchungszeitraum keine Umwandlung von Goethit zu Hämatit festgestellt wurde, wurden keine Löslichkeitsexperimente mit Hämatit durchgeführt.

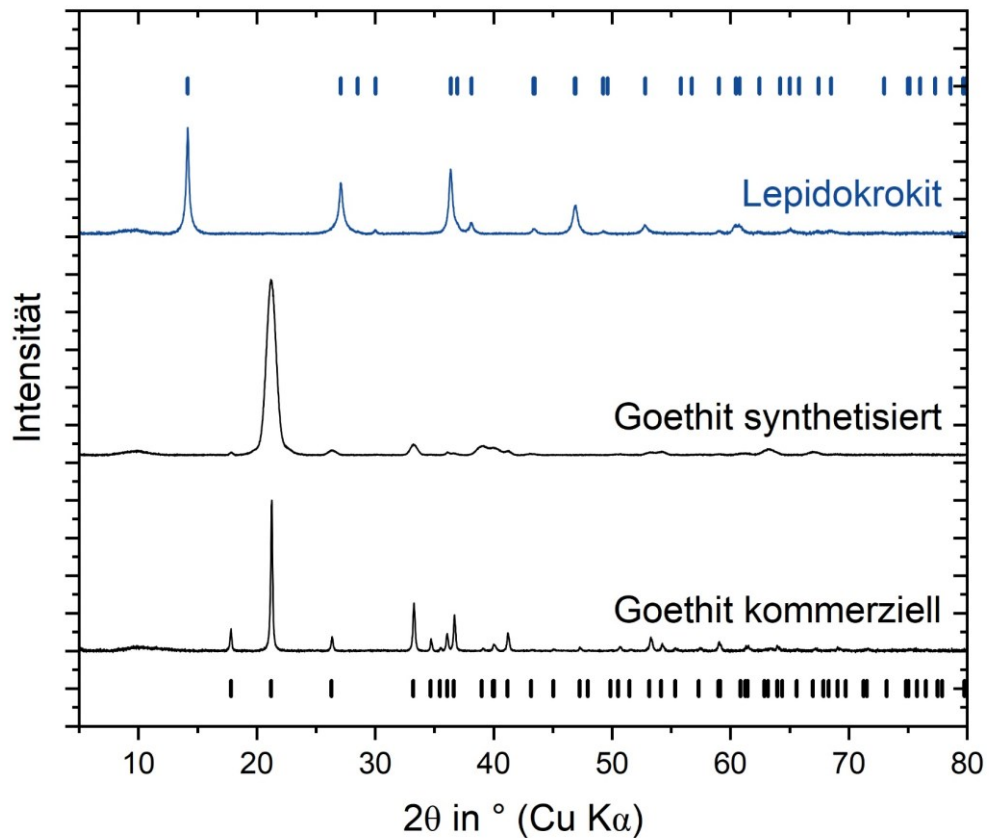


Abbildung 19 XRD-Diagramme von Lepidokrokit (COD 1011026^[61]) und Goethit.^[82]

3.3.2 Fe(III)-Löslichkeit in sauren und hyperalkalischen Lösungen

Die Löslichkeitsexperimente wurden in 0,1 M und 4,0 M NaCl im sauren Bereich (pH_m 1–4), sowie in 0,01 M und 0,1 M NaCl im alkalischen Bereich (pH_m 9,5–13,0) durchgeführt. Abbildung 20 zeigt die XRD-Diffraktogramme ausgewählter Bodenkörper, hierbei konnten keine Veränderungen der initial verwendeten Festphase während der Experimente beobachtet werden. Wie in Abbildung 21 dargestellt, zeigen die erzielten Werte bis $\text{pH}_m < 2,5$ und bei $I = 0,1$ M eine gute Übereinstimmung mit den erwarteten Goethit-Löslichkeiten, wobei oberhalb dieses pH-Bereichs eine nahezu konstante Löslichkeit beobachtet wird. Für die Versuche im stark alkalischen Milieu lagen die gemessenen Eisenkonzentrationen im Bereich der effektiven Nachweisgrenze der verwendeten ICP-MS Analytik ($\sim 10^{-7,2}$ M Fe). Im Vergleich zu den berechneten Löslichkeitswerten fällt an den experimentellen Daten im sauren Bereich eine geringere Steigung auf, insbesondere bei pH_m um 1,0, was vermutlich auf eine langsame Kinetik der Festphasenauflösung zurückzuführen ist. Eine mögliche Ursache für die beobachteten Abweichungen bei $\text{pH}_m < 2,0$ könnte sein, dass das Gleichgewicht in diesen Experimenten noch nicht vollständig erreicht wurde. Abbildung 22 zeigt diesen Effekt deutlich durch die Auftragung der gemessenen wässrigen Eisenkonzentrationen bei $\text{pH}_m \approx 1$ und $\text{pH}_m \approx 2$ gegen die Äquilibrierungszeiten. Diese Interpretation entspricht den Ausführungen in der NEA-TDB^[10] zu den Hämatit-Löslichkeitsdaten von Grivé^[37]: „Zwischen pH-Werten von 2 und 1 steigt die Löslichkeit mit der dritten Potenz von $a(\text{H}^+)$ an, während die Auflösungskinetik wahrscheinlich eine Abhängigkeit niedrigerer Ordnung von $a(\text{H}^+)$ aufweist; daher sind bei zunehmend saureren Bedingungen immer längere Gleichgewichtszeiten zu erwarten.“ (eigene Übersetzung). In ihrer Dissertation^[37] wurde zudem auf den Einfluss unterschiedlicher Hydrolysekonstanten für $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ hingewiesen. Sie verwendete eine modifizierte Konstante, wodurch sich eine bessere Übereinstimmung der experimentellen Daten für Ferrihydrit und Hämatit mit den berechneten Löslichkeitskurven ergab. Es bleibt allerdings fraglich, ob diese deutliche Anpassung um 1,5 log-Einheiten tatsächlich gerechtfertigt ist. Zudem kann die Modifikation der zweiten Hydrolysekonstanten allein die gemessenen Löslichkeitswerte bis zu einem pH_m von etwa 4,0 nicht vollständig erklären. Darüber hinaus beobachtete Grivé^[37] eine Abflachung der gemessenen Eisenkonzentration in den Löslichkeitsexperimenten mit Ferrihydrit oberhalb eines pH von ca. 2, wenn eine 0,45- μm -Membranfiltration erfolgte; dieser Effekt wurde allerdings nicht festgestellt, wenn zur Phasenseparation Filter mit 0,02 μm Porengröße verwendet wurden, was auf einen Einfluss kolloidaler Partikeln hindeutet. Ein ähnlicher Effekt konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht beobachtet werden, auch wenn die gemessenen Löslichkeitsdaten einen ähnlichen Verlauf

zeigen. Die Filtration mittels 10 kD, 3 kD, und 1 kD Filtern lieferte stets ähnliche Ergebnisse, genauso wie die Phasentrennung mit Hilfe der Ultrazentrifugation

Möglicherweise spielt hier auch die geringe Partikelgröße eine entscheidende Rolle. Wie bereits von Ostwald^[83] gezeigt, hat die Kristallinität der Festphase einen maßgeblichen Einfluss auf deren Löslichkeit, da Oberflächeneffekte bei sinkender Kristallinität relevanter werden. Neck et al.^[84] beobachteten diesen Effekt für $\text{ThO}_2(\text{s})$ und vermuteten zudem, dass sich ab dem pH-Bereich, in dem die Hydrolyse des Th(IV) einsetzt, die Löslichkeit als Folge einer irreversiblen Auflösungsreaktion durch einen geringen Anteil amorpher Phasen bestimmt wird. Beide Mechanismen könnten auch für Goethit von Bedeutung sein.

Im System mit 4,0 M NaCl wurden zudem insgesamt niedrigere Eisenkonzentrationen beobachtet als von NEA-TDB-Modellen vorhergesagt, was zumindest teilweise ebenfalls auf die bereits beschriebene langsame Kinetik zurückgeführt werden kann. Zudem dominieren in diesem hochsalinen Bereich Chloridokomplexe die Speziation von Fe(III). Für diese sind bisher keine belastbaren Ionenwechselwirkungskoeffizienten bekannt. In der NEA-TDB^[10,11] ist beispielsweise kein SIT-Koeffizient $\alpha(\text{FeCl}_2^+, \text{Cl}^-)$ selektiert. Die durchgeführten Experimente machen deutlich, dass gegebenenfalls sogar eine Neubewertung der Komplexbildungskonstanten für relevante Fe(III)-Chloridokomplexe erforderlich sein könnte, um die experimentellen Daten korrekt zu beschreiben, was allerdings nicht im Fokus dieser Arbeit lag. Die im alkalischen Bereich erhaltenen Löslichkeitsdaten stellen aufgrund der Nachweisgrenze der Analytik eine Obergrenze für die Eisenlöslichkeit dar, was mit der erwarteten Löslichkeit, basierend auf den Ergebnissen im sauren Bereich für die gleiche Festphase, übereinstimmt. Durch die Kombination beider Datensätze aus unterschiedlichen pH-Bereichen steht nun eine solide Vergleichsbasis für Folgeexperimente mit Carbonat und Calcium zur Verfügung.

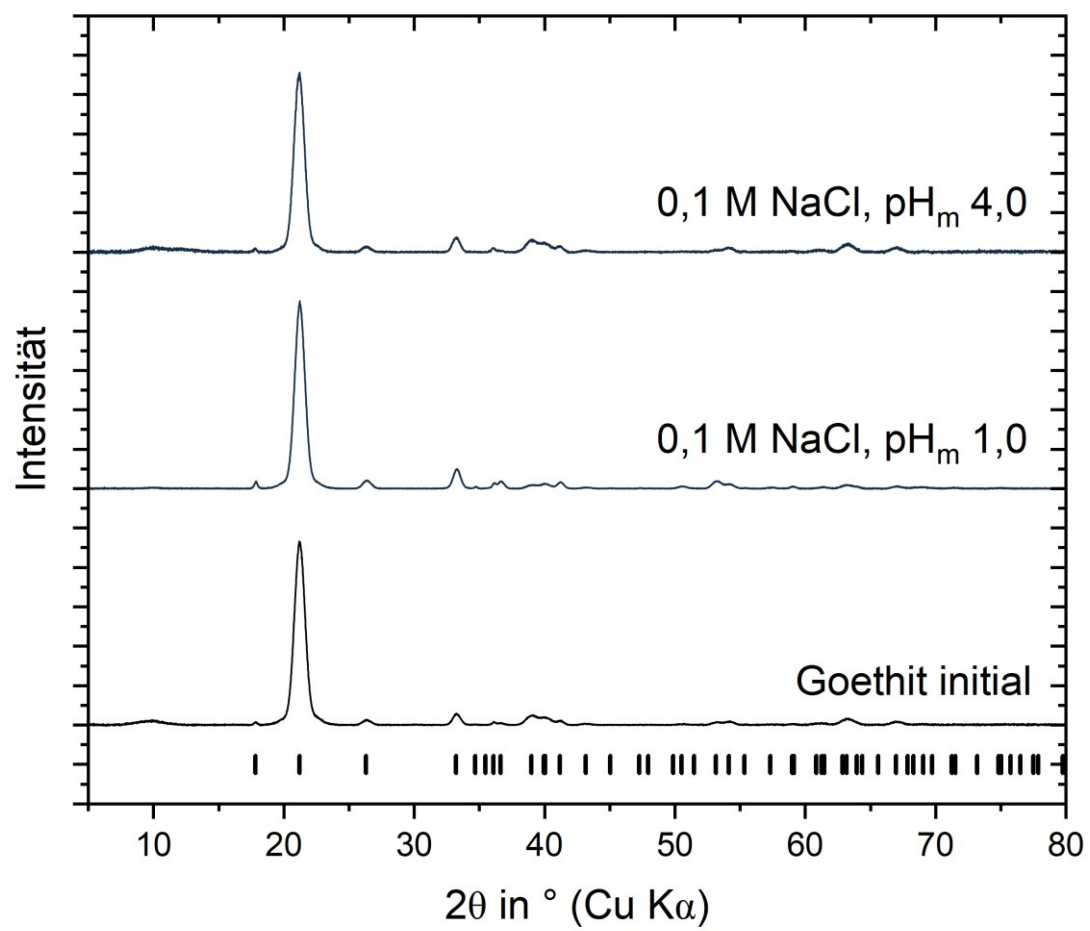


Abbildung 20 XRD Diagramme ausgewählter Proben in den Löslichkeitsexperimenten im Fe(III)-NaCl System.

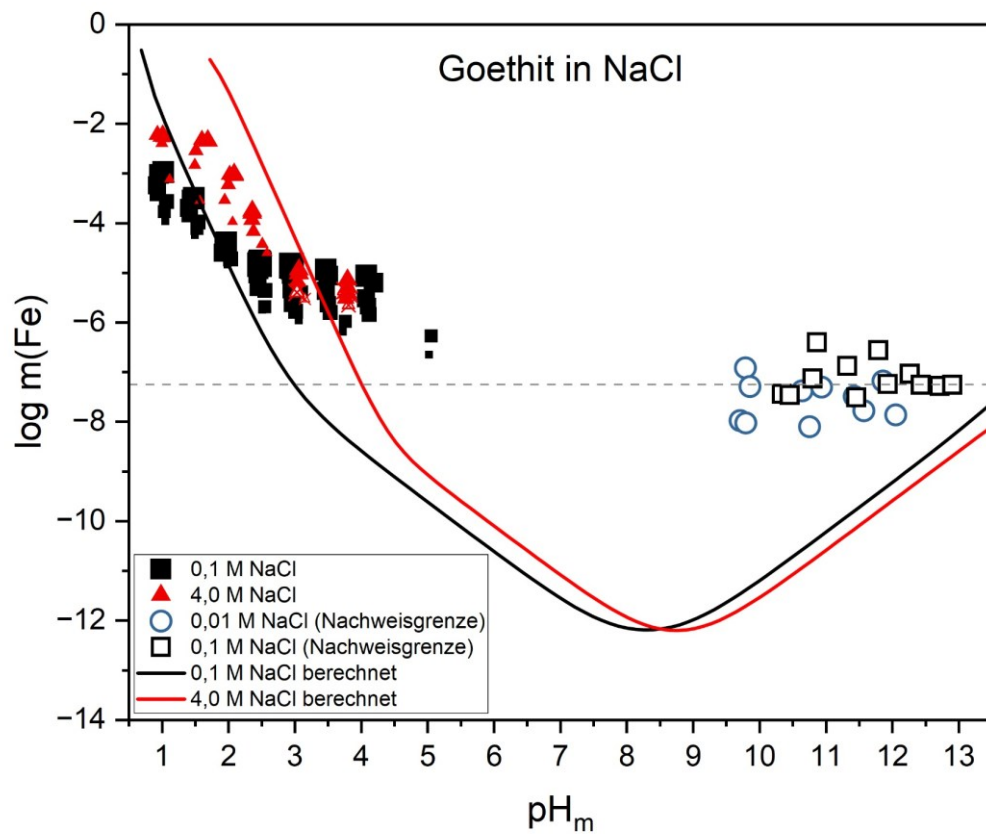


Abbildung 21 Löslichkeit von Goethit in 0,01; 0,1 und 4,0 M NaCl-Lösungen. Gestrichelte Linie stellt die effektive Nachweisgrenze der ICP-MS Messung dar.

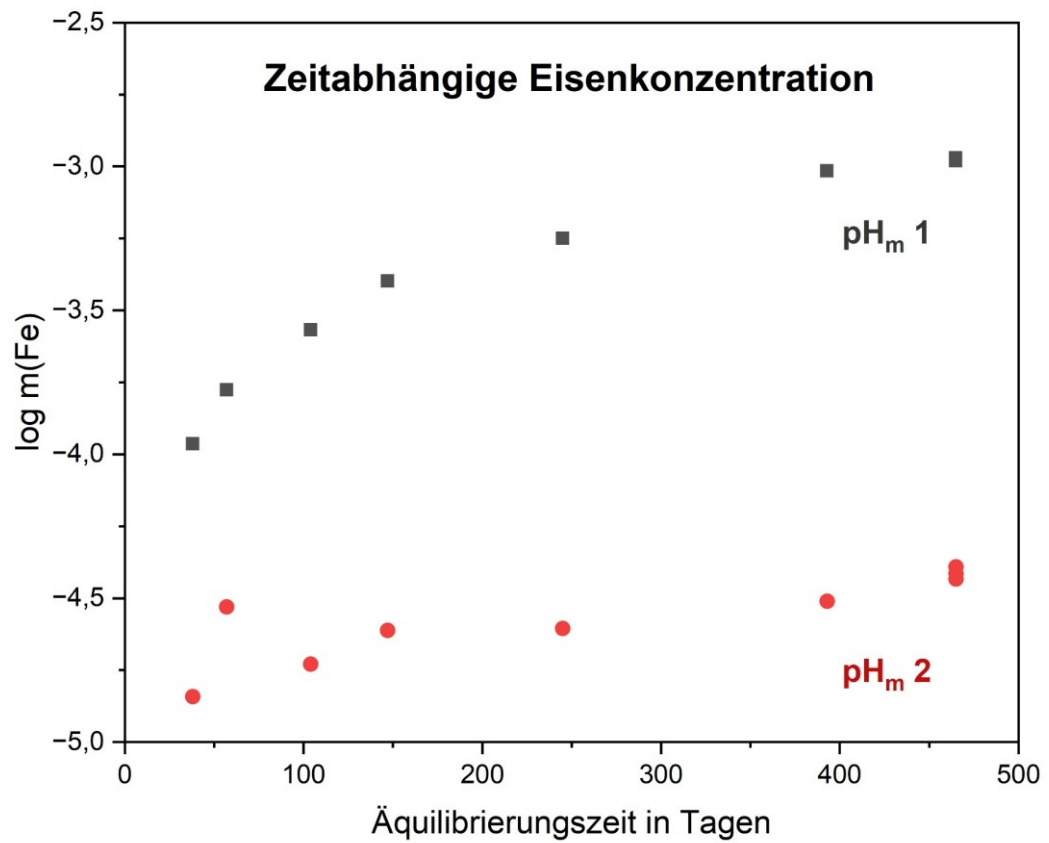


Abbildung 22 Zeitabhängige wässrige Eisenkonzentration in den Löslichkeitsexperimenten mit Goethit in 0,1 M NaCl/HCl bei $\text{pH}_m \approx 1$ und $\text{pH}_m \approx 2$.

3.3.3 Einfluss von Carbonat auf die Löslichkeit von Fe(III)

Trotz seiner ökologischen Relevanz sind die thermodynamischen Daten für das Fe(III)-Carbonat-System nach wie vor ungenau definiert. Eine der wichtigsten wässrigen Spezies, von der erwartet wird, dass sie die Speziation von Fe(III) unter umweltrelevanten Bedingungen steuert, $\text{Fe}(\text{OH})\text{CO}_3(\text{aq})$, wurde von der NEA-TDB^[10] akzeptiert. Allerdings weisen die ausgewählten thermodynamischen Daten (in Form von Gleichgewichtskonstanten, $\log K$) sehr große Unsicherheiten auf (± 2 log-Einheiten). Dies führt zu massiven Unsicherheiten hinsichtlich der wässrigen Speziation von Fe(III) unter diesen Bedingungen sowie der Fe(II)/Fe(III)-Redoxgrenze in carbonathaltigen Lösungen.

Die experimentellen Daten aus den durchgeführten Löslichkeitsexperimenten mit Goethit und Lepidokrokit ($0,1 \text{ M } c_{\text{tot}} \text{ I} = 0,5 \text{ M NaCl}$; $0,3 \text{ M } c_{\text{tot}} \text{ I} = 1,0 \text{ M NaCl}$ pH_m 8–13) sind in Abbildung 23 dargestellt. Es ist zu beachten, dass einige Datenpunkte nahe an oder unterhalb der effektiven analytischen Nachweisgrenze mittels ICP-MS liegen. Selbst bei dem niedrigsten pH_m von etwa 9 wurde kein messbarer Effekt durch das Vorhandensein von $0,3 \text{ M}$ Gesamtanorganischem Kohlenstoff (TIC) beobachtet. Dies ist angesichts der Beobachtungen von Grivé et al.^[37] nachvollziehbar. Dort wurde die Löslichkeit von Ferrihydrit in einer 1 %igen CO_2 -Atmosphäre untersucht, wobei Eisenkonzentrationen $\log[\text{Fe}] < -7,0$ bei einem pH-Wert von etwa 8,5 beobachtet wurden. Angesichts der im Vergleich zu Ferrihydrit deutlich geringeren Löslichkeit von Goethit muss eingeräumt werden, dass Carbonateffekte unter den Versuchsbedingungen nicht nachweisbar sind. Wie Abbildung 24 zeigt, lassen sich stabile TIC-Konzentrationen nur unter $0,03$ molal bei $\text{pH}_m \approx 8$ einstellen, da es ansonsten selbst unter 1 % CO_2 -Atmosphäre zu einer Entgasung von CO_2 kommt. In den durchgeführten Experimenten wurde beobachtet, dass Proben, die ursprünglich bei einem $\text{pH}_m \approx 8,0$ vorbereitet wurden, nach einer Woche einen verschobenen $\text{pH}_m \approx 8,5$ aufwiesen, was wahrscheinlich auf diesen Effekt zurückzuführen ist. Es ist jedoch nicht zu erwarten, dass diese Konzentrationen einen ausreichend hohen Anstieg der Eisenlöslichkeit bewirken. Obwohl mit steigendem pH-Wert höhere Carbonatkonzentrationen erreicht werden können (was auch zu einer drastisch erhöhten Ionenstärke führt), ist der erwartete Anstieg der Eisenlöslichkeit mit steigendem pH-Wert aufgrund der relativ schwachen Carbonat-Komplexbildung im Vergleich zur Hydrolyse von Eisen unter alkalischeren Bedingungen begrenzt und mit den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Methoden nicht nachweisbar.

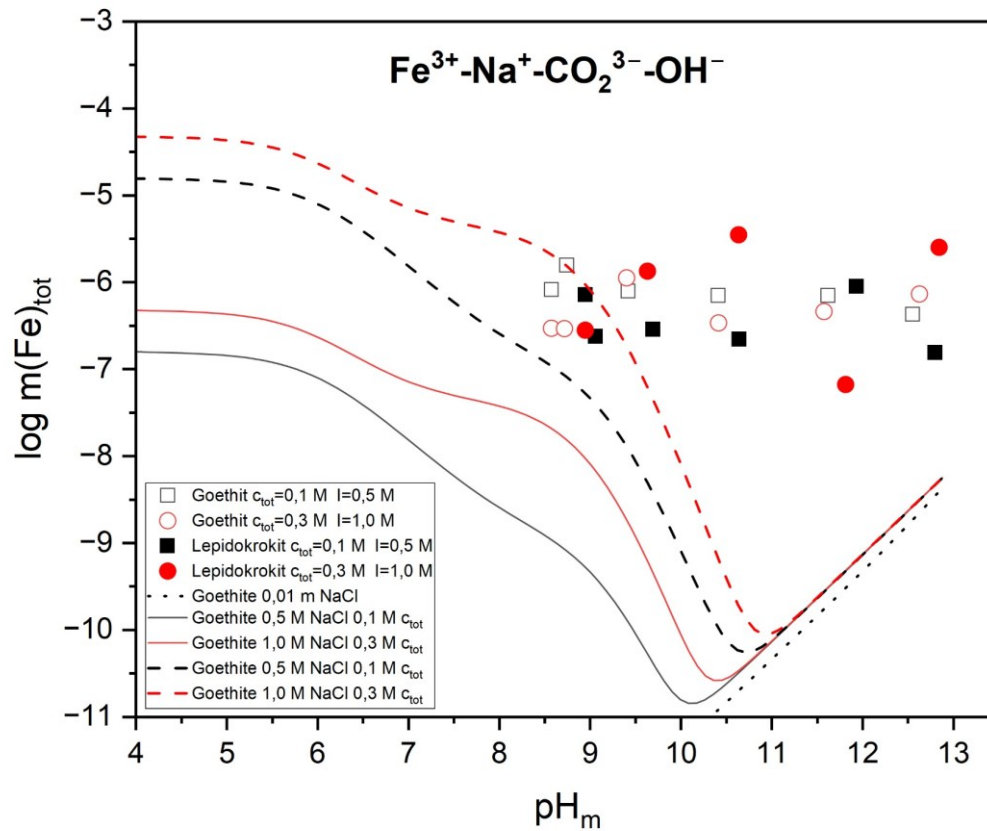


Abbildung 23 Löslichkeitsdaten für Goethit und Lepidokrokit in Gegenwart von Carbonat. Es ist zu beachten, dass alle Datenpunkte nahe an oder unterhalb der effektiven analytischen Nachweisgrenze mittels ICP-MS liegen. Die durchgezogenen Linien zeigen die Goethit-Löslichkeit unter Verwendung von Daten aus der ThermoChimie-Datenbank 12a^[19] und der NEA-TDB.^[10] Die gestrichelten Linien stellen die obere Löslichkeitsgrenze gemäß NEA-TDB dar, bei Anwendung der Unsicherheit von 2 log-Einheiten, ausgewählt für die beiden Fe-CO_3^{2-} -Komplexe.

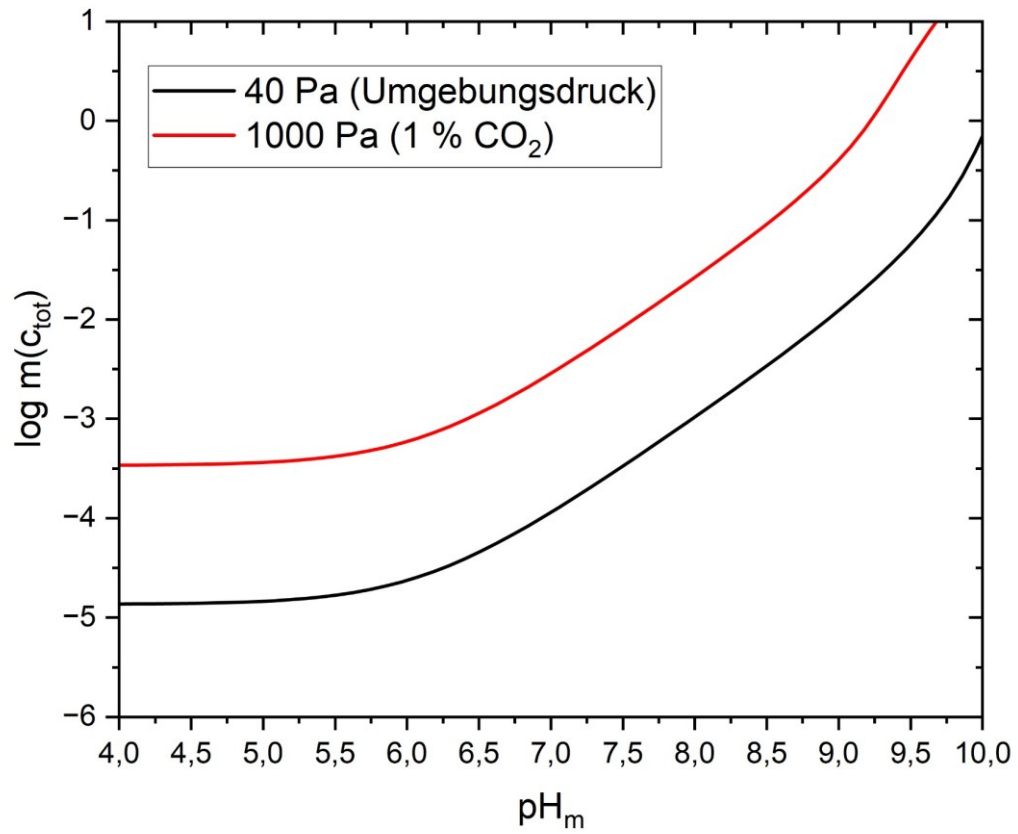


Abbildung 24 Gesamtgehalt an anorganischem Kohlenstoff, der sich unter Umgebungsbedingungen in wässriger Lösung (schwarz) und in einer 1 %igen CO_2 -Atmosphäre, wie sie in der „ CO_2 -Box“ am KIT-INE vorliegt (rot), bilden kann.

3.3.4 Einfluss von CaCl_2 auf Löslichkeit und Hydrolyse von Fe(III)

Wie eingangs erwähnt, wurde in verschiedenen Untersuchungen in wässrigen Lösungen bei hohen pH-Werten ein deutlicher Einfluss von Ca^{2+} auf die Löslichkeit verschiedener polyvalenter Kationen beobachtet. Ob analoge Effekte auch für Fe(III) -Festphasen auftreten, sollte anhand von Löslichkeitsuntersuchungen mit Goethit in CaCl_2 Lösungen untersucht werden. Die Charakterisierung der Festphasen mittels XRD (Abbildung 25) zeigte keine signifikante Veränderung der initial verwendeten Festphase in Anwesenheit konzentrierter CaCl_2 -Lösungen, was die Stabilität von Goethit unter den untersuchten Bedingungen bestätigt. Die Unterschiede in der Qualität der Spektren sind durch unterschiedliche Aufnahmedauer sowie Unterschiede in der Probenmenge auf dem XRD-Probenträger zu erklären. Trotz des mehrmaligen Waschens konnten Rückstände von CaCl_2 in den Proben beobachtet werden.

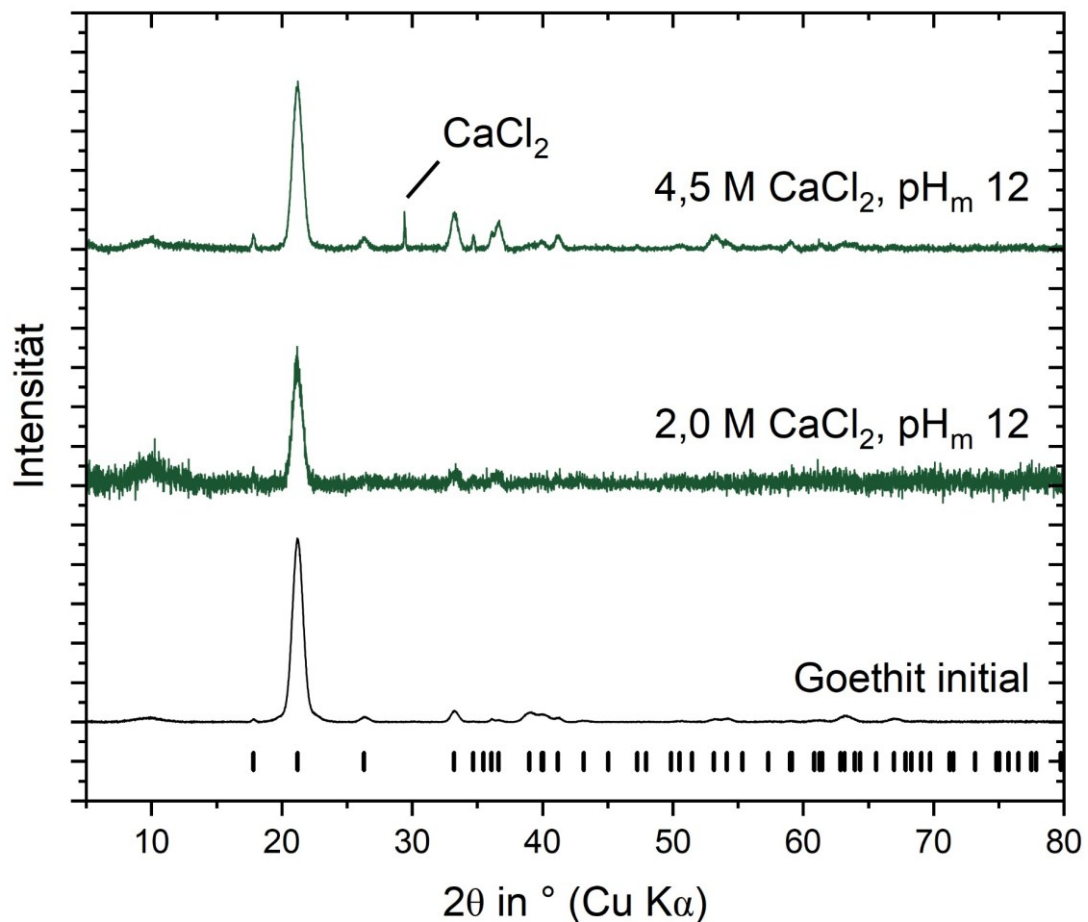


Abbildung 25 XRD-Diagramm ausgewählter Bodenkörper der Experimente in CaCl_2 sowie der initial verwendeten Goethit Festphase zum Vergleich.

Die Ergebnisse der Löslichkeitsexperimente sind in Abbildung 26 dargestellt. Es ist zu beachten, dass für die meisten Proben der Löslichkeitsexperimente mit FeOOH(ncr) in CaCl_2 -Lösungen

(pH_m 9,5–12,0 ($\text{pH}_{\max}$) $I = 0,25 \text{ M}; 1,0 \text{ M}; 2,0 \text{ M}; 4,5 \text{ M}$) keine Eisenkonzentrationen detektiert wurden, die signifikant über den in den Blindproben gemessenen Konzentrationen lagen. Die Proben wurden stets so verdünnt, dass sie maximal 200 mg/l CaCl_2 enthielten, wodurch sich abhängig von der Ionenstärke Verdünnungsfaktoren von 139–2500 ergaben. In CaCl_2 -haltigen Blindproben wurden nach dieser Verdünnung regelmäßig Konzentrationen im Bereich von 250 ng/l Fe gemessen, was einer Konzentration von $6,3 \cdot 10^{-7} \text{--} 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ m Fe}$ in der unverdünnten Lösung entspricht. Diese Konzentrationen sind als gepunktete Linien in Abbildung 26 dargestellt. Auch die Verwendung von CaCl_2 höherer Reinheit (suprapur) konnte diese effektiven Nachweisgrenzen nicht nennenswert senken. Für die Proben, bei denen wiederholt Werte über dieser effektiven Nachweisgrenze gemessen wurden, ist eine deutliche Erhöhung der Eisenkonzentration gegenüber den Löslichkeitsdaten in NaCl -Lösungen zu beobachten, was auf das Vorhandensein einer ternären Ca-Fe(III)-OH Spezies hinweist.

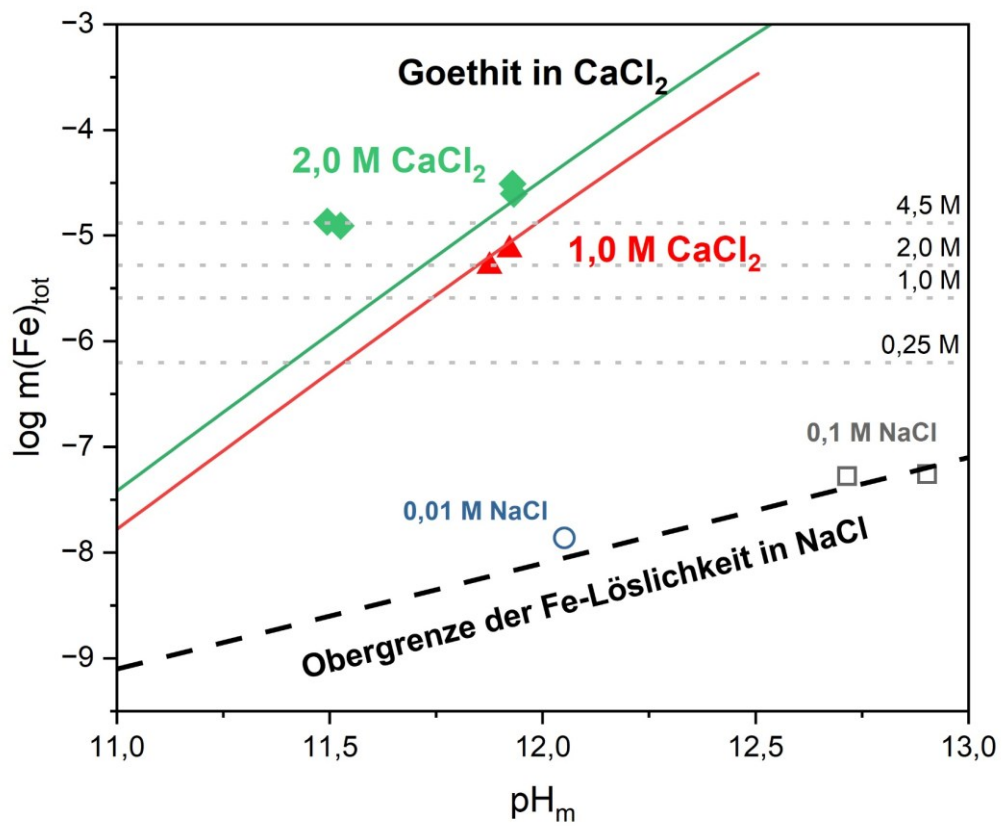


Abbildung 26 Löslichkeitsdaten von Goethit in Gegenwart von Calcium. Gestrichelte Linien entsprechen den jeweiligen effektiven Nachweisgrenzen der ICP-MS. Durchgezogene Linien zeigen die berechnete Löslichkeit nach dem in dieser Arbeit entwickelten vorläufigen thermodynamischen Modell.

3.3.4.1 EXAFS Untersuchung der wässrigen Spezies

Zur weiterführenden Untersuchung dieser bisher noch nicht beschriebenen Spezies wurden EXAFS Messungen in 2,0 M und 4,5 M CaCl_2 Lösung durchgeführt. Dabei wurde frisch synthetisiertes Ferrihydrit verwendet, um eine Fe(III) gesättigte Lösung bei $\text{pH}_m \approx 12$ (maximal erreichbarer pH_m in CaCl_2 Lösungen; bei $\text{pH}_m > 12$ fällt $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ aus) herzustellen, was eine deutlich höhere Eisenkonzentration ($\sim 1 \text{ mM Fe}$ in 4,5 M CaCl_2) im Vergleich zu Goethit erlaubte. Die Eisenkonzentration in 2,0 M CaCl_2 -Lösung war nicht mehr hinreichend hoch, um auswertbare Spektren zu liefern. Die Messungen waren, insbesondere aufgrund der starken Absorption der konzentrierten Salzlösung und der damit verbundenen geringen Reichweite der Synchrotron-Strahlung in der Probe, ausschließlich im Fluoreszenzmodus möglich. Um einen möglichen Einfluss von CO_2 aus der Luft zu vermeiden, wurden die Messungen unter Schutzgas (N_2) durchgeführt. Da die für vergleichbare Untersuchungen mit anderen Metallionen typischerweise verwendete Zelle signifikante Mengen Eisen enthielt, die in den aufgenommenen Spektren sichtbar waren, wurde eine Zelle aus PMMA und Kapton-Folie entwickelt, die eine Messung an der Fe-K-Kante unter Schutzgas erst ermöglichte (vgl. Kapitel 2.3.4).

Abbildung 27 zeigt das aufgenommene EXAFS Spektrum für Fe(III) in 4,5 M CaCl_2 bei $\text{pH}_m \approx 12$. Die vorläufigen Anpassungsparameter sind in Tabelle 4 aufgeführt. Die Anpassung des Spektrums deutet auf eine oktaedrische Anordnung von sechs Sauerstoffatomen in der ersten Schale hin und liefert zudem starke Hinweise auf das Vorhandensein von bis zu drei Calciumatomen in der zweiten Schale. Es sei angemerkt, dass Neck et al.^[38] und Mitarbeiter für Nd(III) und Cm(III) die Bildung der Komplexe $\text{Ca}[\text{M}(\text{OH})_3]^{2+}$, $\text{Ca}_2[\text{M}(\text{OH})_4]^{3+}$ und $\text{Ca}_3[\text{M}(\text{OH})_6]^{3+}$ vorschlugen, wobei letzterer in hyperalkalischen CaCl_2 -Lösungen mit einer Salzkonzentration über 1 M vorherrscht. Da die Anpassung der ersten Schale eindeutig auf eine oktaedrische Anordnung von sechs Sauerstoffatomen um ein zentrales Eisenatom hindeutet und die Anpassung des gesamten Spektrums das Vorhandensein von bis zu drei Calcium-Atomen rechtfertigt, wird $\text{Ca}_3[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3+}$ als Summenformel des entdeckten Komplexes vorgeschlagen. Einschränkend ist jedoch zu beachten, dass das Fe^{3+} -Kation deutlich kleiner als dreiwertige Lanthanoid- und Actinoid-Kationen ist, weshalb die Anzahl der Calcium-Atome in der zweiten Schale aus sterischen Gründen möglicherweise überschätzt sein könnte.

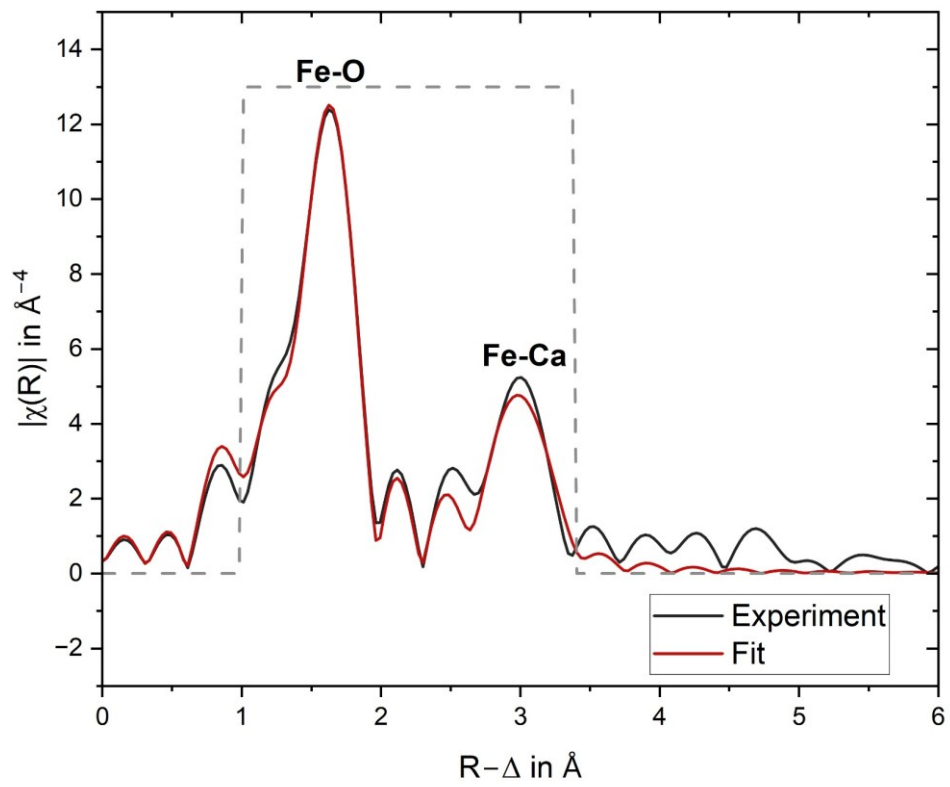
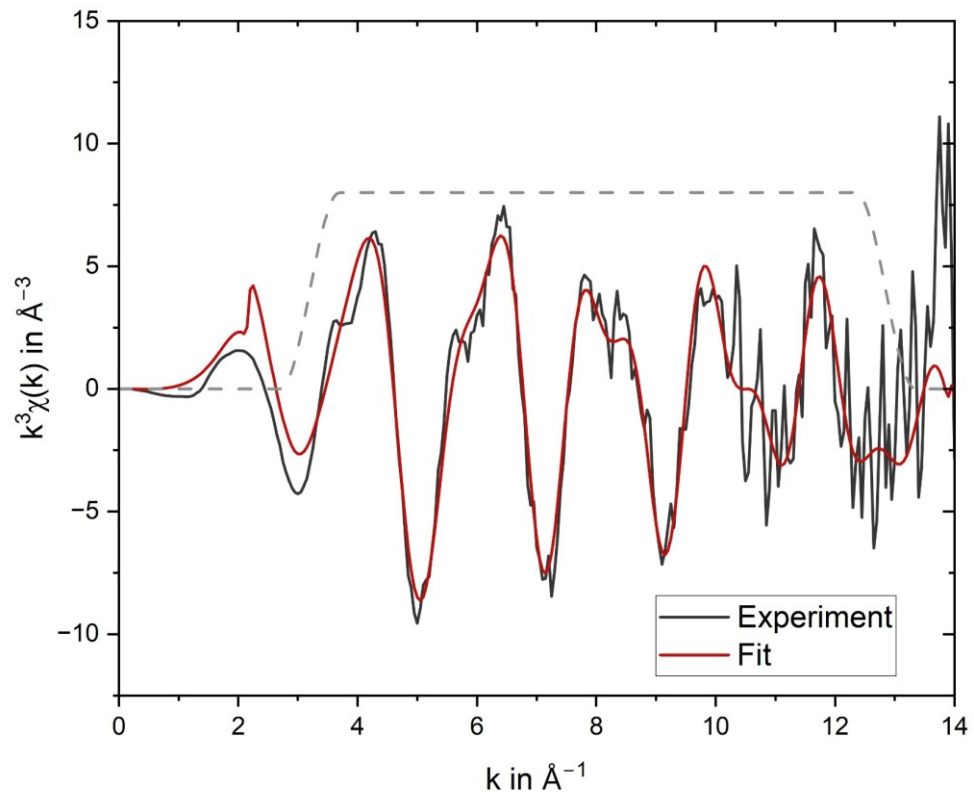


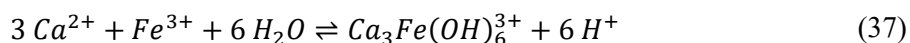
Abbildung 27 EXAFS Spektrum in k (oben) und R (unten) sowie Fit. Graue gestrichelte Linien markieren den Fitting-Bereich.

Tabelle 4 Anpassungsparameter der EXAFS-Auswertung. *fixiert, S_0^2 variiert, $S_0^2 = 0.85$

Anpassungsbereiche	Schale	N	R (Å)	ΔE_0 (eV) (global)	σ^2 (Å ²)	R-Faktor (%)
k: 3,2 – 12,85 Å⁻¹ R: 1,0 – 3,4 Å	O Ca	6* 3*	2,02 3,44	0,0	0,0037 0,0035	2,5

3.3.4.2 Vorläufige thermodynamische Modellierung

Basierend auf dem Speziesvorschlag $\text{Ca}_3[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3+}$ wurde eine Komplexierungskonstante für Gleichung (37) abgeleitet.



Dies erfolgte durch Anpassen des $\log \beta$ bei konstantem $\varepsilon = 0.25 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ (abgeschätzt basierend auf der Ladung des Komplexes nach Hummel^[85]) mit Hilfe der Software *The Geochemist's Workbench*, um die beiden Datenpunkte bei pH_{max} in 1,0 und 2,0 M CaCl_2 , bei denen die Dominanz dieser Spezies erwartet wird, möglichst genau abzubilden. Dabei ergab sich $\log \beta^\circ(\text{Ca}_3\text{Fe}(\text{OH})_6^{3+}) = -40,5 \pm 0,2$. Die berechneten Löslichkeiten von Goethit in CaCl_2 unter Einbeziehung dieses Komplexes sind in Abbildung 26 dargestellt. Aufgrund der durch die effektiven Nachweisgrenzen limitierte Anzahl experimenteller Datenpunkte ist ein Vergleich der Steigung zwischen Experiment und Modell nur schwer möglich. Zudem sei angemerkt, dass eine Untersuchung der wässrigen Eisenspeziation mittels EXAFS aufgrund der niedrigen Löslichkeit ausschließlich bei $\text{pH}_m \approx 12$ in 4,5 M CaCl_2 möglich war und somit keine eindeutigen Aussagen über die Speziation unter weniger alkalischen Bedingungen getroffen werden können. Entsprechend sollte dieser Wert vorerst nur eingeschränkt verwendet werden, bis ein umfangreicherer Datensatz vorliegt, der die Stöchiometrie und Stabilität dieser Verbindung untermauert.

4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Löslichkeit, Hydrolyse und Carbonatkomplexierung von Fe(II) und Fe(III) in verdünnten bis konzentrierten Salzsyste men untersucht. Insbesondere wurde die Löslichkeit von zwei gut charakterisierten Fe(II)-Festphasen ($\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})$ und $\text{Fe}_2\text{OH}_3\text{Cl}(\text{cr})$) in Löslichkeitsexperimenten aus der Untersättigung untersucht, die über einen weiten Bereich von pH-Werten ($7,5 \leq \text{pH}_m \leq 10,5$) und Ionenstärken ($0,01 \text{ M} \leq I \leq 4,0 \text{ M KCl}$) durchgeführt wurden. Die Charakterisierung der Festphasen erfolgte mittels XRD einschließlich Rietveld-Analyse, was wichtige Erkenntnisse über die Phasenzusammensetzung und die Kristallitgröße lieferte. Auf der Grundlage des umfassenden experimentellen Datensatzes wurden chemische, thermodynamische und SIT-Aktivitätsmodelle für das System $\text{Fe}^{2+}\text{--K}^+\text{--H}^+\text{--Cl}^-\text{--OH}^-\text{--H}_2\text{O}(\text{l})$ abgeleitet. Die in dieser Arbeit bestimmten Löslichkeitskonstanten ($\log {}^*\text{K}_{\text{s},0}^{\circ}(\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})) = (12,32 \pm 0,05)$ und $\log {}^*\text{K}_{\text{s},0}^{\circ}(\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{cr})) = (16,38 \pm 0,20)$) tragen zur Verbesserung der Beschreibung der Fe-Chemie in wässrigen Lösungen unter stark reduzierenden Bedingungen bei und können in thermodynamische Datenbanken und geochemische Berechnungen, z. B. im Zusammenhang mit der Endlagerung radioaktiver Abfälle, integriert werden. Zudem wurde die Löslichkeit von $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})$ unter hyperalkalischen Bedingungen in Kaliumhydroxidlösungen untersucht. Reduzierende Bedingungen wurden während des gesamten Versuchszeitraums von bis zu 258 Tagen aufrechterhalten, auch ohne Zugabe eines Reduktionsmittels. Es zeigte sich, dass sowohl $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ als auch $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$ zur Gesamteisenkonzentration beitragen. Aus den experimentellen Daten entwickelte chemische, thermodynamische und Aktivitätsmodelle können die Eisen(II)-Konzentration unter den untersuchten Bedingungen präzise beschreiben.

Außerdem wurden verschiedene Fe(III) Festphasen synthetisiert und umfassend charakterisiert. Die Löslichkeit von Goethit wurde sowohl in sauren als auch alkalischen Bedingungen gemessen, um anschließend die Auswirkungen von Carbonat und Calcium auf die Löslichkeit und Speziation zu untersuchen. Diese Arbeiten sind vorläufiger Natur, liefern aber neue Erkenntnisse über die Löslichkeit von Fe(III) unter alkalischen Bedingungen mit hoher Ionenstärke, wie sie für Endlager für nukleare Abfälle relevant sind. Die Löslichkeit von Fe(III) in Anwesenheit von Calcium war deutlich erhöht verglichen mit den calcium-freien Systemen, was vermutlich auf die Bildung ternärer Ca-Fe(III)-OH-Komplexe zurückgeführt werden kann. EXAFS-Daten liefern strukturelle Belege für Ca in der zweiten Koordinationshülle von Fe(III). Die im Rahmen dieser Arbeit gesammelten Erkenntnisse ermöglichen eine bessere Beschreibung der Eisenchemie im Kontext tiefeingeologischer Endlager für radioaktive Abfälle, insbesondere durch die Bereitstellung wichtiger thermodynamischer Daten für die Beschreibung solcher Systeme.

5 Literaturverzeichnis

- [1] Internationale Atomenergie-Organisation, Internationale Atomenergie-Organisation, Eds. , *Scientific and technical basis for the geological disposal of radioactive waste*, International Atomic Energy Agency, Vienna, **2003**.
- [2] S. Hagemann, H. Mönig, *Stability of iron corrosion phases expected in a repository in Lower Cretaceous clay*, Gesellschaft Für Anlagen- Und Reaktorsicherheit (GRS) gGmbH, Köln, **2021**.
- [3] J. Bruno, M. R. González-Siso, L. Duro, X. Gaona, M. Altmaier, *Key master variables affecting the mobility of Ni, Pu, Tc and U in the near field of the SFR repository – Main experimental findings and PA implications of the PhD thesis*, SKB, **2018**.
- [4] R. Kirsch, D. Fellhauer, M. Altmaier, V. Neck, A. Rossberg, T. Fanghänel, L. Charlet, A. C. Scheinost, “Oxidation State and Local Structure of Plutonium Reacted with Magnetite, Mackinawite, and Chukanovite” *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 7267–7274.
- [5] E. Yalçintaş, A. C. Scheinost, X. Gaona, M. Altmaier, “Systematic XAS study on the reduction and uptake of Tc by magnetite and mackinawite” *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 17874–17885.
- [6] T. Dumas, D. Fellhauer, D. Schild, X. Gaona, M. Altmaier, A. C. Scheinost, “Plutonium Retention Mechanisms by Magnetite under Anoxic Conditions: Entrapment versus Sorption” *ACS Earth Space Chem.* **2019**, *3*, 2197–2206.
- [7] **N.d.**, DOI 10.31030/3599627.
- [8] Ph. Refait, M. Abdelmoula, J.-M. R. Génin, “Mechanisms of formation and structure of green rust one in aqueous corrosion of iron in the presence of chloride ions” *Corrosion Science* **1998**, *40*, 1547–1560.
- [9] S. Savoye, L. Legrand, G. Sagon, S. Lecomte, A. Chausse, R. Messina, P. Toulhoat, “Experimental investigations on iron corrosion products formed in bicarbonate/carbonate-containing solutions at 90°C” *Corrosion Science* **2001**, *43*, 2049–2064.
- [10] R. J. Lemire, U. Berner, C. Musikas, D. A. Palmer, P. Taylor, O. Tochiyama, *Chemical Thermodynamics of Iron, Part 1*, OECD Publishing, Paris, **2013**.
- [11] R. J. Lemire, D. A. Palmer, P. Taylor, H. Schlenz, *Chemical Thermodynamics of Iron, Part 2*, OECD Publishing, Paris, **2020**.
- [12] S. E. Ziemniak, M. E. Jones, K. E. S. Combs, “Magnetite solubility and phase stability in alkaline media at elevated temperatures” *J Solution Chem* **1995**, *24*, 837–877.
- [13] D. L. Leussing, I. M. Kolthoff, “The Solubility Product of Ferrous Hydroxide and the Ionization of the Aquo-Ferrous Ion” *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 2476–2479.
- [14] P. Refait, C. Bon, L. Simon, G. Bourrié, F. Trolard, J. Bessière, J.-M. R. Génin, “Chemical composition and Gibbs standard free energy of formation of Fe(II)-Fe(III) hydroxysulphate green rust and Fe(II) hydroxide” *Clay Minerals* **1999**, *34*, 499–510.
- [15] M. B. Nemer, Y. Xiong, A. E. Ismail, J.-H. Jang, “Solubility of Fe₂(OH)₃Cl (pure-iron end-member of hibbingite) in NaCl and Na₂SO₄ brines” *Chemical Geology* **2011**, *280*, 26–32.
- [16] J. Dauphin, S. Dauphin, D. Chatonier, M.-T. Vialatte, “L’hydroxyde ferreux (3e note). Produit de solubilité relatif à l’ion Fe⁺⁺ et complexes ferro-chlorés” *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1964**, 2588–2592.
- [17] M. W. Chase, *NIST-JANAF Thermochemical Tables*, American Institute Of Physics, **1998**.
- [18] J. Chivot, *Thermodynamique des produits de corrosion: fonctions thermodynamiques, diagrammes de solubilité, diagrammes E-ph des systèmes Fe-H₂O, Fe-CO₂-H₂O, Fe-S-H₂O, Cr-H₂O et Ni-H₂O en fonction de la temperature*, ANDRA, **2004**.
- [19] E. Giffaut, M. Grivé, Ph. Blanc, Ph. Vieillard, E. Colàs, H. Gailhanou, S. Gaboreau, N. Marty, B. Madé, L. Duro, “Andra thermodynamic database for performance assessment: ThermoChimie” *Applied Geochemistry* **2014**, *49*, 225–236.

- [20] B. Madé, W. Bower, S. Brassinnes, E. Colàs, L. Duro, P. Blanc, A. Lassin, L. Harvey, J. D. Begg, “Recent developments in ThermoChimie – A thermodynamic database used in radioactive waste management” *Applied Geochemistry* **2025**, 180, 106273.
- [21] W. Hummel, T. Thoenen, *PSI/Nagra Chemical Thermodynamic Database*, Nagra, Wettingen, Switzerland, **2023**.
- [22] P. L. Brown, C. Ekberg, *Hydrolysis of Metal Ions*, John Wiley & Sons, **2016**.
- [23] H. R. Oswald, W. Feitknecht, “Über die Hydroxidhalogenide $\text{Me}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, -Br, -J zweiwertiger Metalle (Me = Mg, Ni, Co, Cu, Fe, Mn)” *Helvetica Chimica Acta* **1964**, 47, 272–289.
- [24] P. Koděra, J. Majzlan, K. Pollok, S. Kiefer, F. Šimko, E. Scholtzová, J. Luptáková, G. Cawthorn, “Ferrous hydroxychlorides hibbingite [$\gamma\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$] and parahibbingite [$\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$] as a concealed sink of Cl and H₂O in ultrabasic and granitic systems” *American Mineralogist* **2022**, 107, 826–841.
- [25] S. Kim, C. Marrs, M. Nemer, J. Je-Hun Jang, “Solubility Model for Ferrous Iron Hydroxide, Hibbingite, Siderite, and Chukanovite in High Saline Solutions of Sodium Chloride, Sodium Sulfate, and Sodium Carbonate” *ACS Earth Space Chem.* **2017**, 1, 647–663.
- [26] C. F. Baes, R. E. Mesmer, *The Hydrolysis of Cations*, Wiley, **1976**.
- [27] F. H. Sweeton, C. F. Baes, “The solubility of magnetite and hydrolysis of ferrous ion in aqueous solutions at elevated temperatures” *The Journal of Chemical Thermodynamics* **1970**, 2, 479–500.
- [28] K. H. Gayer, L. Woontner, “The Solubility of Ferrous Hydroxide and Ferric Hydroxide in Acidic and Basic Media at 25°” *J. Phys. Chem.* **1956**, 60, 1569–1571.
- [29] A. Stefánsson, “Iron(III) Hydrolysis and Solubility at 25 °C” *Environ. Sci. Technol.* **2007**, 41, 6117–6123.
- [30] P. R. Tremaine, J. C. LeBlanc, “The solubility of magnetite and the hydrolysis and oxidation of Fe^{2+} in water to 300°C” *J Solution Chem* **1980**, 9, 415–442.
- [31] G. A. Kanert, G. W. Gray, W. G. Baldwin, *The solubility of magnetite in basic solutions at elevated temperatures*, Atomic Energy Of Canada Ltd., Pinawa, Manitoba. Whiteshell Nuclear Research ..., **1976**.
- [32] R. H. Byrne, D. R. Kester, “Solubility of hydrous ferric oxide and iron speciation in seawater” *Marine Chemistry* **1976**, 4, 255–274.
- [33] F. J. Millero, W. Yao, J. Aicher, “The speciation of Fe(II) and Fe(III) in natural waters” *Marine Chemistry* **1995**, 50, 21–39.
- [34] J. Bruno, W. Stumm, P. Wersin, F. Brandberg, “On the influence of carbonate in mineral dissolution: I. The thermodynamics and kinetics of hematite dissolution in bicarbonate solutions at $T = 25^\circ\text{C}$ ” *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1992**, 56, 1139–1147.
- [35] W. Hummel, “Comment on ‘On the influence of carbonate in mineral dissolution: 1. The thermodynamics and kinetics of hematite dissolution in bicarbonate solutions at $T = 25^\circ\text{C}$ ’ by J. Bruno, W. Stumm, P. Wersin, and F. Brandberg” *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2000**, 64, 2167–2171.
- [36] J. Bruno, L. Duro, “Reply to W. Hummel’s comment on and correction to ‘On the influence of carbonate in mineral dissolution: 1. The thermodynamics and kinetics of hematite dissolution in bicarbonate solutions at $T = 25^\circ\text{C}$ ’ by J. Bruno, W. Stumm, P. Wersin, and F. Brandberg” *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2000**, 64, 2173–2176.
- [37] M. Grivé i Solé, *The Linkage Between Uranium, Iron and Carbon Cycling: Processes at Interfaces: Evidences from Combined Solution Chemical and Spectroscopic Studies*, PhD Thesis, **2005**.
- [38] V. Neck, M. Altmaier, T. Rabung, J. Lützenkirchen, T. Fanghänel, “Thermodynamics of trivalent actinides and neodymium in NaCl, MgCl₂, and CaCl₂ solutions: Solubility,

- hydrolysis, and ternary Ca-M(III)-OH complexes” *Pure and Applied Chemistry* **2009**, *81*, 1555–1568.
- [39] C. Bube, V. Metz, E. Bohnert, K. Garbev, D. Schild, B. Kienzler, “Long-term cement corrosion in chloride-rich solutions relevant to radioactive waste disposal in rock salt – Leaching experiments and thermodynamic simulations” *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* **2013**, *64*, 87–94.
- [40] W. Brewitz, *F+E-Programm zur Eignungsprüfung der Schachtanlage Konrad für die Einlagerung radioaktiver Abfälle*, Gesellschaft Für Strahlen- Und Umweltforschung mbH – München, Kernforschungszentrum Karlsruhe, **1980**.
- [41] M. Altmaier, V. Neck, T. Fanghänel, “Solubility of Zr(IV), Th(IV) and Pu(IV) hydrous oxides in CaCl₂ solutions and the formation of ternary Ca-M(IV)-OH complexes” *Radiochimica Acta* **2008**, *96*, 541–550.
- [42] D. Fellhauer, V. Neck, M. Altmaier, J. Lützenkirchen, T. Fanghänel, “Solubility of tetravalent actinides in alkaline CaCl₂ solutions and formation of Ca₄[An(OH)₈]⁴⁺ complexes: A study of Np(IV) and Pu(IV) under reducing conditions and the systematic trend in the An(IV) series” **2010**, *98*, 541–548.
- [43] D. Fellhauer, J. Rothe, M. Altmaier, V. Neck, J. Runke, T. Wiss, T. Fanghänel, “Np(V) solubility, speciation and solid phase formation in alkaline CaCl₂ solutions. Part I: Experimental results” *Radiochimica Acta* **2016**, *104*, 355–379.
- [44] D. Fellhauer, M. Altmaier, X. Gaona, J. Lützenkirchen, T. Fanghänel, “Np(V) solubility, speciation and solid phase formation in alkaline CaCl₂ solutions. Part II: Thermodynamics and implications for source term estimations of nuclear waste disposal” *Radiochimica Acta* **2016**, *104*, 381–397.
- [45] E. Yalçıntaş, X. Gaona, M. Altmaier, K. Dardenne, R. Polly, H. Geckeis, “Thermodynamic description of Tc(IV) solubility and hydrolysis in dilute to concentrated NaCl, MgCl₂ and CaCl₂ solutions” *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 8916–8936.
- [46] N. Çevirim-Papaioannou, I. Androniuk, G. D. Miron, M. Altmaier, X. Gaona, “Beryllium solubility and hydrolysis in dilute to concentrated CaCl₂ solutions: thermodynamic description in cementitious systems” *Front. Nucl. Eng.* **2023**, *2*, DOI 10.3389/fnue.2023.1192463.
- [47] L. Ciavatta, “The specific interaction theory in evaluating ionic equilibria” *Annali di Chimica* **1980**, *70*, 551–567.
- [48] X. Gaona, D. Fellhauer, M. Altmaier, “Thermodynamic description of Np(VI) solubility, hydrolysis, and redox behavior in dilute to concentrated alkaline NaCl solutions” *Pure and Applied Chemistry* **2013**, *85*, 2027–2049.
- [49] M. Altmaier, E. Yalçıntaş, X. Gaona, V. Neck, R. Müller, M. Schlieker, T. Fanghänel, “Solubility of U(VI) in chloride solutions. I. The stable oxides/hydroxides in NaCl systems, solubility products, hydrolysis constants and SIT coefficients” *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2017**, *114*, 2–13.
- [50] N. Çevirim-Papaioannou, E. Yalçıntaş, X. Gaona, M. Altmaier, H. Geckeis, “Solubility of U(VI) in chloride solutions. II. The stable oxides/hydroxides in alkaline KCl solutions: Thermodynamic description and relevance in cementitious systems” *Applied Geochemistry* **2018**, *98*, 237–246.
- [51] N. Çevirim-Papaioannou, X. Gaona, M. Böttle, E. Y. Bethune, D. Schild, C. Adam, T. Sittel, M. Altmaier, “Thermodynamic description of Be(II) solubility and hydrolysis in acidic to hyperalkaline NaCl and KCl solutions” *Applied Geochemistry* **2020**, *117*, 104601.
- [52] C. Rémazeilles, Ph. Refait, “Formation, fast oxidation and thermodynamic data of Fe(II) hydroxychlorides” *Corrosion Science* **2008**, *50*, 856–864.
- [53] U. Schwertmann, R. M. Cornell, *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*, John Wiley & Sons, **2008**.

- [54] M. Altmaier, V. Metz, V. Neck, R. Müller, Th. Fanghänel, "Solid-liquid equilibria of $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{cr})$ and $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ in the system $\text{Mg}-\text{Na}-\text{H}-\text{OH}-\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ at 25°C " *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2003**, 67, 3595–3601.
- [55] A. Baumann, E. Yalçıntaş, X. Gaona, M. Altmaier, H. Geckeis, "Solubility and hydrolysis of $\text{Tc}(\text{IV})$ in dilute to concentrated KCl solutions: an extended thermodynamic model for $\text{Tc}^{4+}-\text{H}^+-\text{K}^+-\text{Na}^+-\text{Mg}^{2+}-\text{Ca}^{2+}-\text{OH}^--\text{Cl}^- -\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ mixed systems" *New J. Chem.* **2017**, 41, 9077–9086.
- [56] S. Pozdniakova, A. Padarauskas, G. Schwedt, "Simultaneous determination of iron(II) and iron(III) in water by capillary electrophoresis" *Analytica Chimica Acta* **1997**, 351, 41–48.
- [57] C.-H. Graser, N. L. Banik, K. A. Bender, M. Lagos, C. M. Marquardt, R. Marsac, V. Montoya, H. Geckeis, "Sensitive Redox Speciation of Iron, Neptunium, and Plutonium by Capillary Electrophoresis Hyphenated to Inductively Coupled Plasma Sector Field Mass Spectrometry" *Anal. Chem.* **2015**, 87, 9786–9794.
- [58] B. E. Warren, "X-Ray Diffraction Methods" *Journal of Applied Physics* **1941**, 12, 375–384.
- [59] P. Scherrer in *Kolloidchemie Ein Lehrbuch* (Ed.: R. Zsigmondy), Springer, Berlin, Heidelberg, **1912**, pp. 387–409.
- [60] I. Levin **2018**.
- [61] S. Gražulis, A. Daškevič, A. Merkys, D. Chateigner, L. Lutterotti, M. Quirós, N. R. Serebryanaya, P. Moeck, R. T. Downs, A. Le Bail, "Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration" *Nucleic Acids Research* **2012**, 40, D420–D427.
- [62] D. C. Koningsberger, R. Prins, "X-ray absorption: Principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES" **1987**.
- [63] J. J. Rehr, R. C. Albers, "Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure" *Rev. Mod. Phys.* **2000**, 72, 621–654.
- [64] P. M. Sipos, G. Heftler, P. M. May, "Viscosities and Densities of Highly Concentrated Aqueous MOH Solutions ($\text{M}^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Li}^+, \text{Cs}^+, (\text{CH}_3)_4\text{N}^+$) at 25.0°C " *J. Chem. Eng. Data* **2000**, 45, 613–617.
- [65] P. Q. Fürst, S. Hagemann, N. Çevirim-Papaioannou, X. Gaona, M. Altmaier, H. Geckeis, "Solubility and hydrolysis of $\text{Fe}(\text{II})$ under hyperalkaline conditions" *RSC Advances* **2026**.
- [66] P. Q. Fürst, N. Çevirim-Papaioannou, X. Gaona, K. Garbev, T. Roth, S. Hagemann, M. Altmaier, H. Geckeis, "Solubility, speciation and thermodynamics of Fe in reducing aqueous KCl solutions" *RSC Adv.* **2025**, 15, 46308–46319.
- [67] S. Gates-Rector, T. Blanton, "The Powder Diffraction File: a quality materials characterization database" *Powder Diffr.* **2019**, 34, 352–360.
- [68] G. Natta, E. Casazza, "Struttura cristallina ed atomica dell'idrato ferroso" *Atti Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis., Mat. Nat., Rend* **1927**, 5, 803–807.
- [69] R. W. G. Wyckoff Wiley, New York, **1963**.
- [70] J. B. Parise, W. G. Marshall, R. I. Smith, H. D. Lutz, H. Möller, "The nuclear and magnetic structure of 'white rust'— $\text{Fe}(\text{OH}0.86\text{D}0.14)_2$ " *American Mineralogist* **2000**, 85, 189–193.
- [71] P. Refait, J.-M. R. Génin, "The oxidation of ferrous hydroxide in chloride-containing aqueous media and pourbaix diagrams of green rust one" *Corrosion Science* **1993**, 34, 797–819.
- [72] V. Neck, M. Altmaier, A. Seibert, J. I. Yun, C. M. Marquardt, T. Fanghänel, "Solubility and redox reactions of $\text{Pu}(\text{IV})$ hydrous oxide: Evidence for the formation of $\text{PuO}_{2+x}(\text{s, hyd})$ " *Radiochimica Acta* **2007**, 95, 193–207.
- [73] A. Tasi, X. Gaona, D. Fellhauer, M. Böttle, J. Rothe, K. Dardenne, D. Schild, M. Grivé, E. Colàs, J. Bruno, K. Källström, M. Altmaier, H. Geckeis, "Redox behavior and solubility of plutonium under alkaline, reducing conditions" *Radiochimica Acta* **2018**, 106, 259–279.
- [74] OECD, Nuclear Energy Agency, Eds., *Second update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium And Technetium, Volume 14*, OECD Publishing, Paris, **2021**.

- [75]J. A. Schramke, E. F. U. Santillan, R. T. Peake, “Plutonium oxidation states in the Waste Isolation Pilot Plant repository” *Applied Geochemistry* **2020**, *116*, 104561.
- [76]P. Sipos, “Application of the Specific Ion Interaction Theory (SIT) for the ionic products of aqueous electrolyte solutions of very high concentrations” *Journal of Molecular Liquids* **2008**, *143*, 13–16.
- [77]W. J. Hamer, Y.-C. Wu, “Osmotic Coefficients and Mean Activity Coefficients of Uni-univalent Electrolytes in Water at 25°C” *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1972**, *1*, 1047–1100.
- [78]I. Grenthe, F. Mompean, K. Spahiu, H. Wanner, “Guidelines for the Extrapolation to Zero Ionic Strength” **2013**.
- [79]Y. Cudennec, A. Lecerf, “The transformation of ferrihydrite into goethite or hematite, revisited” *Journal of Solid State Chemistry* **2006**, *179*, 716–722.
- [80]S. Das, M. J. Hendry, J. Essilfie-Dughan, “Transformation of Two-Line Ferrihydrite to Goethite and Hematite as a Function of pH and Temperature” *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 268–275.
- [81]F. E. Furcas, B. Lothenbach, S. Mundra, C. N. Borca, C. C. Albert, O. B. Isgor, T. Huthwelker, U. M. Angst, “Transformation of 2-Line Ferrihydrite to Goethite at Alkaline pH” *Environ. Sci. Technol.* **2023**, *57*, 16097–16108.
- [82]J.-L. Hazemann, J. F. Berar, A. Manceau in *Materials Science Forum*, Trans Tech Publ, **1991**, pp. 821–826.
- [83]W. Ostwald, “Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper” *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1900**, *34U*, 495–503.
- [84]V. Neck, M. Altmaier, R. Müller, A. Bauer, T. Fanghänel, J.-I. Kim, “Solubility of crystalline thorium dioxide” *Radiochimica Acta* **2003**, *91*, 253–262.
- [85]W. Hummel, “Ionic strength corrections and estimation of SIT ion interaction coefficients” **2009**.

6 Anhang

Anhang 1 Details der Rietveld-Verfeinerung für Fe(OH)₂.

Probe	Fe(OH) ₂ Eigenschaften					Statistik	
	Kristallitgröße LVol-IB in nm	<i>a</i> in Å	<i>c</i> in Å	Zellvolumen in Å ³	Vorzugs- orientierung	Goodness- of-fit	Durbin- Watson- Statistik
Fe(OH) ₂ (cr)	132(2)	3,2683(2)	4,6021(4)	42,575(6)	0,55(1)	1,22	1,38
0,01 M KCl, pH _m 8,0	239(9)	3,2674(3)	4,6021(5)	42,548(9)	0,39(4)	1,13	1,67
0,01 M KCl, pH _m 10,1	177(4)	3,2675(3)	4,6016(5)	42,549(8)	0,57(2)	1,18	1,63
0,1 M KCl, pH _m 8,7	265(16)	3,2678(4)	4,6021(6)	42,56(1)	0,49(1)	1,05	1,86
0,1 M KCl, pH _m 10,0	254(10)	3,2681(3)	4,6023(5)	42,569(9)	0,20(3)	1,12	1,73
0,5 M KCl, pH _m 8,2	161(3)	3,2663(4)	4,6026(6)	42,525(12)	0,50(2)	1,19	1,5
0,5 M KCl, pH _m 9,5	194(6)	3,2688(2)	4,6030(3)	42,595(5)	0,546(5)	1,44	1,2
1,0 M KCl, pH _m 8,1	218(8)	3,2673(6)	4,6032(9)	42,556(17)	0,55(3)	1,12	1,74
1,0 M KCl, pH _m 9,5	320(20)	3,2700(4)	4,6029(5)	42,626(13)	0,26(5)	1,19	1,59
2,0 M KCl, pH _m 8,1	173(4)	3,2685(3)	4,6014(5)	42,572(10)	0,33(4)	1,25	1,39
2,0 M KCl, pH _m 9,5	239(8)	3,2682(4)	4,6018(5)	42,566(11)	0,30(6)	1,2	1,53
4,0 M KCl, pH _m 9,0	165(5)	3,2671(3)	4,6037(5)	42,555(10)	0,52(1)	1,22	1,43
4,0 M KCl, pH _m 9,4	219(9)	3,2673(4)	4,6051(6)	42,573(12)	0,42(1)	1,22	1,43

Anhang 2 Details der Rietveld-Verfeinerung für Fe₂(OH)₃Cl(cr).

Probe	β-Fe ₂ (OH) ₃ Cl Eigenschaften				Statistik	
	Kristallitgröße LVol-IB in nm	<i>a</i> in Å	<i>c</i> in Å	Zellvolumen in Å ³	Goodness- of-fit	Durbin- Watson- Statistik
Fe ₂ (OH) ₃ Cl(cr)	32,2(5)	6,942(2)	14,739(4)	615,2(4)	1,20	1,44
0,5 M KCl, pH _m 7,6	31,8(5)	6,9414(1)	14,743(3)	614,8(3)	1,17	1,50
0,5 M KCl, pH _m 8,5	32(1)	6,934(4)	14,729(10)	613,3(9)	1,14	1,62
1,0 M KCl, pH _m 7,7	30,7(6)	6,939(3)	14,730(6)	614,3(5)	1,13	1,60
1,0 M KCl, pH _m 8,4	31,3(9)	6,939(2)	14,737(5)	614,6(4)	1,09	1,86
2,0 M KCl, pH _m 8,1	31,7(6)	6,9398(19)	14,736(4)	614,6(4)	1,14	1,65
2,0 M KCl, pH _m 9,4	33(1)	6,937(4)	14,742(9)	614,3(9)	1,09	1,79
4,0 M KCl, pH _m 8,1	31,1(6)	6,941(2)	14,736(5)	614,8(5)	1,13	1,65
4,0 M KCl, pH _m 9,7	31,3(10)	6,940(3)	14,739(7)	614,8(7)	1,08	1,77

Anhang 3 Ergebnisse der CE-ICP-MS Messungen ausgewählter Proben.

Initiale Festphase	<i>I</i> in M	pH _m	Anteil von Fe(II) in %
Fe(OH) ₂ (cr)	0,01	7,92 ± 0,24	91,1 ± 5,0
Fe(OH) ₂ (cr)	0,01	8,18 ± 0,17	98,1 ± 0,3
Fe(OH) ₂ (cr)	0,01	8,63 ± 0,11	89,2 ± 4,2
Fe(OH) ₂ (cr)	0,01	8,76 ± 0,07	90,1 ± 4,2
Fe(OH) ₂ (cr)	0,1	8,11 ± 0,26	91,44 ± 2,9
Fe(OH) ₂ (cr)	0,5	8,18 ± 0,14	93,8 ± 1,3
Fe(OH) ₂ (cr)	1,0	8,07 ± 0,09	95,6 ± 0,6
Fe(OH) ₂ (cr)	2,0	8,08 ± 0,15	95,4 ± 0,6
Fe ₂ (OH) ₃ Cl(cr)	0,5	7,64 ± 0,16	95,6 ± 1,5
Fe ₂ (OH) ₃ Cl(cr)	1,0	7,67 ± 0,04	96,0 ± 1,6
Fe ₂ (OH) ₃ Cl(cr)	2,0	8,06 ± 0,12	97,2 ± 1,6
Fe ₂ (OH) ₃ Cl(cr)	4,0	8,13 ± 0,19	97,3 ± 1,7
Fe ₂ (OH) ₃ Cl(cr)	0,5	8,47 ± 0,12	99,7 ± 1,0
Fe ₂ (OH) ₃ Cl(cr)	1,0	8,39 ± 0,14	98,6 ± 2,1

Anhang 4 Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung ausgewählter Proben von Nemer et al.^[15], die in 5–5,97 m NaCl gelagert wurden.

Probe	Eigenschaften			
	Kristallitgröße LVol-IB	<i>a</i> in Å	<i>c</i> in Å	Zellvolumen in Å ³
Fe(OH) ₂ (s) (Fig. 6 oben)	34,0(8)	3,2667(16)	4,604(2)	42,55(5)
Fe ₂ (OH) ₃ Cl(s) (Fig. 2 mittig)	31,4(13)	6,925(8)	14,795(18)	614,5(16)

Anhang 5 Verwendete SIT-Koeffizienten aus der Literatur

SIT-Koeffizienten	Wert in $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	Referenz
$\varepsilon(\text{H}^+, \text{Cl}^-)$	$0,12 \pm 0,01$	Ciavatta ^[47]
$\varepsilon(\text{K}^+, \text{Cl}^-)$	$0 \pm 0,01$	Ciavatta ^[47]
$\varepsilon(\text{Fe}^{2+}, \text{Cl}^-)$	$0,17 \pm 0,01$	NEA-TDB ^[10]
$\varepsilon(\text{Fe}(\text{OH})^+, \text{Cl}^-)$	$0,05 \pm 0,1$	Abgeschätzt, basierend auf Hummel ^[85]
$\varepsilon(\text{Fe}(\text{OH})_2, \text{Cl}^-)$	0	Definiert in SIT
$\varepsilon(\text{FeCl}^+, \text{Cl}^-)$	$0,16 \pm 0,01$	NEA-TDB ^[10] (nicht selektiert)

Anhang 6 Ergebnisse der Löslichkeitsexperimente mit Fe(II) in nahezu neutralen bis alkalischen Bedingungen, angegeben mit einer Standardabweichung. *Nur ein Datenpunkt verfügbar. **Nicht in die Modellberechnung einbezogen, da nach Erreichen des Gleichgewichts kein $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{cr})$ mehr in der Probe vorhanden war.

Initiale Festphase	I in M	pH _m	log [Fe _{tot}]
Fe(OH) ₂ (cr)	0,01	$7,92 \pm 0,24$	$-3,34 \pm 0,02$
Fe(OH) ₂ (cr)	0,01	$8,18 \pm 0,17$	$-4,04 \pm 0,06$
Fe(OH) ₂ (cr)	0,01	$8,63 \pm 0,11$	$-4,81 \pm 0,03$
Fe(OH) ₂ (cr)	0,01	$8,76 \pm 0,07$	$-5,16 \pm 0,02$
Fe(OH) ₂ (cr)	0,01	$9,35 \pm 0,21$	$-5,89 \pm 0,28$
Fe(OH) ₂ (cr)	0,01	$10,10 \pm 0,07$	$-6,96 \pm 0,06$
Fe(OH) ₂ (cr)	0,1	$8,66 \pm 0,15$	$-4,71 \pm 0,07$
Fe(OH) ₂ (cr)	0,1	$8,11 \pm 0,26$	$-3,63 \pm 0,05$
Fe(OH) ₂ (cr)	0,1	$8,64 \pm 0,14$	$-4,72 \pm 0,11$
Fe(OH) ₂ (cr)	0,1	$9,55 \pm 0,17$	$-6,04 \pm 0,29$
Fe(OH) ₂ (cr)	0,1	$9,30 \pm 0,14$	$-5,71 \pm 0,28$
Fe(OH) ₂ (cr)	0,1	$9,95 \pm 0,08$	$-6,55^*$
Fe(OH) ₂ (cr)	0,5	$8,18 \pm 0,14$	$-3,54 \pm 0,02$
Fe(OH) ₂ (cr)	0,5	$8,90 \pm 0,09$	$-4,82 \pm 0,07$
Fe(OH) ₂ (cr)	0,5	$9,50 \pm 0,09$	$-5,77 \pm 0,09$
Fe(OH) ₂ (cr)	1,0	$8,07 \pm 0,09$	$-3,36 \pm 0,02$
Fe(OH) ₂ (cr)	1,0	$8,90 \pm 0,09$	$-4,86 \pm 0,06$
Fe(OH) ₂ (cr)	1,0	$9,46 \pm 0,12$	$-5,77 \pm 0,11$

Fe(OH) ₂ (cr)	2,0	8,08 ± 0,15	-3,41 ± 0,03
Fe(OH) ₂ (cr)	2,0	8,97 ± 0,12	-4,91 ± 0,18
Fe(OH) ₂ (cr)	2,0	9,47 ± 0,15	-5,55 ± 0,08
Fe(OH) ₂ (cr)	4,0	9,04 ± 0,18	-4,67 ± 0,06
Fe(OH) ₂ (cr)	4,0	9,04 ± 0,13	-4,63 ± 0,04
Fe(OH) ₂ (cr)	4,0	9,43 ± 0,19	-5,19 ± 0,05
Fe ₂ (OH) ₃ Cl(cr)	0,5	7,64 ± 0,16	-2,59 ± 0,03
Fe ₂ (OH) ₃ Cl(cr)	0,5	8,06 ± 0,06	-3,36 ± 0,03
Fe ₂ (OH) ₃ Cl(cr)	0,5	8,47 ± 0,12	-4,06 ± 0,15
Fe ₂ (OH) ₃ Cl(cr)	1,0	7,67 ± 0,04	-2,65 ± 0,03
Fe ₂ (OH) ₃ Cl(cr)	1,0	8,01 ± 0,15	-3,38 ± 0,04
Fe ₂ (OH) ₃ Cl(cr)	1,0	8,39 ± 0,14	-4,08 ± 0,20
Fe ₂ (OH) ₃ Cl(cr)	2,0	8,06 ± 0,12	-3,32 ± 0,03
Fe ₂ (OH) ₃ Cl(cr)	2,0	8,24 ± 0,16	-3,50 ± 0,07
Fe ₂ (OH) ₃ Cl(cr)	2,0	8,59 ± 0,18	-4,21 ± 0,22
Fe ₂ (OH) ₃ Cl(cr)	2,0	8,99 ± 0,13	-4,66 ± 0,23
Fe ₂ (OH) ₃ Cl(cr)	2,0	9,38 ± 0,19	-5,15 ± 0,32
Fe ₂ (OH) ₃ Cl(cr)	4,0	8,13 ± 0,19	-2,50 ± 0,03
Fe ₂ (OH) ₃ Cl(cr)	4,0	8,43 ± 0,12	-3,36 ± 0,04
Fe ₂ (OH) ₃ Cl(cr)	4,0	8,66 ± 0,17	-3,92 ± 0,13
Fe ₂ (OH) ₃ Cl(cr)	4,0	8,94 ± 0,17	-4,37 ± 0,45
Fe ₂ (OH) ₃ Cl(cr)	4,0	9,29 ± 0,22	-4,82 ± 0,25
Fe ₂ (OH) ₃ Cl(cr)	4,0	9,66 ± 0,26	-5,28 ± 0,58
Fe(OH) ₂ (cr)/ Fe ₂ (OH) ₃ Cl(cr)**	0,5	7,88 ± 0,27	-3,04 ± 0,14
Fe(OH) ₂ (cr)/ Fe ₂ (OH) ₃ Cl(cr)	1,0	8,04 ± 0,15	-3,30 ± 0,10
Fe(OH) ₂ (cr)/ Fe ₂ (OH) ₃ Cl(cr)	2,0	8,53 ± 0,07	-3,86 ± 0,13
Fe(OH) ₂ (cr)/ Fe ₂ (OH) ₃ Cl(cr)	4,0	9,11 ± 0,10	-4,34 ± 0,04

Anhang 7 Bedingte Löslichkeitskonstanten $\log *K'_{s,0}(\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{cr}))$, abgeleitet aus den Proben der gemischten Systeme, in denen beide Phasen nach dem Gleichgewichtseinstellung noch vorhanden waren, angegeben mit zwei Standardabweichungen der gemittelten Daten aus drei Probenahmen als Unsicherheit.

Ionenstärke in M	$\log *K'_{s,0}(\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{cr}))$
1,0	$17,66 \pm 0,31$
2,0	$17,82 \pm 0,14$
4,0	$18,17 \pm 0,20$

Anhang 8 Gemessene Eisenkonzentrationen (molal) im NaOH-System. Typische Unsicherheiten: $[\text{NaOH}] \pm 3 \%$; $[\text{Fe}] \pm 10 \%$. Diese Experimente wurden von Sven Hagemann (GRS) durchgeführt.

NaOH [mol/kg]	Fe(OH)₂ [mol/kg]
1,06	1,38E-06
1,88	3,42E-06
2,68	7,40E-06
3,51	1,18E-05
4,25	2,19E-05
4,57	3,14E-05
4,87	3,26E-05
5,61	4,61E-05
7,01	7,84E-05
8,09	1,19E-04
9,38	1,92E-04
11,16	5,34E-04
15,37	1,45E-03
20,10	4,12E-03
22,73	7,83E-03

Anhang 9 Gemessene Eisenkonzentrationen im KOH-System (molar). Der mit einem Sternchen (*) gekennzeichnete Datenpunkt wurde gemäß dem 1,5-IQR-Kriterium (d. h. Werte, die mehr als das 1,5-Fache des Interquartilsabstands über dem dritten Quartil oder unter dem ersten Quartil liegen) als Ausreißer identifiziert und daher aus dem Datensatz entfernt. Die analytische Unsicherheit beträgt typischerweise $\pm 1\%$.

Ohne Reduktionsmittel

M(KOH)	M(Fe) 5 Tage	M(Fe) 69 Tage	M(Fe) 83 Tage	M(Fe) 258 Tage
4,0	1,80E-05	5,60E-06	6,48E-06	1,24E-05
3,0	1,08E-05	1,94E-06	2,41E-06	7,70E-06
2,0	5,49E-06	1,17E-06	1,02E-06	4,34E-06
1,0	1,51E-06	4,74E-07	6,38E-07	1,04E-06
0,5	7,55E-07	3,05E-07	4,09E-07	4,54E-07
0,1	1,42E-07	7,18E-08	7,05E-08	5,51E-08

Mit Reduktionsmittel ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)

M(KOH)	M(Fe) 9 Tage	M(Fe) 23 Tage	M(Fe) 198 Tage
4,0	1,45E-05	1,74E-05	1,41E-05
3,0	7,58E-06	8,09E-06	7,81E-06
2,0	4,82E-06	4,29E-06	3,55E-06
1,0	1,25E-06	2,13E-06	9,82E-07
0,5	4,84E-07	5,44E-07	*2,09E-06
0,1	1,74E-07	1,20E-07	1,29E-07

Anhang 10 Ungepaarter zweiseitiger Welch-t-Test-Statistiken für den Einfluss des Reduktionsmittels auf die Eisenkonzentration in wässrigen Lösungen bei verschiedenen KOH-Konzentrationen. Keiner der Vergleiche erreichte statistische Signifikanz (alle $p > 0,05$).

M(KOH)	t-Statistik	Freiheitsgrade	p
4,0	-1,54	3,73	0,20
3,0	-0,99	3,03	0,40
2,0	-1,02	3,61	0,37
1,0	-1,29	3,69	0,27
0,5	-0,33	3,51	0,76
0,1	-2,19	4,99	0,08

Anhang 11 E_h Messungen ausgewählter Proben im KOH-System. Typische Unsicherheiten der Messungen: ± 15 mV.

M(KOH)	E_h in mV
Abwesenheit von Na₂S₂O₄, 84 Tage	
0,1	-632,6
0,5	-693,2
1,0	-720,9
2,0	-749,7
3,0	-748,7
4,0	-749,2
Anwesenheit von Na₂S₂O₄, initial	
0,1	-616,3
0,5	-718,4
1,0	-838,8
2,0	-900,4
3,0	-908,5
4,0	-940,1

Publikationen

O. Almendros-Ginestà, S. Duckworth, P. Q. Fürst, T. Missana, M. Altmaier, X. Gaona, “Thermodynamic description of the Ni(II)-citrate system in alkaline, dilute to concentrated NaCl solutions. Formation of quaternary complexes with Ca” *Appl. Geochem.* **2025**, 18, 106290.

P. Q. Fürst, N. Çevirim-Papaioannou, X. Gaona, K. Garbev, T. Roth, S. Hagemann, M. Altmaier, H. Geckeis, “Solubility, speciation and thermodynamics of Fe in reducing aqueous KCl solutions” *RSC Adv.* **2025**, 15, 46308–46319.

P. Q. Fürst, S. Hagemann, N. Çevirim-Papaioannou, X. Gaona, M. Altmaier, H. Geckeis, “Solubility and hydrolysis of Fe(II) under hyperalkaline conditions” *RSC Adv.* **2026**, *akzeptiert*.

P. Q. Fürst, N. Çevirim-Papaioannou, X. Gaona, F. E. Furcas, T. Prüßmann, K. Dardenne, J. Rothe, M. Altmaier, H. Geckeis, “Solubility and hydrolysis of Fe(III) in dilute to concentrated CaCl₂ solutions” *Appl. Geochem.* **2026**, *in Vorbereitung*.

Vorträge

P. Q. Fürst, N. Çevirim-Papaioannou, X. Gaona, T. Roth, S. Hagemann, K. Garbev, M. Altmaier, H. Geckeis, *Iron(II) in repository systems : a thermodynamic study of solubility and hydrolysis in dilute to concentrated chloride systems*, 19th International Conference on the Chemistry and Migration Behavior of Actinides and Fission Products in the Geosphere (Migration 2025), 21.09.–27.09.2025, New Orleans, USA.

P. Q. Fürst, S. Hagemann, B. Bischofer, N. Çevirim-Papaioannou, X. Gaona, M. Altmaier, H. Geckeis, *STAMINA: Stabilität von Mineralphasen des Eisens im Nahfeld eines Endlagers*, Projektstatusgespräch "Entsorgung radioaktiver Abfälle", 10.11.–11.11.2025, Karlsruhe, Deutschland.

Posterpräsentationen

P. Q. Fürst, N. Çevirim-Papaioannou, X. Gaona, M. Altmaier, H. Geckeis, H. C. Moog, S. Hagemann, B. Bischofer, *STAMINA: Stabilität von Mineralphasen des Eisens im Nahfeld eines Endlagers*, Projektstatusgespräch 2023 zu BMUV-geförderten FuE-Projekten zur Entsorgung radioaktiver Abfälle, 06.11.–07.11.2023, Karlsruhe, Deutschland.

P. Q. Fürst, N. Çevirim-Papaioannou, X. Gaona, M. Altmaier, H. Geckeis, *Löslichkeit, Redoxverhalten und Speziation von Fe unter endlagerrelevanten Bedingungen*, Tage der Standortauswahl 2024, 18.04.–19.04.2024, Goslar, Deutschland.

P. Q. Fürst, N. Çevirim-Papaioannou, X. Gaona, M. Altmaier, H. Geckeis, *Thermodynamic description of Fe(II) solubility and hydrolysis in dilute to concentrated KCl systems*, Goldschmidt 2024, 18.08.–23.08.2024, Chicago, USA.

P. Q. Fürst, N. Çevirim-Papaioannou, X. Gaona, T. Prüßmann, K. Dardenne, J. Rothe, M. Altmaier, H. Geckeis, *Chemistry of iron in cementitious systems: impact of Calcium and particle size on Iron(III) solubility and speciation*, 19th International Conference on the Chemistry and Migration Behavior of Actinides and Fission Products in the Geosphere (Migration 2025), 21.09.–27.09.2025, New Orleans, USA.