

Selen und Quecksilber

Von der Lagerstätte bis zur Verwendung

Geochemisches Seminar

WS 03/04

Astrid Rafoth

Seminarleitung: Prof. Dr. Doris Stüben und Dr. Stefan Norra

Inhaltsverzeichnis:

1	Selen – ein essentielles Spurenelement.....	3
1.1	Einleitung.....	3
1.1.1	Geschichte.....	3
1.1.2	Das Element Selen im Periodensystem der Elemente	3
1.1.3	Stabilität der Selenspezies	4
1.2	Vorkommen	5
1.3	Lagerstätten und Ressourcen	6
1.4	Gewinnung	7
1.4.1	Produktionszahlen.....	7
1.4.2	Verfahrensweise	8
1.5	Verwendung	9
1.6	Umweltbelastung und Toxizität	11
1.7	Recycling.....	13
2	Quecksilber – das gefährlichste Schwermetall.....	14
2.1	Einleitung.....	14
2.1.1	Geschichte.....	14
2.1.2	Das Element Quecksilber im Periodensystem.....	14
2.1.3	Quecksilberspezies in der Umwelt	15
2.2	Vorkommen	16
2.3	Lagerstätten und Ressourcen	17
2.3.1	Art der Bildung	17
2.3.2	Verbreitung	17
2.4	Gewinnung	18
2.4.1	Produktionszahlen.....	18
2.4.2	Verfahrensweise	18
2.5	Verwendung	20
2.6	Umweltbelastung und Toxizität	21
2.7	Recycling.....	23
3	Literaturliste.....	25

Abbildungsverzeichnis:

Abb. 1:	Übergänge zwischen Selen-Modifikationen.....	3
Abb. 2:	pe-pH-Diagramm für Se-O-H ₂ O bei 25°C und 1 atm	5
Abb. 3:	Selenverbrauch der einzelnen Industriezweige (1980)	10
Abb. 4:	Selenverbrauch in der Insutrie (1995)	11
Abb. 6:	pe-pH-Diagramm für Hg-S-O-H ₂ O bei 25°C und 1 atm.....	16
Abb. 7:	Quecksilberverbrauch der Industrien.....	21

Tabellenverzeichnis:

Tab. 1:	Physikalische und chemische Eigenschaften des Selens.....	4
Tab. 2:	Selengehalte von Gesteinen, Flüssen und Meer	6
Tab. 3:	Selen: Weltproduktion	7
Tab. 4:	Selenverbrauch in t	7
Tab. 5:	Schätzwerte für eine angemessene Selenzufuhr.....	12
Tab. 6:	Physikalische und chemische Eigenschaften des Quecksilbers	15
Tab. 7:	Quecksilbergehalte von Gesteinen, Flüssen und im Ozean.....	17
Tab. 8:	Produktion in t von Quecksilber Welt insgesamt.....	18

1 Selen – ein essentielles Spurenelement

1.1 Einleitung

1.1.1 Geschichte

Das Element Selen wurde 1817 vom schwedischen Chemiker Jöns Jakob Berzelius entdeckt. Ihm war die rötliche Färbung des Bleikammerschlamms einer Schwefelsäurefabrik aufgefallen (FEISER, 1966, S. 117). Nach einer Reihe von Versuchen entdeckte er ein neues Element. Aufgrund seiner Verwandtschaft zum Tellur (von *tellus* griechisch für Erde) nannte er es Selen, nach dem griechischen *selene* für Mond [1].

Die Wichtigkeit des Selens für den Menschen wurde zuerst 1957 erkannt. Bis zu diesem Zeitpunkt galt es als toxisch. Weitere 16 Jahre später wurde Selen als Bestandteil des Enzyms Gluthationperoxidase entdeckt und damit seine Bedeutung für die Abwehr freier Radikale und für die Entgiftungsprozesse im menschlichen Körper [2]. Heutzutage können sowohl Mangelerscheinungen durch regional bedingte selenarme pflanzliche Nahrung, als auch Vergiftungen auftreten (MERIAN, 1984, S. 541).

1.1.2 Das Element Selen im Periodensystem der Elemente

Das Element Selen mit dem chemischen Symbol **Se** steht mit den Elementen Sauerstoff, Schwefel, Tellur und Polonium in der 6. Hauptgruppe. Es gehört somit zu den Chalkogenen, die umgangssprachlich auch als Erzbildner bezeichnet werden. Selen ist ein Halbmetall und tritt in 6 Modifikationen auf, die reversibel und irreversibel durch Veränderungen in der Molekülanordnung in einander überführt werden können (vgl. Abb. 1 nach ULLMANN, 1982, Band 21 S. 228).

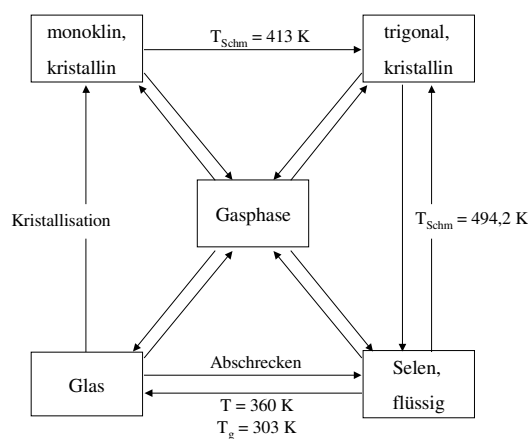


Abb. 1: Übergänge zwischen Selen-Modifikationen

Selen existiert als Kettenmolekül mit bis zu 500 Atomen, aus Ringen mit bis zu 8 Se-Atomen oder in einem Gleichgewicht aus Ringen und Atomen. Das hexagonal kristallisierende, metallische Se zeigt Halbleitereigenschaften. Die verschiedenen Modifikationen bestimmen

das Verhalten des Selens. Tabelle 1 stellt eine Übersicht über die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Selens dar.

Tab. 1: Physikalische und chemische Eigenschaften des Selens

Symbol	Se
Ordnungszahl	34
Relative Atommasse	78,96
Konfiguration	[Ar] 3d ¹⁰ 4p ⁴ 6s ²
Elektronegativität	2,5
Siedepunkt (in °C)	217°C
Schmelzpunkt (in °C)	684,9°C
Atomradius (in Å)	1,076
Elektrische Leitfähigkeit (A•m ⁻¹ •V ⁻¹)	0,08•10 ⁻⁸
Thermische Leitfähigkeit (W•m ⁻¹ •K ⁻¹)	2,04
Dichte (g/cm ³)	4,81 (Metall bei 20°C) 4,26 (amorphe Form)
Isotope	⁷⁴ Se, ⁷⁶ Se, ⁷⁷ Se, ⁷⁸ Se, ⁸⁰ Se, ⁸² Se

Selen kann in drei verschiedenen Wertigkeitsstufen -2, 0, +4 und +6 vorliegen. Es kann zahlreiche anorganische und organische Verbindungen bilden.

Viele Verbindungen besitzen industriell eine entscheidende Bedeutung. So ist Selensäure H₂SeO₄ ein starkes Oxidationsmittel, Selenoxidchlorid SeOCl₂ wird als Lösungsmittel eingesetzt und Cadmiumsulfoselenid wird als Farbpigmentzusatz verwendet (s.a. Abschnitt Verwendung).

1.1.3 Stabilität der Selenspezies

In Lösung tritt Selen entweder als Anion oder als neutrale Verbindung auf. Unter oxidierenden Bedingungen ist, analog zum Sulfat, das Selenat SeO₄²⁻ die dominierende Selenspezies. Auf mittleren Redoxniveau folgen das Selenit SeO₃²⁻ und elementares Selen, während im stark reduzierenden Milieu Hydrogenselenid (analog zu Hydrogensulfid) als einzige Spezies stabil vorkommt (Abb. 2). Von ebenfalls großer Bedeutung sind organische Selenverbindungen, da bestimmte Pflanzenarten diese akkumulieren und die angereicherten hohen Selenkonzentrationen für Tiere toxisch sein können. Selen bildet in anaeroben Sedimenten Sulfide. So lange anaerobe Bedingungen vorliegen und Schwefel vorhanden ist, sind die Sulfide relativ immobil. Kommt das Sediment in Kontakt mit Sauerstoff, werden die Sulfide oxidiert und die Metalle gelangen in Lösung. Selen zählt zu den Elementen, die unter reduzierenden Bedingungen unlöslich und unter oxidierenden Bedingungen löslich sind (DREVER, 1997, S. 193).

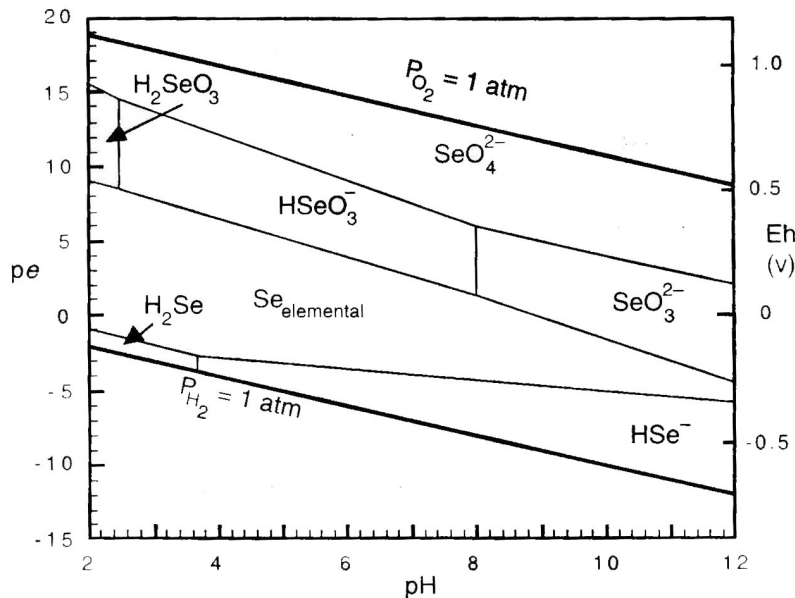


Abb. 2: pe-pH-Diagramm für Se-O-H₂O bei 25°C und 1 atm

(Quelle: DREVER, 1997, S. 193)

1.2 Vorkommen

In der Erdkruste ist Selen ubiquitär verbreitet und als Spuren in sulfidischen Erzen oder vergesellschaftet mit Kupfer zu finden. Der Durchschnittsgehalt in der Kruste beträgt ungefähr 0,09g/t. Nach der Häufigkeit seines Auftretens in der Erdkruste steht das Element an 60. Stelle (SCHRAUZER, 1997, S. 5). Die Größenordnung entspricht in etwa dem Element Gold und ist geringer als bei Uran. In der Natur kommen 40 verschiedene Selenminerale natürlich vor. Die wichtigsten Minerale werden mit Blei, Wismut, Kupfer und Silber gebildet. Am häufigsten sind folgende Minerale anzutreffen:

- Clausthalit PbSe
- Berzelianit Cu₂Se
- Umangit Cu₃Se₂
- Naumannit Ag₂Se.

In mehr oder weniger großen Konzentrationen ist Selen in allen schwefelhaltigen Mineralen enthalten. Aufgrund ihrer chemischen Verwandtschaft und sehr ähnlichen Ionenradien können Se²⁻-Ionen (1,98 Å) leicht S²⁻-Ionen (1,84 Å) im Kristallgitter ersetzen. Selten ist der Ersatz des Schwefels durch Selen größer als 0,5 Gewichtsprozent (FEISER, 1966, S. 122). Gediegenes Selen ist deshalb auch häufig mit elementarem Schwefel im Vulkanschwefel anzufinden oder aber als Verwitterungsprodukt natürlicher Selenide.

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die typischen Konzentrationen von Selen in Gesteinen, Flüssen und im Ozean.

Tab. 2: Selengehalte von Gesteinen, Flüssen und Meer

	Gehalt in mg/kg
Granit	0,05
Basalt	0,05
Schiefer	0,6
Sandstein	0,05
Kalkstein	0,9
Flüsse	0,2
Ozean	0,1

(verändert nach DREVER, 1997, S. 176)

Ausnahmen von den Werten in Tab. 2 finden wir in vulkanischen Felsen, die bis zu 120 mg/kg Selen enthalten können, oder in Sandstein-Uran-Ablagerungen (Merian, 1984, S. 543).

1.3 Lagerstätten und Ressourcen

Keines der oben genannten Selenminerale kommt in abbauwürdigem Zustand vor. Die Selengewinnung ist gekoppelt mit der Verhüttung sulfidischer Erze, bei der das Selen nur als Nebenprodukt gefördert wird (MERIAN, 1984, S. 543). Entscheidende praktische Bedeutung haben hier vor allen Dingen selenhaltige Kupfer- und Nickelerze, in denen sich Selenide aufkonzentriert haben (ULLMANN, 1982, Band 21 S. 229).

Wichtige Lagerstätten finden sich in Argentinien in der Sierra Umango, in der Berzelianit, Clausthalit und Umangit angereichert gefunden wurden, in Schweden (z.B. Adak und Boliden), wo Clausthalit angetroffen wurde und in Nevada, Washington und Idaho, wo Clausthalit, Ferroselit und Naumannit abgebaut werden. Weitere wichtige Lagerstätten befinden sich in der ehemaligen Sowjetunion (z.B. Almalyk in Uzbekistan), in Quebec in Kanada, in Norwegen und in Japan, wo als einziges die Gewinnung von Selen aus Schwefelkiesen (Pyriten) noch nicht gänzlich in den Hintergrund getreten ist (FEISER, 1966, S. 131). Auch in Mansfeld und Rammelsberg (Deutschland) wird Kupfer mit Gehalten 10-20g/t bzw. 40-65 g/t Selen abgebaut und aufbereitet. Diese Gehalte sind natürlich nicht mit den ungewöhnlich hohen Anreicherungen der Lagerstätten in Boliden ca. 1000 g/t und Adak etwa 400 g/t zu vergleichen oder etwa mit norwegischen Kupferkonzentraten, die 100-300 g/t Selen aufweisen (FEISER, 1966, S. 122ff.).

1.4 Gewinnung

1.4.1 Produktionszahlen

Die Hauptproduzenten für Selen sind Japan, Kanada, USA, China und Belgien. Diese Staaten allein produzieren rund 70% der Gesamt-Weltproduktion. Weitere 20 Prozent werden von Deutschland, Schweden, Mexiko, den Ländern des ehemaligen Jugoslawiens und den Philippinen produziert. Tabelle 3 gibt einen Überblick über die Produktionszahlen in Tonnen seit Ende der Siebziger Jahre.

Tab. 3: Selen: Weltproduktion

Jahr	Produktion in t
1976	1114
1977	1384
1978	1421
1979	1600
1980	1332
1988	1933
1989	1904
1990	2057
1991	1900

(verändert nach SCHRAUZER (1997), S. 5 und ULLMANN (1982), Band 21 S. 232)

Den größten Selenverbrauch haben die USA und Europa mit je 600t/Jahr sowie Japan mit 300t/Jahr (Tab. 4).

Jüngere Schätzungen gehen davon aus, dass Se-Produktion in Südamerika in den nächsten Jahren steigen wird. Dies ist vor allem auf die expandierende Kupferindustrie in Ländern wie Chile zurückzuführen (KROSCWITZ, 1997, Vol. 21 S. 704).

Tab. 4: Selenverbrauch in t

Geschätzter Verbrauch	1988	1989	1990
USA	590	560	530
Japan	310	283	300
Europa	870	830	800
China	200	200	200
Andere	300	300	300

(nach SCHRAUZER (1997), S. 5)

Doch auch in China ist der Selenimport in den letzten Jahren stark gestiegen, ein Beleg für einen ansteigenden Verbrauch. Wurden im Jahre 1983 nur 20t importiert, war die Menge 1988 ungefähr 10mal so hoch (SCHRAUZER, 1997, S. 6).

Es wird geschätzt, dass die Weltreserven an Selen noch 120000t betragen (SCHRAUZER, 1997, S. 6). Die Selenmengen in Kupfererzvorkommen in Almalyk reichen noch für die Versorgung mit Erzen für die nächsten 40-50 Jahre [3].

1.4.2 Verfahrensweise

Die Gewinnung von Selen ist an die Verhüttung der Kupfererze, in denen es in Spuren auftritt, gebunden. Hier ist vor allem die elektrolytische Kupfergewinnung zu nennen, da bisher kaum andere wirtschaftliche Verfahren zur Selenerzeugung existieren (FEISER, 1966, S. 145).

Bei der Flotation gelangt das Selen mit den Sulfiden ins Kupferkonzentrat. Die Flotation ist ein Aufbereitungsprozess, der zur Erzanreicherung genutzt wird. Sie ist eine Schwimmaufbereitung, die auf den unterschiedlichen Benetzungseigenschaften der Oberflächen verschiedener Teilchen beruht. Selbst nach diesem Schritt liegt der Anteil des Selens noch immer unter 0,1%. Das Selen konzentriert sich nach Röstung, Einschmelzen, dem Konverterprozeß und Raffinationselektrolyse als Selenide im Anodenschlamm (FEISER, 1966, S. 133). Doch auch im Flugstaub, den Röstgasen und anderen Schlacken kann sich Selen sammeln und ebenfalls durch hydrometallurgische oder thermische Prozesse gewonnen werden (ULLMANN, 1982, BAND 21 S. 229).

Auch die Aufarbeitung der Anodenschlämme zielt nicht primär auf die Gewinnung des Selens ab. Anodenschlämme sind Anreicherungsprodukte für Edelmetalle. Selen wird selbst in diesem Schritt nur bei ausreichend hohen Konzentrationen als Nebenprodukt gewonnen (FEISER, 1966, S. 133). Im Anodenschlamm liegt Selen hauptsächlich als AgCuSe oder Ag₂Se vor. Je nach Zusammensetzung des Schlammes werden unterschiedliche Verfahren angewendet.

Als erstes ist eine Vorbehandlung der Schlämme nötig, da der Anteil des metallischen Kupfers im Anodenschlamm noch 1-4% beträgt. Zum einen betrifft dies grobe Kupferteile wie abgebrochene Kupferknospen oder Kathodenauswüchse, die durch Aussieben entfernt werden, als auch gelöste Verunreinigungen, die durch Auflösen mit H₂SO₄ entfernt werden. Nach Art der Gewinnung kann die Selenherstellung in thermische und hydrometallurgische Verfahren unterschieden werden (ULLMANN, 1982, BAND 21 S. 229).

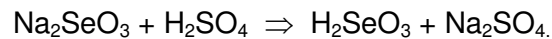
Thermische Verfahren:

- Rösten mit Soda zur Bildung einer Schlacke mit wasserlöslichem Selenit
$$\text{Ag}_2\text{Se} + \text{O}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \Rightarrow \text{Na}_2\text{SeO}_3 + \text{CO}_2 + 2 \text{Ag}$$
- Rösten mit Schwefelsäure und Natriumsulfat zur Verflüchtigung des Selens als Selendioxid
- Schmelzen des Anodenschlammes unter Flussmittelzusatz und Verschlackung des Selens zu Selenit

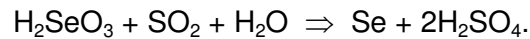
Hydrometallurgische Verfahren:

- Laugen des selenhaltigen Ausgangsstoffes unter Zusatz von Oxidationsmitteln (z.B. Cl₂, KmnO₄)

Beide Verfahren dienen dazu das Selen in Selenit und Selenat zu überführen und Kupfer, Nickel und Tellur aufzulösen. Im Anodenschlamm liegt Selen überwiegend als Selenid gebunden vor. Die Endprodukte sind leicht lösliche Alkali-Selenite oder -Selenate:



Aus dieser Lösung kann Selen durch Reduktion gewonnen werden. Als Reduktionsmittel dienen vor allem Schwefeldioxid oder Hydrazinsulfat:



Jetzt wird das Selen noch verschiedenen Waschungen zugeführt (FEISER, 1966, S. 137).

Das erhaltene Rohselen kann in dieser Phase Verunreinigungen, vor allem an Tellur, aber auch Blei, Eisen und Kupfer enthalten. Für die Verwendung als Halbleiter reicht Selen mit einem Reinheitsgrad von >99,5% nicht aus. Das Rohselen muss auf 99,999% gereinigt werden. Höhere Qualität kann durch folgende Schritte erreicht werden:

- Vakuumsdestillation
- Sublimation des Selendioxids
- Auflösung in Na_2SO_3 und Zurücklassen der Verunreinigungen
- kombiniertes Ionenaustauschverfahren mit Anionen- und Kationen-Harzen (FEISER, 1966, S. 139).

1.5 Verwendung

Selen wird in Industrie und Technik vielseitig genutzt. Graues, kristallines Selen wird aufgrund seiner elektrischen Leitfähigkeit, die sich durch Belichtung um das Tausendfache erhöhen kann, und seiner Wärmeleitfähigkeit vor allem in der Elektrotechnik und Elektronik verwendet. Diese Halbleitereigenschaften sind von besonderer Bedeutung für die Verwendung von Selen in Gleichrichtern. In Photozellen, Photoelementen und Widerstandzellen von Belichtungsmessern, in lichtempfindlichen Alarmsystemen und Radaranlagen wird Selen deshalb ebenso eingesetzt, wie in der Xerographie. Die Xerographie ist ein elektrostatisches Verfahren zur Trockenkopie, wie es heute in Laserdruckern und Fotokopierern genutzt wird. Hier besteht die photoleitende Schicht aus Selen.

Ein weiteres großes Absatzgebiet für Selen ist die Glas- und Keramikindustrie. Es wird hier als Färbe- und Entfärbungsmittel eingesetzt. Verbindungen mit Eisen (II)-Ionen, Kupfer (II)-Ionen und Nickel (II)-Ionen führen in oxidischen Glasrohstoffen zu unschönen Verunreinigungen. Durch Selenzugabe werden die Verbindungen in nichtfärbende Beimengungen überführt. Andererseits färben Cadmiumsulfo-selenid-Pigmente Gläser, Porzellan, Keramik aber auch Kunststoff orange bis rot. So wird das rote Glas in Ampelanlagen mit Selen hergestellt und auch Anstrich-, Druck- und Malfarben enthalten Selenpigmente (ULLMANN, 1982, BAND 21 S. 231).

Der drittgrößte Selenabnehmer ist die chemische Industrie. Hier wird es zum einen als Vulkanisations- und Polymerisationsmittel bei der Gummierstellung eingesetzt. Zum

anderen werden Selenide vielseitig als Katalysatoren bei der Mineralölverarbeitung, Hydrierung von Kohle und als Schmiermittel genutzt. Selendioxid SeO_2 wird als selektives Oxidationsmittel für organische Verbindungen eingesetzt, und Selenoxidchlorid SeOCl_2 hat sich in der Praxis als Lösungsmittel für Lacke und Kunststoffe bewährt (ULLMANN, 1982, BAND 21 S. 232).

Weitere Einsatzgebiete liegen in der Pharmazie gegen Hautkrankheiten und als desodorierende Mittel. Es wird als Nahrungs- und Futtermittelzusatz, Schädlingsbekämpfungsmittel und in geringem Maße auch in Legierungen eingesetzt.

Die Abb. 3 gibt einen Überblick über den Anteil, den die einzelnen Industrien am Selenverbrauch im Jahre 1980 hatten. Deutlich erkennbar ist, dass die großen Se-Abnehmer wie Elektroindustrie und Glasherstellung, als auch die chemische Industrie, ungefähr gleiche Mengen an Selen verbrauchen. 90% des Gesamtverbrauchs entfallen auf diese drei Industriezweige.

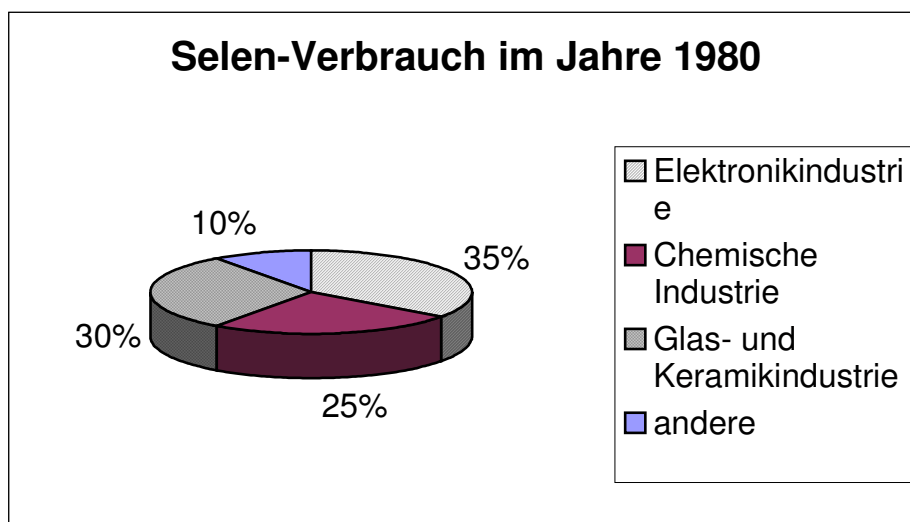


Abb. 3: Selenverbrauch der einzelnen Industriezweige (1980)

(Quelle: ULLMANN, 1982 Band 21, S. 232)

Abb.4 zeigt den Selen-Verbrauch im Jahre 1995. Es ist erkennbar, dass der Einsatz von Selen in der chemischen Industrie stark an Bedeutung verloren hat, während andere Einsatzgebiete wie die Metallverarbeitung oder die Nahrungs- und Futtermittelindustrie hervor treten.

Seit Mitte der 90er Jahre fallen durch den enormen Preisdruck für Selen zwei wichtige Absatzmärkte weg. So wurden von 1960-1980 hauptsächlich Selenverbindungen als Photorezeptoren in Photokopierern eingesetzt. Heute erhalten immer häufiger organische Photorezeptoren den Vorzug. Durch umweltrelevante Regulierungen für Produktion und Gebrauch von Cadmiumsulfoselenid-Farbpigmenten ist deren Herstellung stark zurückgegangen. Daher ist eine weitere Verschiebung der prozentualen Anteile am Selengesamtverbrauch in den nächsten Jahren zu erwarten (KROSCWITZ, 1997, Vol. 21 S. 705).

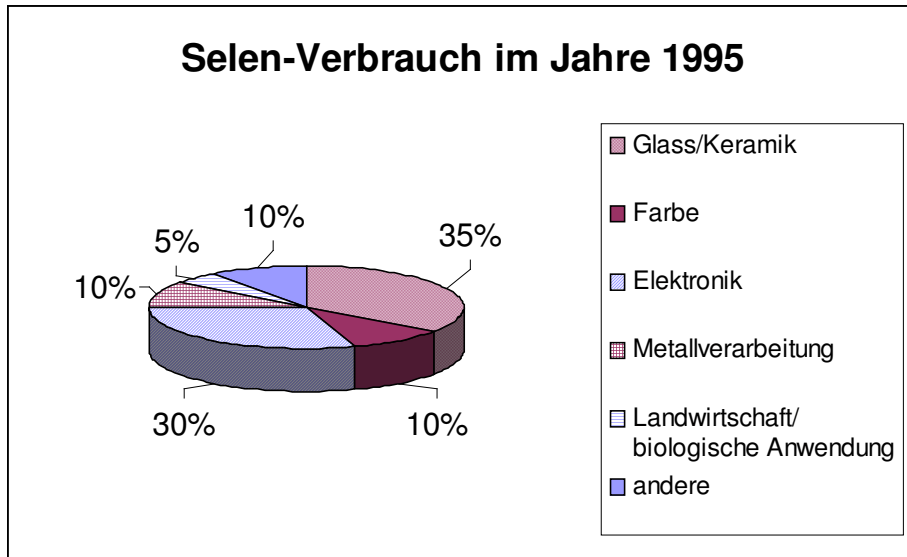


Abb. 4: Selenverbrauch in der Industrie (1995)

(Quelle: KROSCWITZ, 1997, Vol. 21 S. 704).

1.6 Umweltbelastung und Toxizität

Selen ist als Spurenelement lebensnotwendig für den menschlichen Organismus, doch zu hohe Dosen lassen es zu einem toxischen Element werden.

Die enorm wichtige Aufgabe als Selencystein, Bestandteil der Gluthationperoxidase, bei der Umwandlung freier Radikale und Entgiftung des Körpers, wurde bereits erwähnt. Freie Radikale sind sehr reaktiv und können zu Schäden der DNA und der Lipidfraktion in der Zellmembran führen. Selen ist ebenso Bestandteil des Enzyms Thyroxin-5-Deiodase, das die Schilddrüsenhormone aktiviert [4]. Die Grenze zwischen Selenmangel und toxisch wirkende Selenüberschüsse ist sehr klein. Im Zeitraum von 1961-1964 kam es in der Enshi-Region (Provinz Hubei in China) zu einer Massenvergiftung durch Selenüberschuss. Nach Ausfall einer Reisernte hatten sich die Bewohner hauptsächlich von Mais ernährt. Die Maisfelder waren zuvor mit stark angereicherter selenhaltiger Kohleasche gedüngt worden. Daraufhin kam es ebenfalls zur Anreicherung von Selen im Mais. In den Pflanzen konnten Selengehalte von 44ppm gemessen werden. Durch Rosafärbung der Keimspitze waren die Bewohner schnell in der Lage vergifteten Mais zu unterscheiden. Nur sich neu niederlassende Umsiedler konnten nicht informiert werden, so dass es zu Vergiftungserscheinungen kam (SCHRAUZER, 1997, S. 50).

Akute Vergiftungen kommen beim Menschen kaum vor, falls doch dann handelt es sich meist um Unfälle oder Vergiftungen durch Fehldosierungen. Reizungen der Atemwege, Bronchopneumonien, Lungenödeme, Haarverlust, Abfallen der Fingernägel, Störungen des ZNS und knoblauchartiger Atemgeruch sind mögliche Symptome (MERIAN, 1984, S. 550).

Tab. 5 gibt die Empfehlungen der Deutschen Gesellschaft für Ernährung e.V. zur täglichen Selenaufnahme wieder.

Tab. 5: Schätzwerte für eine angemessene Selenzufuhr

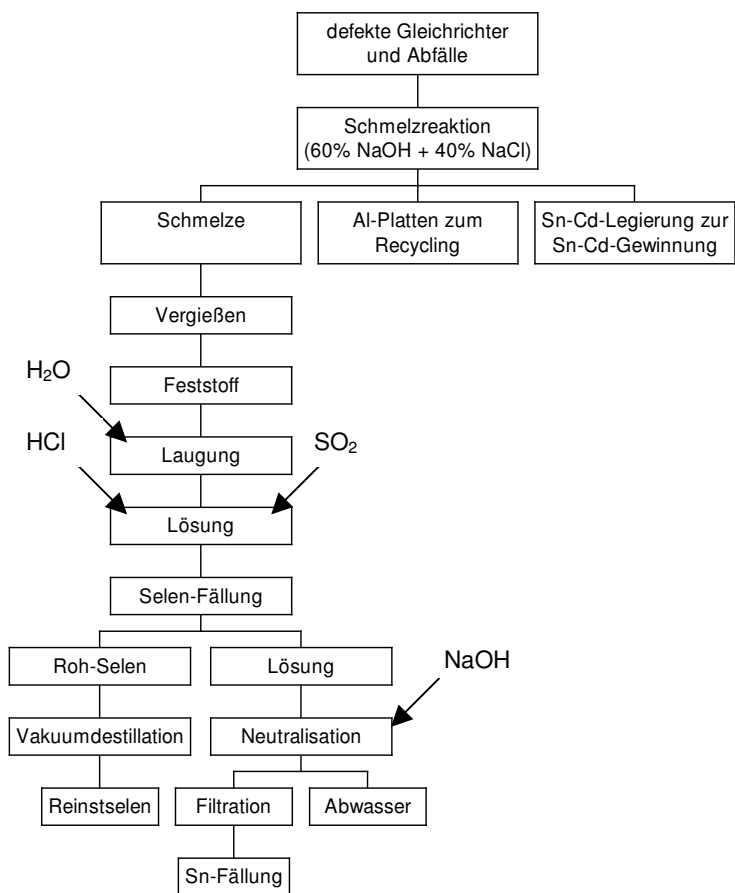
Alter	Selen µg/Tag
Säuglinge	
0 bis unter 4 Monate	5-15
4 bis unter 12 Monate	7-30
Kinder	
1 bis unter 4 Jahre	10-40
4 bis unter 7 Jahre	15-45
7 bis unter 10 Jahre	20-50
10 bis unter 13 Jahre	25-60
13 bis unter 15 Jahre	25-60
Jugendliche und Erwachsene, Schwangere, Stillende	
15 Jahre und älter	30-70

Quelle: [5]

Die Keshan-Krankheit ist wohl die bekannteste Selenmangelkrankheit. Hierbei handelt es sich um eine schwere degenerative Kardiomyopathie. Durch die rigorose Besiedlungspolitik der chinesischen Regierung sind während der Kulturrevolution Hunderttausende in kaum bewohnten Gebieten mit Selenarmut angesiedelt worden. Besonders betroffen waren Kinder, Jugendlichen und Frauen im gebärfähigen Alter. Durch Selenbehandlung konnten die Krankheitsfälle gesenkt werden (SCHRAUZER, 1997, S. 96ff).

Umweltbelastungen durch Selen gehen auf die Kohleverbrennung, Bergbau, Metallgewinnung und petrochemische Prozesse in der Industrie zurück. Wie bereits erwähnt sind zu hohe Selendosen toxisch. Die starke Gefährdung geht von hohen Anreicherungs-faktoren aus, so dass es schnell zu Selengehalten im Boden kommen kann, die die natürlichen um einiges übersteigen. Der Selengehalt in Kohle kann um den Faktor 65 angereichert sein und im Ascherückstand aus der Energiegewinnung kann dieser Faktor sogar 1250 betragen (LEMLY, 1998, S. 4). Am gefährdetsten sind aquatische Ökosysteme. Denn am häufigsten sind es ungereinigte Abwässer, Auswaschungen mit Niederschlägen, Leckagen an Deponien oder trockene und nasse Depositionen aus der Metallverhüttung, die zu Anreicherungen in aquatischen Umgebungen führen und vor allem toxisch für Fische und Wasservögel sind. Ein großes Problem der Selenverschmutzung auf der ganzen Welt ist die geringe Aufmerksamkeit, die ihr geschenkt wird. Oft wird sie wegen anderer Umweltgefahren höherer Priorität einfach übersehen (LEMLY, 1998, S. 4-14).

1.7 Recycling



Die Erzeugung von Sekundärselen durch Recycling selenhaltiger Abfallprodukte spielt nur eine untergeordnete Rolle. Anodenschlamm als primärer Selen-Rohstoff ist ausreichend verfügbar, so dass kaum recycelt wird. „Aufgearbeitet werden derzeit nur Gleichrichter-Abfälle und Rückstände aus der Xerographie“ (ULLMANN, 1982 Band 21 S. 230f). Die Aufarbeitung von Sekundärrohstoffen beträgt ca. 300 t/a (ULLMANN, 1982 Band 21 S. 233).

In den USA wurden 1995 weniger als 100t/a Selen aus Sekundärrohstoffen gewonnen (KROSCWITZ, 1997, Vol. 21 S. 704).

Folgendes Fließschema (Abb. 4) zeigt die Selen-Gewinnung aus Gleichrichterabfall.

Abb. 5: Selen-Gewinnung aus Gleichrichterabfall

(Quelle: nach ULLMANN, 1982, Band 21 S. 231)

2 Quecksilber – das gefährlichste Schwermetall

2.1 Einleitung

2.1.1 Geschichte

Quecksilber gehört zu den 7 Metallen, die bereits im Altertum bekannt waren. In China wurde es als Mittel zur Lebensverlängerung eingesetzt (HIRNER; REHAGE; SULKOWSKI; 2000, S. 248) und in Ägypten war Zinnober (HgS) bereits 1000 v. Chr. bekannt und wurde als Pigment zum Schminken verwendet. Die Griechen verwendeten Quecksilber zur Amalgamation und gaben dem Element den Namen „*Hydor argyros*“ – Wassersilber. Die Römer gewannen bereits Quecksilber aus den spanischen Almadén-Minen und nannten es „*Argentum vivum*“ – Lebendes Silber. THEOPHRAST (372-287 v. Chr.) beschreibt als Erster die Darstellung von Quecksilber durch Verreiben von Zinnober mit Essig in einem Bronzemörser. PLINIUS und DIOSKURIDES berichten von der Quecksilbergewinnung durch thermische Zersetzung von Zinnober (ULLMANN, 1980, Band 19, S. 644).

Die deutsche Bezeichnung leitet sich vom althochdeutsch „*quicsilbar*“ ab, was soviel bedeutet wie „Lebendiges Silber“ [6]. Neue Aufmerksamkeit bekam das Quecksilber zum einen durch die Alchimisten. Sie experimentierten viel mit Quecksilber auf ihrer Suche nach dem „Stein der Weisen“. Sie ordneten es dem Planeten Merkur zu, wovon sich die heutigen Bezeichnungen „*mercury*“ (englisch) und „*mercure*“ (französisch) ableiten lassen (ULLMANN, 1980, Band 19 S. 644). Zum anderen war es PARACELSUS, der dem Element viel Aufmerksamkeit schenkte und wie viele andere Mediziner zu dieser Zeit Quecksilber in Salben äußerlich (z.B. gegen Syphilis) und quecksilberhaltige Tinkturen innerlich zu therapeutischen Zwecken anwandte.

2.1.2 Das Element Quecksilber im Periodensystem

Das Element Quecksilber mit dem Symbol Hg steht in der 2. Nebengruppe (Zinkgruppe). Es ist silbrig glänzend und neben Brom das einzige Element, welches bei Zimmertemperatur im flüssigen Aggregatzustand vorliegt. Infolge seiner großen Oberflächenspannung bildet es sehr leicht Tropfen und benetzt andere Oberflächen nicht. Aufgrund seiner gleichmäßigen thermischen Ausdehnung und die ausgeprägte Bildung von Menisken eignet sich Quecksilber sehr gut für die Verwendung in Thermometern. Quecksilber besitzt einen hohen Dampfdruck, so dass sich schon bei niedrigen Temperaturen Dämpfe bilden. Quecksilber kristallisiert im hexagonalen System und es ist weich und dehnbar (ULLMANN, 1980, Band 19 S. 644f).

Die elektrische Leitfähigkeit wie auch die Wärmeleitfähigkeit von Quecksilber sind sehr gering. In seinen chemischen Eigenschaften ähnelt das Quecksilber den Edelmetallen. Es ist selbst recht edel und löst sich in warmer, konzentrierter Salz- oder Schwefelsäure, jedoch

nicht oder nur sehr langsam und in Spuren in verdünnter Salz-, Schwefel- oder Salpetersäure (ULLMANN, 1980, Band 19 S. 645).

Es gibt viele Metalle, die sich in Quecksilber lösen, und Amalgame bilden. Amalgame sind Legierungen mit Quecksilber und besitzen als Werkstoffe besondere Bedeutung. Tab. 6 gibt einen Überblick über die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Quecksilbers.

Tab. 6: Physikalische und chemische Eigenschaften des Quecksilbers

Symbol	Hg
Ordnungszahl	80
Relative Atommasse	200,59
Konfiguration	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²
Elektronegativität	1,9
Siedepunkt (in °C)	-38.83 °C
Schmelzpunkt (in °C)	356.73 °C
Atomradius (in Å)	1,57
Elektrische Leitfähigkeit (mW ⁻¹ •cm ⁻¹)	0,0104
Wärmeleitfähigkeit (W•m ⁻¹ •K ⁻¹)	8,34
Dichte (g/cm ³)	13,55 g/cm ³
Stabile Isotope	¹⁹⁶ Hg, ¹⁹⁸ Hg, ¹⁹⁹ Hg, ²⁰⁰ Hg, ²⁰¹ Hg, ²⁰¹ Hg, ²⁰⁴ Hg

Im Unterschied zu den anderen Elementen der 2. Nebengruppe besitzt das Quecksilber zwei Wertigkeitsstufen. Es kann als einwertiges Hg₂²⁺-Ion vorliegen oder aber als zweiwertiges Hg²⁺-Ion. Ersteres ist jedoch sehr instabil und disproportioniert zu Quecksilber und entsprechenden zweiwertigen Verbindungen. Die meisten Verbindungen sind in Wasser schwerlöslich.

2.1.3 Quecksilberspezies in der Umwelt

Quecksilber kommt in verschiedenen chemischen Zuständen vor. Ob es nun als Hg²⁺-Ion oder als Quecksilberdampf vorliegt, ist von großer Bedeutung, wenn es um die Toxizität und somit der Gefahr für den Menschen geht. Abb. 6 zeigt die thermodynamisch stabilen Formen. Die normale lösliche Form ist das oxidierte Hg²⁺-Ion und sein Hydrolyseprodukt Hg(OH)₂. Das leichtflüchtige, elementare Quecksilber besitzt ebenfalls einen großen Stabilitätsbereich. Der globale Quecksilberkreislauf wird durch den Transport von dampfförmigen Quecksilber durch die Atmosphäre bestimmt. Mikroorganismen sind in der Lage Quecksilber in organische Quecksilberverbindungen umzuformen, die sich dann in der Nahrungskette (vor allem marinen), akkumulieren können (DREVER, 1997, S. 195).

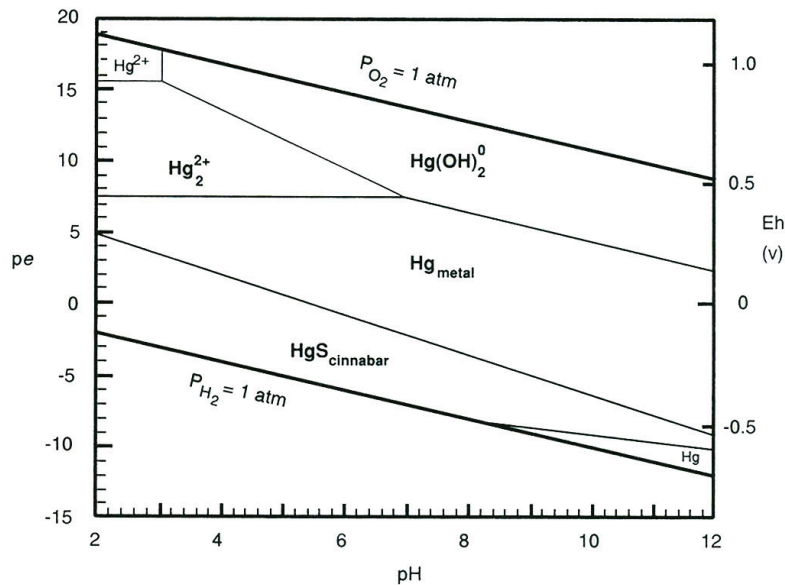


Abb. 6: pe-pH-Diagramm für Hg-S-O-H₂O bei 25°C und 1 atm
(Quelle: DREVER, 1997, S. 195)

2.2 Vorkommen

Genau wie Selen zählt Quecksilber zu den seltenen Metallen. In der oberen Erdkruste hat es einen Anteil von $8 \cdot 10^{-6}\%$. Zusammen mit dem Element Silber steht es an 64. Stelle der Elementhäufigkeiten [7]. Quecksilber kommt in der Natur in 20 Mineralen vor. Für die Gewinnung von Quecksilber ist nur das Cinnabarit, HgS (Quecksilbersulfid) von Bedeutung. Sehr selten kann Quecksilber auch gediegen, in Form von eingeschlossenen Tröpfchen im Gestein, vorkommen. Weitere Quecksilberminerale, jedoch ohne jegliche technische Bedeutung, sind:

- Tiemannit HgSe
- Kalomel Hg₂Cl₂
- Coloradoit HgTe
- Hermesit (CuHg)₃SbS₄

Quecksilberoxid spielt als Mineral kaum eine Rolle, da es in Anwesenheit von Licht und Feuchtigkeit bereits bei Raumtemperatur zerfällt (ULLMANN, 1980 Band 19 S. 645). Die nachstehende Tabelle (verändert nach DREVER, 1997, S. 176) gibt Aufschluss über den Gehalt an Quecksilber in einigen Gesteinen und in Flüssen. Quecksilber ist ebenfalls ein Bestandteil vulkanischer Exhalationen. Messungen haben ergeben, dass in diesem bis zu $20 \mu\text{g Hg/m}^3$ enthalten sein können (ULLMANN, 1980 Band 19 S. 645).

Tab. 7: Quecksilbergehalte von Gesteinen, Flüssen und im Ozean

	Gehalt in mg/kg
Granit	0,03
Basalt	0,01
Schiefer	0,4
Sandstein	0,03
Kalkstein	0,04
Flüsse	0,07
Ozean	0,03

(verändert nach DREVER, 1997, S. 176)

2.3 Lagerstätten und Ressourcen

2.3.1 Art der Bildung

Nach der Art der Bildung können zwei Lagerstättentypen unterschieden werden. Der Großteil der Quecksilbererze bildet sich aus epithermalen Lösungen. Epithermale Lagerstätten zeichnen sich durch ihre Nähe zur Oberfläche (bis 1500m) aus und sind nur bei geringen Temperaturen (50-200°C) entstanden [8]. Quecksilberanreicherungen sind magmenferne Bildungen in magmatischen und Sedimentgesteinen. Vergesellschaftungen sind mit Antimonit, Pyrit und Arsenerzen zu beobachten (SCHÖNENBERG, 1979, S. 89).

Der zweite Lagerstättentyp sind sedimentogene Lagerstätten. Nach Erosion primärer Lagerstätten können sich sedimentogen Quecksilberseifen bilden. Quecksilber kann sich adsorptiv in tonigen oder kohlenstoffhaltigen Sedimenten anreichern. Das Quecksilber wird entweder durch die Verwitterungslösung oder durch submarin-hydrothermale Lösungen zugeführt (BAUMANN; NIKOLSKIJ; WOLF, 1980, S. 160).

2.3.2 Verbreitung

Betrachtet man die geographische Verbreitung, kann festgestellt werden, dass viele der Lagerstätten „an den zirkumpazifischen jungen Orogengürtel und an die alpidische(n) Orogene Europas und Vorderasiens“ (SCHÖNENBERG, 1979, S. 89) gebunden sind. Die größte Lagerstätte der Welt im spanischen Almadén stellt eine bedeutende Ausnahme dar. Sie liegt im paläozoischen Orogen der spanischen Meseta (SCHÖNENBERG, 1979, S 89). Des weiteren kann man feststellen, dass die Quecksilbervererzung „vor allem an Tiefenstörungen und hier imprägnativ an starke Zerrüttungszonen gebunden“ ist (BAUMANN, NIKOLSKIJ, WOLF, 1980, S. 157). Die Imprägnationen sind in geringmächtigen Klüften und Schichtfugen ausgebildet.

Die wichtigsten Lagerstätten in Europa sind neben Almadén (Spanien), Monte Amiata (Italien) und Idrija (Slowenien).

Die Lagerstätte in Almadén ist die reichste der Welt. Sie birgt 40,6% der Weltreserven und die abgebauten Erze weisen Quecksilbergehalte von durchschnittlich 3,5% auf. Bereits die Römer bauten hier seit ca. 150 v. Chr. Cinnabarit ab (ULLMANN, 1980, Band 19 S. 645).

Weitere Vorkommen liegen im Donez-Becken in der Ukraine, in den Westküstenstaaten der USA aber auch in Texas und Nevada. In Mexiko existieren 200 bekannte Quecksilber-Erzlagerstätten verteilt auf 20 Staaten.

2.4 Gewinnung

2.4.1 Produktionszahlen

Die folgende Tabelle 8 gibt einen Überblick über die Entwicklung der Quecksilberproduktion seit 1960.

Tab. 8: Produktion in t von Quecksilber Welt insgesamt

Jahr	Produktion in t
1960	9440
1965	9531
1970	10181
1972	9953
1974	9383
1976	8733
1978	6000
1988	5357
1989	5620
1990	4523
1991	3213
1992	3014

(Quelle: verändert nach ULLMANN (1980) Band 19, S. 653 und KROSCWITZ, 1997, Vol. 21 S. 217)

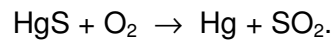
Mit Beginn der 80er steht die Hg-Toxizität im weltweiten Bewusstsein. Gesetzliche und freiwillige Bemühungen wurden unternommen um die Produktion und den Verbrauch von Quecksilber zu reduzieren. Der Bedarf an Quecksilber für die Industrie sinkt, da immer mehr Ersatzstoffe verwendet werden. Die hohe Toxizität einiger Quecksilberspezies lässt vermuten, dass der Bedarf noch weiter sinken wird (KROSCWITZ, 1997, Vol. 16 S. 217).

2.4.2 Verfahrensweise

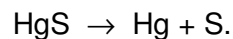
Vor der eigentlichen Gewinnung der Erze erfolgt eine Aufbereitung. Eine Voranreicherung zu Konzentraten ist vor allem bei quecksilberarmen Erzen erwünschenswert. Hier ist es sinnvoll, die Erze zu vermahlen und anschließend durch Flotation anzureichern. Bei richtiger Abstimmung des Flotationssystems auf das jeweilige Erz lassen sich gute Ergebnisse erzielen.

Des Weiteren müssen die Erze durch Trocknung auf einen Wassergehalt von unter 5% gebracht werden.

Quecksilber wird durch Röstung im Luftstrom gewonnen. Gearbeitet wird dabei in direkt beheizten Öfen, indirekt beheizten Muffeln oder Retorten. Folgende Reaktionsgleichung beschreibt die stattfindenden Umsetzungsvorgänge:



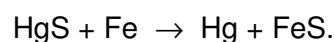
Bei 350-400°C läuft die Reaktion bereits zügig ab, für eine vollständige Umsetzung des Quecksilbersulfids sollte die Temperatur über 357°C liegen. Bei Temperaturen über 580°C beginnt die Sublimation des eingeschlossenen Quecksilbersulfids und der Quecksilberdampf setzt sich mit Sauerstoff um. Bei noch höheren Temperaturen (>737°C) setzt die thermische Dissoziation des Quecksilbersulfids in seine Bestandteile ein:



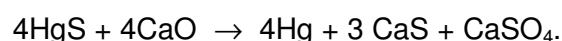
Im Gegensatz zu anderen Röstungsprozessen reicht der Schwefelgehalt nicht aus um die Reaktion nach Zündung in Gang zu halten. Der nächste Schritt ist die Kondensation des Quecksilbers. In Kühlanlagen schlägt sich der Quecksilberdampf direkt als flüssiges Metall oder als sogenannte „Stupp“ nieder. Als Stupp wird der dunkle Schlamm aus Destillations- und Sublimationsprodukten, Gesteinsstaub und fein dispersem Metall bezeichnet (ULLMANN, 1980 Band 19 S. 647).

Öfen mit direkter Beheizung: Hierzu zählen der Drehrohrofen und der Etagenofen. Drehrohröfen haben eine gute Quecksilberausbeute und der Materialdurchsatz lässt sich regulieren. Der Nachteil besteht im hohen Staubaufkommen infolge der intensiven Materialbewegung. Hier eignet sich der Etagenofen besser, da eingebaute Gasauslässe die Strömungsgeschwindigkeit des Reaktionsgases verringern, so dass weniger Flugstaub und Stupp anfällt. Ältere Öfen arbeiten auch noch nach dem Schachtofenprinzip.

Öfen mit indirekter Beheizung: Sie werden zur Aufbereitung besonders reichhaltiger Konzentrate, Amalgam-Abfällen und Stupp verwendet. Im diskontinuierlichen Chargenbetrieb werden die geschlossenen Apparaturen von außen mit Rostfeuerung oder Gas erhitzt. Die Muffeln bestehen aus Ton, Schamotte oder anderem keramischen Material oder die Retorten sind aus Eisen oder Siliciumcarbid. Quecksilbersulfid kann mit dem Eisen reagieren und die Retorten angreifen:



Um dies zu verhindern kann Kalk zugesetzt werden, welcher die Korrosion verhindert:



Je nach Röstprinzip unterscheidet sich auch die nachgeschaltete Kondensationsanlage. Während Quecksilberdämpfe aus indirekt beheizten Anlagen durch direktes Einspritzen von Wasser kondensiert werden können, ist es erforderlich bei Gasen aus Öfen mit direkter Beheizung zuerst den Flugstaub möglichst vollständig abzuscheiden. Dafür wird ein

Staubabscheider in Form eines Zyklons oder eine elektrische Gasreinigungsanlage vor die eigentliche Kühlanlage geschaltet (ULLMANN, 1980 Band 19 S. 647ff.).

Die Aufarbeitung der Stupp kann enorme Mengen der Gesamt-Quecksilbergewinnung ausmachen. Ziel ist, die einzelnen Quecksilbertropfen zur Koagulation zu bringen. Erreicht werden kann dies durch Kneten und Pressen der Masse oder Durchrühren mit siebartigen Krücken. Ebenso kann eine Trennung von Quecksilber und Staub durch Spülaufbereitung mit Wasser (Flotation) durchgeführt werden. Oft wird der quecksilberarme Anteil der Stupp wieder dem Verhütungsprozess zugeführt (ULLMANN, 1980 Band 19 S. 650f.).

Falls die Reinheit des Quecksilbers aus der Kondensationsanlage nicht ausreicht, können durch verschiedene Feinreinigungsmethode noch höhere Reinheitsgrad erzielt werden. Folgende Methoden können allein durchgeführt oder nacheinander geschaltet sein:

- Durchblasen mit Luft
- Waschen mit 8%iger Salpetersäure
- Elektrolytische Raffination
- Vakuumsdestillation des Quecksilbers

In der Quecksilberaufbereitung werden einfache Technologien angewendet. Dennoch erfordert der Prozess eine Menge Erfahrung. Ausgangsstoffe mit unterschiedlichem Verhalten, sehr arme Erze oder Konzentrate sowie die hohe Flüchtigkeit und Toxizität des Quecksilbers setzen eine genau abgestimmte Anlage und sorgfältige Arbeit voraus (ULLMANN, 1980 Band 19 S. 647).

2.5 Verwendung

Quecksilber und seine Verbindungen werden vielseitig in der Industrie eingesetzt. Bedingt durch seine Toxizität wurde in vielen Bereichen der Einsatz jedoch eingestellt. Bekanntestes Beispiel ist der Einsatz quecksilberhaltiger Fungizide. Aufgrund unsachgemäßen Gebrauchs kam es zu tausenden Vergiftungen und Todesfällen. Fungizide gelangen in den Boden, ins Grundwasser und in die Flüsse. Seit 1980 ist die Verwendung von Quecksilberfungiziden verboten (MERIAN 1984, S. 515f.).

Der derzeitige Hauptverbraucher ist die chemische Industrie mit der Chlor-Alkali-Herstellung. Hier wird aus einer Alkalichlorid-Lösung Chlor und eine Alkalilauge hergestellt. Bei diesem Verfahren durchfließt Quecksilber am Boden eine Elektrolysezelle und ist über Kontaktflächen mit dem Minuspol der Stromquelle verbunden (ULLMANN, 1975 Band 2 S. 325). Es wirkt als Kathode. Aufgrund der hohen Wasserstoffüberspannung können sich Alkalimetalle an der Kathode abscheiden. Diese bilden mit dem Quecksilber z.B. Natriumamalgam und können so aus der Elektrolysezelle geführt werden [9]. Auch als Katalysatoren für chemische Prozesse wird Quecksilber eingesetzt. Die starke Temperatúrausdehnung des Quecksilbers macht man sich nach wie vor in Thermometern, Barometern, Manometern und Blutdruckmessgeräten zu nutze. Weitere Einsatzgebiete in der Elektroindustrie sind Energiesparlampen, Quecksilberdampflampen (UV-Lampen,

Solarien), Gleichrichter, Oszillatoren, Batterien, Quecksilberschalter oder Vakuumlampen. Als Desinfektionsmittel (Mercurochrom ®) wird es nur noch selten verwendet, sondern ist jetzt durch quecksilberfreie Desinfektionsmittel ersetzt worden. Weitere medizinische Anwendung fand Quecksilber in Salben gegen Ekzeme oder als Konservierungsstoff in Kosmetika. Durch Gesetzesvorgaben ist hier der Einsatz von Quecksilber heute jedoch unterbunden und es werden Ersatzstoffe verwendet. In der Zahntechnik sind Amalgame immer noch sehr wichtige Füllmaterialien. Als Füllungen werden hauptsächlich Silber-Zinn-Amalgame verwendet (ULLMANN, 1980, Band 10 S. 7). Die Bedeutung von Amalgam für die Goldgewinnung hat abgenommen. Bei der Amalgamierung wurde das zerkleinerte Material über Amalgamplatten geleitet. Das Gold wurde als Amalgam gebunden und so von den anderen wegspülten Teilchen getrennt. Das Goldamalgam wurde abgekratzt und weiteraufbereitet (ULLMANN, 1980, Band 12 S. 387f.).

Nicht zu vergessen ist, Quecksilber als Ausgangsprodukt für weitere Amalgame und andere Quecksilberverbindungen, die wirtschaftlich genutzt werden. So wird zum Beispiel Quecksilber(I)-chlorid in Kalomel-Elektroden gebraucht und auch als Katalysator für chemische Prozesse eingesetzt. Organische Quecksilberverbindungen wurden in Salben, Seifen und Lotionen eingesetzt, doch die Erkenntnisse über ihre Toxizität haben zum Ersatz durch quecksilberfreie Präparate geführt.

Die folgende Abbildung mit Daten aus WURTZ und MAEDER, 2002 S. 86 gibt einen Überblick darüber welchen Anteil, die verschiedenen Anwender am Gesamt-Quecksilberverbrauch haben.

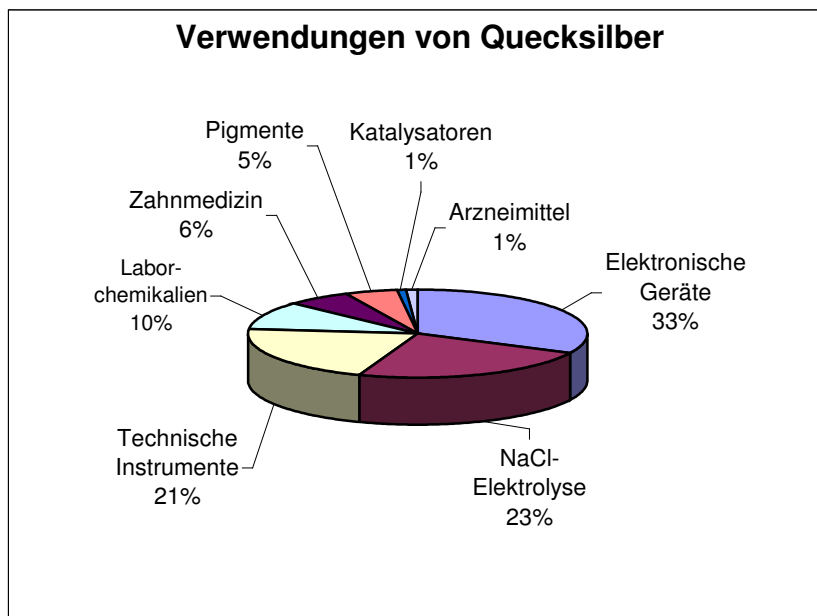


Abb. 7: Quecksilberverbrauch der Industrien

2.6 Umweltbelastung und Toxizität

Im Gegensatz zum Selen gehört Quecksilber nicht zu den essentiellen Verbindungen, vielmehr weisen Quecksilberverbindungen eine hohe Toxizität auf. Wichtig ist: Nicht alle

Quecksilberverbindungen sind gleich giftig. Es kann zwischen elementarem Quecksilber, anorganischen Hg^+ - und Hg^{2+} -Verbindungen und organischen Quecksilber-Verbindungen unterschieden werden. Elementares Quecksilber ist als am geringsten toxisch einzustufen. Metallisches Quecksilber wird nahezu vollständig über den Magen-Darm-Trakt wieder ausgeschieden, inhalativ aufgenommener Quecksilberdampf wird bis zu 80% durch die Lunge aufgenommen und gelangt bis in die Alveolen. Es lagert sich an sulfidische Eiweißkörper an und kann so schnell in der gesamten Blutbahn verteilt werden. Die hohe Lipophilie bewirkt eine verstärkte Anreicherung im Körper, vor allem in den Nieren und führt zu Schädigungen des ZNS. Erste Symptome einer akuten Vergiftung sind Benommenheit, Erbrechen, Durchfall, Kopfschmerzen, Zahnfleischentzündung, Mundschleimhautentzündung und vieles mehr. Wiederholte Inhalation kann zu chronischen Vergiftungserscheinungen führen. Die maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK) beträgt $0,1 \text{ mg Hg/m}^3$ (1979) (ULLMANN, 1980 Band 19, S. 661ff).

Über anorganische Quecksilberverbindungen ist außer akuten Vergiftungen wenig bekannt. Da die Verbindungen wenig flüchtig sind, kommt es hauptsächlich zur perkutanen oder oralen Aufnahme. Sie wirken ätzend auf Haut und Schleimhaut. Bei einer Vergiftung zeigen sich Symptome wie Rachenentzündung, Schluckbeschwerden, Benommenheit, Erbrechen, Bauchschmerzen, Kreislaufkopf u.a.. Die MAK beträgt $0,1 \text{ mg Hg/m}^3$ und der Biologische-Arbeitsstoff-Toleranzwert (BAT) liegt bei $50\mu\text{g Hg/l}$ Vollblut und $200\mu\text{g Hg/l}$ Urin (WURTZ und MADER, 2002 S. 88). Die toxischste Spezies unter den Quecksilber-Verbindungen sind organische Verbindungen wie $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ oder $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Hg}$. Die organischen Quecksilberverbindungen sind noch sehr unterschiedlich, dennoch wurde ein allgemeingültiger MAK-Wert von $0,01 \text{ mg/m}^3$ festgelegt. Symptome, die Hinweis auf eine Vergiftung geben könnten, zeigen sich erst nach ein paar Wochen. Vergiftungen durch organische Quecksilberverbindungen besitzen eher eine chronische Toxizität. Betroffene Vergiftungsopfer sind aufgeregt, reizbar, konzentrationsunfähig, furchtsam, deprimiert, leiden unter Gedächtnisschwund, Erschöpfung, Schwäche u.a.. Primäre Schäden betreffen hier auch wieder das ZNS, da die sehr lipidlöslichen Verbindungen leicht in die Blutbahn aufgenommen werden können (MERIAN, 1984, S. 528).

Der bekannteste Fall ist die Minamata-Krankheit. Ende der 50er Jahre kam es zum Auftreten einer Welle von Vergiftungen durch quecksilberhaltige Abwässer. Eine Fabrik hatte in die Bucht von Minamata die Abwässer aus der Acetaldehydherstellung eingeleitet. Das enthaltene Quecksilbersulfat wurde methyliert und führte zur Vergiftung der in der Bucht lebende Fische. Das Methylquecksilber konnte sich aufgrund seiner Lipophilie um mehr als das 100fache im Fischorganismus akkumulieren. Da Fisch die Hauptnahrungsquelle war, aßen die Menschen ahnungslos den vergifteten Fisch. Eine weitere Vergiftungsepidemie ereignete sich 1971/72 im Irak. Dort wurde mit Methylquecksilber gebeiztes Saatgut, direkt zu Mehl und Brot verarbeitet. Über 6000 Menschen erkrankten und 500 starben (ULLMANN 1980 Band 19, S. 663).

Neben natürlichen Emissionen von Quecksilber durch Vulkanausbrüche, Geothermalemissionen und Gesteinsverwitterung tragen noch eine Vielzahl von anthropogenen Emissionen zur Belastung der Umwelt mit Quecksilber bei. Die bedeutendste Quelle der Luftverschmutzung geht von der Chloralkalielektrolyse aus. Pro 1000kg hergestelltem reinen Cl_2 gelangen 0,1-0,2 kg Quecksilber in die Umwelt. Häusliche und industrielle Abwässer enthalten oft auch noch bedenkliche Mengen an Quecksilber, quecksilberhaltige Schleimverhütungsmittel aus der Papier- und Zellstoffindustrie und Fungizide belasten ebenfalls die Umwelt mit Quecksilber (ALLOWAY and AYRES, 1996, S. 184). Müllverbrennungsanlagen und Deponien, Verbrennung fossiler Brennstoffe und erzverarbeitende Betriebe setzen ebenso Quecksilber frei (ULLMANN, 1980, Band 19, S. 667).

2.7 Recycling

Die vom Quecksilber ausgehende Toxizität macht die Trennung von quecksilberhaltigen Materialien und deren Recycling unabdingbar. Der größte Quecksilberverbraucher, die Chlor-Alkali-Elektrolyse, produziert gleichzeitig auch die größten Abfallmengen. Hier können jedoch etwa 40% des verbrauchten Quecksilbers aus dem gesammelten Schlamm wieder zurückgewonnen werden (MERIAN, 1984, S. 515). Leuchtstoffröhren werden durch Gewerbehöfe recycelt. Der freiwerdende Quecksilberdampf wird durch Abkühlung kondensiert und in Filteranlagen aufgefangen. Quecksilberhaltige Batterien sind in Deutschland seit 2001 verboten [10], doch werden immer noch Batterien mit Quecksilber importiert, die nicht den deutschen Standards entsprechen [11]. Bei diesen Batterien wird das Quecksilber abdestilliert und die Reststoffe gehen in die Stahlindustrie. Selbst Alkali-Mangan- und Zink-Kohle-Batterien werden noch deponiert, da der Abfallstrom noch immer Quecksilberspuren enthält. Heute werden rund 66% der Mengen recycelt [10].

Entfernung aus dem Abwasser: Die bekannteste Methode ist die Abscheidung von Quecksilber als Sulfid oder flüssiges Metall mit anschließender Filtration oder Feinreinigung durch Ionentauscher.

Erst 1978 wurde das Verfahren zur Reinigung in der Fließbettzelle bekannt. Feinstes Kupferpulver wird durch den Flüssigkeitsstrom zum Fließen gebracht. Das Kupferpulver wirkt als Kathode und kann so selbst sehr niedrige Quecksilberkonzentrationen herausfiltern. Das Quecksilber kann aus dem Kupferpulver durch Destillation gewonnen werden.

Eine dritte Möglichkeit ist die Calciumchloridzugabe zu stark alkalischen Wässern. Es bildet sich Calciumhydroxid, welches als Spurenfänger die Schwermetalle bindet (ULLMANN, 1980 Band 19 S. 668f.).

Entfernung aus der Abluft oder aus Gasen: Eine weit verbreitete Methode für die Abluftreinigung ist die Oxidation des Quecksilbers mit Chlorwasser zu HgCl_2 . Die Lösung von HgCl_2 muss jedoch verwertet werden können, sonst findet nur eine Verlagerung des Abfallproblems, weg von der Abluft hin zum Abwasser, statt.

Das Abgas kann jedoch auch mit geringen Mengen an Chlorgas versetzt werden. Es bildet sich zuerst Hg_2Cl_2 , das sich in einem direkt nachgeschalteten Feststoffabscheider als Kalomel abscheiden kann. Mit Natriumhypochlorit-Lösung kann es dann ausgewaschen und im Amalgamverfahren genutzt werden.

Die Abgasströme können auch mit Persulfat-Lösung oder heißer konzentrierter Schwefelsäure ausgewaschen werden. Feinreinigungsverfahren arbeiten mit metallischen Absorptionsmitteln oder besonders behandelte Aktivkohle.

Die Reinigungsverfahren sind als gleichwertig zu betrachten. Welche Methode eingesetzt wird, sollte je nach Standortgegebenheiten und verunreinigtem Gasstrom entschieden werden (ULLMANN, 1980, Band 19 S. 668f.).

Wiedergewinnung aus Feststoffen: Ist der entstehende Feststoff aus der Fällungsabtrennung aus dem Abwasser quecksilberhaltig genug, kann er wie ein Erz behandelt werden und in den Röstprozess eingespeist werden. Lohnt es sich nicht, kann das Quecksilber durch Rösten herausdestilliert und in reiner Form gewonnen werden (ULLMANN, 1980 Band 19 S. 668f.).

3 Zusammenfassung

Die betrachteten Elemente scheinen auf den ersten Blick nicht viel gemeinsam zu haben. Selen als wichtiges Spurenelement steht Quecksilber dem vielleicht gefährlichsten Schwermetall gegenüber.

Es wurde aufgezeigt, dass Quecksilber stark toxisch ist und um größere Gefahren vom Menschen abzuhalten, quecksilberhaltige Produkte sorgsam recycelt und generell nur noch mit Bedacht eingesetzt werden sollten. Das Beispiel des Batteriestoffkreislaufes verdeutlicht das Problem. Obwohl Quecksilber aus der Produktion entfernt wurde, ist es immer noch im Abfallstrom enthalten. In der Umwelt verbreitet sich Quecksilber über einen Kreislauf in alle Umweltkompartimente. Anorganische Verbindungen können so in gefährliche organische Verbindungen umgewandelt werden, sich in Senken und vor allem der aquatischen Nahrungskette akkumulieren. Diese Eigenschaft stellt die Gemeinsamkeit zwischen beiden Elementen dar. Selen als Spurenelement wird nicht biologisch abgebaut oder zerfällt anderweitig in harmlose Verbindungen, sondern bewegt sich auch über einen Kreislauf durch alle Umweltkompartimente. Es kann in der Nahrungskette angereichert werden und seine Toxizität bleibt über Jahre bestehen.

Beide Elemente sind deshalb von besonderem ökologischen Interesse. Für die Zukunft ist es wichtig effiziente und sichere Produktions – und Abfallentsorgungssysteme zu entwickeln, um unnötige Freisetzung, gerade von Selen, in die Umwelt zu verhindern. Nur so und durch fortschreitende Entwicklung von Ersatzstoffen für toxische Quecksilberverbindungen und rigorose Umsetzung von Richtlinien auf umweltpolitischer Ebene, kann die Gefahr, die von beiden Elementen für den Menschen ausgeht, gemindert werden.

4 Literaturliste

BAUMANN, LUDWIG; NIKOLSKIJ, L. IGOR; WOLF, MANFRED (1979):

„Einführung in die Geologie und Erkundung von Lagerstätten“
Essen, Verlag Glückauf GmbH

DREVER, JAMES I. (1997):

„The geochemistry of natural waters: surface and groundwater environments“
Upper Saddle River, Prentice Hall Inc

FEISER, JÜRGEN (1966):

Die Metallischen Rohstoffe – ihre Lagerungsverhältnisse und ihre wirtschaftliche Bedeutung
„Nebenmetalle“ 17. Band
Stuttgart; Ferdinand Enke Verlag

HIRNER, ALFRED V.; REHAGE, HEINZ; SULKOWSKI, MARTIN (2000):

„Umweltgeochemie: Herkunft, Mobilität und Analyse von Schadstoffen in der Pedosphäre“
Steinkopf Verlag, Darmstadt

KELTSCH, HEINER (1983):

„Die Verteilung des Selens und des Selen-Schwefel-Verhältnis in den Gesteinen der kontinentalen Kruste“
Dissertationen zur Erlangung des Doktorgrades der Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fachbereiche der Georg-August-Universität zu Göttingen
Göttingen

KROSCHWITZ, JACQUELINE I. (Hrsg.) (1997)

„Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology“
Vol. 16, 'Mass transfer to neuroregulators'
Vol. 21, 'Recycling, oil to silicon'

LEMLY, DENNIS A. (2002):

„Selenium Assessment in Aquatic Ecosystems – A Guide for Hazard Evaluation and Water Quality Criteria“
New York, Springer Verlag

MERIAN, E. (Hrsg.) (1984):

„Metalle in der Umwelt: Verteilung, Analytik und biologische Relevanz“
Verlag Chemie, Basel

REICHL, FRANZ-XAVER (2002):

„Taschenatlas der Toxikologie – Substanzen, Wirkungen, Umwelt“
2. aktualisierte Auflage
Thieme Verlag, Stuttgart

SCHÖNENBERG, REINHARD (1979):

„Geographie der Lagerstätten“
Darmstadt, Wissenschaftliche Buchgesellschaft

SCHRAUZER, GERHARD (1997):

„Selen: neuere Entwicklungen aus Biologie, Biochemie und Medizin“
Heidelberg; Leipzig: Barth

„Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie“

Band 2, 9, 12, 13, 19, 21
Verlag Chemie

WURTZ, M. und MAEDER, M. (2002):
„Einführung in die Umwelttoxikologie“
Bibliothek Natur und Wissenschaft Band 18
Verlag Natur und Wissenschaft, Solingen

INTERNET-QUELLEN:

- [1] <http://www.seilnacht.tuttlingen.com/Lexikon/34Selen.htm>
- [2] http://www.mit-den-wolkenziehen.de/Redaktion_Bild_und_Wort/Ihre_Meinung_zahlt/Gesundheit_und_Wohlbeinden/selen.htm
- [3] www.uzbekistan.de/de/P_geostrategische_Potential.htm
- [4] www.medicine-worldwide.de
- [5] http://www.dge.de/Pages/navigation/dge_datenbank/index.htm
- [6] <http://www.seilnacht.tuttlingen.com/Lexikon/psframe.htm>
- [7] <http://www.erklein.de/datenbank/pse/hg.html>
- [8] http://www.geologie.uni-halle.de/igw/mingeo/Exkursion/hydroth_lag.htm
- [9] <http://www.seilnacht.tuttlingen.com/referate/elektro1.htm>
- [10] <http://www.grs-batterien.de/consumer/index.htm?recycl.htm~data>
- [11] <http://www.chemieplanet.de/main/index.htm>
- [12] <http://www.erklein.de/datenbank/pse/se.html>
- [13] <http://www.uniterra.de/rutherford/ele080.htm>
- [14] <http://www.verlag-medizinischesforum.de/archiv/04merc1.htm>